

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA Y BAJO DIFERENTES  
AMBIENTES DE UNA SUPERALEACION BASE NÍQUEL**

POR

**M.C. FRANCISCO AURELIO PÉREZ GONZÁLEZ**

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE  
MATERIALES

CIUDAD UNIVERSITARIA

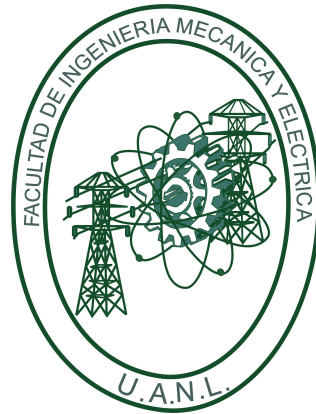
ENERO DE 2014



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA Y BAJO DIFERENTES  
AMBIENTES DE UNA SUPERALEACION BASE NÍQUEL**

POR

**M.C. FRANCISCO AURELIO PÉREZ GONZÁLEZ**

T E S I S

EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERIA DE  
MATERIALES


CIUDAD UNIVERSITARIA

ENERO DE 2014

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

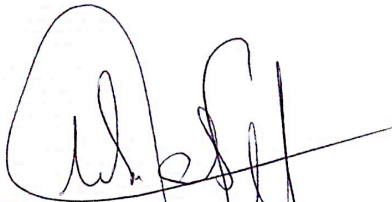
Los miembros del comité de la tesis recomendamos que la tesis "**Oxidación a alta temperatura y bajo diferentes ambientes de una superaleación base níquel**" realizada por el **M.C. Francisco Aurelio Pérez González** sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Tesis



---

Asesor  
Dr. Rafael Colás Ortiz



---

Asesor  
Dr. Nelson F. Garza Montes de Oca



---

Revisor  
Dr. Octavio Covarrubias Alvarado

---

Revisor  
Dr. Juan Genescá Llongueras

---

Revisor  
Dr. Demófilo Maldonado Cortés

---

Vo. Bo.  
Dr. Moisés Hinojosa Rivera

San Nicolás de los Garza, N. L., Enero de 2014

# DEDICATORIA

---

A mis padres:

- Luis Lauro Pérez Salazar †
- María del Rosario González Salinas

A mis hermanos:

- Luis S. Pérez Sánchez.
- Laura C. Pérez Sánchez.

Además a toda mi Familia, por sus palabras de aliento y consejos.

# AGRADECIMIENTOS

---

A mi familia por el apoyo incondicional en seguir con los estudios de posgrado. En especial a mi madre a quien agradezco por el cariño y comprensión en los buenos y malos momentos.

Al doctor Rafael Colás, mi admiración y mi gran ejemplo a seguir, gracias por la confianza y oportunidad de continuar trabajando con usted, asesorándome durante todo el proceso de la investigación. Muchas gracias por todo.

Al doctor Nelson Garza, que gracias a su clase y sus conocimientos me adentré al mundo del estudio de la oxidación a alta temperatura, el cual terminó por apasionarme, además que al final de todos este tiempo trabajando además de ser mi asesor lo considero como un buen amigo, gracias Nelson.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por haberme apoyado económicamente durante el periodo del doctorado y estancia en el extranjero.

A los doctores revisores de la tesis: Dr. Octavio Covarrubias, Dr. Juan Genescá y Dr. Demofilo Maldonado, gracias por tomarse el tiempo y sus consejos.

A los doctor Uwe Glatzel, que me brindó el apoyo durante mi estancia en la Universidad de Bayreuth, Alemania.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la UANL y a cada uno de los doctores que me brindaron su apoyo y conocimiento en diferentes etapas de mi formación profesional, así como recomendación para el uso de equipo para la caracterización del material., en especial al Dr. Domingo, Dr. Cuellar, Dra. Selene, Dr. Alejandro. Además mil gracias al Lic. Mayorga, por siempre sacar las papas del fuego en cuanto a tramites y permisos, aunado a todo esto, gracias por los buenos momentos en las reuniones.

A mis amigos y compañeros de la doctorado Néstor, Chuy, Javi, Esau Arturo, Cirilo, Aza, Karina, Brenda, Itzel, Nubia, Oscar, Artur, Enedely, Fabiola, Paola, Claudia; si se me olvidó agregarte una disculpa, no te enojas, lo arreglamos con unas vickys.

Y a mis amigos de la Universidad de Bayreuth, Michael Terrock, que fue junto con Johannes Strössner me ayudaron con el idioma y a instalarme al llegar a Alemania, además de Ernst, Christian Konrad, Lars, Florian, Andreas, Fabian; en general a todo el personal del Metallische Werkstoffe de la Univiersidad de Bayreuth, Vielen Dank.

# ÍNDICE

<b>RESUMEN .....</b>	<b>X</b>
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>XI</b>
OBJETIVO GENERAL .....	XIII
<i>Objetivos específicos.....</i>	<i>xiii</i>
HIPÓTESIS .....	XIV
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>XV</b>
<b>CAPITULO 1 .....</b>	<b>1</b>
<b>OXIDACIÓN ALTA TEMPERATURA .....</b>	<b>1</b>
1.1 INTRODUCCIÓN A LA OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA.....	1
1.2 TERMODINÁMICA DE LA OXIDACIÓN .....	4
1.3 CINÉTICA DE OXIDACIÓN .....	7
1.3.1 Ley logarítmica .....	8
1.3.2 Ley parabólica .....	8
1.3.3 Ley lineal.....	9
1.3.4 Combinación de cinéticas sencillas.....	10
1.3.5 Modelos cinéticos.....	11
1.3.5.1 Teoría de Wagner .....	11
1.3.5.2 Modelo de oxidación de Rhines.....	13
1.4 TIPOS DE ÓXIDOS .....	14
1.4.1 Óxido tipo “n”.....	14
1.4.2 Óxido tipo “p”.....	15
1.5 DIFUSIÓN IÓNICA .....	15
1.5.1 Mecanismos de difusión.....	16
1.5.2 Coeficiente de difusión .....	18
1.5.3 Ley de Fick.....	18
1.5.4 Efecto Kirkendall.....	19
1.6 MECANISMO DE OXIDACIÓN.....	20
1.7 OXIDACIÓN SELECTIVA .....	22
1.7.1 Oxidación en aleaciones .....	23
1.7.2 Oxidación interna.....	25
1.8 OXIDACIÓN CÍCLICA .....	26
1.9 EFECTO DEL AMBIENTE EN LA OXIDACIÓN.....	28
1.9.1 Oxidación en vapor de agua .....	29
1.9.1.1 Influencia de la incorporación de protones (iones hidrógeno).....	30
1.9.1.2 Volatilización del óxido .....	32
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>35</b>
<b>CAPÍTULO 2 .....</b>	<b>41</b>
<b>SUPERALEACIONES.....</b>	<b>41</b>
2.1 ANTECEDENTES HISTÓRICOS.....	41
2.2 SUPERALEACIONES BASE NÍQUEL .....	44
2.2.1 Fases presentes en las superaleaciones base níquel.....	45
2.2.1.1 Matriz Gama ( $\gamma$ ).....	45
2.2.1.2 Gama Prima ( $\gamma'$ ).....	46
2.2.1.3 Carburos .....	48

2.2.1.3.1 Clases de carburos.....	49
2.2.1.3.2 Reacciones de carburos .....	50
2.2.1.4 Boruros.....	51
2.2.1.5. Fases de empaquetamiento compacto (TCP) .....	51
2.3 EFECTO DE LOS ALEANTES .....	52
2.4 APLICACIONES .....	55
2.5 TIPOS DE PRUEBAS DE OXIDACIÓN .....	57
2.6 ÓXIDOS PROTECTORES DE LAS SUPERALEACIONES .....	58
2.6.1 Óxido de aluminio.....	59
2.6.2 Óxido de cromo.....	60
2.6.3 Dióxido de silicio .....	61
2.7 OXIDACIÓN DE LAS SUPERALEACIONES .....	61
2.7.1 Oxidación en vapor de agua. ....	63
2.7.2 Oxidación cíclica .....	66
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>70</b>
<b>CAPITULO 3                   PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>79</b>
3.1 MATERIAL DE ESTUDIO.....	80
3.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS .....	81
3.3 ENSAYOS DE OXIDACIÓN .....	83
3.4 OBTENCIÓN DE LA CINÉTICA DE OXIDACIÓN.....	87
3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	87
3.5.1 MICROSCOPIO ÓPTICO.....	88
3.5.2 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO.....	89
3.5.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	90
3.6 ANÁLISIS DE IMÁGENES .....	91
<b>CAPITULO 4                   RESULTADOS Y DISCUSION.....</b>	<b>93</b>
4.1 MATERIAL DE ESTUDIO.....	93
4.2 OXIDACIÓN ISOTÉRMICA.....	96
4.2.1 <i>Cinética de oxidación</i> .....	96
4.2.2 <i>Análisis superficial</i> .....	99
4.2.2.1 Microscopio óptico.....	99
4.2.2.2 Difracción de rayos-X.....	101
4.2.2.3 Microscopio electrónico de barrido.....	105
4.2.3 <i>Análisis de la sección transversal</i> .....	112
4.3 OXIDACIÓN CÍCLICA .....	121
4.3.1 <i>Oxidación cíclica en aire</i> .....	121
4.3.1.1 Cinética de oxidación .....	122
4.3.1.2 Análisis superficial .....	124
4.3.1.2.1 Difracción de rayos-X.....	124
4.3.1.2.2 Microscopio electrónico de barrido .....	125
4.3.1.3 Análisis de la sección transversal .....	131
4.3.2 <i>Oxidación cíclica en vapor de agua</i> .....	135
4.3.2.1 Cinética de oxidación .....	135
4.3.2.2 Análisis superficial .....	138
4.3.2.2.1 Difracción de rayos X .....	138
4.3.2.2.2 Análisis mediante MEB. ....	139
4.3.2.3 Análisis de la sección transversal .....	143
4.3.3 <i>Oxidación cíclica en CO<sub>2</sub></i> .....	149
4.3.3.1 Cinética de oxidación .....	149
4.3.3.2 Análisis superficial .....	151
4.3.3.2.1 Difracción de rayos-X.....	151
4.3.3.2.2 Microscopía electrónica de barrido.....	152
4.3.3.3. Análisis de la sección transversal .....	160

4.4 ANÁLISIS DE IMAGEN .....	168
4.4.1 <i>Análisis superficial</i> .....	169
4.4.2 <i>Análisis de la sección transversal</i> .....	173
4.5 EFECTO DEL ACABADO SUPERFICIAL.....	176
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>178</b>
<b>CAPÍTULO 5 .....</b>	<b>182</b>
<b>CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO .....</b>	<b>182</b>
5.1 CONCLUSIONES.....	182
5.2 TRABAJO A FUTURO .....	186
<b>LISTA DE TABLAS .....</b>	<b>189</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>190</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>202</b>
<b>ANEXO A. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS-X .....</b>	<b>202</b>
<b>ANEXO B. MECANISMOS DE OXIDACIÓN .....</b>	<b>208</b>
<b>ANEXO C. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO.....</b>	<b>210</b>
<b>ANEXO D. ANÁLISIS DE IMÁGENES. ....</b>	<b>234</b>
<b>RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO.....</b>	<b>246</b>

# RESUMEN

---

Se llevó a cabo el estudio del comportamiento a la oxidación a alta temperatura de una superaleación base níquel (Haynes 282), la cual se pretende utilizar en una turbina de avión. La experimentación para estudiar el comportamiento del material, fue llevada mediante diferentes condiciones de oxidación, ya que la primera parte de la investigación se hizo bajo condiciones de oxidación isotérmica a diferentes temperaturas y por tiempos desde 24 hasta 150 horas, esto con el fin de determinar la cinética de oxidación y conocer el comportamiento del material para cada condición, en donde se obtuvo como resultado que dichas cinéticas cumplieron o están regidas por la ley parabólica. En la segunda parte de la experimentación el material fue puesto a prueba en condiciones cíclicas de oxidación y con diferentes enfriamientos (ambiente salino y ambiente laboratorio), dichos ciclos constaron de 10 horas en alta temperatura (900°C) y expuesto a diferentes gases (aire, vapor de agua y CO<sub>2</sub>) y posteriormente 2 horas en los ambientes mencionados, esto con el fin de hacer una simulación física del comportamiento del material, si este es empleado en una turbina de avión y el cual tiene como ruta de trabajo el aterrizar en aeropuertos cercanos al mar. Por último se llevó a cabo el análisis de imágenes con el fin de obtener los resultados correspondientes al efecto del tiempo respecto a la formación de nódulos de óxido y oxidación interna en el material.

La caracterización de cada una de las muestras oxidadas fue haciendo uso de los siguientes equipos de laboratorio: Microscopio Óptico (MO), Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) y Difracción de rayos-X para determinar la naturaleza de cada uno de los óxidos presentes en el material tanto en la superficie como en la sección transversal. Los óxidos que se presentaron con mayor frecuencia fueron Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ya que en solo una de las condiciones se encontró NiO además de los óxidos antes mencionados. En este trabajo se discute el efecto que tienen cada una de las diferentes condiciones de oxidación en el material al igual que el efecto del tiempo de exposición del material en el medio oxidante, así como las propiedades mecánicas de los óxidos.

# INTRODUCCIÓN

---

La vida útil de los materiales expuestos a altas temperaturas se reduce significativamente por la oxidación, ya que afecta a las propiedades físicas y mecánicas de estos materiales. Las superaleaciones de base Ni se utilizan con frecuencia a altas temperaturas, debido a sus excelentes propiedades mecánicas y resistencia a la oxidación. Dependiendo de las temperaturas requeridas, se utilizan diferentes clases de aleación. Como los procesos a alta temperatura por lo general se llevan a cabo en un ambiente oxidante, las superaleaciones base de níquel son materiales adecuados, debido a su capacidad para resistir este tipo de corrosión, que se deriva de la formación de un crecimiento lento, homogénea, adherente y con una baja concentración de defectos en el óxido. Los óxidos con tales propiedades son principalmente  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ . El uso de óxido de cromo está limitado por su evaporación (formación del gas  $\text{CrO}_3$ ) por encima de  $1000^\circ\text{C}$ . A temperaturas superiores a  $1000^\circ\text{C}$ ,  $\alpha$ -alúmina es el óxido adecuado, debido a la tasa de crecimiento muy lento, y lo más importante, el transporte inherentemente más lento de las especies a través de la capa de óxido que se ha encontrado en óxido de cromo. Sílice, por otro lado, se utiliza a temperaturas mucho más altas.

Este tipo de aleaciones normalmente son recubiertos con materiales cerámicos con el objetivo de que el rendimiento sea óptimo soportando las condiciones de trabajo, pero también es importante tener un material de sustrato con una buena resistencia a la oxidación. Las superaleaciones de base Ni son materiales muy complejos, debido a que están compuestos por más de ocho elementos aleantes, su oxidación a alta temperatura también es compleja, ya que cada elemento influye en el comportamiento de oxidación. Este comportamiento de oxidación depende de la temperatura, composición de la aleación (cantidad del elemento en la aleación), las propiedades del gas oxidante (velocidad de flujo, presión parcial, entre otras) y las fluctuaciones térmicas ambientales, lo que generalmente no está bien definido. Por lo tanto, es de suma importancia conocer tanto el material como el entorno, para así entender el comportamiento de oxidación de estas aleaciones, así como

para determinar los factores de protección que regulan la resistencia a la oxidación de las superaleaciones y para entender el papel de los elementos de aleación.

La atmósfera en la que se utilizan los materiales generalmente no está seca, ya que siempre hay una cierta cantidad de humedad en el aire, con el más alto contenido de saturación, alcanzado en generadores de vapor. El vapor de agua se sabe que afecta el comportamiento de oxidación de los metales mediante el aumento de su velocidad de crecimiento. Por lo tanto, la presencia de vapor de agua puede influir en el comportamiento de la oxidación de superaleaciones de base Ni a alta temperatura. Se ha demostrado que los aceros se oxidan más rápidamente en aire o gases de combustión que contienen vapor de agua [1], en particular en el caso de los aceros que contiene poco Cr [2]. La presencia del vapor de agua como se informó en la literatura puede causar la formación de grietas y el desprendimiento de óxidos [3-4], los cambios en los procesos de transporte en óxidos de [5-6] y modificación de los procesos de oxidación selectiva [7].

El efecto del vapor de agua sobre el comportamiento de oxidación de los metales y aleaciones a alta temperatura se ha resumido recientemente en una revisión por Saunders y colaboradores [8]. Aunque algunos autores, como Janakiraman y colaboradores. [9] y Maris-Sida [10] estudiaron el efecto del vapor de agua en el comportamiento cíclico de la oxidación e isotérmico en algunas aleaciones comerciales y revestimientos, los mecanismos aún no son bien comprendidos.

Otro de los aspectos importantes es el efecto que tiene un ambiente salino en promover la corrosión en el material, ya que se ha estudiando el efecto de ello teniendo como resultado un incremento en la cinética de oxidación del material lo cual no es beneficioso, dado que el material esta trabajando bajo condiciones de alta temperatura, exposición de gases de combustión y además bajo esfuerzos mecánicos, muy probablemente el tiempo de vida del material disminuiría.

El material de estudio es una superaleacion base Ni, denominada Haynes 282, dicha aleación es de reciente manufactura e introducida al mercado hace alrededor de 7 años. Esta

aleación fue desarrollada pensando en aplicaciones para industrias de generación de energía, pero en la actualidad se pretende utilizar en turbinas de avión, y dado que las condiciones de trabajo entre la generación de energía a las presentes en una turbina de avión son muy diferentes, fue que se propuso el presente trabajo de tesis.

Después de todos los aspectos mencionados respecto a la oxidación a alta temperatura, es benéfico el llevar a cabo un estudio de oxidación del material Haynes 282, ya que no solo se incrementará el acervo científico sobre esta aleación, además para la industria también será de gran provecho, por el hecho de que se determinará el desempeño del material bajo condiciones similares a las que se expondrá el material en una turbina de avión, y así tomar las debidas precauciones, ya que en este tipo de material la ventana de error debe ser mínima o incluso cero, ya que una falla en ellas podría terminar en una catástrofe debido a su aplicación.

### **Objetivo general**

Estudiar el comportamiento a la oxidación a alta temperatura bajo diferentes ambientes de una superaleación base níquel determinando las cinéticas de formación de óxidos en el material para cada una de las condiciones, tanto isotérmicas como cíclicas.

### **Objetivos específicos**

- 1) Determinar las cinéticas de oxidación tanto para condiciones isotérmicas como cíclicas.
- 2) Analizar la formación de óxidos en la superficie y en la sección transversal del sustrato.
- 3) Determinar la composición de cada un de los óxidos presentes en el material.
- 4) Analizar el efecto de las condiciones de ensayo en la formación de óxido en el material mediante el análisis de imágenes.
- 5) Estudiar el comportamiento de los óxidos formados y como ayudan o afectan el desempeño del material.

## **Hipótesis**

Oxidación cíclica y la exposición a diferentes ambientes promoverán un mayor deterioro en el material, el cual se verá reflejado en el desprendimiento de la capa de óxido, debido a los esfuerzos inducidos por los cambios de temperatura, lo cual podría ser perjudicial si se llegase a presentar en un turbina, ya que esto provocaría la oxidación constante del material, además de un probable daño físico en los diferentes componentes mecánicos.

## Bibliografia

1. Kofstad, P., *High temperature corrosion*, London/New York: Elsevier Applied Science, 1988.
2. Pint, B.A. and J.M. Rakowski, *Effect of water vapor on the oxidation resistance of stainless steels*, O.R.N. Laboratory and A.L.T. Center, Editors: Oak Ridge. p. 14.
3. McCarron, R.L. and J.W. Schulz. *Effect of water vapor on the oxidation behavior of some heat resistant alloys*. in *Proc. of Symposium on High Temperature Gas-Metal Reactions in Mixed Environments*. 1973.
4. Janakiraman, R., G.H. Meier, and F.S. Pettit, *Metals and Materials Transactions A*, vol. 30A(2905), 1999.
5. Rahmel, A. and J. Tobolski, *Influence of water vapor and CO<sub>2</sub> on the oxidation of iron in oxygen at high temperature*. *Corrosion Science*, pp. 333 – 340, 1965.
6. Irene, E.A., *Journal of Electrochemistry Society*, vol. 121 (1613), 1974.
7. Kvernes, I., M. Oliveira, and P. Kofstad, *Corrosion Science*, Vol. 17 (237), 1977.
8. Saunders, S.R.J., M. Monteiro, and F. Rizzo, *The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapor: A review*. *Progress in Materials Science*, 2008. 53: p. 775 - 837.
9. Janakiraman, R., G.H. Meier, and F.S. Pettit, *The effect of water vapor oxidation of alloys that develop alumina scales for protection*. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1999. 30(11): p. 2905 - 2912.
10. Maris-Sida, M., *Effects of water vapor on the high temperature oxidation of alumina forming-coatings and Ni-base superalloys*, in *School of Engineering Department of Materials Science*. 2004, University of Pittsburgh: Pittsburgh. p. 23



# CAPITULO 1

## OXIDACIÓN ALTA TEMPERATURA

---

En este capítulo se abordará el tema de oxidación a alta temperatura en los metales, principalmente se hará mención del fundamento teórico mediante el cual se lleva a cabo el proceso de oxidación, así como el efecto de los diferentes factores como lo son los ambientales (vapor de agua, aire, sal, etc.) y como afectan en la cinética de oxidación. Dentro de los aspectos fundamentales del proceso de la oxidación está el proceso termodinámico y cinético. Donde el primer proceso está basado en la energía libre de Gibbs, la cual regirá el que tan fácil o viable es que se logre la reacción de oxidación. Además dentro del mismo capítulo se mencionan las formas en que puede aparecer el óxido (capa de óxido, oxidación interna, etc.) en un material.

### **1.1 Introducción a la oxidación a alta temperatura.**

Actualmente un porcentaje elevado de las actividades industriales conllevan procesos a altas temperaturas. El término alta temperatura engloba temperaturas dentro del intervalo entre 600- 1200°C. Desde un punto de vista termodinámico, un aumento en la temperatura implica una mejora en la eficiencia del proceso. Por ejemplo, un aumento en la temperatura de entrada del gas en una turbina de 900°C a 1250°C, origina un incremento de la potencia de aproximadamente el 30%. Otros procesos industriales que resultan más eficaces cuando se aumenta la temperatura son aquellos que implican factores microestructurales limitantes o procesos de cinética molecular; en tales casos una mayor eficacia se corresponde con un menor tiempo de reacción y por lo tanto una productividad mayor para la instalación.[1]

Existen un sinnúmero de aplicaciones de los procesos a alta temperatura dentro de los cuales se destacan los siguientes: unidades de propulsión (turbinas y cohetes),

producción de energía (incluida la energía nuclear), industria química y automovilística, incineración de residuos, procesado de metales entre otros.[2]

En las últimas décadas se han llevado a cabo investigaciones con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión a alta temperatura de los materiales de construcción.[3] Diferentes aspectos son los que influyen en la selección de un material metálico o cerámico para su utilización a alta temperatura, entre los que se destaca: resistencia a la corrosión y erosión, propiedades mecánicas, coste final entre otros.

Desde el punto de vista tecnológico e industrial hay una necesidad de estudiar la corrosión a alta temperatura con el fin de conocer lo siguiente[4]:

1. ¿Cuál es la velocidad de reacción de los metales con el ambiente en el que trabajan a alta temperatura?
2. ¿Cuál es el mecanismo de reacción?
3. ¿Cuán corrosivo es el ambiente?
4. ¿Cómo controlar la reacción o cómo proteger el metal de la degradación?
5. ¿Cómo seleccionar materiales para tales aplicaciones a alta temperatura?

La oxidación es la reacción más importante a alta temperatura. En la mayoría de los ambientes industriales, la oxidación es a menudo una de las reacciones existentes, con independencia del modo predominante de corrosión. De hecho, las aleaciones a menudo se sirven de una reacción de oxidación para desarrollar una capa protectora de óxido para resistir el ataque de la corrosión ocasionada por otros agentes agresivos.

Otros tipos de reacciones de corrosión dependen del ambiente, el cual puede ser oxidante o reductor. Un ambiente oxidante contiene moléculas de oxígeno. Una atmósfera reductora es generalmente producida por combustión sin exceso de oxígeno. La actividad del oxígeno es muy baja en este caso y es controlada por la relación  $\text{CO}/\text{CO}_2$  o  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ . La atmósfera reductora es generalmente más corrosiva en muchas de sus formas, tales como la sulfuración o la carburización.

Cuando el ambiente tiene una elevada actividad o un alto potencial de azufre, la reacción es dominada por la sulfuración. El ácido sulfhídrico forma principalmente capas de sulfuros metálicos. En un ambiente de dióxido de azufre, puede darse sulfuración, oxidación o ambas, dependiendo de la presión parcial del  $\text{SO}_2$ .

La carburación y la nitruración se comportan de igual modo. Ambas reacciones están controladas por la actividad del carbono o nitrógeno y del oxígeno. Un descenso del oxígeno provocaría carburación o nitruración mientras que un incremento del oxígeno produciría la oxidación. La corrosión halógena tiene lugar por la formación de los cloruros volátiles (u otros haluros) que muchos ambientes industriales contienen por la existencia de sales.

El primero de los criterios para elegir materiales con aplicaciones a alta temperatura es encontrar los requisitos de las propiedades mecánicas del material. Estos incluyen materiales con alto punto de fusión, elevado módulo de Young, buena resistencia a la fluencia, alta resistencia mecánica a alta temperatura, y microestructura estable a alta temperatura. Una vez que dichos requisitos están establecidos, los adicionales para la resistencia a la corrosión a alta temperatura son los siguientes:

1. Elegir un metal que tenga muy baja velocidad de oxidación a la temperatura de interés o que forme una capa de óxido que sea delgada, de crecimiento lento y aislante de la atmósfera.

2. Debido a que sólo unos pocos metales tienen las propiedades mencionadas en el apartado anterior, el camino alternativo es elegir una aleación que contenga al menos uno de los elementos que forme una capa de óxido protectora, delgada y de lento crecimiento.

3. La última alternativa es aplicar un recubrimiento de otro elemento o compuesto o añadirlo a la aleación, el cual tenga las propiedades mencionadas en los puntos 1 y 2.

Se podrían señalar una serie de características deseables en la capa de óxido protector, entre las cuales se destacarían:

- Elevada estabilidad termodinámica.
- Baja presión de vapor, de forma que los óxidos formados no se evaporen en la

atmósfera.

- La relación Pilling-Bedworth mayor que la unidad para garantizar que se cubra toda la superficie del metal.
- Especies reactantes con un coeficiente de difusión bajo para que así tengan un crecimiento lento.
- Alta temperatura de fusión.
- Buena adherencia al sustrato de metal, lo que se traduce en un coeficiente de expansión térmica cercano al metal y plasticidad a alta temperatura lo suficientemente buena como para resistir a la fractura debido a las tensiones de expansión térmica a las que se estará sometido.

La formación de la capa de óxido está controlada principalmente por dos factores:

a.- Termodinámica.

b.- Cinética.

## 1.2 Termodinámica de la oxidación

Desde el punto de vista termodinámico el óxido se formará en la superficie del metal (M) cuando la presión del oxígeno externa en el ambiente sea mayor que la presión parcial de oxígeno en equilibrio con el óxido.



Este tipo de reacciones de formación de óxidos de metales de interés industrial, están favorecidas termodinámicamente, y son espontáneas, puesto que transcurren con variaciones de energía libre estándar de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) negativas a cualquier temperatura, tal y como se puede observar en el siguiente diagrama de Ellingham-Richardson (Figura 1.1):

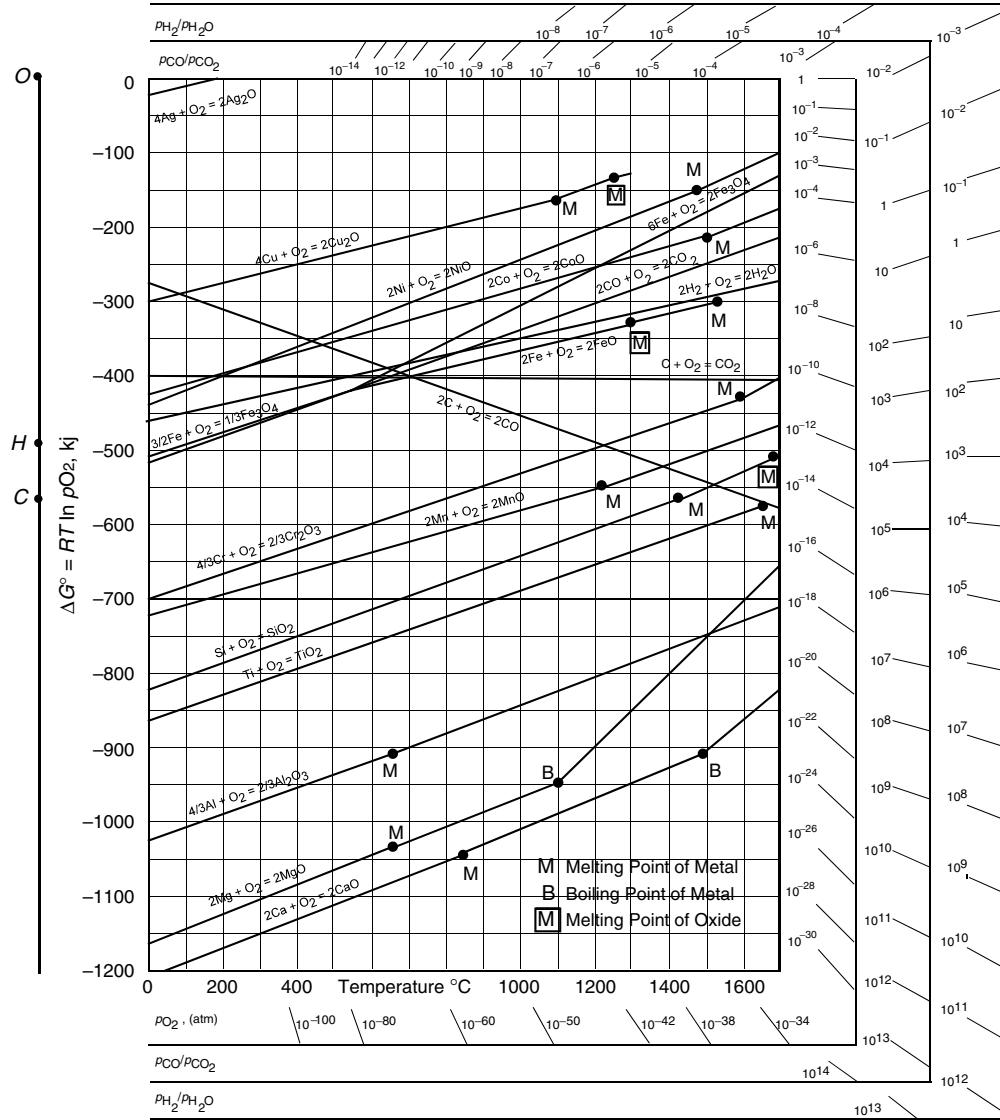


Figura 1. 1 Diagrama Ellingham-Richardson [5]

Los diagramas de Ellingham, que se modificaron más tarde por Richardson muestran los resultados experimentales de  $\Delta G^\circ$  frente a la temperatura (T), para la oxidación y sulfuración de algunos metales.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Ec. (1.2)}$$

donde  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  son los cambios de entalpía y entropía estándar originadas como consecuencia de la formación del óxido, por reacción del metal con un mol de oxígeno (ordenada en el origen y la pendiente del diagrama respectivamente). La pendiente es

positiva, ya que la variación de entropía es negativa en la formación del óxido, porque la entropía del oxígeno (gas) es mucho mayor siempre que la del metal y del óxido [6]. Como contraejemplo se tiene el caso de  $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ , donde la pendiente es negativa.

Una de las aplicaciones más importantes del diagrama de Ellingham-Richardson es la determinación de la presión de disociación de equilibrio de algunos óxidos, a diferentes temperaturas. La presión de disociación de un óxido es la presión del oxígeno en equilibrio que desarrollaría una mezcla íntima de metal puro y su óxido. Es decir, la presión parcial de oxígeno en equilibrio con el óxido.[7]

Si se tiene en cuenta que

$$K_p = (MO_2) / [(M)(O_2)] \quad \text{Ec. (1.3)}$$

siendo  $K_p$  el coeficiente de equilibrio de las presiones parciales de la reacción (1.1), y que las actividades de los productos sólidos se pueden considerar constantes, se tiene:

$$K_p = 1/P_{O_2} \quad (1.4)$$

donde  $P_{O_2}$  es la presión de disociación del óxido que se ha explicado en el párrafo anterior.

Si se interpreta la ecuación de la energía libre con  $K_p$ , se obtiene:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln(P_{O_2}) \quad \text{Ec. (1.5)}$$

Por lo que la presión parcial de oxígeno mínima necesaria para que un metal se oxide está dada por la siguiente ecuación:

$$P_{O_2} = e^{\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \quad \text{Ec. (1.6)}$$

Esta ecuación es de vital importancia ya que determina la presión parcial de oxígeno en la que el metal deja de ser estable a una determinada temperatura.

De la ecuación (1.5) se deduce que si aumenta la presión parcial de oxígeno, la tendencia termodinámica a la formación de óxido será cada vez menos negativa y por ende menos viable a que se forme el dicho óxido.

Una de las limitaciones del diagrama de Ellingham-Richardson es que no tiene en cuenta el tiempo que tarda la reacción en llevarse a cabo.[7] Este diagrama solamente da información de si una reacción es viable o no bajo ciertas condiciones, como sería por ejemplo la presión parcial del oxígeno.

### **1.3 Cinética de oxidación**

Una reacción puede estar favorecida termodinámicamente, pero, transcurrir a una velocidad tan baja que no sea apreciable y no constituya ningún problema desde el punto de vista práctico. Por ello es imperativo saber la cinética de la reacción de oxidación. Además, si se formase más de un óxido, el diagrama de Ellingham-Richardson sólo transmitiría que efectivamente se forman esos óxidos, pero no muestra ninguna información acerca de cual se formará primero. La cinética de la reacción de formación de los diferentes óxidos debe ser considerada. Una combinación de la información de la termodinámica y cinética de reacción puede dar un mejor entendimiento del comportamiento del óxido. Además, el conocimiento de las velocidades de reacción es una base importante para conocer el mecanismo de reacción.

Las velocidades de reacción y las correspondientes ecuaciones de velocidad para la oxidación de un metal dependen de bastantes factores. Los más importantes son: temperatura, presión de oxígeno, preparación superficial y pre-tratamiento del metal. Para el diseño en ingeniería, las cinéticas de la oxidación son muy importantes ya que dan una estimación del diseño en función del metal que será utilizado en un componente dado a una temperatura y ambiente específico.

El estudio cinético de los procesos de corrosión a alta temperatura se basa fundamentalmente en el conocimiento de la ley matemática que relaciona el crecimiento de la capa ( $x$ ), que puede ser el cambio en peso como resultado de la oxidación, el espesor del

óxido formado, la cantidad de oxígeno consumido por unidad de superficie del metal o la cantidad de metal transformado a óxido, con el tiempo transcurrido (t). La mayoría de los fenómenos de corrosión siguen alguna de las leyes, mostradas en la Figura 1.2.

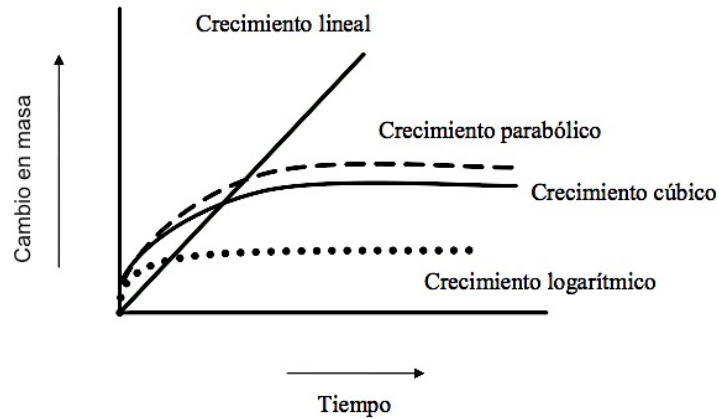


Figura 1. 2. Leyes de cinéticas de oxidación.

### 1.3.1 Ley logarítmica

Normalmente representa una oxidación con un régimen de capa delgada.[4, 8-10] En el caso de muchos metales calentados a bajas temperaturas las cinéticas normalmente tienen un comportamiento logarítmico. La velocidad de reacción es muy rápida en el comienzo y luego disminuye, ya sea que ésta sigue una ley directa o inversa:

$$\text{Ley logarítmica directa: } x = K \log t + A \quad \text{Ec. (1.7)}$$

$$\text{Ley logarítmica inversa: } 1/x = B + K' \log t \quad \text{Ec. (1.8)}$$

donde: K y K' son los coeficientes de velocidad para el proceso logarítmico o inverso logarítmico, A y B son las constantes de integración.

### 1.3.2 Ley parabólica

Desde el punto de vista de la oxidación de las aleaciones, la ley parabólica tiene gran importancia. En lo que se refiere a esta ley, el crecimiento del óxido ocurre con un descenso

continuo de la velocidad de oxidación. La velocidad de reacción es, por lo tanto, inversamente proporcional al espesor de capa o al peso del óxido formado [11-13]. Esto se representa como:

$$dx/dt = K_p/x \quad \text{Ec. (1.9)}$$

o después de integrar:

$$x^2 = 2K_p t + C \quad \text{Ec. (1.10)}$$

Muchos metales y aleaciones ingenieriles siguen cinéticas parabólicas a elevadas temperaturas. El proceso de crecimiento del óxido está normalmente gobernado por la difusión de iones o electrones a través de la capa de óxido inicialmente formada. La ley parabólica fue derivada por Wagner, suponiendo la difusión de especies cargadas a través de la capa de óxido.

Cuando un metal se expone a alta temperatura, la primera monocapa de óxido se forma instantáneamente. Sin embargo, después de la formación de la capa de óxido inicial, el proceso de crecimiento requiere o el transporte de iones metálicos desde el substrato o de iones oxígeno desde la capa gaseosa. Los primeros se mueven desde la interfase metal/óxido a la interfase óxido/gas mientras los últimos se mueven desde la interfase gas/óxido a la metal/óxido. El transporte de estas especies está controlado por las leyes de difusión y la difusión está facilitada por los defectos en la estructura del óxido. Para una capa más gruesa, las especies iónicas tienen que desplazarse una mayor distancia mientras que para capas más finas la distancia de transporte es menor. Las cinéticas son generalmente parabólicas en la naturaleza.

### 1.3.3 Ley lineal

Hay ciertos metales donde la velocidad de oxidación permanece constante con el tiempo y es independiente de la cantidad de gas o metal previamente consumido en la reacción. En tal caso la velocidad de reacción es directamente proporcional al tiempo:

$$dx/dt = K_1 t \quad \text{Ec. (1.11)}$$

o:

$$x = K_1 t + C \quad \text{Ec. (1.12)}$$

donde  $K_1$  es el coeficiente de velocidad de la reacción. Estas reacciones normalmente tienen lugar en la superficie o por reacciones en el límite de fases, las cuales puede involucrar, por ejemplo, una reacción del estado estacionario limitada por el aporte (adsorción) de reactivos en la superficie, una reacción gobernada por estado estacionario de la formación de óxido en la interfase metal/óxido, o la difusión a través de una capa protectora con espesor constante [14-17]. Además para unos pocos metales, tales como metales alcalinos y alcalino-térreos, la ley de velocidad lineal se sigue normalmente cuando grietas o desprendimientos en la capa permiten un acceso directo del gas al metal. Esto provoca rápidas velocidades de oxidación acompañadas de cinéticas lineales.

#### **1.3.4 Combinación de cinéticas sencillas**

En muchas ocasiones se ha encontrado que las cinéticas no están gobernadas por las leyes descritas anteriormente. En su lugar, una ley de oxidación diferente parece seguirse. Muchos metales a baja temperatura siguen una ley cúbica. Esto puede, sin embargo, ser interpretado como una combinación de la ley parabólica y logarítmica. Se supone que la reacción sigue la ley logarítmica en los instantes iniciales de la oxidación, pero cambia a ley parabólica después de algún tiempo.

Otra ley de velocidad importante que normalmente se observa a altas temperaturas es la combinación de leyes parabólicas y lineales. Las reacciones pueden ser controladas por la interfase (lineales) durante las etapas iniciales y controladas por difusión (parabólicas) en la etapa siguiente. En el caso contrario, la cinética de oxidación sigue una ley parabólica que posteriormente cambia a cinética lineal; esto sucede cuando hay un desprendimiento de la capa de óxido o existen microgrietas que aparecen en la interfase de la capa. Lo que genera un acceso directo del gas provocando una velocidad de oxidación muy rápida acompañada de una cinética lineal.

Sin embargo en algunos casos las curvas cinéticas no se ajustan bien con estas

ecuaciones ya que la difusión puede variar por barreras a la difusión como poros, ampollamientos, grietas, etc, en la capa de óxido.[18-21]

### **1.3.5 Modelos cinéticos**

#### **1.3.5.1 Teoría de Wagner**

El modelo de Wagner hace las siguientes presunciones [22]:

1. La capa de óxido es compacta y adherente.
2. La migración de las especies cargadas, iones (cationes o aniones), electrones o huecos electrónicos es el proceso que controla la velocidad de reacción.
3. El equilibrio termodinámico está estabilizado tanto en la interfase metal/óxido como en la óxido/gas.
4. El óxido presenta una pequeña variación estequiométrica, por lo que el flujo iónico es independiente de la posición dentro de la capa de óxido.
5. El equilibrio termodinámico es establecido localmente a través de la capa.
6. La solubilidad del oxígeno en el metal puede despreciarse.

A causa de la condición de estabilización del equilibrio termodinámico en ambas interfases, metal/óxido y óxido/gas, los gradientes de actividad del metal y el oxígeno se cruzan en la capa de óxido (Figura 1.3). En consecuencia, los iones metálicos y los de oxígeno tenderán a migrar a lo largo de la capa en direcciones opuestas. Debido a que los iones están cargados, esta migración provocará un campo eléctrico que se establece en la capa desde la cara del metal a la atmósfera. El resultado neto de la migración de iones (carga neta positiva (+eV) o negativa (-eV)) y electrones o huecos electrónicos es, por lo tanto, el balance para la condición de electroneutralidad.

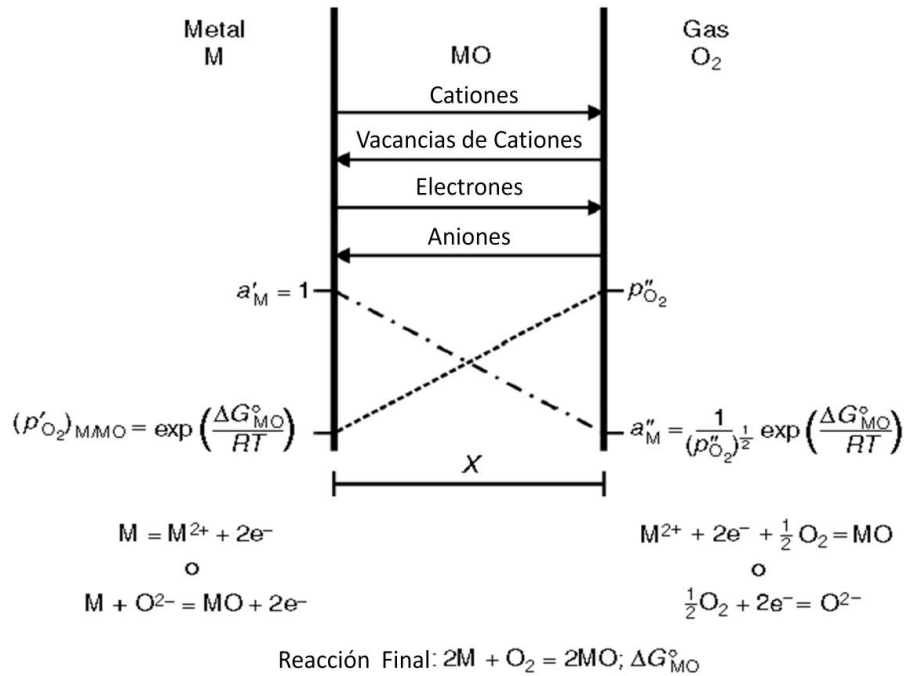


Figura 1. 3 Diagrama de formación de óxido según la teoría de Wagner.

El flujo de las partículas en la dirección  $x$  generará un crecimiento de la capa del óxido, éste dependerá de la concentración de los iones y de la fuerza o velocidad de la partícula ( $v_i$ ). El flujo de los iones  $J_i$  se puede expresar como [23]:

$$J_i = c_i v_i \quad \text{Ec.(1.13)}$$

donde  $c_i$  la concentración molar por  $\text{cm}^{-3}$ .

La velocidad de crecimiento del óxido por el flujo de cationes o aniones a través de la capa se puede expresar considerando el movimiento de cationes, quedando de la siguiente manera [23]:

$$\frac{dx}{dt} = \left( \frac{-1}{RT} \int_{\mu_{M''}}^{\mu_{M'}} D_C d\mu_M \right) \frac{1}{x} \quad \text{Ec (1.14)}$$

y para el movimiento de aniones:

$$\frac{dx}{dt} = \left( \frac{-1}{RT} \int_{\mu_{A'}}^{\mu_{A''}} D_A d\mu_A \right) \frac{1}{x} \quad \text{Ec (1.15)}$$

donde  $D_C$  y  $D_A$ , son los coeficientes de difusión del metal y del no metal (anión) a través de la capa,  $\mu_A$  y  $\mu_M$  representan los potenciales químicos desde la interfase metal-óxido ( $\mu'$ ) y

óxido-gas ( $\mu''$ ) respectivamente. Y el resultado se expresa en unidades correspondientes al espesor de la capa.

Hay multitud de estudios que han evaluado la teoría de oxidación de Wagner, donde se supone que:

(1) la capa protectora formada en las aleaciones es lo suficientemente compacta para bloquear la penetración del gas oxidante a través de la capa de óxido, y que

(2) las propiedades del transporte de iones en la capa de óxido no cambian durante la oxidación.[24-29]

También existen informes que han considerado que los iones metálicos y las vacantes aniónicas se mueven en la capa de óxido, incluso la posibilidad de la penetración del anión de oxígeno en la capa de óxido.[30]

#### **1.3.5.2 Modelo de oxidación de Rhines**

El modelo propuesto por Rhines está dirigido a la zona de oxidación interna en la aleación y su investigación está dividida en dos casos; el primero considera la formación de una zona interna de oxidación sin la presencia de la capa externa [31-33]. El segundo caso examina la formación de la capa interna junto con el óxido externo. El cálculo para la rapidez de crecimiento del óxido interno como externo, fue desarrollado oxidando aleaciones de cobre y empleando soluciones aproximadas a la segunda ley de Fick.

El modelo considera que el oxígeno se disuelve en la superficie de la aleación y difunde internamente con una rapidez que no se ve afectada por la presencia del segundo componente. Al igual hace mención de que la formación del óxido sucede por la contradifusión del oxígeno y por la difusión externa del segundo elemento presente en la aleación. Finalmente para su modelo, Rhines consideró que los gradientes de concentración del oxígeno y el metal aleante en la subcapa eran lineales. Con estos argumentos Rhines desarrolló una serie de ecuaciones empíricas para la rapidez de crecimiento de la zona de oxidación interna y el óxido externo.

El modelo es descrito por las siguientes ecuaciones:

$$\frac{x^2}{t} = \frac{2 * N_o^{(s)} D_o}{\alpha} \quad \text{Ec. (1.16)}$$

$$\frac{y^2}{t} = \frac{2 (C_1 - C_2) D_{Me}}{\beta} \quad \text{Ec. (1.17)}$$

donde “x” y “y” son las capas de oxidación interna y externa respectivamente (cm), t es el tiempo,  $N_o^{(s)}$  es la concentración de oxígeno en el metal base a la temperatura de exposición,  $D_o$  es el coeficiente de difusión de oxígeno en cobre ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $(C_1 - C_2)$  es el gradiente de concentración en la capa de oxidación externa (%wt)  $D_{Me}$  es el coeficiente de difusión del metal Me en  $\text{Me}_2\text{O}$ .  $\alpha$  y  $\beta$  son parámetros experimentales.

Con el trabajo realizado por Rhines, se llegó a la conclusión al igual que Wagner, que la penetración de la oxidación interna crece según la ley parabólica.

## 1.4 Tipos de óxidos

Hay sólo unos pocos óxidos que siguen estrictamente la ley de Wagner. La razón de esto son las suposiciones básicas. Una de ellas es que la capa de óxido sea compacta y adherente, no seguida por muchos óxidos. Igualmente la suposición de que el óxido es más o menos estequiométrico, de nuevo, raramente observada. También, el establecimiento de un equilibrio termodinámico completo en cada frontera está rara vez establecido. Además, el transporte iónico en muchos óxidos está parcialmente acoplado por la difusión a través del límite de grano. Por lo tanto, excepto óxidos como NiO y CoO, que siguen estrictamente la ley de Wagner, la mayoría de los metales muestran desviaciones de dicha ley. Las reglas determinadas por Wagner y Hauffe permiten clasificar los óxidos como conductores eléctricos en dos tipos:

### 1.4.1 Óxido tipo “n”.

Los óxidos tipo “n” son también conocidos como semiconductores con exceso de

metal. La adición de cationes extraños de valencia superior a los del óxido inicial, a un óxido no-estequiométrico tipo-n ( $M_{1+x}O$  o  $MO_{1-x}$ , donde  $x$  es el valor que se desvía de la estequiometría) disminuirá la concentración de vacantes en  $MO_{1-x}$  o la concentración de iones metálicos intersticiales en un óxido  $M_{1+x}O$ . Esto provocará un descenso en la conductividad del óxido, alcanzando menores velocidades de oxidación. Por lo tanto, adiciones de cationes de baja valencia incrementarán los defectos correspondientes y por lo tanto la conductividad, alcanzando mayores velocidades de oxidación. Ejemplos de estos óxidos son el  $Fe_2O_3$  y  $Al_2O_3$ .

#### 1.4.2 Óxido tipo “p”.

Para los óxidos tipo-p o semiconductores con defecto de metal ( $M_{1-x}O$  o  $MO_{1+x}$ ), la adición de cationes de valencia mayor incrementa la concentración de vacantes aniónicas en  $M_{1-x}O$ , o la concentración de aniones intersticiales en  $MO_{1+x}$ . Del mismo modo cationes de una valencia menos disminuiría las correspondientes concentraciones de defectos. Por ejemplo la adición de Cr trivalente al FeO incrementaría la concentración de vacantes de hierro y por lo tanto causaría un aumento en la conductividad y por lo tanto la velocidad de oxidación. Se ha visto que adiciones de pequeñas cantidades de Cr siempre aumentan la velocidad de oxidación del hierro al principio. Sólo cuando hay un nivel elevado de Cr, más allá del límite de dopado, se ayuda a reducir su velocidad de oxidación. Ejemplos de estos óxidos son  $Cr_2O_3$  y  $Mn_3O_4$ .

Tabla 1. 1. Clasificación de los tipos de conducción de algunos óxidos.[33]

Conducción	Óxido
Tipo-n	ZnO, CdO, $Al_2O_3$ ( $T > 825^\circ C$ ), $TiO_2$ , $Fe_2O_3$ , ZrO
Tipo-p	FeO, NiO, MnO, CoO, $Cu_2O$ , $FeCr_2O_4$ , $UO_2$

### 1.5 Difusión iónica

El proceso de oxidación de un metal se lleva a cabo mediante la difusión iónica, este

depende en un inicio de los defectos que se encuentren en el material, donde los iones del metal (cationes) reaccionan con los aniones del oxígeno. Por otro lado, las vacancias que se encuentran en la estructura del material están en constante movimiento alrededor de su red y cuando dicha vacancia acumula suficiente energía ésta puede moverse al sitio más cercano: a este movimiento aleatorio en los sólidos se le denomina o conoce como proceso de difusión.

Una concentración no homogénea en un sólido causa la difusión de átomos o iones por medio de vacancias o intersticiales. A pesar de que esto involucra distancias pequeñas, la difusión se incrementa con la temperatura, por lo que en sólidos, juega un papel importante en muchas reacciones de estado sólido, como pueden ser la razón de crecimiento de un óxido, el sinterizando de sistemas cerámicos y el deslizamiento o flujo de un material a alta temperatura.

### **1.5.1 Mecanismos de difusión**

En una estructura cristalina existe un orden regular de los sitios en la red. Donde los átomos se mueven mediante saltos de un sitio a otro. Una vacancia atómica se mueve de un lugar a otro y este movimiento se puede explicar por medio de varios mecanismos, relacionados con los defectos que pueden existir dentro del mismo. Dichos mecanismos son: de intercambio, de anillo, intersticial, movimiento de átomos intersticiales o mecanismo de vacantes, los cuales se exhiben en la Figura 1.4.

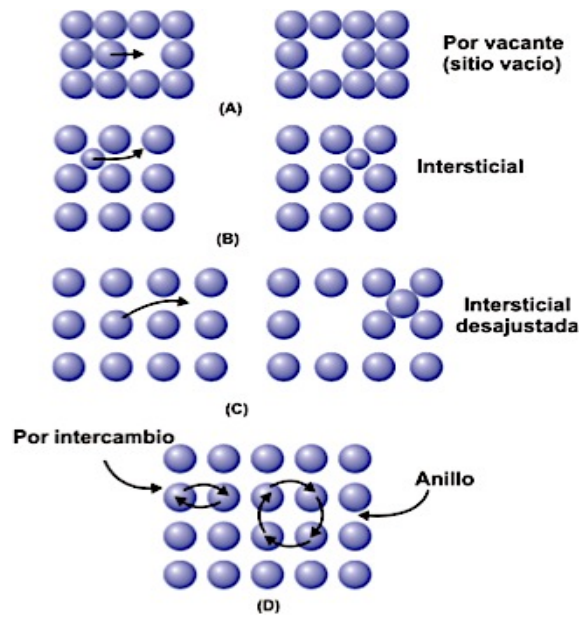


Figura 1. 4 Mecanismos de difusión. [33]

Los dos primeros mecanismos son posibles en cristales perfectos, mientras que los restantes ocurren en cristales imperfectos. La difusión de vacantes por ejemplo, es posible en cristales con defectos de Schottky, mientras el movimiento intersticial de átomos ocurre en cristales con defectos de Frenkel.

La difusión en óxidos se efectúa por medio de un movimiento iónico de manera que si se tuviera una imagen de una sección transversal, se puede decir que los iones de la superficie reaccionan con el oxígeno de la atmósfera a la cual están expuestos incrementando la cantidad de óxido formado.

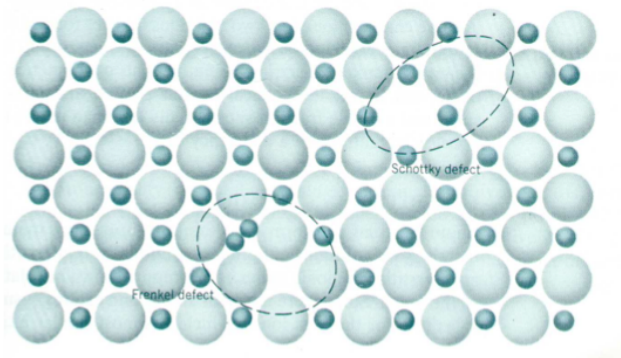


Figura 1. 5. Representación de los defectos Frenkel y Schottky.

### 1.5.2 Coeficiente de difusión

El coeficiente de difusión  $D$  ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) que describe el proceso de difusión viene dado por la ecuación simplificada:

$$D = D_0 \exp \left( \frac{-\Delta H_m + \Delta H_f}{RT} \right) \quad \text{Ec. (1.18)}$$

donde  $D_0$  es el factor de frecuencia independiente de la temperatura ( $\text{m}^2/\text{s}$ );  $\Delta H_m$  es la entalpía para el movimiento de vacantes ( $\text{J/mol}$  o  $\text{eV/mol}$ );  $\Delta H_f$  es la entalpía de formación ( $\text{J/mol}$  o  $\text{eV/mol}$ );  $R$  es la constante de los gases ( $8.31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ;  $1.987 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$ ; o  $8.62 \cdot 10^{-5} \text{ eV/átomo}$ ) y  $T$  es la temperatura absoluta ( $\text{K}$ ). El término entre paréntesis es la energía de activación para la difusión  $Q_d$  ( $\text{J/mol}$  o  $\text{eV/mol}$ ), la cual incluye la entalpía de formación de vacantes y su migración como consecuencia del aumento de la temperatura.

Por lo tanto, el coeficiente de difusión no es constante porque, además de depender de la temperatura, se ve afectado por la concentración de elementos de aleación, impurezas, tamaño de grano y estructura cristalina. En lo que se refiere a este último factor, es bien conocido y ampliamente estudiado que hay una gran diferencia en las velocidades de difusión debido a diferencias en las estructuras cristalinas en  $\alpha\text{-Fe(BCC)}$  y  $\gamma\text{-Fe(FCC)}$ . La difusión en la ferrita es cien veces más rápida que en la forma austenítica. Esto se debe principalmente a la estructura abierta BCC comparada con la estructura más compacta FCC dentro de la red.[34] Por lo tanto, la velocidad de difusión del cromo en la estructura austenítica es mucho más lenta que en la estructura ferrítica, por lo que la concentración de Cr en la superficie de la ferrita es mayor.[35-37]

### 1.5.3 Ley de Fick

Esta ley establece que el flujo de transferencia de masa es proporcional al gradiente de concentración ( $\partial c / \partial x$ ) de un área por unidad de tiempo. Esto quiere decir que la cantidad de soluto  $m$  que difunde en cierta sección  $A$  por segundo es proporcional a la concentración del gradiente, por lo tanto:

$$J = -D(\partial c / \partial x) \quad \text{Ec. (1.19)}$$

donde  $J$  es el flujo o la masa que difunde en un área por unidad de tiempo con cierto gradiente de concentración  $(\partial c/\partial x)$ ,  $D$  es el coeficiente de difusión, el cual generalmente es calculado y se encuentra en tablas. Entonces la razón de concentración de “ $c$ ”, en un punto donde la concentración del gradiente es  $\partial c/\partial x$  y para la difusión de los elementos en un óxido, la concentración del oxígeno cambia con el tiempo, la segunda ley de Fick dice [34]:

$$(\partial c/\partial t) = (\partial/\partial x) [D * (\partial c/\partial x)] \quad \text{Ec. (1. 20)}$$

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

$$(\partial c/\partial t) = D (\partial^2 c/\partial x^2) \quad \text{Ec. (1.21)}$$

El gradiente de concentración  $\partial c/\partial x$  determina si ocurre o no difusión. Si  $\partial c/\partial x=0$ , representa que no hay difusión, pero si da un valor positivo indica que existe flujo de átomos a través del plano [34].

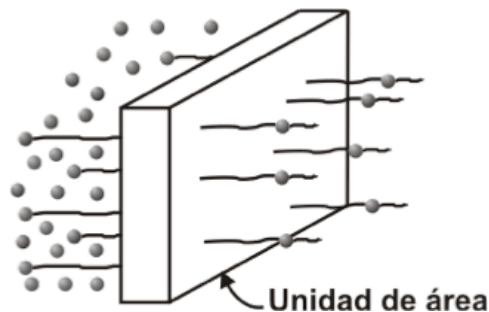


Figura 1. 6 Esquema del mecanismo de la 1ª Ley de Fick

De acuerdo a la primera ley de Fick, un sistema binario a temperatura y presión constante con un movimiento de átomos en una sola dirección es la forma típica que presenta la difusión en un óxido que se forma en un metal puro [38].

#### 1.5.4 Efecto Kirkendall

Cuando dos metales con gran diferencia en sus coeficientes de difusión, como lo sería el par de difusión formado por Cu y por Ni. elementos de casi el mismo tamaño, por lo que se disuelven uno con el otro como soluto sustitucionales y se esperaría que su movilidad

fuera similar. Se debe considerar la difusión del Cu a la derecha y la del Ni a la izquierda, como se muestra en la Figura 2.6, siendo la difusión de Ni mas rápida que la del Cu a la derecha. Esto genera una diferencia en cuanto al transporte de materia en el plano, comenzando a separarlos dejando así marcas en el material, este fenómeno se denomina efecto Kirkendall.

Este fenómeno se genera por un flujo de vacancias generadas por la diferencia de coeficientes de difusión, este flujo de vacancias permite que se genere una gran concentración de vacancias en una zona específica. [39-41] Donde dichas concentraciones se encuentra en zonas de discontinuidad.

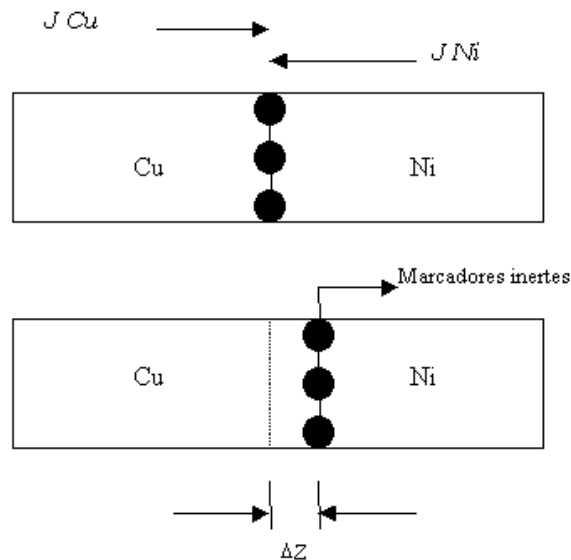


Figura 1. 7 Esquema del Efecto Kirkendall

## 1.6 Mecanismo de oxidación

Hasta este punto se han mencionado los fundamentos termodinámicos y cinéticos por los cuales se lleva a cabo el proceso de oxidación, en este apartado se dará una breve explicación del mecanismo del proceso de oxidación.

Los procesos de oxidación a altas temperaturas son muy complejos dada la gran variedad de fenómenos físicos y químicos que tienen lugar en dichos procesos, por lo tanto,

es muy difícil seguir un modelo cinético general que permita describir completamente los fenómenos de oxidación y de corrosión que ocurren a elevadas temperaturas. Por lo general el estudio de estos procesos se realiza mediante la evaluación del proceso de oxidación observado, el cual estará relacionado con el mecanismo de oxidación del sustrato. Por lo tanto, el fenómeno de oxidación que experimenta un material cuando se encuentra expuesto a altas temperaturas en una atmósfera con un alto contenido de oxígeno, se puede describir siguiente manera:

1. Primero se produce la adsorción del gas sobre la superficie metálica como oxígeno atómico.[42]
2. El óxido nuclea en los sitios más favorables y por lo general crece de forma lateral hasta formar una película que cubre toda la superficie metálica.
3. Dicha capa de óxido provee al metal un escudo protector, el cual tiene la función de barrera entre el gas y el metal.
4. Mediante un proceso de difusión de electrones a través de la capa de óxido, desde la interfase metal-óxido hasta la interfase óxido- gas, para crear aniones de oxígeno que a su vez difundirán a través de la capa de óxido hasta encontrarse con el catión del metal anteriormente creado y debido a lo cual se forman nuevas moléculas de óxido, creándose por tanto nuevas capas.
5. Los esfuerzos producidos por el crecimiento de la capa pueden crear cavidades o microcavidades en la película de óxido, modificando de esta forma el mecanismo de oxidación o produciendo una falla en la protección del material.

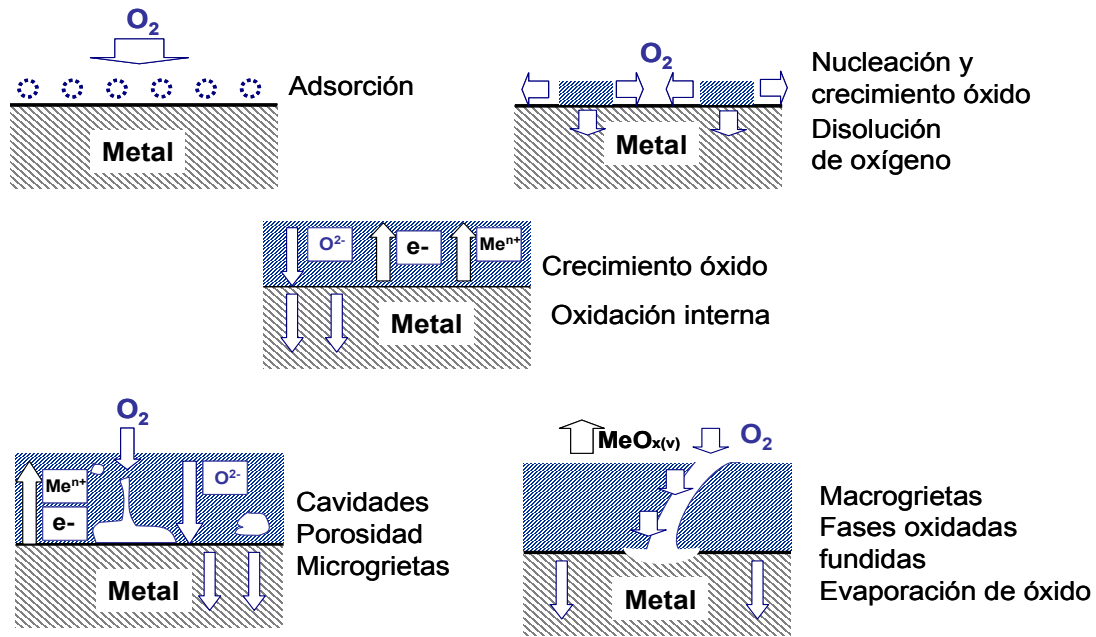


Figura 1. 8. Mecanismo de formación de óxido. [43,44]

### 1.7 Oxidación selectiva

La oxidación selectiva tiene lugar cuando un componente de la aleación se oxida más fácilmente que los elementos restantes, como se ilustra en la Figura 1.9. Por ejemplo, en una aleación binaria A-B, esto sucede cuando uno de los componentes tiene una afinidad mayor por el oxígeno o que cuenta con una energía libre de formación del óxido mucho más negativa que la del otro componente.[45,46]

Este tipo de oxidación hasta cierto punto puede resultar benéfica en algunos casos. Por ejemplo la presencia de cromo o aluminio en aleaciones sometidas a altas temperaturas, asegura una buena resistencia a la oxidación. Ya que el aluminio y el cromo se oxidarán preferentemente sobre el metal base [47-50].

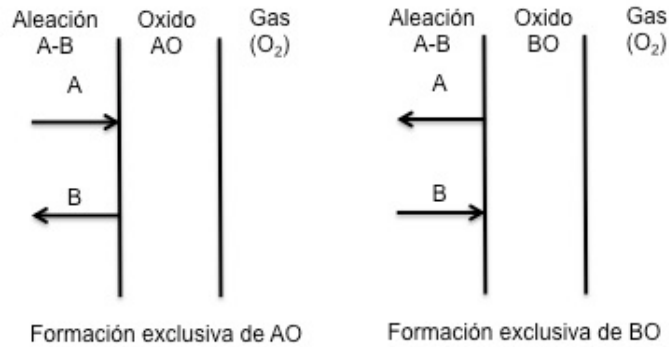


Figura 1. 9. Representación de la oxidación selectiva en una aleación binaria

### 1.7.1 Oxidación en aleaciones

Los componentes de una aleación tienen diferentes afinidades por el oxígeno y a menudo no difunden con la misma rapidez y proporción en el óxido como se mencionó en el apartado de oxidación selectiva. Un ejemplo de esto resulta en los valores de difusividad y solubilidad de oxígeno de algunos metales a 1000°C reportados [47,51,52].

Consecuentemente un comportamiento cinético sencillo no siempre es observado y la composición de la aleación, así como la de la capa de óxido, cambia con el tiempo. Un segundo componente al estar presente en la aleación en menor proporción, puede incorporarse y actuar sobre los defectos estructurales de la red en el óxido o puede acumularse y mantenerse en forma metálica o como un óxido debajo de la capa principal [53]. Si el oxígeno difunde dentro de la aleación en forma atómica, puede ocurrir la precipitación del óxido del metal menos noble, teniendo como resultado la oxidación interna [54].

La complejidad que se presenta en la oxidación de aleaciones puede deberse a una o varias de las siguientes características:

- Las diferentes afinidades de los metales presentes en la aleación por el oxígeno presente.
- La formación de óxidos ternarios.
- La difusividad que presente cada metal en la aleación.

- La movilidad que tengan los iones metálicos dentro de los óxidos formados.

La oxidación en aleaciones puede presentarse de ocho formas. De nuevo tomando como ejemplo una aleación AB donde B representa el metal menos noble, los tipos de oxidación son [55]:

**Tipo I. Donde sólo B se oxida creando exclusivamente BO.**

*1 Siendo B el elemento minoritario*

- a. Solo se oxida B y se tiene BO como un óxido interno en la matriz de A.
- b. Solo se oxida B, hasta agotarse, y forma el óxido BO sobre la aleación.

*2. Siendo B el elemento mayoritario*

- a. Se oxida únicamente el elemento B, hasta agotarse, y formar precipitados de A en una matriz de BO.
- b. Se oxida únicamente el elemento B, hasta agotarse, y formar un óxido externo sobre A.

**Tipo II. Donde A y B se oxidan simultáneamente para tener AO y BO,** representado en la Figura 1.10.

*1. A y B reaccionan para dar un compuesto.*

- a. A y B se oxidan para formar una solución sólida simple o un compuesto de composición variable (A,B)O.
- b. A y B se oxidan formando el compuesto  $ABO_2$  dispersado en la matriz de AO.

*2. A y B son virtualmente insolubles uno en otro*

- a. A y el elemento minoritario B se oxidan para formar óxidos insolubles, con BO en una matriz de AO.
- b. A y el elemento mayoritario B se oxidan para formar óxidos insolubles, con AO en una matriz de BO.

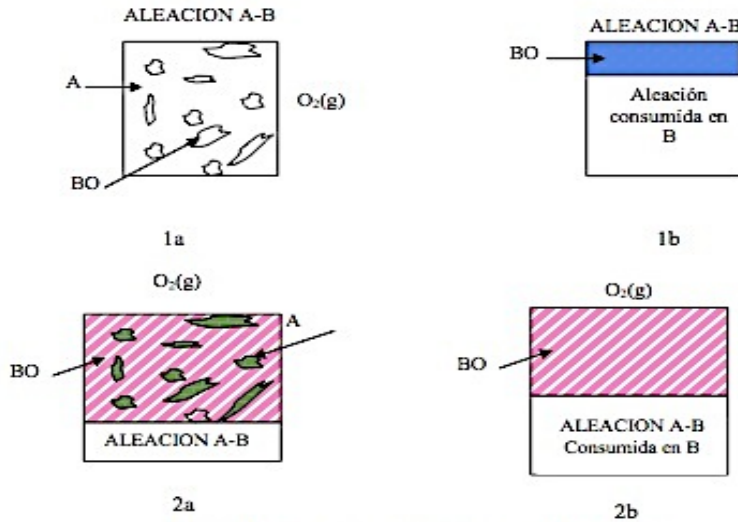


Figura 1.10 Representación esquemática de los posibles productos de oxidación en el tipo de oxidación I.

### 1.7.2 Oxidación interna

Dependiendo de las condiciones de reacción, la oxidación de aleaciones puede dividirse en dos tipos, la oxidación interna y la oxidación externa, siendo esta última la más común.

El mecanismo de la oxidación interna es, al parecer, por la difusión del oxígeno en la aleación, que reacciona con los componentes aleantes de mayor afinidad por el oxígeno que el metal base, antes de que éstos puedan difundir a la superficie [56,57], esto está representado en la Figura 1.11.

La oxidación interna no se desea, ya que cambia las propiedades mecánicas optimizadas de una aleación y puede resultar en la tensión interna y el debilitamiento de límite de grano, lo que disminuye las propiedades de alta temperatura. Por ejemplo, la formación interna de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en los límites de grano de aleaciones empleadas a altas temperaturas que contienen Al promueve la iniciación de grietas debido a las tensiones de tracción que están presentes bajo la superficie [57]. Tales tipos de iniciación de la grieta pronto pueden conducir a un fallo del componente por el crecimiento de la grieta si se encuentran bajo fluencia o fatiga.

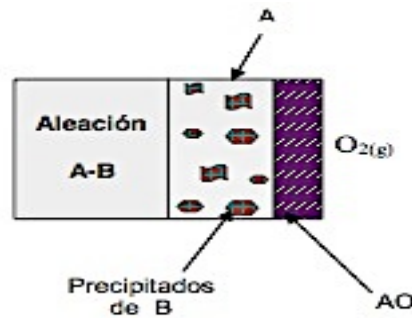


Figura 1.11 Esquema del fenómeno de oxidación interna.

Rapp [58] propone los siguientes requisitos para que se pueda llevar a cabo la oxidación interna en una aleación binaria “AB” en la que “A” es el metal de base:

- 1) La aleación debe ser capaz de disolver el oxidante “X”.
- 2) Las energías libres de formación deben ser más bajas ( $\Delta G$  más negativas) para el producto de oxidación “BX” que para el producto de oxidación “AX”, lo que significa que B debe tener una mayor afinidad a “X” que “A”.
- 3) “X” debe difundir más rápido en el material que el material “B” de la parte interior de la aleación a la superficie.
- 4) “B” no debe exceder de una concentración crítica mínimo, más allá de la cual se cree una capa externa continua de forma “BX”.
- 5) No esta presente una capa superficial la cual impida la disolución de X en la aleación.

Cuando el oxígeno difunde en la aleación, la oxidación interna es termodinámicamente favorable solo si el producto de solubilidad entre el oxígeno y el elemento aleante es excedido. Para la oxidación interna sin la formación de la capa externa, la presión de oxígeno en el ambiente debe ser mayor que la requerida para oxidar el elemento aleante pero a la vez debe ser menor que la requerida para oxidar el metal solvente [59,60].

### 1.8 Oxidación cíclica

Generalmente el estudio del comportamiento de un material en oxidación está dividido en dos categorías: ensayos de oxidación isotérmica (temperatura constante) y

ensayos de oxidación cíclica. En donde es en esta última en donde las capas de óxido son sometidas a ciclos térmicos.

Los estudios realizados mediante la oxidación isotérmica permiten hacer un buen control de las condiciones de ensayo. Esto hace que se consiga evaluar fácilmente la velocidad de crecimiento y la morfología de la capa de óxido, en donde a partir de estos datos se puede conocer el posible mecanismo de la formación de la capa o determinar las especies que se difunden más fácilmente a través de la misma. Por otro lado, muchas de las aplicaciones de los materiales usados a altas temperaturas requieren de ciclos de calentamiento y enfriamiento, como es el caso de las turbinas de avión. Por esta razón, los materiales que van a ser empleados para dichas aplicaciones deben permitir la formación de capas de óxido que resistan el daño mecánico producido durante el proceso de enfriamiento. Los ciclos de enfriamiento ocasionan un incremento de los esfuerzos de compresión, debido a que los coeficientes de expansión térmica del material metálico base son superiores en un 30-50% a los de los óxidos. Por lo que se puede producir un agrietamiento de las capas de óxido y desprendimiento de las mismas. Esto ocasiona que la superficie del sustrato quede expuesta a la acción de los gases oxidantes y por tanto una oxidación constante lo cual lleva a una pérdida del elemento reactivo en la composición del material.

Como se mencionó anteriormente, la presencia de estos esfuerzos térmicos provoca el desprendimiento de las capas protectoras de óxido. Por dicha razón, los ensayos de oxidación cíclica son más severos que los ensayos de oxidación isotérmica. En la siguiente figura se muestra un esquema del desprendimiento de la capa de óxido, así como la diferencia entre una cinética de oxidación isotérmica y cíclica.

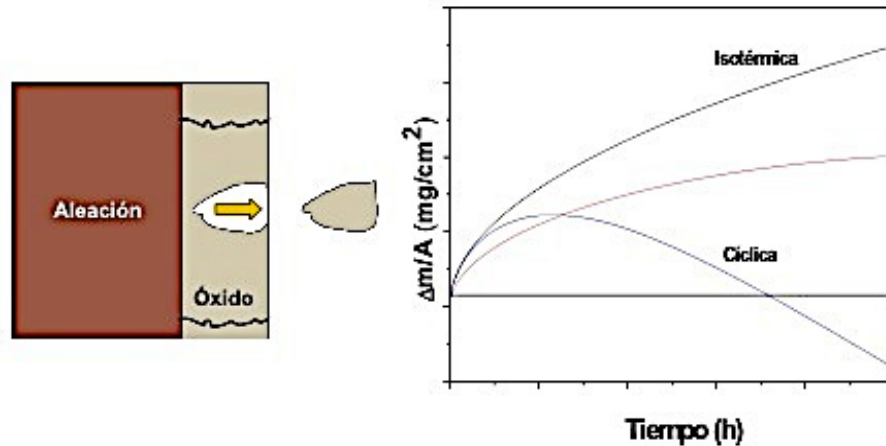


Figura 1.12. Representación del desprendimiento de óxido y cinética de oxidación cíclica.[44]

Es importante el llevar a cabo ensayos de oxidación cíclica en un material que se pretende emplear bajo condiciones de cambios térmicas, ya que mediante estos ensayos se puede evaluar como parámetro mas importante el tiempo de vida de la capa de óxido, estimar la adherencia de dicha capa y su resistencia al agrietamiento y al desprendimiento. Dado que estos fenómenos tienen una fuerte incidencia en la vida útil de la capa protectora y por ende en el material.

### 1.9 Efecto del ambiente en la oxidación.

Hasta ahora solo se ha hablado sobre el proceso mediante el cual se lleva a cabo la oxidación a alta temperatura, pero otro de los aspectos importantes que afectan directamente al proceso de la formación de óxido en el material es el ambiente en que se trabaja, como podría ser el caso de una turbina de avión, ya que el material empleado en la sección de la turbina está expuesto a los gases de combustión del motor, esfuerzos mecánicos ambos a altas temperaturas 650°C a 1200°C. Del proceso de combustión de un motor de avión lo gases mas comunes generados debido a este son: vapor de agua, aire, CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> entre otros.

Como se sabe existen diferentes condiciones de trabajo para una turbina de gas y una turbina de avión, ya que la primera que generalmente es usada para la generación de

energía, en muchas ocasiones se encuentran en ciudades cercanas al mar y por ende el ambiente (aire) es rico en humedad y en sal, lo cual hace una combinación idónea para acelerar el proceso de la oxidación. En el caso de las turbinas de avión estas se pueden encontrar en las mismas condiciones cuando el avión tiene una ruta de trabajo en donde se tiene que aterrizar en zonas cercanas al mar, lo cual lleva a que el motor se enfríe bajo las condiciones antes mencionadas.

### **1.9.1 Oxidación en vapor de agua**

El agua está presente en casi todos los entornos en los que las superaleaciones se utilizan a temperaturas elevadas. La combustión de fósiles y los biocombustibles produce una gran cantidad de vapor de agua. Se inyecta vapor en la turbina de gas estacionaria para bajar la temperatura de la llama y también se forma durante la combustión.

La presencia de humedad en un medio oxidante afecta al comportamiento de oxidación de los metales a altas temperaturas. El efecto del vapor de agua puede estar relacionado con los siguientes procesos:

1. Una mejora de la reacción en la interfase óxido-gas debido al transporte rápido de los gases, modificando de este modo la interfase de óxido-gas o incluso producir especies volátiles.
2. El transporte de oxígeno a través de huecos en la interfase metal-óxido, que afectan a la microestructura y las propiedades del óxido protector.
3. Los cambios en la concentración de defectos puntuales en la capa de óxido, seguido por los cambios en las propiedades de transporte de la capa, que son debido a la posible disolución de hidrógeno en el óxido.

La cinética durante la oxidación en presencia de vapor de agua es diferente a las obtenidas en el aire seco u oxígeno, esto es cierto en general, aunque la actividad termodinámica de oxígeno es la misma, ya que la disociación de la molécula de agua es muy estable.

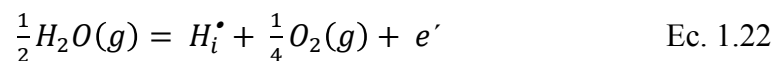
Parámetros como el tamaño de grano, límite de grano y la porosidad de la capa de óxido (que puede ser inducida por la presencia de agua en la atmósfera), afecta a las propiedades mecánicas de la capa de óxido, la comprensión de los efectos de vapor de agua en la resistencia a la oxidación de los aleaciones es importante.

A altas temperaturas, la estabilidad de los óxidos protectores se puede ver afectada por la evaporación de estos, ya que la velocidad de evaporación incrementa de forma exponencial con la temperatura. Además, este fenómeno se ve agravado cuando el gas contiene vapor de agua o haluros. Estos gases favorecen la formación de hidróxidos.

En el caso de materiales de alta temperatura el efecto del vapor de agua depende fuertemente de la naturaleza de la capa protectora formada, la temperatura de exposición y la presión de vapor de agua.[61] Materiales formadores de alúmina son ampliamente utilizados a temperaturas elevadas, por lo que su interacción con el vapor de agua es de importancia técnica en muchos campos, tales como la catálisis heterogénea, la corrosión y la microelectrónica. La morfología de la superficie y las propiedades de escala pueden ser alterados por la presencia de humedad. Por lo tanto, es necesario entender el efecto que tienen ciertos factores como la cantidad de vapor de agua y la presión parcial, sobre la resistencia de los óxidos.

### 1.9.1.1 Influencia de la incorporación de protones (iones hidrógeno)

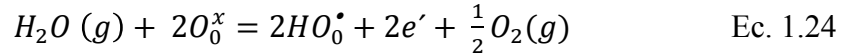
La oxidación de los metales en atmósferas que contienen vapor de agua a alta temperatura es acompañada por la formación de defectos de hidrógeno que se disuelven, principalmente protones [66-69]. La reacción se puede escribir como:



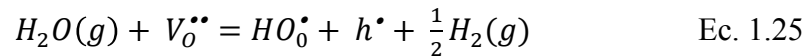
o



Dado que el agua reacciona con el oxígeno para formar iones hidroxilo, la siguiente ecuación se puede escribir:



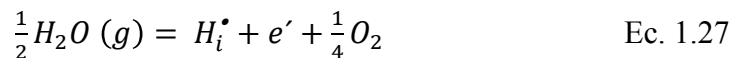
A partir de esta ecuación, se puede suponer que la concentración de protones disueltos depende de la actividad del agua, así como del oxígeno. Relativamente grandes concentraciones de hidrógeno se pueden disolver en óxidos dopados con cationes de valencia más bajas y con vacantes de oxígeno como los defectos puntuales. En este caso, la interacción con el agua se puede escribir como:



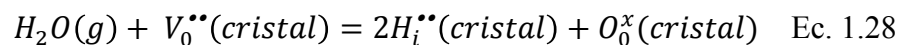
Se puede ver a partir de la ecuación anterior que las vacantes de oxígeno se llenan poco a poco mientras que los protones se disuelven en el óxido. La literatura demuestra que el hidrógeno se disuelve como protones y se une a los iones de óxido para formar la sustitución ( $\bullet OH$ ) que pueden ser protón intersticial  $H_i^\bullet$ . Se ha demostrado que la concentración de protones intersticiales se incrementa con  $p(H_2O)$  y disminución de la temperatura. Por lo tanto, la disolución de protones en el óxido puede ser escrita como:



o considerando el equilibrio de los gases:



Por lo tanto, la incorporación de protones de hidrógeno en el óxido se puede escribir como:



Si esta ecuación determina la disolución, a continuación, la relación con la presión parcial de agua viene dada por:

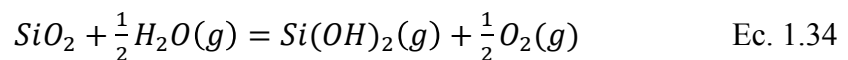
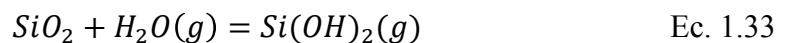
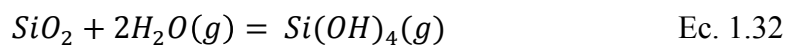
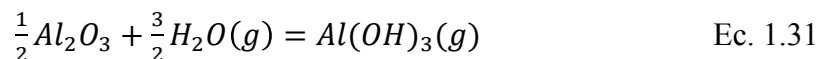
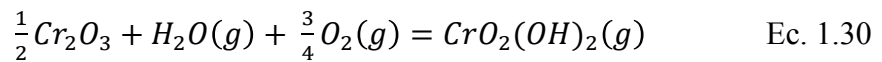
$$[H_i^\bullet] \cdots \alpha \cdots [V_0^{\bullet\bullet}]^2 p(H_2O)^{1/2} \quad \text{Ec. 1.29}$$

A alta  $p(\text{H}_2\text{O})$  o  $p(\text{O}_2)$ , los protones pueden llegar a ser el defecto dominante, compensada por defectos, las vacancias metálicas, oxígeno intersticiales o dopantes aceptores. En general se acepta que el mecanismo Grotthuss permite el transporte de agua en las escalas de óxido por un protón salto del proceso, en el que los protones localizados en iones óxido se mueven por la transferencia de un átomo de oxígeno a otro. Puesto que el oxígeno está disponible en todas partes, el efecto neto de la difusión de protones es la difusión del agua, y puesto que las velocidades de difusión de protones son altas en comparación con el metal u oxígeno, la difusión del agua es fácil [70].

En microestructuras como las de alúmina y óxido de cromo, la disolución de agua molecular es menos favorecida, en comparación con lo que se presentan en sílice.

### 1.9.1.2 Volatilización del óxido

Los óxidos generalmente reaccionan con el agua para formar hidróxidos y oxihidróxidos, los cuales en ocasiones son volátiles. La volatilización de varios metales se estudió por Opila [65]. Las reacciones de los óxidos más importantes con vapor de agua para la protección de metales a alta temperatura, que forman especies volátiles son:



La volatilización induce generalmente un consumo acelerado de la capa de óxido formada sobre los metales y por lo tanto provoca el agotamiento de éste en el sustrato. La presencia de vapor de agua es conocida por acelerar la degradación de las aleaciones que forman  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como su principal capa protectora [71-74]. Asteman y colaboradores [75,76] demostraron que la oxidación rápida de los 304L de acero inoxidable en la presencia de

vapor de agua era debido a la menor relación de Cr / Fe en las capas y por consiguiente, una difusión mas rápida, donde los cambios en las relaciones de Cr/Fe fueron esencialmente atribuidos a la volatilización de cromo.  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ , que es la especie más estable en comparación con  $\text{CrO}_2(\text{OH})$  [65, 77,78].

La influencia de vapor de agua en la oxidación en aleaciones formadoras de alúmina no es significativa por debajo de  $1100^\circ\text{C}$ , sin embargo, el efecto es mucho mas pronunciado a  $1400^\circ\text{C}$ , el hidróxido mas estable del aluminio es  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . [79]. Por lo tanto, las tasas de aumento de la evaporación es en el siguiente orden  $\text{Al}(\text{OH})_3 < \text{Si}(\text{OH})_4 < \text{CrO}_2(\text{OH})_2$  [65].

Las propiedades protectoras de las capas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en presencia de vapor de agua, pueden alterarse por reducción o incluso pérdida total por la formación de especies volátiles en forma de hidróxido, cuando hay una interacción de la capa de óxido con el gas. Se han propuesto algunos mecanismos tratando de explicar los cambios que se producen en la capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como producto de la interacción de ésta con el vapor de agua. Estos cambios pueden ser clasificados en dos grupos. El primer grupo tiene que ver con el deterioro mecánico de la capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Dicho deterioro puede ser producido por la disolución de  $\text{H}_2$  dentro de la capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  o a la fragilidad de la misma, lo cual genera pérdida de las propiedades mecánicas de la capa generando o siendo acompañado por la formación de grietas en la misma, lo que posibilita o facilita la entrada del vapor de agua hasta la superficie del sustrato, permitiendo así la formación de nódulos de óxidos y la subsiguiente formación de una capa externa de óxidos de Fe ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y de una capa interna de una espinela de Fe-Cr [62]. El segundo mecanismo propone como posible causa del deterioro de la capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  la formación de especies volátiles en forma de hidróxidos. Este mecanismo es explicado a partir de la reacción de esta capa protectora con un gas que contiene  $\text{H}_2\text{O}$ . La presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  en el gas produce la evaporación del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en forma de hidróxidos tales como  $(\text{CrO}_2(\text{OH})_2)_{(\text{g})}$  o  $\text{CrO}_2(\text{OH})_{(\text{g})}$  que se evaporan mas rápidamente [44,63-65]. Esto hace que se produzca una competencia entre la pérdida de Cr por la evaporación y el suministro de Cr a la capa, como producto de la difusión de este desde la aleación. Por otra parte, en el caso de que la evaporación del Cr sea mucho mas elevada que

el suministro de Cr por difusión desde la aleación, provoca que la concentración del Cr en la capa de óxido caiga por debajo del límite crítico, ocasionando una rotura de la capa de óxido protector.

## **Bibliografía**

- [1] M.J.Cristóbal Ortega. Efecto de la adición de itrio en la oxidación a alta temperatura del cromo. Tesis Doctoral, 1995.
- [2] M.F.Stroosnijder, M.H.Van de Voorde. High temperature materials- their development and prospects. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, Vol. 21 pp. 1-5, 1990.
- [3] P.Kofstad. High Temperature Corrosion. Elsevier Applied Science Publishers, Barking, (U.K.), 1988.
- [4] A.S.Khanna. Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion, ASM International, 2002.
- [5]. Joanna R. Groza, James F. Shackelford, Enrique J. Laverina, Michael T. Powers. Materials processing handbook. CRC Press, Taylor and Francis group, 2007.
- [6]. Ed.J.R. Davis. "Stainless Steels" ASM Speciality Handbook. ASM International, Materials Park OH., 1994.
- [7]. PM stainless steels uses in automotive exhausts, Metal Powder Report, pp 21-26, 1998
- [8]. C.L. Zheng, F.Z. Cui, Z. Xu, X.S. Xie, y Z.Y. He, Surface & Coatings Technology, Vol. 174, pp. 1014-1017, 2003.
- [9]. A. Ruh y M. Spiegel, Kinetic investigations on salt melt induced high-temperature corrosion of pure metals, in High Temperature Corrosion and Protection of Materials 6, Prt 1 and 2, Proceedings, pp. 61-68, 2004.
- [10]. A. Machet, A. Galtayries, P. Marcus, P. Combrade, P. Jolivet y P. Scott, Surface and Interface Analysis, Vol. 34, pp.197-200, 2002.
- [11]. F. Riffard, H. Buscail, E. Caudron, R. Cueff, C. Issartel y S. Perrier, Applied Surface Science, Vol. 252, pp. 3697-3706, 2006.
- [12]. Z. Zurek, J. Gilewicz-Wolter, M. Hetmanczyk, J. Dudala y A. Stawiarski, Oxidation of Metals, Vol. 64, pp. 379-395, 2005.
- [13]. H.L. Du, A. Aljarany, P.K. Datta, y J.S. Burnell-Gray, Corrosion Science, Vol. 47, pp. 1706-1723, 2005.

- [14]. T.P. Levi, K.A. Lichti, y A.J. Tack, *Materials at High Temperatures*, Vol. 18, pp. 65-70, 2001.
- [15]. H. Klemm, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 22, pp. 2735-2740, 2002.
- [16]. H.J. Grabke, *Diffusions in materials: DIMAT2000, PTS 1 & 2 Defect an Diffusion Forum*, 194, pp. 1649-1659, 2001.
- [17]. A. Ruh y M. Spiegel, *Materials and Corrosion-Werkstoffe und Korrosion*, Vol. 57, pp. 237-243, 2006.
- [18]. P.Kofstad. *High temperature oxidation of metals, The corrosion monographs series*. Eds: R.T.Foley, N.Hackerman, C.V.King, F.L.LaQue, H.H.Uhlig. Wiley, New York, Vol. 11, 1966.
- [19]. F.Ledoux, F.Valdivieso, M.Pijolat, M.Soustelle, A.Frichet, P.Barberis, *Kinetic study of the oxidation by water vapour of a zirconium based alloy: recrystallised Zircaloy-4*. *Materials Science Forum*, pp. 369-372, 2001
- [20]. P. Kofstad, K. Hauffe y H. Kjollesdall, "Investigation on Oxidation Mechanism of Titanium", *Acta chem. scand.*, Vol. 12, pp.239-266, 1958
- [21]. J. V. Cathcart, R. Bakish y D. R. Norton, "Oxidation Properties of Tantalum Between 400° and 530°C", *Electrochem. Soc.*, Vol.107, pp.668-670, 1960
- [22]. C. Wagner, "Theory of the Tarnishing Process", *Z. Phys. Chem. (B.)*, Vol. 21, pp.25-41, 1933.
- [23]. N. Birks, G.H. Meier y F.S. Pettit, "Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals", Segunda edición, Cambridge, 2006.
- [24]. G.C.Wood, D.P.Whittle. Chromium oxide scale growth on iron- chromium alloys .1. Influence of variables on oxidation of Fe-28%Cr. *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 115, pp. 126, 1968.
- [25]. C.S.Giggings, F.S.Pettit. Oxidation of Ni-Cr alloys between 800o and 1200oC. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, Vol. 245, pp.2495, 1969
- [26]. D.Caplan, G.I. Sproule. Effect of oxide grain structure on the high- temperature oxidation of Cr. *Oxidation of Metals*, Vol. 9, pp. 459-472, 1975.

- [27]. A.I.Kahveci, G.E.Welsch. Oxidation of Fe-3 wt.% Cr alloy. *Oxidation of Metals*, 26, (1986), 213-230.
- [28]. D.L.Douglass, F.Gesundo, C. Asmundis. The air oxidation of an austenitic Fe-Mn-Cr stainless steel for fusion-reactor applications. *Oxidation of metals*, 25, (1986), 235-268.
- [29]. C.Wagner. Theoretical analysis of the diffusion processes determining the oxidation rate of alloys. *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 99, pp.369-380, 1952
- [30]. C.M.Cotell, G.J.Yurek, R.J.Hussey, D.F.Mitchell, M.J.Graham. The influence of implanted yttrium on the mechanism of growth of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Cr. *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 134, pp. 1871-1872, 1987
- [31]. Askeland, Donald R., *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Thompson, 4a ed., 2003.
- [32]. Jacobs, James A., *Engineering Materials Technology: Structures, Processing, Properties and Selection*. 1982.
- [33]. David Talbot, James Talbot. *Corrosion science and technology*. CRC press. 1998.
- [34]. S. Khanna, "Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion", Segunda edición, ASM International, 2004.
- [35]. H.W.Paston, T.Kunitake. Diffusion in the iron-chromium system. *Transactions of the AIME*, Vol. 218, pp. 1003-1009, 1960
- [36]. C.Strawström, M. Hillert.. An Improved Depleted Zone Theory of Intergranular Corrosion of 18-8 Stainless Steel. *Journal of Iron Steel Institute*, Vol. 207 , pp. 77-85, 1969.
- [37]. R.A.Perkins, R.A.Padgett, N.K.Tunali. Tracer diffusion of <sup>59</sup>Fe and <sup>51</sup>Cr in Fe-17 wt. % Cr-12 wt. % Ni austenitic alloy. *Metallurgical Transactions A*, Vol. 4, pp. 2535-2540, 1973.
- [38]. S. A. Bradford. "Fundamental of Corrosion in Gases". Department of Mining Metallurgical and Petroleum Engineering, University of Alberta. *Metals Handbook*, Octava edición, pp. 61 a 76.
- [39]. A. D. Smigelskas y E. O. Kirkendall, "Zinc Diffusion in Alpha Brass", *Transactions AIME*, Vol. 171, pp.130-142, 1947.
- [40]. L. B. Pfeil, "The Oxidation of Iron and Steel at High Temperatures", *Journal of Iron and Steel Inst.*, Vol. 119, 1929, pp.501-547, Vol. 123, pp.237-255, 1931.
- [41]. W. Seith y T. Heumann, "Diffusion in Metallen", Segunda edición, Springer, Berlin, 1955.
- [42]. Samuel H. Maroon, Carl F. Prutton, *Fundamentos de fisicoquímica*, Limusa, 2007.

- [43]. S.A. Bradford, Fundamentals of Corrosion in Gases, in ASM Handbook, ASM, Editor. 1994.
- [44]. S.A. Bradford, Handbook in high temperature corrosion, pp. 62-76, 1994.
- [45]. G.R. Walwork and A.Z. Hed : "Some limiting Factors in the Use of Alloys at High Temperatures". Ox. Of Met., vol. 3, No.2, 1971.
- [46]. B.D. BASTOW, D.P. Whittle, G.C. Wood.: "Alloy Depletion Profiles Resulting from the Preferential Removal of the Less Noble Metal During Alloy Oxidation". Ox. Of Met. Vol 12, No. 5, 1978.
- [47]. Regina, J.R., DuPont, J.N., Marder, A.R.: "Gaseous corrosion resistance of Fe-Al – based alloys containing Cr additions. Part I: Kinetics results". Corr. Sci., 47 (5), 2005, pp 71-78. American Society for Metals, Oxidation of metals and alloys. Jacobs, James A., Engineering Materials Technology: Structures, Processing, Properties and Selection. 1982.
- [48]. Moore JJ, Chemical Metallurgy, Butter worth-Heinemann.
- [49]. Plascencia, G., Utigard, T.: "High temperature oxidation mechanism of dilute copper aluminium alloys". Corr. Sci., Vol. 47 (5), pp. 1149-1163, 2005.
- [50]. M.D. Anderson, J.C. Scully.: "The High Temperature Oxidation of Some Oxidation Resistant Copper-Based Alloys". Oxidation Of Metals, Vol 3, No. 1 , 1971.
- [51]. Narula ML, Tare VB, Worrell WL, Diffusivity and solubility of oxygen in solid copper using potentiostatic and potentiometric techniques, Met. Trans. B, 14B, pp. 673, 1983.
- [52]. B. Chattopadhyay and G.C. Wood.: "The transient Oxidation of Alloys". Oxidation Of Metals, Vol. 2, No.4, 1970.
- [53]. B.S. You, W.W. Park, I.S. Chung : "The Effect of Calcium Additions on the Oxidation Behaviour in Magnesium Alloys". Scr. Mat., Vol. 42, pp. 1089-1094, 2000.
- [54]. Danielewsk, M., Filipek, Robert, Milewska, A.: "Interdiffusion in Oxidized Multicomponent Alloys". Sol. S. Phen., Vol. 72, pp. 23-28, 2000.
- [55]. G.C. Wood, Corrosion Science, Vol. 2, 1961.
- [56]. American Society for Metals ASM, Oxidation of metals and alloys, Handbook. Vol. 13, 1971.
- [57]. U. Bruce, K. Dohle, J. Putz, A. Rahmel, M. Schutze, K.D. Schuhmacher, Metallic Corrosion 1984 (Vol. III), Toronto, National Research Council Canada, 325(1984).

- [58]. R.C. Rapp, *Corrosion*, Vol. 21, 1965.
- [59]. Kofstad P, *High Temperature Corrosion*, Elsevier, Amsterdam, NL, 1988.
- [60]. O. Kubaschewski y B. E. Hopkins, “Oxidation of Metals and Alloys”, segunda edición, Londres, 1962.
- [61]. Masuyama F., *ISIJ international*, Vol. 41 No 6, pp. 612-625, 2001.
- [62]. Yamaguchi A., Kurokawa K., Takahashi H., *Oxidation of metals* Vol. 59, pp. 517-527, 2003.
- [63]. Asteman H., Tesis Doctoral, Göteborg University, 2002.
- [64]. Opila Elizabeth, Jacobson N. S., *The electrochemical society*, INC, pp 269-281, 1997.
- [65]. Opila, E.J., *Volatility of Common Protective Oxides in High-Temperature Water Vapor: Current Understanding and Unanswered Questions. Materials Science Forum 461 - 464(High Temperature Corrosion and Protection of Materials 6)*: pp. 765 – 774, 2004.
- [66]. Norby, T., *Influence of Hydrogen Defects on transport Properties of Oxides. Advances in Ceramics (American Ceramic Society)*, Vol 23: pp. 107 – 123, 1987.
- [67]. Norby, T., *Hydrogen Defects in Inorganic Solids. Selected Topics in High Temperature Chemistry, Defect Chemistry of Solids*, ed. O. Johannesen and A.G. Andersen, Amsterdam: Elsevier, 1989.
- [68]. Tveten, B., G. Hultquist, and T. Norby, *Hydrogen in Chromium: Influence on the High-Temperature Oxidation Kinetics in O<sub>2</sub>, Oxide-Growth Mechanisms, and Scale Adherence. Oxidation of Metals*, Vol. 52(3/4): pp. 221 - 233, 1999.
- [69]. Norby, T., *Protonic defects in oxides and their possible role in high temperature oxidation. Journal of Physics IV*, Vol. 3(C9): pp. 99 - 106, 1993.
- [70]. Saunders, S.R.J., M. Monteiro, and F. Rizzo, *The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapor: A review. Progress in Materials Science*, Vol. **53**: pp. 775 - 837, 2008.
- [71]. Schütze, M., D. Rensch, and M. Schorr, *Chemical-mechanical failure of oxide scales on 9%Cr steels in air with H<sub>2</sub>O. Materials at High Temperatures*, Vol. **22**, pp. 113 – 120, 2005.
- [72]. Ikeda, Y. and K. Nii, *Mechanism of accelerated oxidation of Fe-Cr alloys in water vapour containing atmosphere. Transactions of Japanese Institute of Metals*, Vol. **26**: p. 52 – 62, 1984.

- [73]. Kim, Y.W. and G.R. Belton, Metallurgical Transactions A, Vol. 5(8): pp. 1811. 1974.
- [74]. Sigler, D.R., The Oxidation Behavior of Fe-20Cr alloy foils in a synthetic Exhaust-Gas Atmosphere. Oxidation of Metals, Vol. 46(5/6): p. 335 - 464. 1996.
- [75]. Asteman, H., et al., Indication of Chromium Oxide Hydroxide Evaporation During Oxidation of 304L at 873K in the Presence of 10% water vapor. Oxidation of Metals, Vol. 52(1/2): p. 95 – 111, 1999.
- [76]. Asteman, H., et al., Influence of Water Vapor and Flow Rate on the High-Temperature Oxidation of 304L; Effect of Chromium Oxide Hydroxide Evaporation. Oxidation of Metals, Vol. 54(1/2): p. 11 – 26, 2000.
- [77]. Johnson, J.R.T. and I. Panas, Water Adsorption and Hydrolysis on Molecular Transition Metals Oxides and Oxyhydroxides. Inorganic Chemistry, Vol. 39: p. 3181 – 3191, 2000.
- [78]. Johnson, J.R.T. and I. Panas, Hydrolysis on Transition Metal Oxide Clusters and the Stabilities of M-O-M Bridges. Inorganic Chemistry, Vol. 39: p. 3192 -3204, 2000.
- [79]. Hashimoto, A., The effect of H<sub>2</sub>O gas on volatilities of planet-forming major elements: I. Experimental determination of thermodynamic properties of Ca-, Al-, and Si-hydroxide gas molecules and its application to solar nebula. Geochimica and Cosmochimica Acta, Vol. 56(1): p. 511 – 532, 1992.

# CAPÍTULO 2

## SUPERALEACIONES

---

En este capítulo se abordará el tema de las superaleaciones, ya que este material fue el que se utilizó para el procedimiento experimental del presente trabajo. Dentro del mismo se afrontarán los fundamentos teóricos acerca de las superaleaciones, como lo son sus diferentes fases presentes, efecto de los aleantes, aplicaciones y comportamiento a la oxidación, entre otros, siendo este último el más preponderante, ya que forma parte de las bases teóricas y prácticas del trabajo presentado, con las cuales más adelante se podrán corroborar y discutir resultados, para así aumentar el acervo cultural sobre dicho tema.

### **2.1 Antecedentes históricos.**

Antes del siglo XIX los métodos utilizados industrialmente no requerían de la utilización de materiales con prestaciones muy particulares, ya que las temperaturas de trabajo no alcanzaban valores cercanos al punto de fusión del acero, material industrial por excelencia. Fue hasta finales de este siglo, como consecuencia de la aparición de la técnica del vapor sobrecalentado, cuando se produjo un incremento de las temperaturas que debía soportar un material en servicio.[1]

El término “superaleación” aparece por primera vez después de la Segunda Guerra Mundial para describir un grupo de aleaciones utilizadas en aplicaciones que requerían altas prestaciones a elevada temperatura. Las superaleaciones son materiales cuya composición puede tener hasta quince elementos en solución, se basan en metales de transición específicamente níquel, hierro y cobalto, también destaca el cromo, el cual es agregado con la finalidad de aumentar la resistencia a la corrosión.[2]

Las superaleaciones son generalmente utilizadas a temperaturas cercanas a las de su

punto de fusión, alrededor del 0.85 de temperatura homologa [3], temperatura a la cual los aceros y aleaciones de titanio no son capaces de mantener unas propiedades mecánicas adecuadas, o como en el caso del acero, sufren una corrosión más acelerada.[4]

Entre 1940 y 1960 tuvieron lugar nuevos avances. La necesidad de aleaciones de alta resistencia que pudieran trabajar a temperaturas elevadas se disparó con la aplicación de los motores de turbina de gas en el sector aeroespacial. Esto propició la aparición de las aleaciones Ni-Cr (series Nimonic y Udimet) que fueron mejorando paulatinamente mediante la incorporación de nuevos elementos de aleación como Fe, Mn, Si, Ti, Al y, más recientemente, Co y Mo [5]. Durante este periodo, el desarrollo de la tecnología de fusión en vacío permitió controlar el contenido de oxígeno y nitrógeno, lo que aumentó considerablemente la cantidad y eficiencia de los elementos endurecedores más reactivos como Ti y Al, conduciendo a la obtención de materiales con unas propiedades mecánicas superiores.

Como es bien conocido, la eficiencia de un motor a reacción o de una turbina de gas es en función de la temperatura de trabajo. De este modo conforme va aumentando la temperatura se consigue un incremento en el rendimiento, por lo que desde este punto de vista es conveniente que la temperatura sea tan alta como sea posible [6]. El factor limitante es, por tanto, el comportamiento del material cuando es sometido a estas condiciones tan agresivas. Al elevar la temperatura, las propiedades de los materiales metálicos se ven modificadas en mayor o menor medida y los métodos de caracterización clásicos mediante ensayos mecánicos de tracción, dureza, choque y fatiga dejan de ser suficientes para proporcionar información para un correcto diseño de los componentes. Esto se debe a la aparición de nuevos fenómenos que solo aparecen cuando se eleva la temperatura, como por ejemplo, la fluencia y los esfuerzos térmicos, o la aceleración de otros ya existentes como la oxidación. De este modo, la búsqueda de materiales que mantengan unas propiedades aceptables bajo condiciones de trabajo sometidas cada vez a temperaturas más elevadas impulsó el desarrollo de nuevos materiales y sistemas de aleación, diseñados para poder soportar el conjunto de factores desencadenados bajo estas condiciones de trabajo, Figura 2.1.

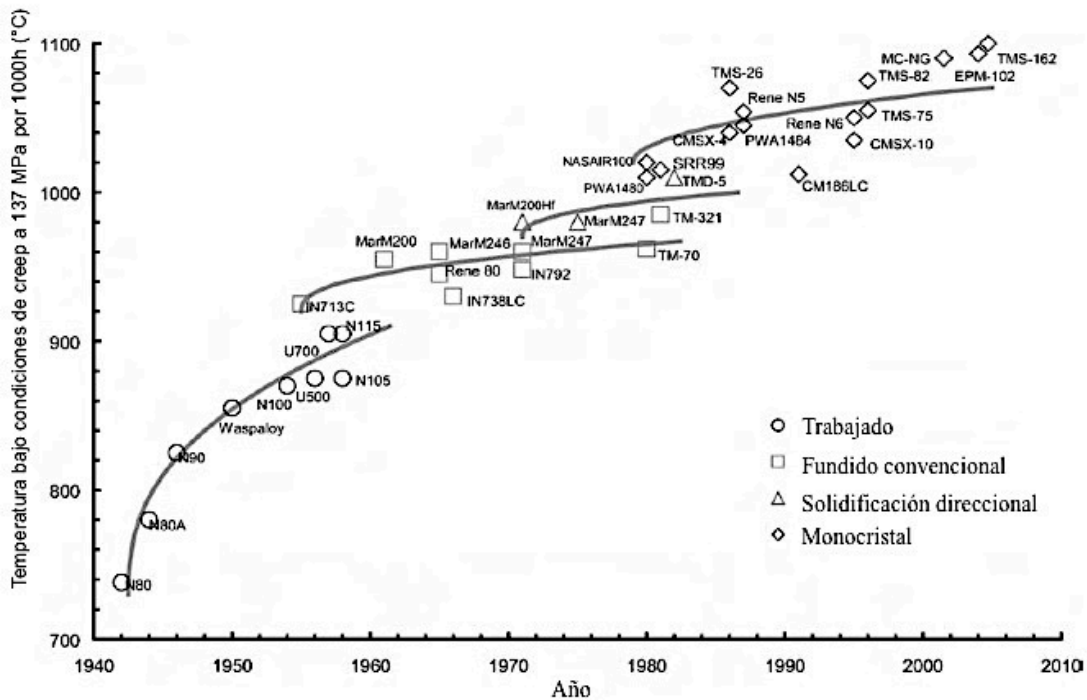


Figura 2.1 Evolución de la capacidad térmica de las superaleaciones conforme se fueron desarrollando, desde 1940 hasta 2010.[4]

Las superaleaciones están desarrolladas principalmente haciendo uso de los elementos del grupo VIII de la tabla periódica, como se muestra en la Figura 2.2. Existen tres grupos de superaleaciones de acuerdo al elemento que forme la base o matriz que son:

- Superaleaciones base níquel
- Superaleaciones base cobalto
- Superaleaciones base hierro o base hierro-níquel.

En años recientes se han estado desarrollando otro grupo de superaleación base Platino, éstas continúan bajo estudio tanto de comportamiento así como viabilidad debido a los costos del material base.

En el presente trabajo de experimentación solo se utilizó como material de estudio una superaleación base níquel, por lo que las fases, tipos de óxidos, efecto de los aleantes así como aplicaciones que se mencionarán corresponden a las superaleaciones base Ni.

Metales Ligeros												No metales					
IA IIA		Metales de transición										IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	He
H												B	C	N	O	F	Ne
Li	Be	VIIB										Al	Si	P	S	Cl	Ar
Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VB	VIIB			IB	IIB	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg						
Fr	Ra	Lr	Ku	Hn													

Serie de los lantánidos		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Serie de los actínidos		Ac	Th	Pa	u	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Fm	Md	No	No

Figura 2.2 Tabla periodica.

## 2.2 Superaleaciones base níquel.

El níquel y las aleaciones a base de níquel son de vital importancia en la industria moderna, ya que ofrecen una combinación óptima de resistencia mecánica en caliente y resistencia a la corrosión en condiciones ambientales severas, en los cuales operan los componentes de turbinas a gas [7]. Son las superaleaciones más utilizadas, sobre todo cuando es necesario que la temperatura de trabajo alcance valores muy altos, cercanos al rango de fusión de estos materiales, y es necesario mantener unas ciertas propiedades mecánicas. Estas aleaciones pueden ser utilizadas para una fracción más alta de su temperatura de fusión que cualquier otro material disponible en la actualidad.

El níquel es dúctil, debido a que posee una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (ccc). Presenta buena resistencia a la corrosión en atmósfera normal, en agua dulce natural y en una solución desaireada de ácidos no oxidantes. Es una base excelente para elaborar aleaciones específicas, pueden formarse fases intermetálicas únicas entre el níquel y alguno de sus elementos aleantes, lo que favorece la formación de aleaciones de alta resistencia para altas y bajas temperaturas de servicio. [7]

Uno de los ambientes más agresivos es el que existe en las secciones calientes de las turbinas a gas. La elevada velocidad de flujo de gas caliente, producido por la compresión y combustión, degrada la superficie de los componentes por oxidación y corrosión en caliente, por lo tanto, la estabilidad superficial de las superaleaciones está limitada por las condiciones de servicio. La mayoría de las superaleaciones a base de níquel son de composición muy compleja, debido a la gran cantidad de elementos aleantes. Ellas contienen un mínimo de doce a trece constituyentes elementales, los cuales son cuidadosamente controlados, para generar las mejores propiedades de resistencia a la corrosión en caliente y a la termofluencia. [8]

### **2.2.1 Fases presentes en las superaleaciones base níquel**

Una de las características de las superaleaciones, además de sus propiedades termomecánicas y a la oxidación, son las fases presentes, las cuales tiene un papel fundamental para el desempeño del material. A continuación se mencionan las principales fases presentes en una superaleación base níquel:

1. La matriz gama de solución sólida ( $\gamma$ )
2. El precipitado intermetálico gama prima ( $\gamma'$ )
3. Carburos
4. Boruros
5. Fases secundarias de empaquetamiento compacto.

#### **2.2.1.1 Matriz Gama ( $\gamma$ )**

Es una fase continua austenítica no magnética a base de níquel, de estructura cúbica centrada en las caras (ccc), la cual contiene un alto porcentaje de elementos en solución sólida tales como hierro, cobalto, cromo, molibdeno y tungsteno.[9]

La matriz austenítica es favorable para la mayoría de los diseños que se encuentran expuestos a las más severas condiciones de temperatura y tiempo de exposición en atmósferas de gases. Algunas aleaciones pueden ser utilizadas a  $0,85T_h$  y a tiempos superiores a las 100.000 horas.[9]

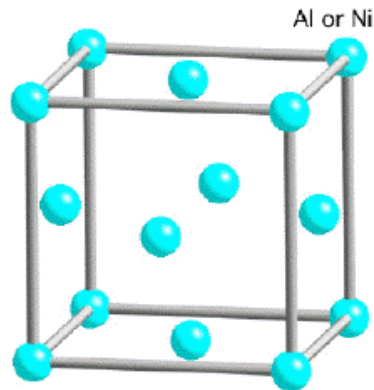


Figura 2.3 Estructura cristalina cubica centrada en las caras (ccc).

### 2.2.1.2 Gama Prima ( $\gamma'$ )

Es un compuesto intermetálico de estructura ccc de composición nominal  $Ni_3(Al, Ti)$  coherente con la matriz  $\gamma$ . La morfología de este precipitado puede ser esférica, cúbica o alargada, como se muestra en las Figuras 2.5 y 2.6. El tamaño varía con el tiempo y la temperatura. En las superaleaciones base níquel es generalmente cúbica, estudios han demostrado que la morfología de la  $\gamma'$  puede cambiar con el contenido de molibdeno y las relaciones aluminio/titanio.[9]

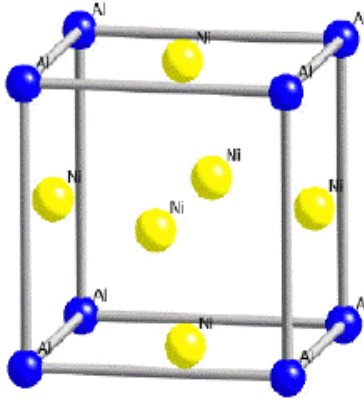


Figura 2.4 Estructura cristalina de  $\gamma'$  (ccc).

La coherencia de (ccc) con ( $\gamma$ ), permite la nucleación homogénea de un precipitado con baja energía superficial y gran estabilidad. Esta coherencia entre ( $\gamma$ ) y ( $\gamma'$ ), es mantenida por una distorsión tetragonal. La interacción de dislocaciones con  $\gamma$ , contribuye al endurecimiento de los bordes de la antifase ( $\gamma$ - $\gamma'$ ), además, la ductilidad relativa de ( $\gamma'$ ) ayuda a prevenir el comienzo de fracturas. Cuando la coherencia es muy baja, por encima de los 700°C durante largos periodos de exposición, se pueden formar compuestos indeseables como  $\eta$  (Ni<sub>3</sub>Ti) o  $\delta$  (Ni<sub>3</sub>Nb).[10] En las superaleaciones fundidas la antifase ( $\gamma$ - $\gamma'$ ) está distribuida en los límites interdendríticos, ya que ésta se forma durante las últimas etapas de la solidificación.[10]

La fracción volumétrica de ( $\gamma'$ ) influye directamente en la resistencia de la superaleación, aquellas que contienen alrededor del 45% vol. de ( $\gamma'$ ) son resistentes a la deformación por trabajo en frío y en caliente. Las superaleaciones de base níquel fundidas contienen aproximadamente un 60% vol., lo cual se manifiesta en una alta resistencia a la termofluencia.[11]

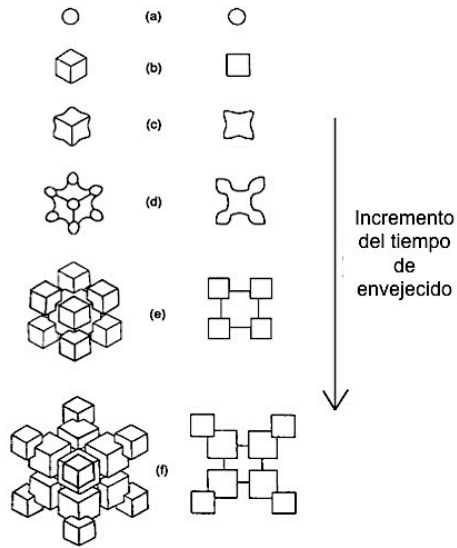


Figura 2.5 Crecimiento y evolución esquemática de gama prima en una superaleación base Ni respecto al tiempo de envejecido. [12]

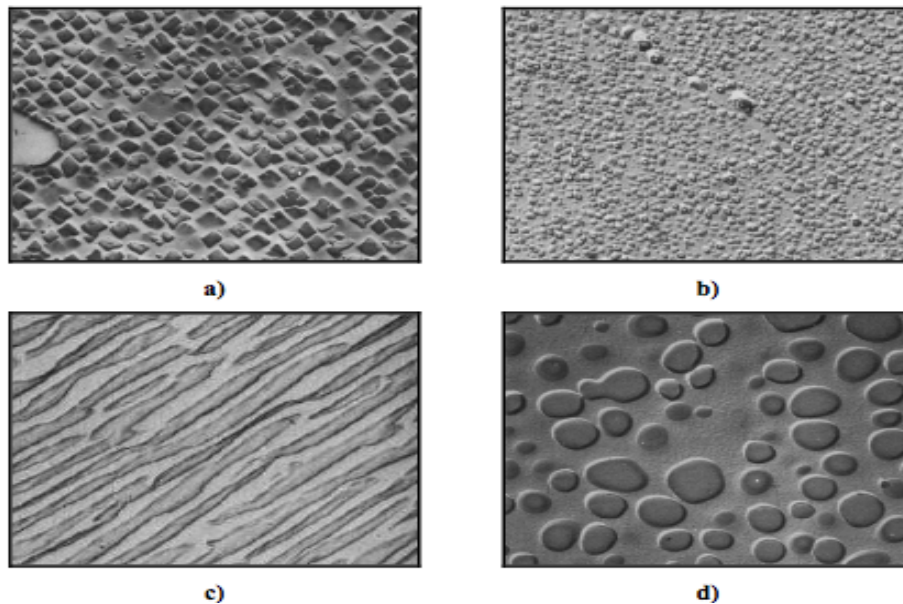


Figura 2.6 Morfología de  $\gamma'$  a) forma cúbica. b) forma esférica. c) forma alargada. d) esférica después de 1000hrs a 850°C. [9]

### 2.2.1.3 Carburos

En las superaleaciones se añade entre 0,02 y 0,2% de carbono, éste reacciona con elementos reactivos y refractarios en solución sólida como titanio, tantalio, hafnio y niobio para formar carburos primarios (MC). Durante tratamientos térmicos y el servicio el MC

tiende a descomponerse y generar otros carburos como  $M_{23}C_6$  y  $M_6C$ . En la Figura 2.7 se muestran las morfologías de los diferentes tipos de carburos.[9]

### 2.2.1.3.1 Clases de carburos

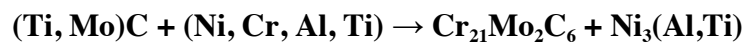
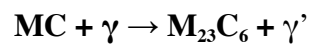
El carburo  $MC$  es el más estable en las superaleaciones, tiene una estructura cúbica y forma una interfase incoherente con la matriz  $\gamma$ .  $M$  representa al  $Ti$ , el cual dependiendo de la composición de la aleación puede ser sustituido por  $Nb$ ,  $W$ ,  $Ta$ ,  $Mo$  y  $Cr$ . En aleaciones fundidas estos carburos adoptan una morfología dendrítica, en aleaciones forjadas aparecen como partículas grandes redondeadas y uniformemente distribuidas en la microestructura, tanto en la matriz como en los límites de grano. Son estructuras compuestas, muy resistentes y son considerados como estables.[9]

Los carburos  $M_{23}C_6$  son comunes en aleaciones con moderado a alto contenido de cromo, se forman durante tratamientos térmicos o en servicio a temperaturas entre  $760$  y  $980^\circ C$ .  $M$  representa al cromo, pero en aleaciones de composición compleja y dependiendo del tratamiento térmico, parte del cromo puede ser sustituido por  $Mo$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Ti$ ,  $W$ , etc. Generalmente se encuentran como partículas discretas en los límites de grano, ocasionalmente se encuentran a lo largo de maclas y fallas de apilamiento. Su localización en los bordes de grano promueve un efecto significativo en la resistencia a la ruptura, aparentemente inhibe el deslizamiento de los bordes de grano. Sin embargo, eventualmente la falla por ruptura se inicia por fractura de bordes de partículas de  $M_{23}C_6$  o por descohesión de la interfase  $M_{23}C_6-\gamma$ . [9]

El carburo  $M_6C$  se forma a altas temperaturas entre  $815$  y  $980^\circ C$ . Puede precipitar en forma de bloques en bordes de granos y muy raras veces aparece con morfología de estructura Widmanstätten. El  $M_6C$  es más beneficioso como un precipitado de borde de grano para controlar el tamaño del grano en las aleaciones trabajadas.[9]

### 2.2.1.3.2 Reacciones de carburos

La principal fuente de carbono en las superaleaciones a base de níquel por debajo de 980° C es MC. Sin embargo, durante tratamientos térmicos y exposiciones a servicio, el MC puede descomponerse lentamente, cediendo carbono, que se disuelve en la matriz  $\gamma$  y provoca un número de importantes reacciones; estas continúan con frecuencia a lo largo de la vida de la aleación. La reacción dominante de en muchas aleaciones es la formación de  $M_{23}C_6$ .



Los bloques de carburos y la  $\gamma'$  generada son muy importantes. Los carburos inhiben el deslizamiento del borde de grano y la  $\gamma'$  engloba los carburos y los bordes de granos en una capa dúctil resistente a la fractura intergranular por termofluencia.

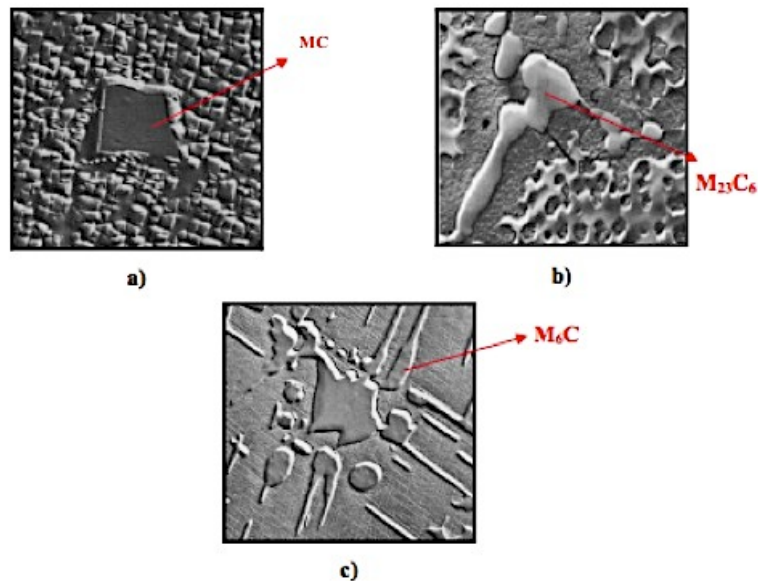


Figura 2.7 Morfología de carburos. a) MC, b)  $M_{23}C_6$  y c)  $M_6C$ . [9]

#### **2.2.1.4 Boruros**

Las superaleaciones generalmente contienen entre 50 y 500 ppm de boro. Este migra hacia los bordes de grano, reduciendo el comienzo del agrietamiento por termofluencia. Los boruros son partículas refractarias duras que se observan con forma de bloques y con apariencia de media luna. Ellos actúan como suministro de boro para bordes de grano.[9]

#### **2.2.1.5. Fases de empaquetamiento compacto (TCP)**

Son fases secundarias encontradas en pequeñas proporciones. Se presentan comúnmente en aleaciones de níquel como fases  $\sigma$ ,  $\eta$ ,  $\mu$  y Laves. Generalmente estas fases aparecen como láminas delgadas, que nuclean con frecuencia en bordes de granos de carburos a temperaturas entre 816 y 927° C, pueden formarse durante tratamientos térmicos o durante el servicio. Las fases TCP son caracterizadas como compuestos de redes compactas cerradas de átomos, alineadas con los planos octaédricos de la matriz  $\gamma$ . [9]

La fase sigma ( $\sigma$ ) y otras fases similares ( $\mu$  y Laves) tienen un efecto específico y perjudicial efecto en las propiedades de las aleaciones. Su morfología en forma de láminas, es una fuente para el inicio y propagación de grietas, promoviendo la fractura frágil a bajas temperaturas. Sin embargo, lo más perjudicial es su efecto en la resistencia a la ruptura a altas temperaturas; poseen un alto contenido de metal refractario, que agota a la matriz  $\gamma$  de la superaleación, causando su debilitamiento.

Fase ( $\eta$ ): de estructura hexagonal compacta, se forma después de largos periodos de exposición, puede estar presente intergranularmente en forma celular o transgranularmente en forma de láminas aciculares en un patrón Widmanstätten.

Fase ( $\mu$ ): de estructura romboédrica, se forma a temperaturas elevadas en aleaciones con alto contenido de molibdeno o tungsteno, su morfología es de láminas gruesas en un patrón Widmanstätten.

Fase ( $\sigma$ ): de estructura tetragonal, se forma después de largos periodos de exposición a temperaturas entre 540 y 980° C, aparece en forma de glóbulos irregulares o generalmente alargados.

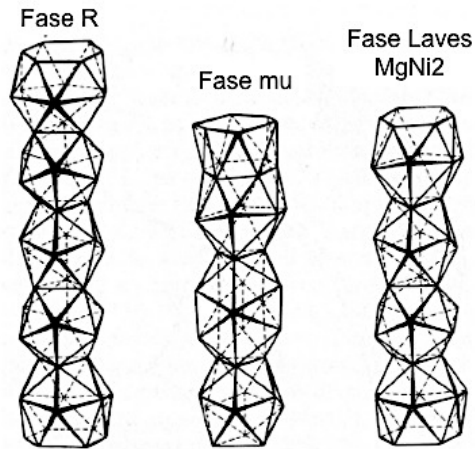


Figura 2.8 Estructuras cristalinas de las fases TCP

### 2.3 Efecto de los aleantes

Las superaleaciones base Ni, como se mencionó anteriormente, no solo están compuestas por Ni, sino que contienen de 10% hasta 30% en Cr, hasta 8% de Al y Ti, el contenido de cobalto está entre 5-10%, además pequeñas cantidad de B, Zr y C. Otros aleantes comúnmente empleados son Mo, W, Ta, Hf y Nb.

La adición de estos elementos en una superaleación base Ni y el efecto que tienen en el material se puede clasificar principalmente de la siguiente manera:

- a) Formador de  $\gamma$ .
- b) Formadores de  $\gamma'$ .
- c) Formador de carburos.
- d) Elementos que segregan en los límites de grano

entre otros como se muestra en la Tabla 2.1.

El níquel es el componente principal y se encarga de proporcionar una estructura austenítica gama cúbica centrada en las caras que confiere buena ductilidad y resistencia en caliente y presenta una buena resistencia a la oxidación y a la fluencia [13]. Aparte de este elemento es necesario utilizar contenidos elevados de cromo, lo que unido a la acción de otros elementos formadores de carburos que impidan la formación de carburo de cromo, permiten que el material sea resistente a la oxidación [14]. A su vez, la resistencia a la fluencia mejora con la presencia de precipitados como carburos o compuestos intermetálicos dispersos adecuadamente en la matriz para lo que es necesario adicionar elementos como Cr, Mo, W, V, Nb, Ti, Al entre otros.

El cobalto ayuda al níquel a estabilizar la microestructura austenítica y frena el crecimiento y coalescencia de los precipitados de efecto endurecedor consiguiendo mantener unas mejores propiedades durante un tiempo más largo. El hierro abarata la aleación permitiendo sustituir una parte importante del cromo (hasta el 50%) sin que las propiedades estructurales se vean afectadas.

Los elementos que estabilizan el límite de grano son B, C, y Zr. Sus diámetros atómicos difieren de Ni por 21-27%. La reducción resultante en la energía de límite de grano se asocia con una mejor resistencia a la fluencia y ductilidad. Otros elementos como el cromo y el aluminio son necesarios para la resistencia a la oxidación. Una pequeña cantidad de Y se une a la capa de óxido del sustrato. Elementos como cobalto, hierro, cromo, niobio, tántalo, molibdeno, tungsteno, vanadio, titanio y aluminio también son reforzantes de solución sólida, tanto en fase  $\gamma$  y  $\gamma'$ .

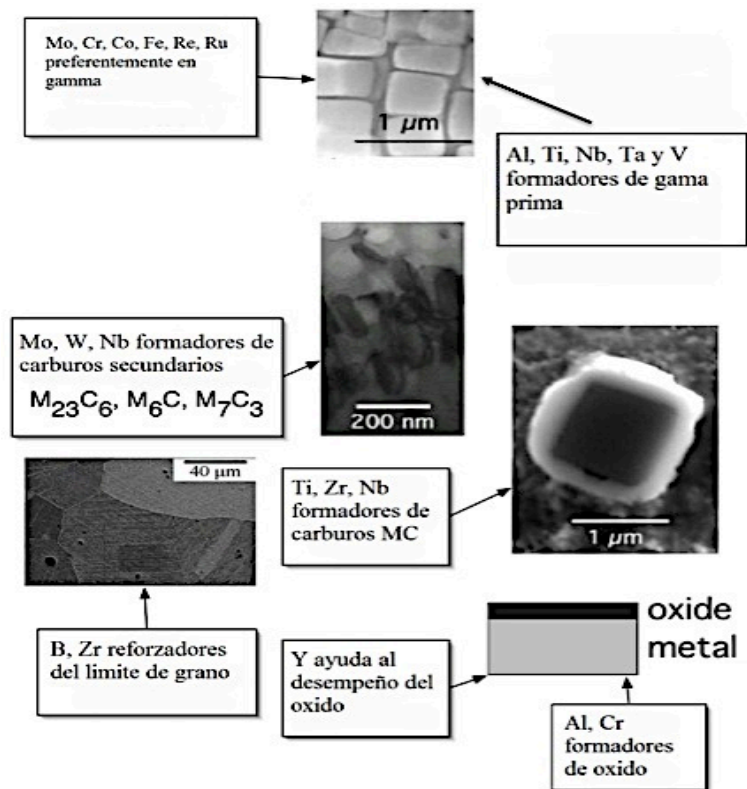


Figura 2.9 Efecto de los aleantes en una superaleacion base Ni. [15]

En la Figura 2.9 se muestran imágenes de MEB donde se aprecia el efecto y resultado de los elementos de aleación de una superaleacion base níquel.

Tabla 2.1 Efecto de los elementos de aleación.[9]

Elemento	Efecto Producido
Co, Cr, Fe, Mo, W, Ta, Re	Endurecedores de la solución solida
W, Ta, Ti, Mo, Nb, Hf	Forman carburos tipo MC
Cr	Forma carburo tipo $M_7C_3$
Cr, Mo, W	Forman carburos tipo $M_{23}C_6$
Mo, W, Nb	Forman carburos tipo $M_6C$
C, N	Formadores de carbonitruros
Al, Ti	Forman precipitado $\gamma$
Co	Aumenta la temperatura "solvus" de la $\gamma$
Al, Cr, Y, La, Ce	Proporcionan resistencia a la oxidación
La, Th	Incrementan resistencia a la corrosión
B, Ta	Proporcionan resistencia a la termofluencia
B	Incrementa la resistencia a la rotura
B, C, Zr, Hf	Refinadores de grano

## 2.4 Aplicaciones

Las superaleaciones base Ni pueden ser utilizadas a temperaturas elevadas, como se mencionó a principio de este capítulo. El tiempo por el cual este tipo de material se puede emplear bajo condiciones agresivas pueden ser de hasta 100,000 [2,16] y en ocasiones hasta 200,000 en aleaciones especiales [17].

Las aplicaciones a elevada temperatura de las superaleaciones son numerosas y entre ellas se encuentran, por ejemplo, los componentes para la industria aeroespacial, equipos de plantas químicas y petroquímicas e industrias de generación de energía y automotriz entre otras. La Figura 2.10 muestra parte del motor F119, el último de una serie de motores a reacción militares para impulsar aviones de altas prestaciones. Las temperaturas que alcanza el gas en estos motores en la zona caliente (parte trasera del motor) puede llegar a ser de casi 1,100°C. Los componentes metálicos en estas zonas son fabricados con superaleaciones que puedan operar a estas temperaturas. Estos componentes incluyen entre otros álabes monocristalinos, discos para alta temperatura, cámaras de combustión y boquillas.

Existen materiales que poseen un punto de fusión mas elevado que el de las superaleaciones, éstos son los denominados refractarios. El inconveniente es que estos materiales no reúnen unas propiedades mecánicas deseables para su utilización en la mayoría de aplicaciones, fundamentalmente porque su carácter inorgánico lleva asociado una gran fragilidad que es inaceptable para el diseño de componentes aeronáuticos, de la automoción o de centrales de generación de energía donde un fallo en servicio puede provocar accidentes fatales. Debido a esto, las superaleaciones son los materiales empleados para trabajar entre 650°C y 1,110°C. En la Tabla 2.2 se resumen algunas de las aplicaciones de las superaleaciones para diferentes industrias.

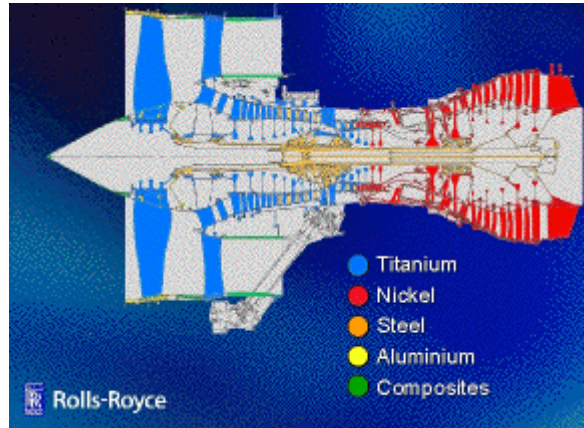


Figura 2.10 Sección transversal de un motor de propulsión.

Tabla 2.2 Aplicaciones de las superaleaciones base Ni. [ 4]

Industria	Aplicaciones
Turbinas de gas (aeroespacial)	Discos, pernos, tornillos, ejes, cajas, álabes, paletas giratorias, cámaras de combustión, postquemadores, inversores de empuje.
Turbina de vapor (generación de energía)	Pernos, tornillos, álabes, conducto recalentador de gas
Componentes para la industria automotriz	Turbocompresores, válvulas de escape
Industria del procesamiento de materiales	Herramienta y moldes para trabajar a alta temperatura, moldes para la fabricación por moldeo de metales
Equipos de tratamientos térmicos	Bandejas, fijaciones, cintas transportadoras
Componentes para vehículos espaciales	Zonas calentadas aerodinámicamente, piezas de los cohetes
Sistemas de energía nuclear	Mecanismos conductores de los equipos de control, vástagos de válvula, abrazaderas, conducciones
Industria química y petroquímica	Válvulas, vasijas de reacción, bombas, pernos, canalizaciones de fluidos

La alta resistencia mecánica de estos materiales, unida a su alta resistencia a la oxidación, los ha convertido en materiales de uso común en aplicaciones biomédicas e incluso, en contraposición a sus condiciones normales de utilización, algunas superaleaciones son usadas como materiales criogénicos en aplicaciones espaciales.

## **2.5 Tipos de pruebas de oxidación**

Como se ha mencionado dentro las características que deben de tener las superaleacion base níquel debido a sus aplicaciones son buen comportamiento a la termofluencia y a la oxidación a alta temperatura. De esta última se han hecho una gran cantidad de trabajos para el estudio de la oxidación en las superaleacion, donde dichos estudios generalmente son llevados a cabo a nivel laboratorio, lo cual ayuda de gran manera para tener conocimiento de la tendencia de oxidación del material.

Existen diversas formas de llevar a cabo el estudio de oxidación, dividiéndolo básicamente en dos:

- oxidación isotérmica,
- oxidación cíclica,

en el primer tipo de ensayo, el material es expuesto a cierta temperatura manteniéndolo por tiempo determinado y una vez pasado el mismo se retira y termina el análisis verificando el cambio en masa así como su caracterización metalográfica.

Mientras que en el segundo caso de oxidación la muestra es expuesta a alta temperatura por un lapso de tiempo, pero al término del mismo la muestra es enfriada por otro tiempo determinado y regresa al horno para calentarse de nuevo y así sucesivamente hasta cumplir cierto número de ciclos térmicos. En este tipo de oxidación es donde el material se expone a esfuerzos mecánicos entre capa de óxido y matriz, generados o inducidos por los cambios de temperatura (esfuerzos térmicos).

Ambos tipos de ensayos de oxidación se pueden llevar a cabo bajo diferentes atmosferas, con el fin de simular el proceso real en el que se emplearía el material. Entre

los gases o ambientes que son mas utilizados son aire, vapor de agua, presión parcial de oxígeno, CO<sub>2</sub>, sal, entre otros. En el caso de vapor de agua existen un gran número de trabajos de oxidación bajo esta atmosfera, en donde todos como factor común tienen la volatilización de cromo así como un cambio en la cinética de oxidación, ésta ya sea incrementándose o disminuyendo [paper vapor de agua. [18-23]

Existe otro tipo de ensayo de oxidación el cual se denomina como oxidación dinámica, y el equipo que sirve de ejemplo para este tipo de oxidación es el ensayo rotatorio en quemador [24-26], en donde las muestras se hacen girar y al mismo tiempo están expuestas a alta temperatura y exposición de gases de combustión. Esta técnica es empleada para analizar materiales que se pretenden utilizar en turbinas.

## **2.6 Óxidos protectores de las superaleaciones**

Las aleaciones que van a ser usadas a altas temperaturas son diseñadas de tal forma que puedan formar capas de óxidos protectores. Estas deben ser densas, homogéneas y adherentes. La función de dichas capas es actuar como una barrera que aisle el sustrato metálico del medio agresivo, retardando así el proceso de oxidación. Dentro de los elementos comúnmente utilizados en las superaleaciones para cumplir con el objetivo mencionado están: el silicio, cromo y el aluminio, ya que dichos elementos tienen una gran afinidad por el oxígeno, formado de esta forma las capas de óxido (SiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) respectivamente. Estos óxidos cuentan con un excelente carácter protector frente a la oxidación a elevadas temperaturas [27-29]. El transporte de iones, tanto de oxígeno como de los iones metálicos a través de las capas de óxidos mencionadas es extremadamente lento respecto a otros óxidos, es por esta razón por lo que estos elementos son empleados en la formación de capas orientadas a reducir la oxidación en materiales que operan a elevada temperatura.[28]

### 2.6.1 Óxido de aluminio.

La alúmina es el único óxido termodinámicamente estable en el sistema Al-O, la cual tiene un punto de fusión de 2072°C. Es posible encontrar varias formas alotrópicas de este óxido, pero solo la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , con estructura corindón, es importante en los procesos de corrosión a altas temperaturas. Por otro lado, de las siete fases cristalográficas distintas de la alúmina que se pueden encontrar, las más comunes son básicamente cuatro:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [30,31]. La fase alfa se caracteriza por ser un óxido con buenas propiedades protectoras, debido a su estabilidad termodinámica y a su lenta velocidad de crecimiento. Se cree que la protección dada por estas capas de óxido a altas temperaturas es producto de la baja concentración y movilidad de los defectos iónicos y electrónico. Las fases metaestables formadas en los primeros instantes del proceso de oxidación tienden a transformarse a ésta, lo cual va acompañado de cambios en la cinética de oxidación y morfología de la capa. La presencia de impurezas, tanto en la matriz como segregadas en los límites de grano en la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  es inevitable, lo que afecta de forma significativa a las propiedades de este óxido. En esta misma fase, los defectos iónicos son predominantes frente a los electrónicos. La concentración de todos estos defectos depende de los dopantes, así como de presión parcial de oxígeno. Por otro lado, el proceso de crecimiento de la capa de alúmina está controlado por la difusión de dentro hacia fuera de los cationes metálicos a través de los límites de grano. [27, 32]

El proceso de difusión de los átomos de Al es menor que el de los átomos de Si y Cr a temperaturas inferiores a los 1400°C. Por lo que la película de alúmina crecerá de forma más lenta que las películas de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Además, los procesos de transporte en la capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son significativamente más lentos que en las capas de cromia ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Por esta razón, muchos de los componentes que operan en ambientes gaseosos con alta actividad de oxígeno son diseñados de tal forma que permitan la formación de una capa protectora de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [27,32]. La mayor desventaja de las capas de alúmina es que éstas tienden a sufrir agrietamientos y desprendimientos especialmente cuando se encuentra a ciclos térmicos. Sin embargo, la adición de elementos reactivos a las aleaciones puede tener un efecto benéfico en el comportamiento de las capas de alúmina y cromia, debido a que mejoran la

adherencia de las capas y las hacen menos susceptibles al agrietamiento y al desprendimiento.

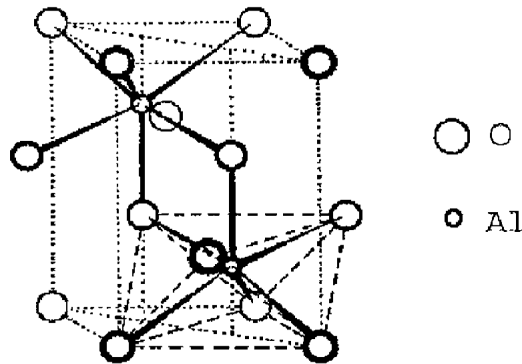


Figura 2.11 Estructura cristalina de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 2.6.2 Óxido de cromo.

El  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  presenta una estructura cristalina similar a la de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y es el único óxido de cromo estable a altas temperaturas. Las capas de óxido de cromo tienen características protectoras a altas temperaturas y crecen lentamente sobre el cromo y las aleaciones ricas en cromo. Algunos estudios sugieren que el crecimiento de estas capas de óxidos de cromia es debido principalmente a la difusión de Cr y O a través de los límites de grano [33]. Además, exhibe un buen comportamiento frente a la corrosión catastrófica. Sin embargo, presenta el inconveniente de que a temperaturas cercanas a los  $950^\circ\text{C}$  reaccionan con el oxígeno y pueden formar especies volátiles tales como CrO,  $\text{CrO}_2$  y  $\text{CrO}_3$ . Esto hace que la capa de óxido pierda su carácter protector y por ende se restrinja su uso de la aleación que forman capas protectoras de óxido de Cr a temperaturas inferiores a los  $900^\circ\text{C}$  [30, 35]. Por otro lado, también se ha encontrado que a temperaturas cercanas a  $600^\circ\text{C}$  el vapor de agua puede reducir la estabilidad de esta capa o causar su descomposición, debido principalmente a la formación de especies volátiles como el  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{CrO}_2(\text{OH})_{(\text{g})}$  o el  $\text{CrO}_2(\text{OH})_{2(\text{g})}$  [34-36]. Además la cromia tiene una mayor inestabilidad que los óxidos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ .

El crecimiento de la capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a altas temperaturas disminuye considerablemente por la presencia de elementos reactivos. La adición de dichos elementos

permite mejorar la adherencia de las capas de cromia, lo que las hace menos susceptibles a sufrir agrietamientos y desprendimientos.

### **2.6.3 Dióxido de silicio.**

La adición del Si como elemento aleante con el propósito de formar capas protectoras de  $\text{SiO}_2$  tiene una menor aplicación práctica que las aleaciones que permiten la formación de capas protectoras de cromia y alúmina. Esto se debe a que el Si influye negativamente en las propiedades mecánicas de las aleaciones base hierro, níquel, etc., debido a que permite la formación de fases frágiles, especialmente en las aleaciones que son empleadas a elevadas temperaturas. [27, 37]

Por otro lado, la adición de pequeñas cantidades de Si en las aleaciones Fe-Cr tiene un efecto benéfico debido a que se forma una fina capa de  $\text{SiO}_2$  que permite reducir la cantidad de Cr necesaria para la formación de una capa protectora de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

El contenido de silicio en aleaciones de alta temperatura se limita por lo general a menos del 3% debido a sus limitaciones tanto mecánicas de soldabilidad así como sus limitaciones de termo-estabilidad. Para las aleaciones de forjado, el contenido de silicio se mantiene por debajo de aproximadamente 1,0% [38]. Los bajos contenidos de silicio inferior al 1%, pueden o no ser suficiente para formar una capa continua  $\text{SiO}_2$  en la interfase de la aleación-capa, pero son suficientes para tener un efecto beneficioso sobre la cinética de oxidación, especialmente facilitando la formación exclusiva de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [39-41].

## **2.7 Oxidación de las superaleaciones**

En general, el comportamiento a la oxidación de las aleaciones con base Ni es análoga a las aleaciones binarias de Ni-Cr, que contienen de 20 a 25 %Cr requerido para la formación de una capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ [42]. La reducción del contenido de cromo en la aleación

puede ser posible, siempre y cuando estén presentes los elementos promotores de la formación de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como lo son el aluminio y el silicio, pero en ocasiones dicha reducción no es benéfica para el comportamiento debido a la heterogeneidad en la superficie. Alguna reducción en el contenido de cromo puede ser posible cuando los elementos conocidos para promover la formación de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  están presentes, tales como aluminio y el silicio, pero en algunos casos tales beneficios son negados por la aleación heterogeneidad en la superficie. La reducción del tamaño de grano o la presencia de una pequeña cantidad de elementos reactivos en las aleaciones tiende a promover la formación de la capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , aunque otros óxidos también pueden estar presentes [43, 44]. Elementos reactivos en los límites de grano pueden actuar como sitios de nucleación finamente dispersa y por lo tanto las partículas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se nuclea de manera uniforme en toda la superficie. Estos nuclean rápidamente después de que se forma una capa continua de óxido.[44]

A medida que aumenta el contenido de níquel en el sistema Fe-Ni-Cr a partir de aceros inoxidable austeníticos hasta superaleaciones base Ni, éstas se vuelven más estables en términos de estructura metalúrgica y más resistentes a la fluencia. Las aleaciones también se vuelven más resistentes conforme se aumenta el contenido de níquel. Aunque no está claramente establecido, los efectos benéficos del níquel, éstos pueden influenciar beneficiosamente en la adhesión de la capa de óxido y las propiedades mecánicas, la reducción de la velocidad de difusión de cromo en la capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , y retardar la transformación de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  mas  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [38, 45]

Se ha reportado que la oxidación de Ni-20Cr generalmente conduce a la formación de una capa de óxido de estado estacionario, la cual consiste de una capa de NiO exterior, una capa interior de NiO que contiene partículas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y una capa basal de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [46-48]. Estas capas de óxido de estado estacionario se reportaron que se forman después de varias fases transitorias. Inicialmente nuclean de todos los óxidos posibles, NiO,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , y posiblemente  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , sobre la superficie de la aleación. La formación de cromia se reportó que se forma principalmente en los límites de grano que se intersectan en la superficie, mientras que NiO es más prominente en otros lugares. La formación de óxido de cromo en los límites de grano que se intersectan en la superficie se cree que es debido a que

la difusión de átomos de Cr en el límite de grano es mayor [49, 50]. En tiempos de oxidación más largos, la presión parcial de oxígeno en la interfase aleación-capas disminuye lo que provoca que el crecimiento de NiO sea más lento. De este modo, se crearía una capa de cromita continua a lo largo de la interfase de la aleación como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  debido a la coalescencia de las partículas de la misma.

El aluminio y el silicio afectan la naturaleza y morfología de las capas de óxido [51]. El aluminio es muy eficaz en la mejora de la resistencia a la oxidación de la aleación [52]. Cuando la temperatura aumenta, también aumenta la cantidad de aluminio en la aleación necesaria para resistir la oxidación. Con sólo un 1,4% de Al, la aleación 601 (Ni-23Cr-14.4Fe-1.4Al) forma una capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  cuando se calienta a temperaturas elevadas [52]. El óxido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  comienza a convertir a  $\text{CrO}_3$  volátil conforme la temperatura excede de aproximadamente  $1000^\circ\text{C}$ , perdiendo así su capacidad de protección contra el ataque de la oxidación [53]. La aleación 214 (Ni-16Cr-4.5Al-3Fe-0.1Y) con alrededor de 4,5% de Al, forma una capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que es significativamente más protectora contra la oxidación que la capa de cromita.

Ahmad y Fox [54] estudiaron el comportamiento de la oxidación transitoria de una aleación de Ni-20Cr y sugirieron que el efecto beneficioso de silicio (y aluminio) se establece a temperatura ambiente por la formación de una película de óxido pasiva delgada rica en silicio y aluminio (3 nm). Es posible que después del calentamiento inicial, la presencia de la capa pasiva de óxido delgada hace que el flujo hacia el exterior de cromo sea significativamente mejor que el flujo de oxígeno hacia el interior en la medida en que la nucleación inicial de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que se produce principalmente en la superficie de la aleación, ayudando así a facilitar la formación de la capa  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [38].

### **2.7.1 Oxidación en vapor de agua.**

La mayoría de los estudios de oxidación se lleva a cabo bajo atmósferas controladas con composiciones predeterminadas de gases purificados. Sin embargo, en aplicaciones reales, atmósferas oxidantes generalmente contienen algunas cantidades de N, S, y también

vapor de agua, que a veces tienen efectos sutiles sobre la cinética de reacción, pero en ciertos casos puede modificar el comportamiento de manera significativa. Por lo tanto, es necesario investigar el efecto de el vapor de agua en la cinética de oxidación.

Es bien conocido que las superaleaciones se oxidan de manera diferente en atmósferas que contienen vapor de agua en comparación con aire seco u oxígeno. Muchos investigadores han trabajado en el tema desde hace varias décadas [55, 57, 58-72]. Sin embargo, los mecanismos responsables de la conducta observada no se entiende por completo.

Rahmel y Tobolski [59], Fuji y Meussner [58], propusieron un transporte gaseoso de  $H_2O$ ,  $H_2$  y  $O_2$  a través de los poros y un mecanismo de desarrollo disociativo en la capa de óxido, donde la reducción de la capa de óxido y la oxidación de la aleación tiene lugar en las proximidades del poro.

Tuck y col. [60] propusieron que la capa de óxido, que se desarrolló con vapor de agua, tenía una plasticidad más alta, posiblemente debido a la incorporación de hidrógeno en la red cristalina, lo que puede aumentar la movilidad de las dislocaciones. También reportaron que el comportamiento a la oxidación depende del nivel de impurezas, así como de la geometría de la muestra.

Con el tiempo, la investigación sobre este tema se ha extendido por una mayor selección de los materiales. Como resultado, los efectos reportados de vapor de agua comenzaron a mostrar desviaciones significativas de sistema a sistema. La observación más comúnmente encontrado en este tipo de estudios es aceleración en la cinética de oxidación [61-66]. Sin embargo, existen estudios en los que el vapor no generó un incremento en la cinética [59, 73,]. Muchas veces se sugiere que la oxidación se rige por las reacciones de difusión controlada, en donde la cinética de reacción esta regida bajo el comportamiento de la ley parabólica [61, 69], pero otros trabajos estudios afirman lo contrario [65, 67].

Uno de los efectos observados debido al vapor de agua es en diferencias morfológicas relacionadas con su presencia. Varios investigadores informaron el desarrollo de óxidos con forma de espadas o tipo whiskers en ambientes que contienen vapor de agua en diferentes sistemas, incluyendo los óxidos de Fe, Cr, Cu, Ni y Al [64, 65, 69, 74, 75]. En la ausencia de vapor de agua de los óxidos tenían superficies más lisas. En tales casos, se cree que otros parámetros que incluyen la temperatura de exposición, la presión parcial de oxígeno, o la velocidad de flujo de los gases reactivos también se puede considerar como crítico. Asteman y col. [73] observaron la formación de islas de óxido tipo aguja a bajas concentraciones de vapor de agua o a bajos caudales de gas.

$H_2O_{(g)}$  puede influir en la composición o la estructura cristalina de las capas de óxido para bien del material[57, 74]. Por ejemplo, el estudio de Boualam y col.[57] con capas de alúmina informó una transición de la fase metaestable  $\theta-Al_2O_3$  a la fase estable  $\alpha-Al_2O_3$  en vapor de agua. El mismo estudio demostró que el óxido que se desarrolló en el medio ambiente seco era  $\theta-Al_2O_3$ . La transición de la fase metaestable a la estable reflejó en la cinética de reacción.

La opinión generalizada es que el vapor de agua aumenta el desprendimiento de óxido, especialmente durante exposiciones cíclicas. Janakiraman y col. [56] puso a prueba aleaciones formadores de alúmina en función del ciclo a  $1100^\circ C$  en aire seco y en aire con vapor de agua. Reportaron que los índices de degradación son dos veces más altos en el vapor de agua en comparación con el aire seco. Propusieron que el vapor de agua causa la corrosión bajo tensión durante la oxidación cíclica a la interfase de alúmina/aleación cambiando el óxido/interfase del sustrato en adhesivo.

El vapor de agua también puede tener un impacto en los defectos de la estructura de los óxidos. Fritscher y Lee [61] observaron una transformación de tipo “p” conducción de aire a un tipo “n” en mezclas  $H_2O-O_2$  en capas de cromia. Liu y col. [75] informaron que las capas de cromia eran conductores electrónicos intrínsecos por encima de  $700^\circ C$  y conductores iónicos y electrónicos mixtos-por debajo de esta temperatura.

## 2.7.2 Oxidación cíclica

La cinética de oxidación entre una condición isotérmica y una cíclica es muy diferente, debido a la fractura e incluso desprendimiento de la capa de óxido durante la oxidación cíclica. La Figura 2.12 [76, 77] muestra el efecto del tipo de oxidación respecto al espesor de la capa de óxido formada en la superficie de aleaciones Ni-20Cr a 1200°C bajos 50 ciclos (una hora por ciclo). Por lo tanto, la determinación del comportamiento de la oxidación de una aleación dada bajo condiciones de ciclos térmicos da una descripción mucho más representativa de la resistencia a la degradación del material a alta temperatura bajo condiciones de servicio reales, es por esto que la oxidación cíclica es uno de los procedimientos de ensayo más importantes y de uso frecuente para valorar el desempeño del material respecto a la oxidación.

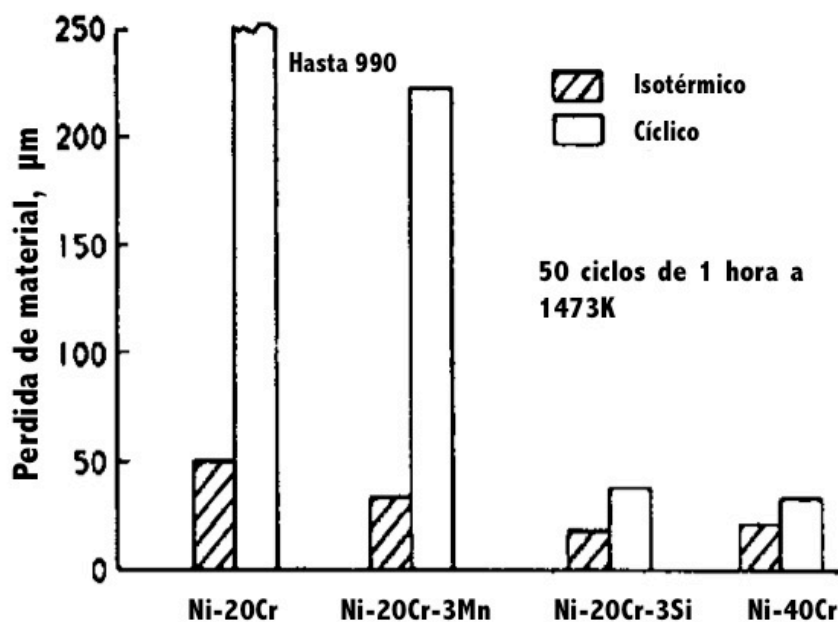


Figura 2.12 Pérdida de material como resultado de una oxidación cíclica e isotérmica.

El desprendimiento de la capa de óxido generalmente toma lugar durante el período de enfriamiento de un ciclo térmico. Con un cambio en la temperatura, la diferencia en el

coeficiente de expansión térmica entre la capa y la aleación subyacente provoca la generación de una tensión térmica. Los óxidos que son dúctiles a alta temperatura son a menudo frágiles a temperaturas más bajas y el esfuerzo térmico generado podrían conducir a un agrietamiento de la capa e incluso el desprendimiento de la misma. Si se pierde alguna capa de óxido durante un ciclo térmico, sigue habiendo otra capa de óxido, pero es menos protectora con la cual el siguiente ciclo de oxidación comenzara con esa capa como protectora. Si después de un largo tiempo de oxidación, el contenido de cromo en la interfase de la aleación/capa disminuye por debajo de un nivel crítico “Nc”, la formación de la capa de cromia del mismo espesor es cinéticamente imposible, lo que lleva a la formación de un crecimiento más rápido y por lo tanto menos capa protectora

Esta transición de un crecimiento de la capa de óxido más rápido se llama ruptura (breakdown). Por lo tanto, la aleación se sometería a ataque de oxidación más rápido durante el ciclo subsiguiente.

El desprendimiento de la capa de óxido generalmente implica la separación de la capa agrietada, ya sea por la descohesión en la superficie de la aleación/capa o por la fractura en los planos dentro de la capa de óxido [78,79]. Moon y Lee [80] intentaron cuantificar la fracción, F, del desprendimiento de la capa como resultado de un descenso de la temperatura,  $\Delta T$ , como se muestra en la siguiente expresión matemática

$$F = \left[ \frac{\eta X (\Delta T)^2}{\beta} \right]^m \quad \text{Ec. (2.1)}$$

donde X es el espesor de la capa de óxido antes del desprendimiento,  $\eta$  es un factor que convierte el espesor del óxido a ganancia de peso, m es un número positivo que depende de las propiedades mecánicas de la capa de óxido y  $\beta$  es un coeficiente que depende de la fuerza de adhesión en la superficie de la aleación/capa. La ecuación (2.1) muestra que la fracción de desprendimiento aumenta respecto al espesor de la capa de óxido, descenso de la temperatura y la adhesión más débil escala en la interfase aleación /capa.

La ecuación (2.1) proporciona una descripción semi-cuantitativa del desprendimiento de la capa de óxido, sin embargo, debe tenerse en cuenta que hay muchos

factores que afectan al comportamiento de oxidación cíclica de una aleación, incluyendo la composición de la aleación así como el programa de ciclo térmico

El programa de los ciclos térmicos puede afectar en gran medida el alcance e incluso el modo de remoción de la capa. Los principales parámetros que incluyen son la frecuencia de ciclo y la velocidad de enfriamiento. El efecto de la frecuencia de ciclo en el comportamiento de oxidación es complejo y depende de la adhesión de la capa de óxido, el o los tipos de defectos que conllevan al desprendimiento de la capa, el tiempo total de la prueba y la temperatura de ensayo [81]. Debido a que una capa de óxido tiene un menor coeficiente de expansión térmica (CTE) que la matriz de la aleación en la que se forma, las tensiones térmicas se inducen durante la variación de la temperatura. Sin embargo, los defectos de la capa de óxido, pueden incrementar el desprendimiento de la capa, que puedan desarrollar durante cada ciclo. Por lo tanto, el cambio de la frecuencia de ciclo podría producir un efecto positivo o negativo sobre el nivel de desprendimiento de la capa de óxido.

Por ejemplo, la disminución de la frecuencia del ciclo podría disminuir las tensiones térmicas inducidas, lo cual es benéfico para la resistencia al desprendimiento, sin embargo, debido a una disminución en la frecuencia del ciclo podría corresponder a un tiempo de retención más largo a alta temperatura y el espesor de la capa aumenta y puede tener tiempo para desarrollar defectos, lo que resulta en una mayor cantidad de material cuando se produzca el fallo. Sin embargo el daño más esperado es que se produzca el desprendimiento del óxido respecto se aumenta la frecuencia de los ciclos.

La Figura 2.13 muestra el efecto de la duración del ciclo  $\Delta t$  respecto al cambio en masa, donde se aprecian las curvas de la variación de la masa/tiempo generados por COSP [82]. Como resultado de esa experimentación se aprecia los tiempos de los ciclos de oxidación, donde a menor frecuencia del ciclo de oxidación mayores pérdidas de masa.

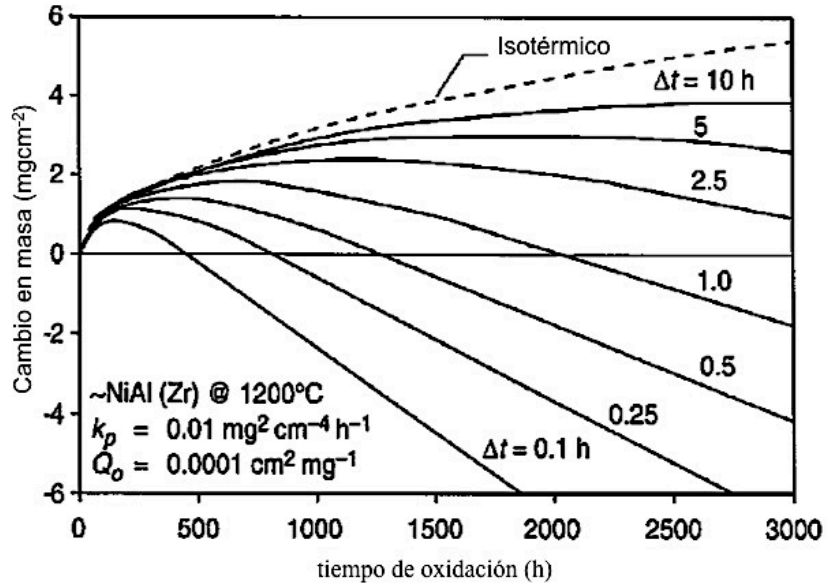


Figura 2.13 Efecto de la duracion del ciclo termico  $\Delta t$  vs cambio en masa.

Se supondría que una velocidad de enfriamiento superior debe inducir una mayor tensión térmica, ya que generaría un choque térmico, pero Smialek y Lowell [82] informaron que una velocidad de enfriamiento superior disminuye efectivamente la tasa de pérdida de masa y el alcance del desprendimiento de la capa. En lugar de la inducción de un gradiente térmico en las capas de óxido, un enfriamiento rápido (al agua) se encontró que induce grandes gradientes térmicos debajo de la superficie del metal. Esto da lugar a la contracción de la capa sub-superficial exterior, que se opone por el núcleo interior, causando una deformación a la tracción de la superficie del metal. Por lo tanto, la capa se deforma junto con la superficie del metal y esto puede llegar a formar grietas normales a la superficie. Esta situación ofrece más resistencia al desprendiendo de la capa que a capas de óxidos que están sometidos a altas tensiones de compresión.

## Bibliografía

- [1]. L. Sevilla Hurtado, Orígenes históricos del empleo tecnológico del vapor, Artículos Técnicos de [www.interempresas.net](http://www.interempresas.net), 15-09-2004.
- [2]. Sims C., Stoloff N., Hagel W. Superalloys II. John Wiley & Sons, USA.1987.
- [3]. ASM Specialty handbook,, Heat-Resistant Materials, ASM International.
- [4]. M.J. Donachie, S.J. Donachie, ASuperalloys: A Technical Guide, ASM International, 2002.
- [5]. E. Arnold, “The Nimonic alloys”, W. Betteridge, J. Heslop editors, 1974.
- [6]. A.E. Oñate, “Turboreactores: Teoría, Sistemas y Propulsión de Aviones”, Editorial Aeronáutica Sumaas S.A., 1981.
- [7]. ASM Handbook Vol. 1. Properties and Selection Iron steels and high performance alloys. ASM International. 2004.
- [8]. ASM Handbook Vol. 13. Corrosion. 9th edition. ASM International, pp. 641-642, 1987.
- [9]. ASM Handbook Vol 9. Metallography and Microstructures. 1st edition. ASM International 2004.
- [10]. Abdolkarim S. Nategh S. *Study of Microstructure and Mechanical Properties of High Performance Ni-base Superalloy GTD 111*. Materials Science & Engineering A. Vol 325. Pag 484-489. Canada, 2002.

[11]. Van Der Molen E.H.; Oblak J.M. Control of particle  $\gamma'$  size and volume fraction in the high temperature superalloy Udimet 700. Metallurgical Transactions, Vol 2, 1971.

[12]. R.A. Ricks, A.J. Porter, R. C. Ecob, The growth of gamma prime precipitates in nickel-base superalloys, Acta Metallurgica, pp. 43-53, 1983.

[13]. A.K. Jena, M.C. Chaturvedi, The role of Alloying Elements in de Design of Nickel-Base Superalloys, Journal of Materials Science, vol. 19, pp. 3121-3139, 1984.

[14]. J.M. Ruiz Prieto, A. Vitores Villena, “Superaleaciones”, Metales y Aleaciones no Ferreas, Ed. Gómez-Pardo, pp. 299, 1976.

[15]. Pagina de internet, [www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2003/nickel.html](http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2003/nickel.html) , 2003.

[16]. Maris-Sida, M., Effects of water vapor on the high temperature oxidation of alumina forming-coatings and Ni-base superalloys, in School of Engineering Department of Materials Science. 2004, Unversity of Pittsburgh: Pittsburgh. p. 233.

[17]. Wood, G.C., *High-Temperature Oxidation of Alloys*. Oxidation of Metals, Vol. **2**(1): pp. 11 – 57, 1969.

[18]. V. Déneux, Y. Cadoret, S. Hervier, D Monceau, Effect of wáter vapor on the spallation of thermal barrier coating systems during laboratory cyclic oxidation testing, Oxidation of metals, vol 73, pp, 83-93, 2009.

[19]. M. Stanislawski, E. Wessel, K. Hilpert, T. Markus, L. Singheiser, Chromium vaporization from high-temperature alloys, I. Chromia-forming steels and the influence of outer oxide layers, Journal of the Electrochemical society, Vol. 154, pp. A295-A306, 2007.

[20]. D. J. Young, B. A. Pint, Chromium volatilization rates from  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  scales into flowing gases coating wáter vapor, Oxidation of metals, Vol. 66, pp. 137-153, 2006.

- [21]. D. A. Woodford, Gas phase embrittlement and time dependent cracking of nickel based superalloys, IOM, minerals and mining and W.S. Maney & Son Ltd, Vol. 1, pp. 59-79, 2006.
- [22]. J. Ruiz, M. Elices, Effect of water vapour pressure and frequency on fatigue behaviour in 7017-T651 Aluminum alloy plate, Acta metallurgica, pp. 281-293, 1997.
- [23]. D. J. Duquette, M. Gell, The effects of environment on the elevated temperature fatigue behaviour of Nickel-base superalloy single crystals, Metallurgical transactions, Vol. 3, pp. 1899-1905, 1972.
- [24]. Joy Summer, Adriana Encinas-Oropesa, Nigel J. Simms, John E. Oakey, High temperature oxidation and corrosion of gas turbine component materials in burner rig exposures, Materials at high temperature, Vol 28, pp. 369-376, 2000.
- [25]. E. Rocca, L. Aranda, M. Vilasi, P. Steinmetz, Development of burner rig corrosion test for gas turbine alloys: study of protective metallic coatings and inhibitors for hot salt, Materials science forum, Vol 461-464, pp. 917-926, 2004.
- [26]. R. Craig Robinson, NASA GRC's High pressure burner rig facility and materials test capabilities, NASA/TM, 1999.
- [27]. R. M. Arroyo, Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2002.
- [28]. J. Procyo-Calderon, E. Brito-Figueroa, J. González-Rodríguez, Materials Letters, Vol. 38, pp. 45-53, 1999.
- [29]. L. Tushinsky, I. Kovensky, A. Plokhov, V. Sindeyev, P. Reshedko, Coated metal, pp. 439, 2002.

[30]. I. Levin, L. A. Bendersky, D. G. Brandon, M. Ruhle, *Acta Materialia*, Vol 45, pp. 3659-3669, 1997.

[31]. J. C. Yang, E. Schumann, I. Levi, M. Ruhle, *Acta materialia*, Vol 46, pp. 2195-2201, 1998.

[32]. F. H. Stott, *Reports on progress in physics*, Vol 50, pp 861-913, 1987.

[33]. S. C. Tsai, A. M. Hunt, C. Dolin, *Materials science and engineering*, Vol. A 212, pp. 6-13, 1996.

[34]. H. Asteman, J.E. Svensson, M. Norell, L. G. Johansson, *Oxidation of metals*, Vol 54, pp. 11-26, 2000.

[35]. H. Asteman, J.E. Svensson, M. Norell, L. G. Johansson, *Corrosion science*, Vol 44, pp. 2635-2649, 2002.

[36]. M. Halvarson, J. E. Tang, H. Asteman, J.E. Svensson, M. Norell, L. G. Johansson, *Corrosion science*, Vol. 48, pp. 2014-2035, 2006.

[37]. M. Del C. Piñana, *Tesis doctoral*, Universidad complutense de Madrid, 2005.

[38]. B. Gleeson and M.A. Harper, in *Lifetime Modeling of High Temperature Corrosion Processes*, M. Schutze, W.J. Quadackers, and J.R. Nicholls eds., EFC, IOM Communications Ltd., 23, 167, 2001.

[39]. K.P. Lillerud and P. Kofstad, in *High Temperature Corrosion*, R.A. Rapp, Ed., NACE, Houston, TX, 1983.

[40]. Scaling of Fe-26Cr Alloys at 870°–1200°C D.Caplan and M. Cohen *Journal of Electrochemical Society* 112(5): 471-477, 1965

- [41]. D. E. Jones, J. Stringer, The effect of small amounts of silicon on the oxidation of high-purity Co-25 wt. % Cr at elevated temperatures, *Oxidation of Metals*, Volume 9, pp 409-413,1975.
- [42]. I.G. Wright, Oxidation of Iron-, Nickel-, and Cobalt-Base Alloys, *Metals and Ceramics Information Center* pp.72-07, 1972.
- [43]. M. J. Bennet, B. A. Bellamy, C. F. Knight, N. Meadows, and N. J. Eyke, *Mater. Sci. Eng.* Vol. **69**, pag. 359, 1985.
- [44]. Improvements in High Temperature Oxidation Resistance by Additions of Reactive Elements or Oxide Dispersions; D. P. Whittle and J. Stringer; *Phil. Trans. R. Sac. London A*, Vol. 27, pp. 309, 1979.
- [45]. **A.J.** Sedrickes, Corrosion of Stainless Steels, John Wiley & Sons, Inc, New York, 392, 1996.
- [46]. B. Chattopadhyay, G. C. Wood; The transient oxidation of alloys; *Oxidation of Metals WINTER*, Vol. 2, pp 373-399, 1970.
- [47]. F. H. Stott, G. C. Wood, J. Stringer; The influence of alloying elements on the development and maintenance of protective scales; *Oxidation of Metals*., Vol. 44, pp 113-145,1995.
- [48]. Anwar U1-Hamid, Diverse scaling behavior of the Ni-20Cr alloy, *Mater. Chem. Phys.*,Vol. **80**, 135, 2003.
- [49]. F,H, Stott, P,K.N. Barlett, and G.C. Wood, The protective action of oxide scales in gaseous environments at high temperature, *J. Mater. Sci. Eng.*, Vol. 88, 163, 1987.
- [50]. C. S. Giggins and F. S. Pettit, *Trans. TMS-AIME* Vol. **245**, pp. 2509, 1969.

- [51]. J. Nesbitt, NASA report: NASNTM-2000-209271, 08, 2000.
- [52]. George Y. Lai, High-Temperature Corrosion of Engineering Alloys, ASM International, Materials Park, OH, 1990.
- [53]. E. A. Gulbransen and K. F. Andrew, High Temperature Oxidation of High Purity Nickel between 750° and 1050°C, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 104, pp. 451–454, 1957.
- [54] B. Ahmad, P. Fox, STEM Analysis of the Transient Oxidation of a Ni-20Cr Alloy at High Temperature, Oxidation of Metals Volume 52, pp 113-138, 1999.
- [55]. Weinbruch, S., et al., On the Mechanism of High-Temperature Oxidation of ODS Superalloys: Significance of Yttrium Depletion within the Oxide Scales. Oxidation of Metals, Vol. **51**, pp. 111-128, 1999.
- [56]. Janakiraman, R., G.H. Meier, and F.S. Pettit, *The Effect of Water Vapor on the Oxidation of Alloys that Develop alumina Scales for Protection*. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. **30A**, pp. 2905-2913, 1999.
- [57]. Boulam, M., G. Beranger, and M. Lambertin. *Oxidation of an Alumina Forming Alloy: Morphological and Structural Study*. in *Microscopy of Oxidation.*, Selwyn College, University of Cambridge. 1993.
- [58]. Fuji, C.T. and R.A. Meussner, Journal of Electrochemical Society, Vol. **111**, p. 1212, 1964.
- [59]. Rahmel, A. and J. Tobolski, *Einfluss von Wasserdampf und Kohlendioxyd auf die Oxydation von Eisen in sauerstoff bei hohen Temperaturen*. Corrosion Science, Vol. **5**. pp. 333-346, 1965

- [60]. Tuck, C.W., M. Odgers, and K. Sachs, *The Oxidation of Fe at 950C in Oxygen/Water Vapor Mixtures*. Corrosion Science, Vol. **9**, pp. 271-285, 1969.
- [61]. Rabbani, F., L.P. Ward, and K.N. Strafford, A Comparison of the Growth Kinetics and Scale Morphology for three Superalloys at 930C in Air and Low P(O<sub>2</sub>) Environments. *Oxidation of Metals*, **54**, pp. 139-153, 2000.
- [62]. Quadackers, W.J., et al. Hot stage Microscopy of the Nucleation and Growth of Oxide Scales on Cr and Cr-Based Alloys. in *Microscopy of Oxidation* Vol. 3, 1996.
- [63]. Hultquist, G., B. Tveten, and E. Hornlund, Hydrogen in Chromium: Influence on the Oxidation Kinetics in H<sub>2</sub>O, Oxide Growth Mechanism, and Scale Adherence. *Oxidation of Metals*, Vol. **54**, pp. 1-10, 2000.
- [64]. Fritscher, K. and Y.T. Lee, *Effect of Water Vappor on Oxidation and Creep Behavior of Incoloy 800 at Temperatures Between 850 and 980C*. *Oxidation of Metals*, Vol. **32**, pp. 295-317, 1989.
- [65]. Wouters, Y., A. Galerie, and J.-P. Petit, *Thermal Oxidation of Titanium by Water Vapor*. *Solid State Ionics*, Vol. **104**, pp. 89-96, 1997.
- [66]. Haensel, M., W.J. Quadackers, and D.J. Young, *Role of Water Vapor in Chromia-Scale Growth at Low Oxygen Partial Presure*. *Oxidation of Metals*, Vol. **59**, pp. 285-301, 2003.
- [67]. Passier, F., et al., *Thermal Oxidation of Metallic Niobium by Water Vapor*. *Oxidation of Metals*, Vol. **55**, pp. 153-163, 2001.
- [68]. Galerie, A., Y. Wouters, and M. Caillet, *The Kinetic Behavior of Metals in Water Vapor at High Temperatures: Can General Rules be Proposed?* *Materials Science Forum*, **369-372**, pp. 231-238, 2001.

- [69]. Maeda, M., K. Nakamura, and T. Ohkubo, *Oxidation of Silicon Carbide in a Wet Atmosphere*. J. of Materials Science, Vol. **23**, pp. 3933-3938, 1988.
- [70]. Rakowski, J. and B. Pint, *Observations of the Effect of Water Vapor on the Elevated Temperature Oxidation of Austenitic Stainless Steel Foil*. Corrosion 2000.
- [71]. Raynaud, G.M. and R.A. Rapp, *In Situ Observation of Whiskers, Pyramids and Pits During the High Temperature Oxidation of Metals*. Oxidation of Metals, Vol. **21**, pp. 89-102, 1984.
- [72]. Rapp, R.A., *The High Temperature Oxidation of Metals Forming Cation-Diffusing Scales*. Metallurgical Transactions A, Vol. **15A**, pp. 765-782, 1983.
- [73]. Asteman, H., et al., *Influence of Water Vapor and Flow Rate on the High Temperature Oxidation of 304L; effect of Chromium Oxide Hydroxide Vaporization*. Oxidation of Metals, Vol. **54**, pp. 11-26, 2000.
- [74]. Buscail, H., et al., *Water-Vapor-Effect on the Oxidation of Fe-21.5wt%Cr-5.6wt%Al at 1000°C*. Oxidation of Metals, Vol. **47**, pp. 445-464, 1997.
- [75]. Liu, H., S.B. Lyon, and M.M. Stack, *The Partial Ionic-Electronic Conductivity of Y-Containing and Y-Free Chromia Scales*. Oxidation of Metals, Vol. **56**, pp. 147-161, 2001.
- [76]. COSP: A Computer Model of Cyclic Oxidation Carl E. Lowell,\* Charles A. Barrett,\* Raymond W. Palmer,\* Judith V. Auping,\* and Hubert B. Probst\* oxidation of metals.
- [77]. C. A. Barrett and C. E. Lowell, Resistance of Nickel-Chromium-Aluminum Alloys to Cyclic Oxidation at 1100~and 1200°C, NASA TN D-8255, 1976.
- [78]. KWAI S. CHAN , A Mechanics-Based Approach to Cyclic Oxidation. Metallurgical and materials transactions a, Vol. 28a, pp. 411, 1997.

[79]. H.E. Evans, *Int. Mater. Rev.*, Vol. **40**, 1995.

[80]. Chang-Oh Moon,\*t Soon-Bok Lee, Analysis on Failures of Protective-Oxide Layers and Cyclic Oxidation. *Oxidation of metals*, Vol. 39, 1993.

[81]. M. Schütze and W.J. Quaddakkers: (eds.): "*Cyclic Oxidation of High Temperature Materials (EFC 27)*." The European Federation of Corrosion, 1999.

[82]. J.L. Smialek, J.A. Nesbitt, C.A. Barrett, C.E. Lowell, in: M. Schuetze, W.J. Quadakkers (Eds.), *Cyclic Oxidation of High-Temperature Materials*, vol. EFC 27, IOM Communications, pp. 148, 1999.

# CAPITULO 3

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

---

En este capítulo se hace mención del procedimiento experimental empleado para este trabajo de tesis. Dentro del mismo se hace una breve descripción de las técnicas que se llevaron a cabo para la caracterización del material. Entre las técnicas de caracterización están los siguientes: microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X, entre otros. Además se llevo a cabo el análisis de imágenes con el fin de obtener densidad, tamaño, entre otras características que se observaron en imágenes obtenidas en el MEB, tanto de la superficie como de la sección transversal de las muestras. En la Figura 3.1 se muestra un esquema del procedimiento experimental que se llevó a cabo.

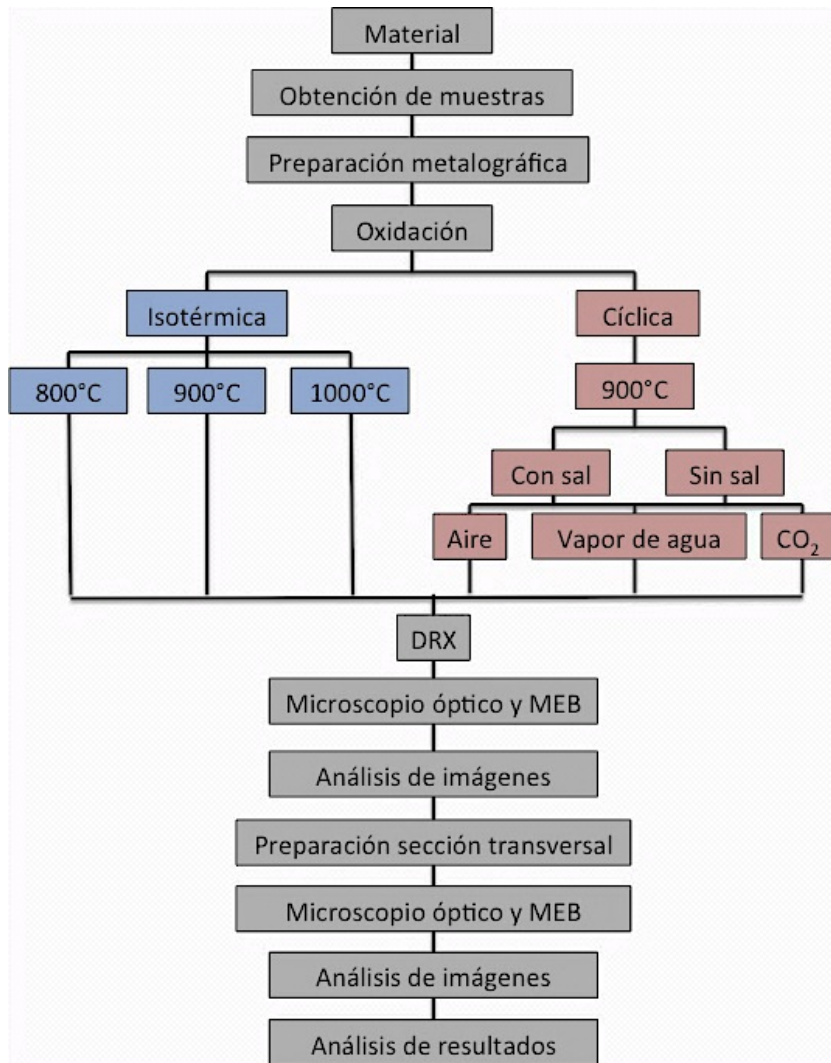


Figura 3. 1 Procedimiento experimental.

### 3.1 Material de estudio.

Para llevar a cabo este trabajo de tesis, se utilizó una superaleación base níquel denominada Haynes 282, esta aleación es de reciente introducción al mercado, alrededor del 2007, lo cual la hace relativamente una aleación nueva. Esta aleación también es denominada como una superaleación de 3ª ó 4ª generación.

La composición de la Haynes 282 se muestra en la Tabla 3.1, esta aleación en su inicio fue desarrollada con el fin de ser empleada en el área de generación de energía, petroquímica entre otras, pero recientemente se ha buscado emplearla en la industria aeroespacial, específicamente en la sección de las turbinas de avión. Es por esto que el

actual trabajo esta enfocado al comportamiento del material bajo condiciones similares a las cuales se enfrentaría si se emplea en la turbina de avión.

Tabla 3. 1 Composición química nominal de la aleación Haynes 282.

Elemento	Ni	Cr	Co	Mo	Ti	Al	Fe	Mn	Si	C	B
%w	57 <sup>a</sup>	20	10	8.5	2.1	1.5	1.5*	0.3*	0.15*	0.06	0.005

<sup>a</sup> como balance, \* cantidad máxima

### 3.2 Preparación de muestras

Una vez que se obtuvo el material de estudio, el cual fue proporcionado por la compañía Frisa, se procedió a seccionar el material con el fin de obtener las muestras para las pruebas de oxidación, dichas muestras tienen una geometría en forma de disco cuyas dimensiones son 5 mm de diámetro y 3 mm de altura, las cuales se obtuvieron de un barra con dimensiones de 25.4 mm x 75 mm diámetro y altura respectivamente. En la Figura 3.2 se muestra un esquema de las dimensiones de la pieza original del material y las muestras de experimentación.

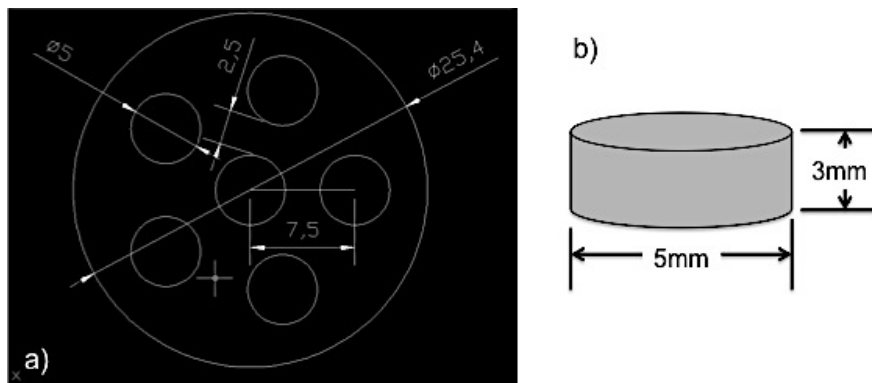


Figura 3. 2 Dimensiones del material de experimentación. a) vista superior de la barra de H282, dimensiones en mm. b) muestras para experimentación.

Ya que se obtuvieron las muestras para llevar a cabo el estudio de oxidación, se procedió a la preparación metalográfica de las muestras, la cual consta de el desbaste de las caras de la muestras, así como la periferia del disco, esto se llevó a cabo utilizando lijas de

carburo de silicio SiC, de diferentes granulometrías (desde 80 hasta 1200). Posterior al desbaste se pulieron ambas caras de la muestra se pulieron hasta obtener un acabado espejo con ayuda de diferentes paños utilizando solución de diamante de 3  $\mu\text{m}$  y 1  $\mu\text{m}$ , y por último con una solución de silica coloidal de 0.25  $\mu\text{m}$ .

Una vez que se tuvieron pulidas las muestras, éstas se pesaron en una balanza electrónica, la cual cuenta con una precisión de  $1 \times 10^{-5}$ g, esto con el fin de registrar el peso de cada una de las muestras antes de que fueran expuestas a alta temperatura. La medición del peso de las muestras se realizó de nuevo posterior al proceso de oxidación, para así registrar así el cambio en las masa de las muestras y obtener la cinética de oxidación para cada una de las condiciones de oxidación tanto isotérmicas como cíclicas al graficar esta variable respecto al tiempo de oxidación. En el caso de las oxidaciones cíclicas dicha variable se midió al final cada uno de los ciclos térmicos.

El proceso de la preparación de muestras para el análisis de la sección transversal fue realizado de la siguiente manera; primero se recubría el material con tintura de plata o con un recubrimiento de níquel, esto con el fin de darle protección a la capa de óxido durante el proceso de corte, una vez recubierta la capa de óxido se procedió a montar en material epoxico, posterior a esto se corta a la mitad y por ultimo se repite la preparación metalográfica antes mencionada. En la Figura 3.3 se muestra un diagrama esquemático del proceso de preparación de muestra.

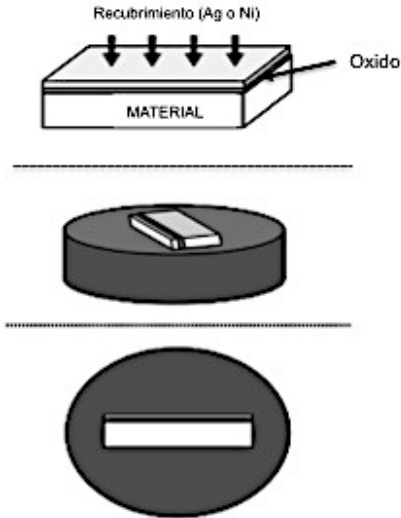


Figura 3. 3 Preparación de las muestras para análisis de la sección transversal.

### 3.3 Ensayos de oxidación

La resistencia a la oxidación de un material recubierto o no, el cual opera a altas temperaturas es un requisito fundamental, ya que, como es bien sabido la oxidación es una de las causas mas frecuentes por la que dichos materiales fallan cuando se encuentran expuestos a estas condiciones altamente agresivas, como lo son las altas temperaturas. Por tal motivo se he estudiado el comportamiento de la aleación bajo diferentes condiciones de oxidación que son isotérmica y cíclica.

Tabla 3. 2 Condiciones de oxidación isotérmica.

tiempo (horas)	Temperatura		
	800°C	900°C	1000°C
24	800°C	900°C	1000°C
45	800°C	900°C	1000°C
90	800°C	900°C	1000°C
150	800°C	900°C	1000°C

La oxidación isotérmica se llevó a cabo a tres temperaturas diferentes exponiendo las muestras por tiempos de 24 45, 90 y 150 horas, como se muestra en la Tabla 3.2. Este tipo de prueba es la forma mas sencilla para conocer la rapidez del proceso de oxidación de

un material. Para este trabajo se tomaron estas temperaturas con el fin de obtener el comportamiento del material a temperaturas similares a las de una turbina de avión, obteniendo la cinética de oxidación reflejada en el cambio en masa del material, así como el conocer los tipos de óxidos presentes. El equipo empleado para este tipo de oxidación fue un horno tipo mufla, el cual se muestra en la Figura 3.4, además en esta misma figura se aprecia la gráfica del proceso de la oxidación isotérmica, la cual se obtuvo mediante una tarjeta de adquisición de datos y un termopar tipo “k”.

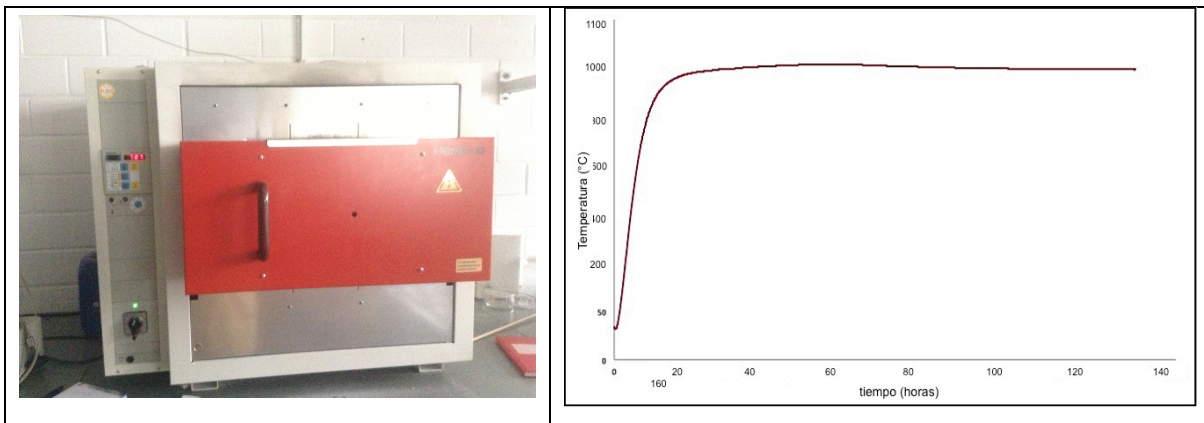


Figura 3. 4. Horno tipo mufla (lado izquierdo) y gráfica o rampa de calentamiento de oxidación isotérmica.

Los ensayos de oxidación cíclica son muy utilizados en la evaluación de materiales recubiertos, ya que, en este tipo de ensayos, el material se encuentra sometido a condiciones similares a las que estará expuesto (condiciones de servicio). Este ensayo consiste en someter al material a calentamientos y enfriamientos cíclicos simulando ciertas condiciones severas, a las que opera el material, como se muestra en la Figura 3.5. Se evalúa el comportamiento del material mediante la ganancia o pérdida de masa que experimentan las muestras durante el tiempo de ensayo, de esta forma la interfase óxido-sustrato esta sometido a tensiones térmicas que a su vez se convierten en mecánicas, lo cual origina el agrietamiento, ampollamientos o desprendimiento de la capa de óxido formada.

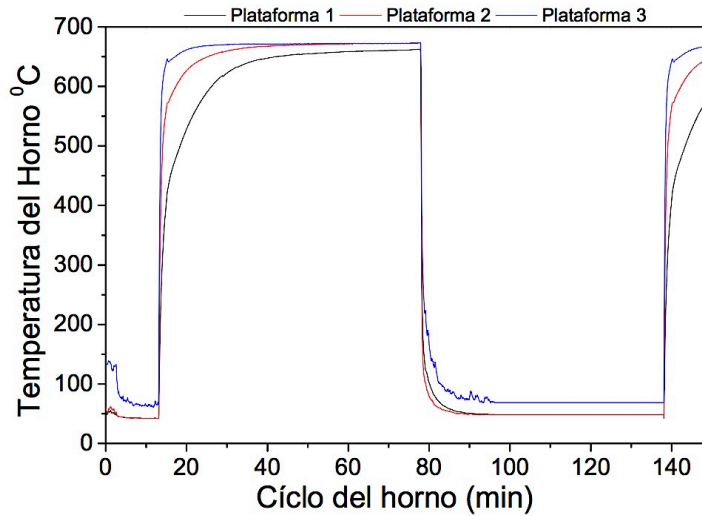


Figura 3. 5 Grafica representativa de una oxidación cíclica.

Para la oxidación cíclica se utilizó un horno tubular con el objetivo de poder introducir diferentes gases creando así diferentes atmosferas de trabajo, como vapor de agua, aire y dióxido de carbono. En la Figura 3.6 se muestra un esquema del horno tubular empleado. Los ciclos térmicos constaron de 10 horas a alta temperatura-gas y 2 horas en enfriamiento.

El proceso de enfriamiento se realizó de dos formas: uno de estos procedimientos consistió en dejar las muestras en un medio salino a temperatura aproximadamente de 35°C, el medio salino consta de calentar agua marina a 35°C, exponiendo así las muestras al vapor generado, mientras que en el otro proceso de enfriamiento la muestra se dejaba a temperatura ambiente (~25°C). El enfriamiento en si fue igual para las dos condiciones, ya que para la condición salina, primero la muestra se enfriaba al ambiente hasta que llegara a una temperatura de 50°C y posteriormente se dejaba en el medio salino por 2 horas, y en las otras muestras simplemente se dejaban enfriar y se mantenían en el mismo lugar por 2 horas, por lo que el enfriamiento se pudiera denominar como convección natural.

El arreglo de experimentación correspondiente a la oxidación cíclica se muestra en la Tabla 3.3.

Tabla 3. 3. Condiciones de oxidación cíclica

Gas oxidante	Número de ciclo									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Aire	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Vapor de agua	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
CO <sub>2</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

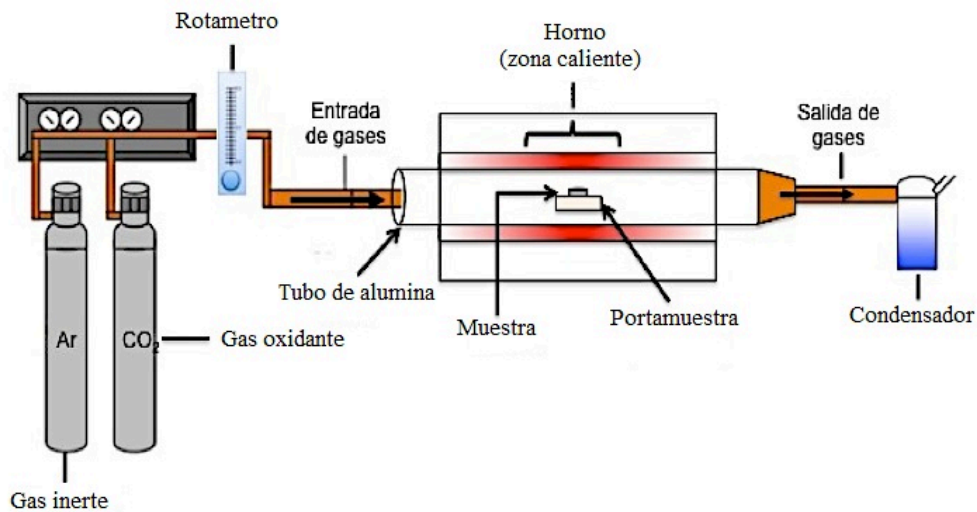


Figura 3. 6. Diagrama esquemático del horno tubular.

Este tipo de oxidación se hizo de esta forma con el fin de tratar de simular físicamente el proceso térmico que tendría un avión, el cual tenga como ruta de trabajo el aterrizar en aeropuertos cercanos a zonas marítimas. Ya que después del recorrido del avión el material está a alta temperatura y con exposición a los gases de combustión y al aterrizar todo el material de estudio se enfriaría en un ambiente salino.

Para llevar a cabo el ambiente salino, se preparó un sustituto de agua de mar (ASTM D1141), la cual se calentaba hasta máximo 35°C y con agitación, este proceso se mantenía así por horas, para crear un ambiente rico en humedad y sal. La muestra no tiene contacto directamente con el agua de sal, sino solo el vapor generado.

### **3.4 Obtención de la cinética de oxidación**

La principal manera de obtener la cinética de oxidación es mediante el cambio de masa, ya sea pérdida o ganancia durante cierto tiempo de exposición. La obtención del cambio en masa puede ser de forma continua o discontinua, donde la primera es haciendo uso de un equipo TGA (Thermal Gravimetric Analysis) y la segunda es mediante la obtención de cambio en masa a diferentes tiempos en una misma condición de oxidación y graficando los mismos al final, para así tener la curva de oxidación y analizar la tendencia de la misma. Siendo esta última la que se empleó para el presente trabajo de tesis, ya que se oxidó a diferentes tiempos y se obtuvo el peso antes y después del proceso de oxidación, obteniendo así el cambio en masa para cada condición.

Otra forma sencilla de evaluar y obtener la cinética de oxidación es mediante la medición de los espesores de la capa de óxido respecto al tiempo, y para llevar a cabo este análisis se pueden utilizar dependiendo del tamaño de la capa de óxido, desde un microscopio óptico hasta un microscopio electrónico de transmisión.

Otras formas de evaluar el proceso de oxidación, los cuales determinan el comportamiento de la oxidación a alta temperatura son:

- a) Medición de consumo de oxígeno.
- b) Mediciones manométricas.
- c) Mediciones volumétricas.
- d) Mediciones electrométricas.
- e) Métodos ópticos.
- f) Mediciones de propiedades de los óxidos.

### **3.5 Técnicas de caracterización**

La caracterización de las muestras oxidadas tanto para el análisis de la superficie como de la sección transversal para cada una de las condiciones, fue realizada con las siguientes técnicas:

- Microscopia óptica.

- Microscopia electrónica de barrido (Electrones retrodispersados, Electrones secundarios y energía dispersas de rayos X “EDX”).
- Difracción de rayos X.

### 3.5.1 Microscopio óptico.

Este se utilizó para llevar a cabo un estudio preliminar tanto de la superficie como de la sección transversal de todas las muestras oxidadas en las diferentes condiciones. Mediante este se obtuvo la microestructura del material y morfología de los óxidos en la superficie, además de observar el tamaño de la capa de óxido formado.

El equipo empleado fue un microscopio metalográfico de la marca Olympus, dicho equipo permite trabajar con diferentes técnicas de observación como lo son: campo claro, campo oscuro y luz polarizada. Además se encuentra enlazado a una computadora, donde con ayuda del programa, se pueden obtener de imágenes, así como también mediciones de espesores, tamaño de partículas, tamaño de grano entre otras.



Figura 3. 7 Microscopio óptico

### 3.5.2 Microscopio electrónico de barrido.

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica ampliamente utilizada en la investigación de los materiales, debido a que cuenta con una elevada resolución y a la profundidad de campo que se consigue, lo que permite una gran visualización del material. La gran mayoría de estos microscopios cuentan con detectores de electrones secundarios (ES), retrodispersados (ER) y de energía dispersa de rayos X (EDX). La diferencia en la imagen entre el detector de electrones secundarios y retrodispersados, es que con la primera se logra apreciar mejor la topografía de la superficie, mientras que con la segunda las tonalidades en la imagen son basadas en el peso molecular de los diferentes elementos.

Con el detector EDX o EDS se logra obtener un análisis químico cualitativo de la zona deseada, brindándonos información de la misma. En la Figura 3.8 se muestra un esquema donde se aprecia que dependiendo del tipo de detector utilizado será la profundidad en la que penetre el haz en la muestra, así como la dirección con la que la señal sale del material hacia el detector.

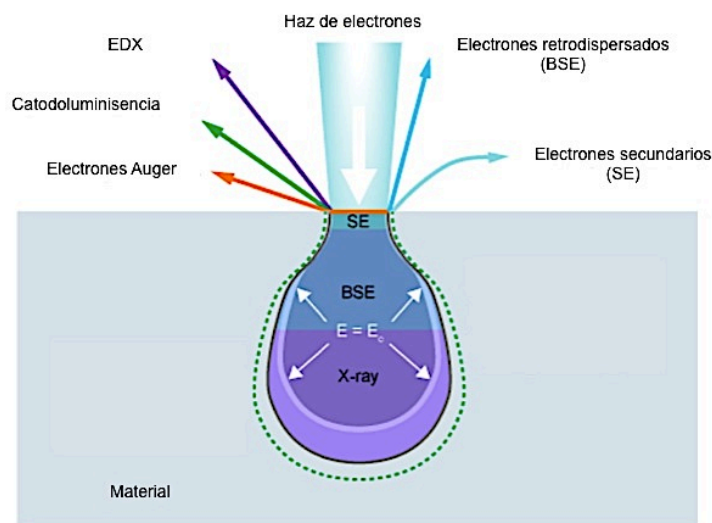


Figura 3. 8. Diagrama esquemático de las señales generadas en el MEB.

El MEB utilizado para el análisis de las muestras para esta tesis, fue un microscopio con filamento de emisión de campo marca FEI (NANO NOVA200), el cual se aprecia en la Figura 3.9. Para poder llevar a cabo bien el análisis de las muestras, éstas previamente

fueron recubiertas con oro, con el objetivo de promover la conducción de electrones en el material, ya que como el producto obtenido en una oxidación es un cerámico, el cual es poco conductor lo que conlleva a que la muestra se cargue de electrones y sea imposible el obtener un análisis de calidad y por ende buenas imágenes.

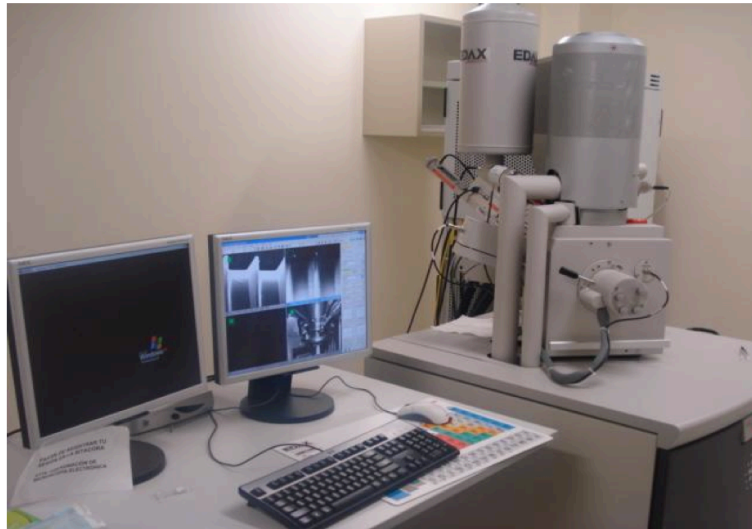


Figura 3. 9 Microscopio Electrónico de Barrido.

### 3.5.3 Difracción de rayos X (DRX).

En esta técnica las muestras analizadas son bombardeadas con un haz de rayos X monocromáticos, este haz puede ser difractado por los planos de la red cristalina, pero esta difracción satisface la Ley de Bragg al tener una interferencia constructiva.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Ec. 3.1}$$

donde:

- n es el número de longitudes de onda.
- $\lambda$  longitud de onda.
- d distancia entre los planos imaginarios.
- $\theta$  ángulo de observación o incidencia.

La determinación de los ángulos a los cuales ocurre la difracción permite determinar el espaciamiento entre varios planos de la red y por lo tanto, la estructura cristalina de la

fases presentes en el material. Algunos difractómetros modernos tienen la capacidad de hacer análisis con ángulo rasante, lo que permite que se puedan hacer análisis sobre capas finas de espesores de  $\sim 1000\text{nm}$ .

Con el propósito de obtener información sobre la composición de las capas de óxido sobre la superficie del material, se le hizo un análisis de difracción de rayos-X a las muestras antes de ser recubiertas con oro. Se llevo a cabo este análisis utilizando un difractómetro marca BRUKER donde las condiciones de trabajo fueron las siguientes: la detección de los distintos compuestos se realizo en un intervalo de ángulo de  $20^\circ$  a  $95^\circ$  con un paso de  $2^\circ$ , la fuente es de cobre ( $\text{Cu K}\alpha = 1.5406$ ), empleando un voltaje anódico máximo de  $45\text{kV}$  y una corriente de  $40\text{mA}$ . Los datos arrojados fueron analizados e identificados con ayuda del programa proporcionado por BRUKER y corroborándolos con los resultados de otro programa de cristalografía.

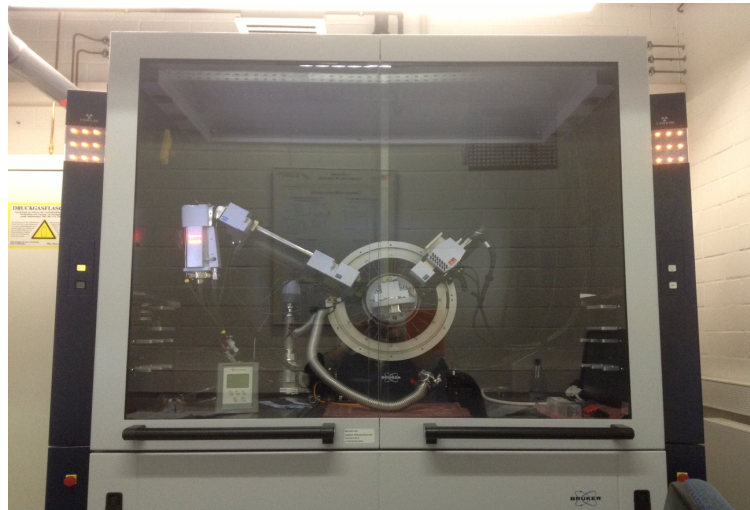


Figura 3. 10. Equipo de Difracción de rayos-X BRUKER.

### 3.6 Análisis de imágenes

Con el objetivo de analizar y obtener resultados mas claros respecto a la densidad o incremento de partículas de óxido, así como el incremento o disminución de la presencia de nódulos de óxido en la superficie en el material respecto al paso del tiempo y temperatura, se decidió hacer al análisis de las imágenes obtenidas del MEB, para así tener mas datos

con el fin de conocer mejor el efecto del tiempo/temperatura/condición en la presencia de nódulos y partículas.

Para llevar a cabo este análisis se utilizó un programa especializado en el análisis de imágenes, donde con ayuda de este se obtuvo lo siguiente: tamaño de la partícula y nódulos, porcentaje que ocupan en la imagen, área ocupada por la capa de óxido, cantidad de partículas y nódulos detectados entre otros resultados.

# CAPITULO 4

## RESULTADOS Y DISCUSION

---

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos de la caracterización de las muestras oxidadas, tanto en condiciones isotérmicas como cíclicas. En la primera parte se darán a conocer los resultados arrojados de las muestras que se oxidaron isotérmicamente, mientras que los resultados correspondientes a la oxidación cíclica se presentan en la segunda parte. Todas las muestras fueron analizadas mediante microscopio óptico, microscopio electrónico de barrido y difracción de rayos-X Dichos análisis se llevaron a cabo en dos etapas para todas las muestras, donde la primera se enfoca en el análisis de la superficie de las muestras y la segunda el análisis la sección transversal. Adicionalmente se realizó el análisis de imágenes de MEB tanto de la superficie como de la sección transversal, mediante un programa analizador de imágenes, esto con el fin de conocer el efecto de tiempo-temperatura-ambiente en la formación de partículas de oxidación interna y de nódulos de óxido en la superficie.

### **4.1 Material de estudio**

El material de estudio fue proporcionado en barra, en condición de trabajado, éste se caracterizó con el fin de determinar la microestructura y composición del material recibido. En la Figura 4.1 se muestra la micrografía del material, dicha imagen fue obtenida mediante el microscopio electrónico de barrido donde la microestructura del material es compuesta por granos y maclas, en donde los primeros presentan un diferente tamaño y hasta cierto punto es bimodal, debido a que en la imagen sobresalen tamaños de grano muy grandes en comparación del resto. Por otro lado, en la Tabla 4.1 se presenta la composición química semi-cuantitativa del material, ya que fue obtenida mediante el detector EDX del microscopio electrónico de barrido.

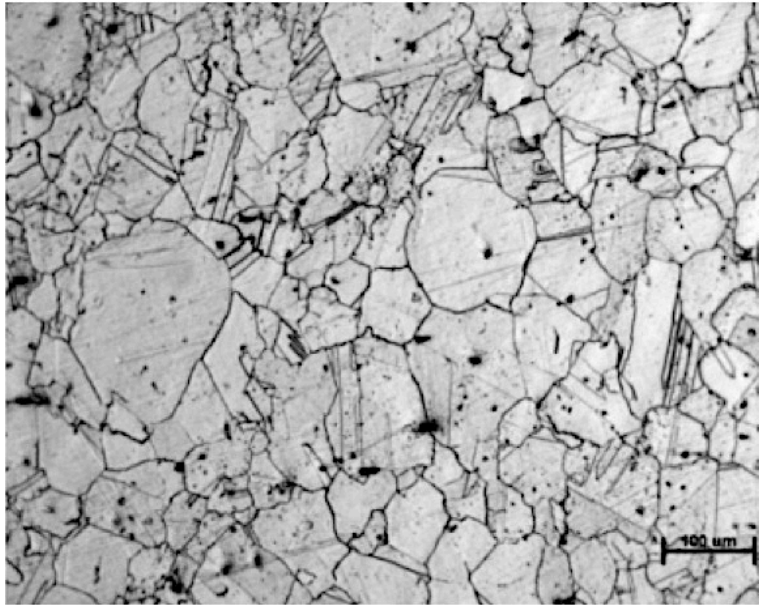


Figura 4. 1 Microestructura del material recibido.

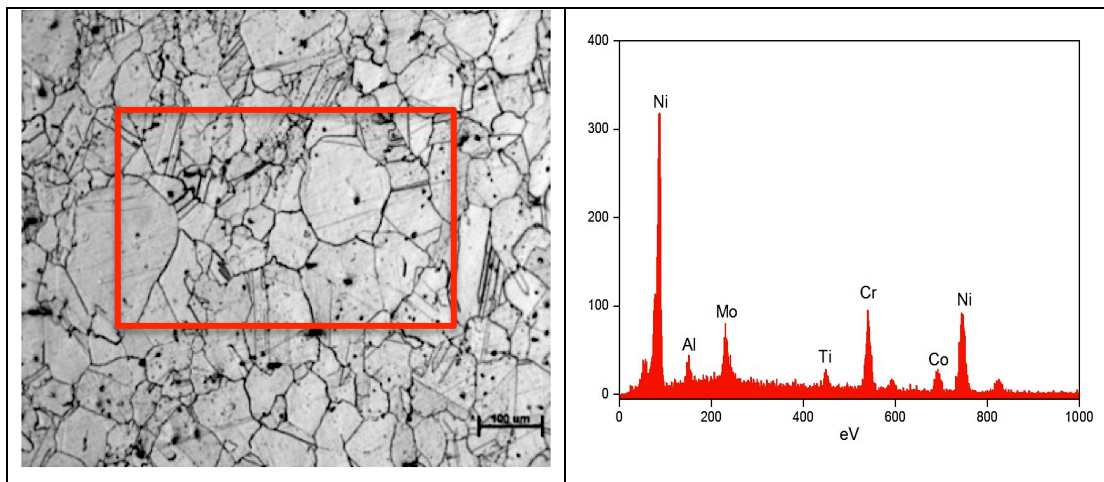


Figura 4. 2 Análisis cualitativo de la composición del material. Lado izquierdo microestructura y zona analizada (cuadro color rojo) con EDX; lado derecho espectro del análisis químico.

Tabla 4. 1 Composición química del material recibido.

Elemento	Ni	Cr	Co	Mo	Ti	Al	Fe	Mn	Si	C	B
w %	55.23	19	10	9.5	2.55	1.7	1.5	0.3	0.15	0.06	0.005

El material recibido también fue analizado mediante difracción de rayos-X, en la Figura 4.3 se muestra el resultado obtenido donde se aprecia que solo se detectaron 4

señales de difracción en un rango de análisis de 20 a 95 grados. Los ángulos  $2\theta$  en los que el material difractó son los siguientes:  $\sim 44, 51, 75$  y  $91$ .

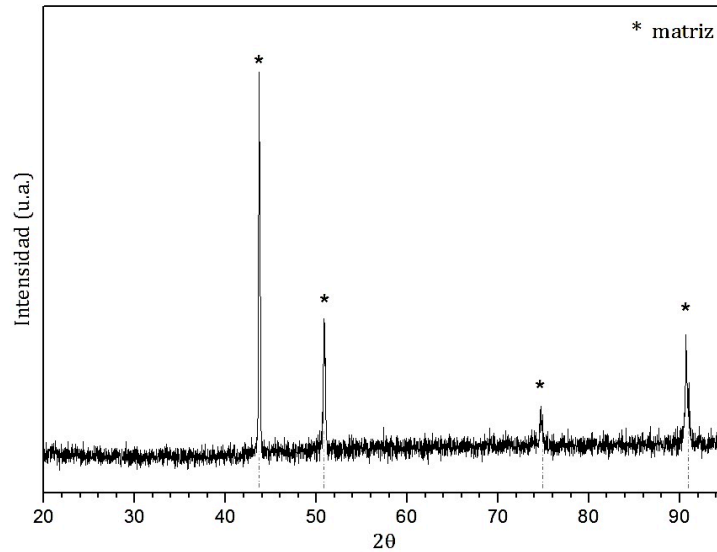


Figura 4. 3 Difractograma del material recibido.

Para detectar y/o declarar a que material o fase pertenecían dichas reflexiones que se aprecian en la figura anterior, se utilizó el programa proporcionado por el equipo, donde se determinó que los picos eran correspondiente al material base Ni, pero al mismo tiempo los ángulos de difracción son muy similares al NiO así como a la fase intermetálica  $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ , conocida como gama prima [1-3]. A la par de este análisis se obtuvieron los ángulos de difracción haciendo uso de otro programa que determina los mismos con el fin de corroborar los resultados obtenidos.

En la Figura 4.4 se muestran dos imágenes donde se presentan los ángulos en que difracta la fase gama prima como la matriz gama.; una vez que se obtuvieron los diferentes resultados, se asume a partir de estos que las difracciones correspondientes a los ángulos  $2\theta$  ( $\sim 44, 51, 75$  y  $91$ ) serán para identificar al material base (gama).

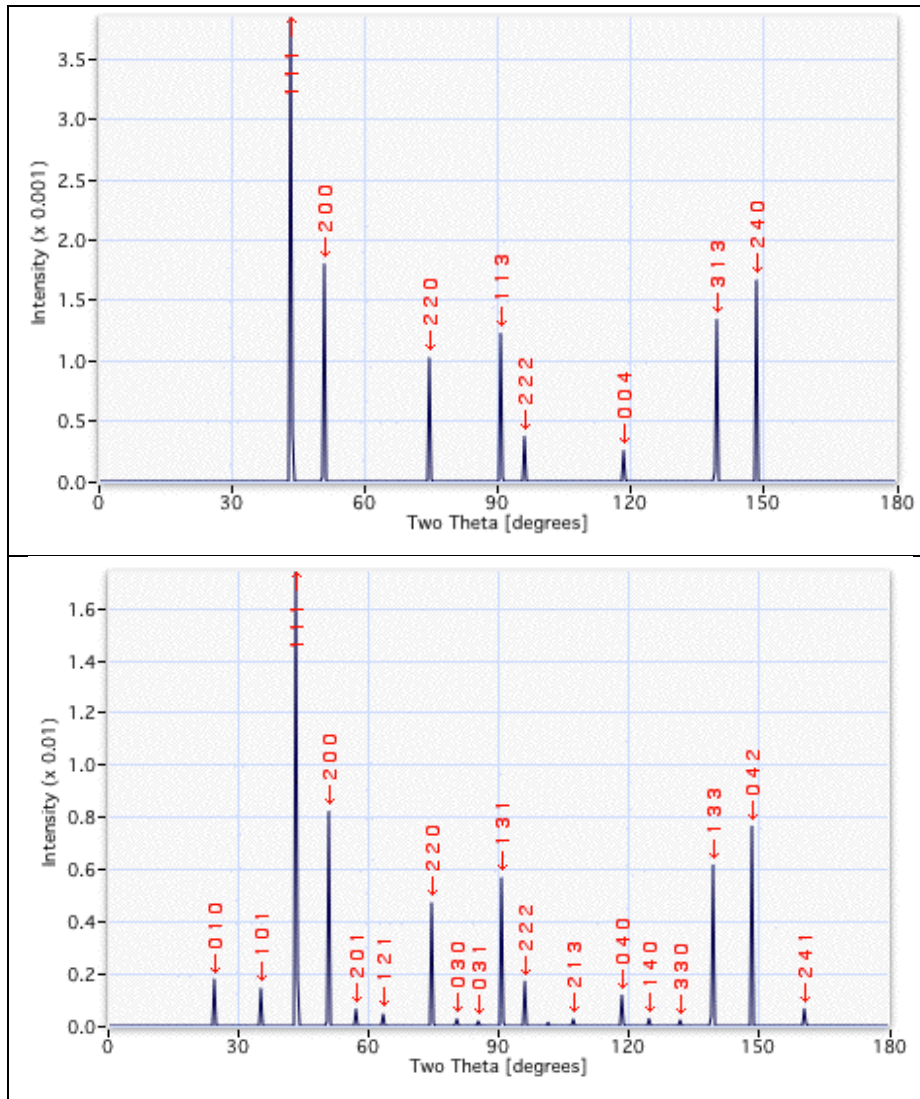


Figura 4. 4 Ángulos de difracción de la matriz gama (parte superior) y ángulos de difracción de la fase intermetálica gama prima (parte inferior).

## 4.2 Oxidación isotérmica

### 4.2.1 Cinética de oxidación

Como se mencionó en el capítulo anterior, se realizaron ensayos de oxidación isotérmica de la aleación Haynes 282 a tres temperaturas (800, 900 y 1000°C) por diferentes tiempos de exposición (24, 45, 90 y 150 horas). En donde las muestras fueron pesadas antes y después de cada ensayo de oxidación, esto con el fin de obtener primeramente el cambio en masa en cada condición y en base a dicho cambio en masa se determinaría la cinética de oxidación.

En la Tabla 4.2 se muestran los resultados obtenidos respecto al cambio en masa para cada una de las condiciones de oxidación isotérmica.

Tabla 4. 2 Cambio en masa de las muestras oxidadas.

Temperatura (°C)	$\Delta m$ 24 horas (mg)	$\Delta m$ 48 horas (mg)	$\Delta m$ 96 horas (mg)	$\Delta m$ 150 horas (mg)
800	0.2	0.5	0.4	0.7
900	0.4	0.7	0.6	0.9
1000	0.8	1	1.4	1.7

Los resultados obtenidos, respecto a la cinética de oxidación se presenta en la Figura 4.5, donde se aprecia claramente que a una temperatura de exposición de 1000°C la cinética de oxidación es mayor respecto a las otras temperaturas. Las tres curvas de cinética están regidas por la ley parabólica de oxidación. En la Tabla 4.3 se muestran los  $k_p$  obtenidos para cada una de las condiciones.

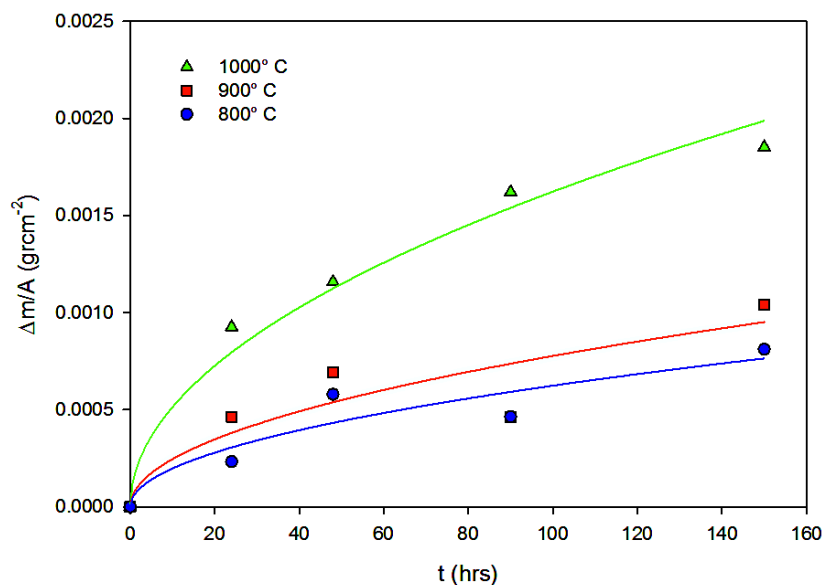


Figura 4. 5 Cinéticas de oxidación de las condiciones isotérmicas.

Un resultado ya esperado era que a 1000°C el proceso de oxidación fuera más rápido o que se ganara más masa generado por el proceso de oxidación, debido a que la velocidad del proceso de difusión es mayor respecto se incrementa la temperatura, ya que existe mayor vibración en la estructura del material, lo cual promueve que los elementos reactivos contenidos en el material puedan reaccionar con el oxígeno.

Tabla 4. 3. Kp obtenido de las diferentes condiciones de oxidación.

Temperatura (°C)	Kp (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1/2</sup> )
800	1.90E <sup>-05</sup>
900	2.94E <sup>-05</sup>
1000	1.29E <sup>-04</sup>

En la Figura 4.6 se muestra el gráfico donde se obtuvo la energía de activación de la aleación Haynes 282 en un rango de temperatura de 800 a 1000°C. El valor de la energía de activación del proceso de oxidación se obtuvo graficando el logkp respecto al inverso de la Temperatura en valor absoluto (K). Una vez graficados los datos mencionados se obtuvo la línea de tendencia y se determinó la ecuación de la recta ( $y = mx+b$ ) donde “m” es el valor utilizado para determinar la energía de activación “Q”.

$$m = Q / R \quad \text{Ec. (4.1)}$$

donde “R” es la constante universal de los gases, en este caso se utilizó el valor correspondiente al aire (8.314472 J/K\*mol).

Despejando Q queda lo siguiente:

$$Q = R*m \quad \text{Ec.(4.2)}$$

$$Q = (8.314472 \text{ J/K*mol})(3249.1) \quad \text{Ec.(4.3)}$$

$$Q = 27,000 \text{ J/mol}$$

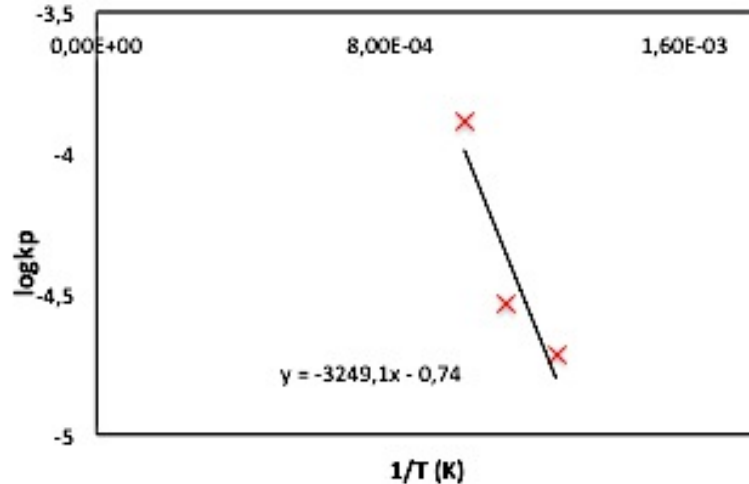


Figura 4. 6 Determinación de la energía de activación.

## 4.2.2 Análisis superficial

El análisis superficial de las muestras después de la oxidación se realizó mediante difracción de rayos-X, microscopio óptico, MEB y el detector EDX. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

### 4.2.2.1 Microscopio óptico

Posterior al proceso de oxidación de las muestras, éstas fueron analizadas en el microscopio óptico con el fin de observar si existía un cambio morfológico en la superficie. En la Figura 4.7 se muestran imágenes de las muestras tratadas a 800 y 900°C, donde se logra apreciar diferentes tonalidades, así como un crecimiento óxido (nódulos) preferencial en los límites de grano. Dichos nódulos se detectaron en todas las condiciones de oxidación.

Otro aspecto importante o rescatable del análisis que se llevó a cabo con el microscopio óptico fue ver como respecto al tiempo de exposición y a la temperatura el material fue cubierto completamente por el óxido, lo cual conlleva a que se dejen de apreciar con facilidad los límites de grano, tal como se muestra en la Figura 4.8. Esto sucede debido a que el material se encuentra en un ambiente oxidante provocando así que

el material esté en contacto con el oxígeno, promoviendo de esta forma la formación de una capa de óxido sobre el material, siendo este fenómeno mas evidente a la temperatura de oxidación de 1000°C.

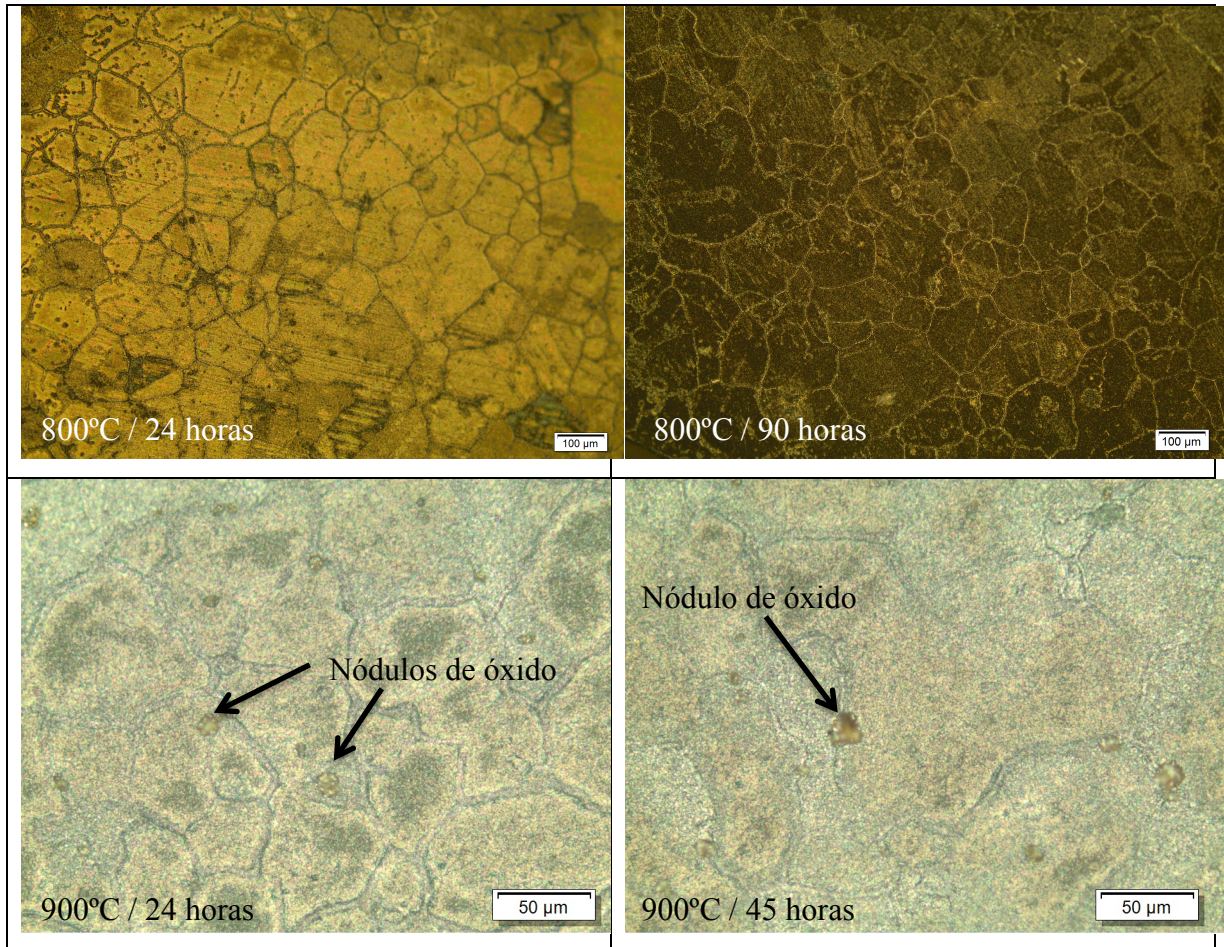


Figura 4.7 Imágenes de la superficie de muestras oxidadas en condiciones isotérmicas a 800°C y 900 °C por diferentes tiempos.

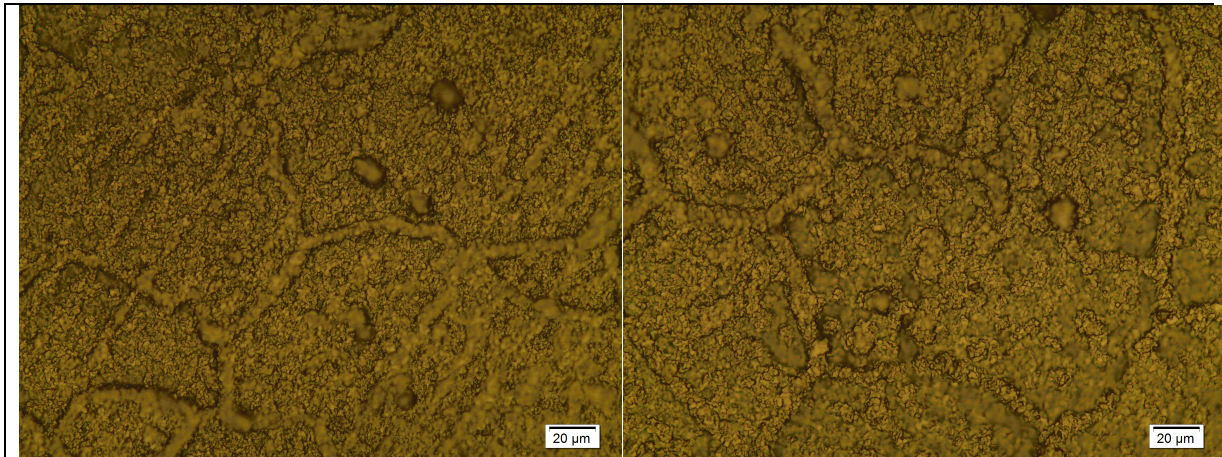


Figura 4.8 Imágenes de la superficie de muestras oxidadas a 1000°C durante 24 y 45 horas; izquierda y derecha respectivamente.

#### 4.2.2.2 Difracción de rayos-X

Las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo el análisis de difracción de rayos-X se mencionan en el capítulo anterior. Algunos de los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 4.9, 4.10 y 4.11, los difractogramas de todas las condiciones de oxidación isotérmica se encuentran en el Anexo A (figura A.1 a figura A. 12).

El análisis de difracción de rayos-X se llevó a cabo con el fin de conocer y corroborar los productos de oxidación que presenta el material de estudio. Tomando en cuenta la composición química del material y basándose en el diagrama de Ellingham-Richardson, se pudo pronosticar los óxidos formados debido al proceso de oxidación. Dentro de los probables óxidos que pudieran aparecer en el material están:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ , entre otros; donde el aluminio, titanio y el cromo tienen una gran afinidad con el oxígeno y por ende a formar un producto de oxidación de manera más rápida en comparación con los últimos ( $\text{NiO}$  y  $\text{CoO}$ ).[4 y 5]

En la Figura 4.9 se hace una comparación de los diagramas de difracción de las muestras oxidadas a las diferentes temperaturas, pero a un mismo tiempo de oxidación. En esta misma figura se aprecia que a una temperatura de 800°C se presentan pocos picos de difracción, los cuales corresponden al material base, ya que en comparación con la Figura

4.3, los ángulos de difracción son los mismos. Por otro lado a 900 y 1000°C hubo más picos o fases detectadas, entre las que se destacan  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , además de los picos correspondientes al material base.

Si se tomaran solo en cuenta los resultados de DRX para la condición de oxidación a 800°C por 24 horas, se podría llegar a concluir que la muestra no fue oxidada, pero gracias a que ésta fue previamente analizada mediante el microscopio óptico, se sabe que el material si presenta inicios de oxidación (ver Figura 4.7), por lo que se puede asumir que hasta este momento de oxidación (temperatura y tiempo) no se ha formado una capa de óxido sobre el material o que ésta es muy delgada, lo cual resulta en una pobre o nula señal del producto de oxidación en el momento en que se le incide los rayos-X sobre el material, obteniendo así solo información del material base.

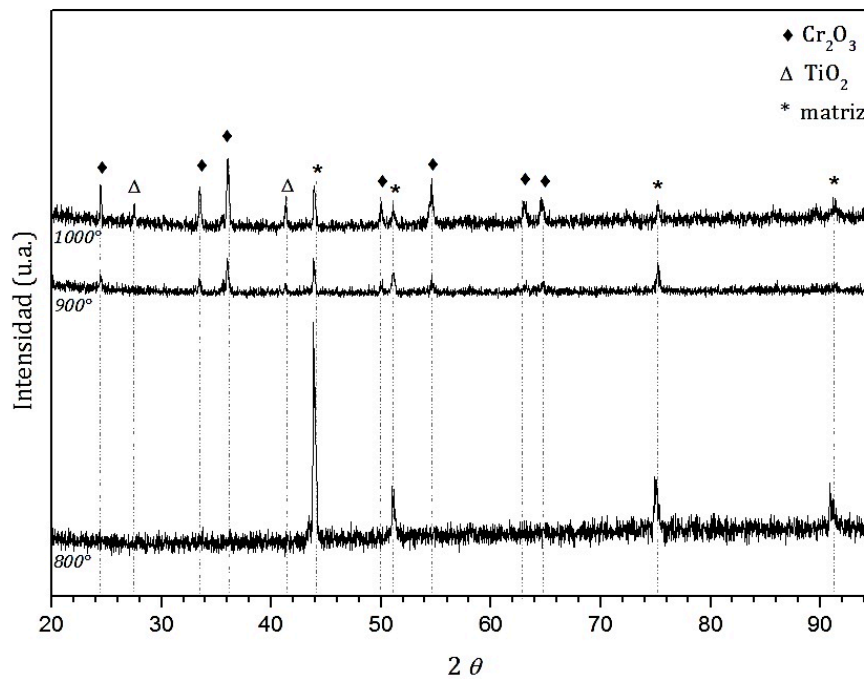


Figura 4. 9 Diffractogramas de muestras oxidadas a 800, 900 y 1000°C por 24 horas.

A tiempos de oxidación de 150 horas se encontraron picos de difracción para todas las temperaturas, siendo nuevamente a 800°C en donde las intensidades de los picos correspondientes a los óxidos ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ ) son las mas bajas o bien donde la intensidad

de los picos de la matriz son mayores, en comparación con las otras temperaturas (Figura 4.10). Los ángulos en los que difractó tanto Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> se presentan en la Tabla 4.4

Tabla 4. 4 Ángulos de difracción de TiO<sub>2</sub> y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Óxido	Angulo de difracción (2θ)
TiO <sub>2</sub>	27, 41
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24, 33, 36, 50, 54.5, 63, 65

Por otro lado en la Figura 4.11 se muestran los diagramas de difracción para la condición de oxidación de 1000°C pero a diferentes tiempos de oxidación, esto con el fin de mostrar el efecto de la oxidación en base a la intensidad y picos detectados para cada tiempo de oxidación. En dicha figura se aprecia claramente como los picos correspondientes a la matriz van decreciendo hasta desaparecer respecto al tiempo de exposición, caso contrario a los picos de los óxidos. Esto va de la mano tanto con los resultados obtenidos en cambio en masa, cinética, microscopio óptico y ahora DRX, lo cual hace saber que a mayores tiempos de exposición mayor cambio en masa y por ende mayor información obtenida mediante DRX. Esto sucede debido a que a 1000°C el material es mas activo, promoviendo una mayor difusión en el material y provoca que éste se oxide de forma mas rápida y resulte en la obtención de mayor producto de oxidación, en comparación con las otras temperaturas.

$$k_p = A \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad \text{Ec. (4.4)}$$

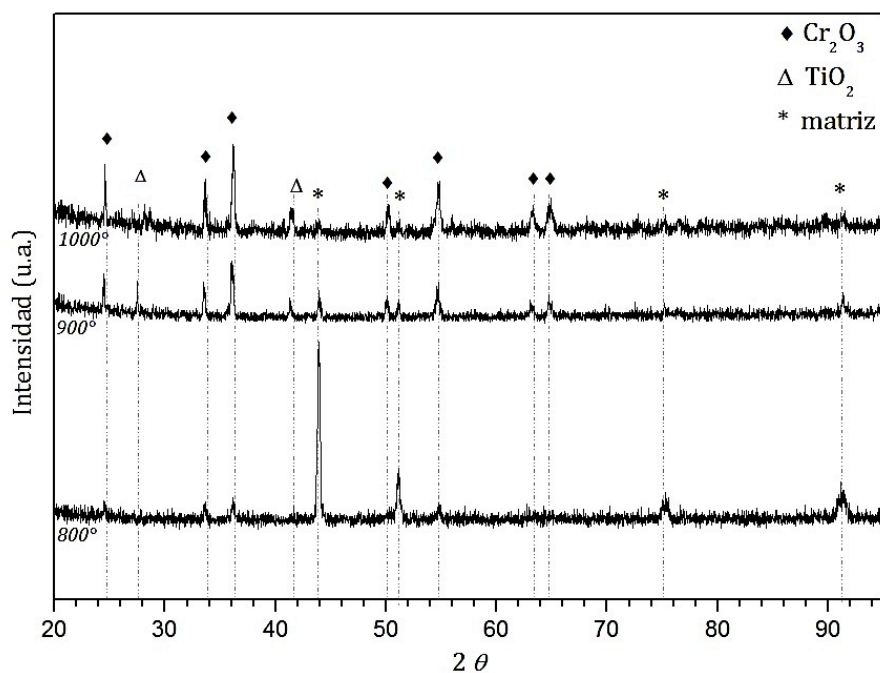


Figura 4. 10 Difractogramas de muestras oxidadas a 800, 900 y 1000°C por 150 horas.

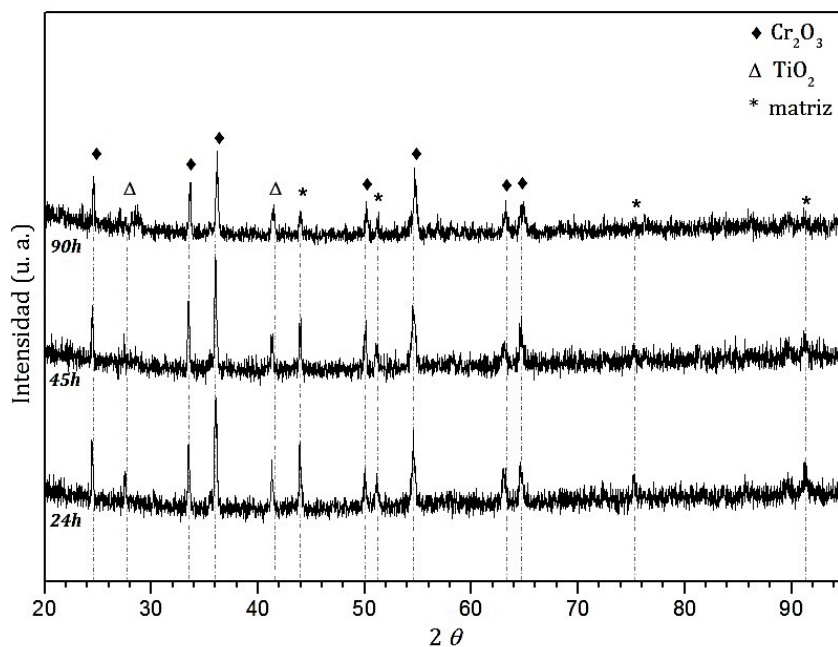


Figura 4. 11 Difractogramas de muestras oxidadas a 1000°C por diferentes tiempos de exposicion (24, 48 y 150horas).

Hasta este momento solo se reportaron dos diferentes óxidos en el material, los cuales son  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Del primer tipo de óxido ( $\text{TiO}_2$ ) en base a trabajos previos se sabe que existen diferentes fases del óxido como lo son: anatasa y rutilo; siendo rutilo la fase presente en las muestras oxidadas en el presente trabajo, debido a las temperaturas a las cuales se llevo a cabo el proceso de oxidación, además de los planos cristalinos en los que difracta. [6 y 7]

#### **4.2.2.3 Microscopio electrónico de barrido**

Una vez que las muestras fueron analizadas mediante difracción de rayos-X, se analizaron mediante MEB tanto la superficie como la sección transversal del material con el fin observar mas a detalle la morfología y composición química de los productos de oxidación en las diferentes tiempos y temperaturas.

En las Figuras 4.12, 4.13 y 4.14 se muestran imágenes de la superficie de las muestras oxidadas a 800, 900 y 1000°C respectivamente respecto al tiempo de exposición. En la figura 4.12 se aprecia una superficie con poco producto de oxidación, ya que se le logran apreciar fácilmente los límites de grano y nódulos de oxidación, con excepción de la figura 4.12 d), la cual corresponde a una condición de oxidación de 800°C por 150 horas de exposición, donde se aprecian una gran cantidad de productos de oxidación (nódulos y hojuelas), siendo éstas últimas las más predominantes en la superficie.

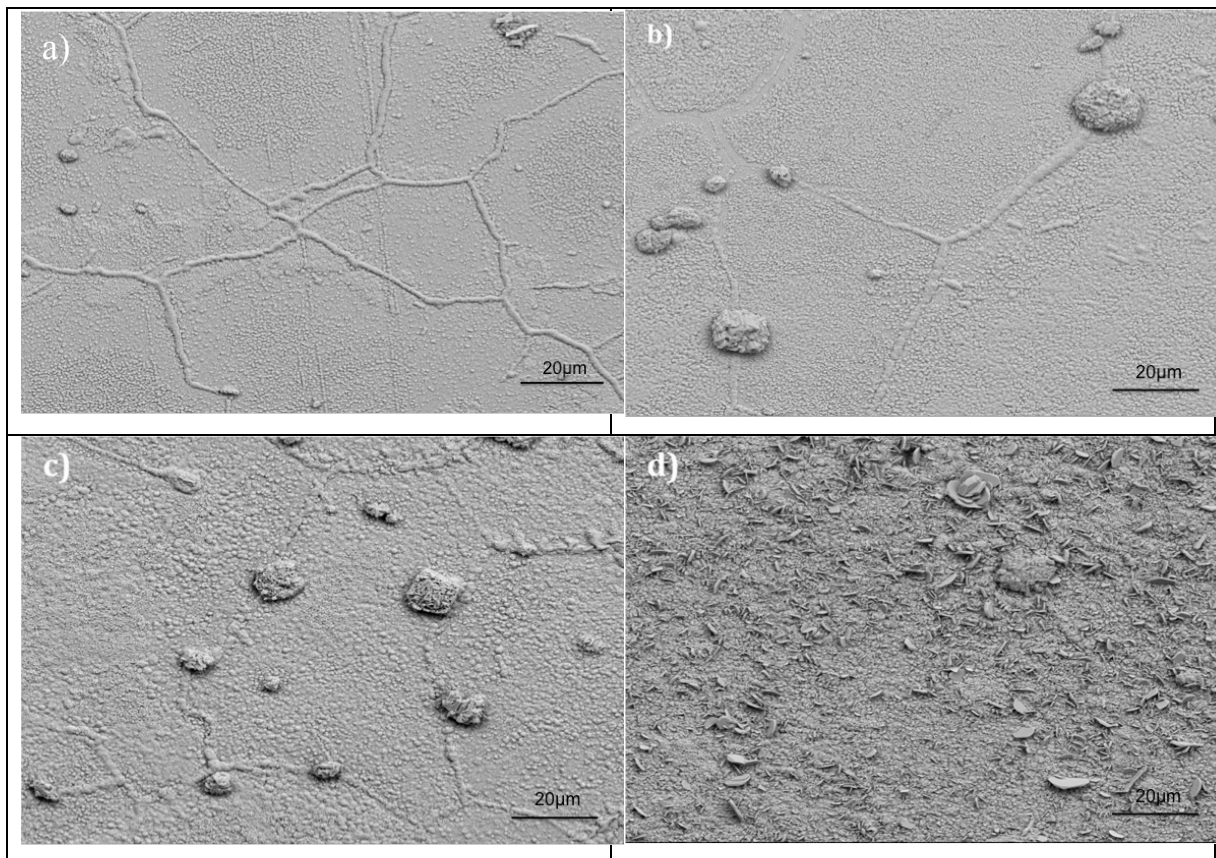


Figura 4. 12 Análisis de superficie de las muestras oxidadas a 800°C por diferentes tiempos: a)24 horas, b) 48 horas, c) 96 horas y d) 150 horas; mediante MEB.

Por otro lado en la Figura 4.13 se presenta el análisis de la superficie de las muestras que fueron oxidadas a 900°C por tiempos desde 24 hasta 150 horas. A simple vista se logra apreciar que la superficie sufrió una oxidación mas severa en comparación de la condición de 800°C, ya que tanto los granos como los límites de grano se ven mas rugosos, debido a la formación de óxido sobre la superficie. Las imágenes correspondientes a la Figura 4.14 muestra la superficie de las muestras que fueron oxidadas a 1000°C, en ésta figura las imágenes se captaron a altas magnificaciones con el fin de observar los cristales de óxido con mayor detalle, donde se logra ver como crecen los mismos respecto al tiempo de exposición. Otro punto a rescatar en ésta misma imagen, es la presencia de huecos en la superficie oxidada, lo cual lleva a pensar que la cinética de formación de la capa fue rápida, provocando que no se forme una capa continua o uniforme de óxido, y debido a esto se

provoca que el proceso de oxidación del material continúe, debido a la difusión de oxígeno en el material, a través de los huecos.

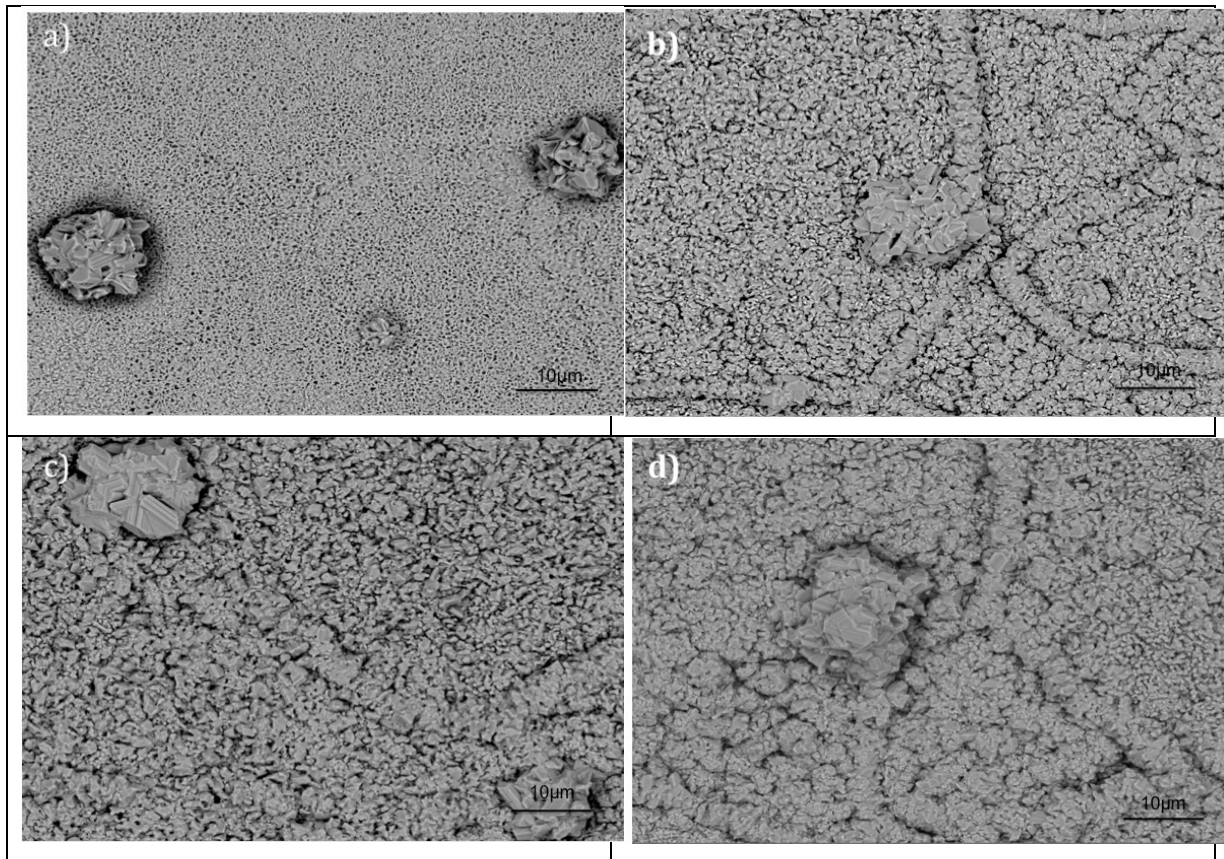


Figura 4. 13. Análisis de superficie de las muestras oxidadas a 900°C por diferentes tiempos: a)24 horas, b) 48 horas, c) 96 horas y d) 150 horas; mediante MEB.

Tanto en la figura 4.12 y 4.13 se logra ver como los nódulos de óxido tienen una tendencia a crecer cerca o en el límite de grano, esto debido a que dicha zona es la de mayor energía, provocándose un corto circuito o diferencias de energía, debido a un mayor flujo de electrones.

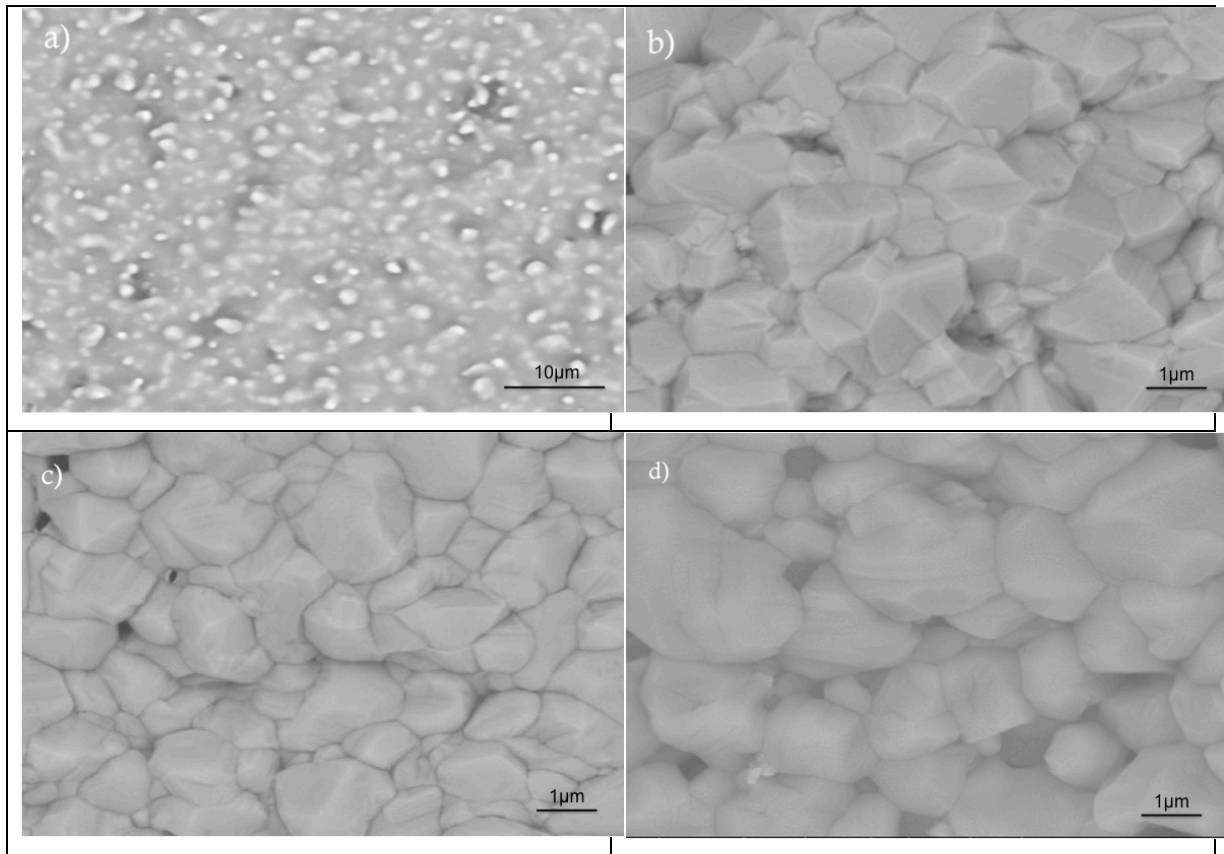


Figura 4. 14 Análisis de superficie de las muestras oxidadas a 900°C por diferentes tiempos: a)24 horas, b) 48 horas, c) 96 horas y d) 150 horas; mediante MEB.

Con el fin de determinar la naturaleza química de los óxidos que se encontraron en la superficie de las muestras, estos se analizaron con el detector EDX integrado en el microscopio electrónico de barrido. A continuación se muestran en las figuras 4.15, 4.16, 4.17 y 4.18 algunas de las imágenes en las que se obtuvo la composición química de las partículas y zonas analizadas de las diferentes condiciones de oxidación.

El primer análisis se realizó para conocer que tipo de óxido es el que está cubriendo el material, como el que se muestra en la Figura 4.15, en donde se tienen dos nódulos de óxido, los cuales se encuentran sobre o cercanos al límite de grano, dicha imagen corresponde a la muestra que fue oxidada a 1000°C por 48 horas. En el punto 1 (P1) se analizaron los nódulos, éstos resultaron ser ricos en Ti, donde el producto de oxidación es  $TiO_2$ , tal como se obtuvo mediante el DRX. Respecto al punto 2 se analizó el óxido que

cubre la mayor parte del material, dicho análisis arrojó una composición química rica tanto en  $\text{TiO}_2$  como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

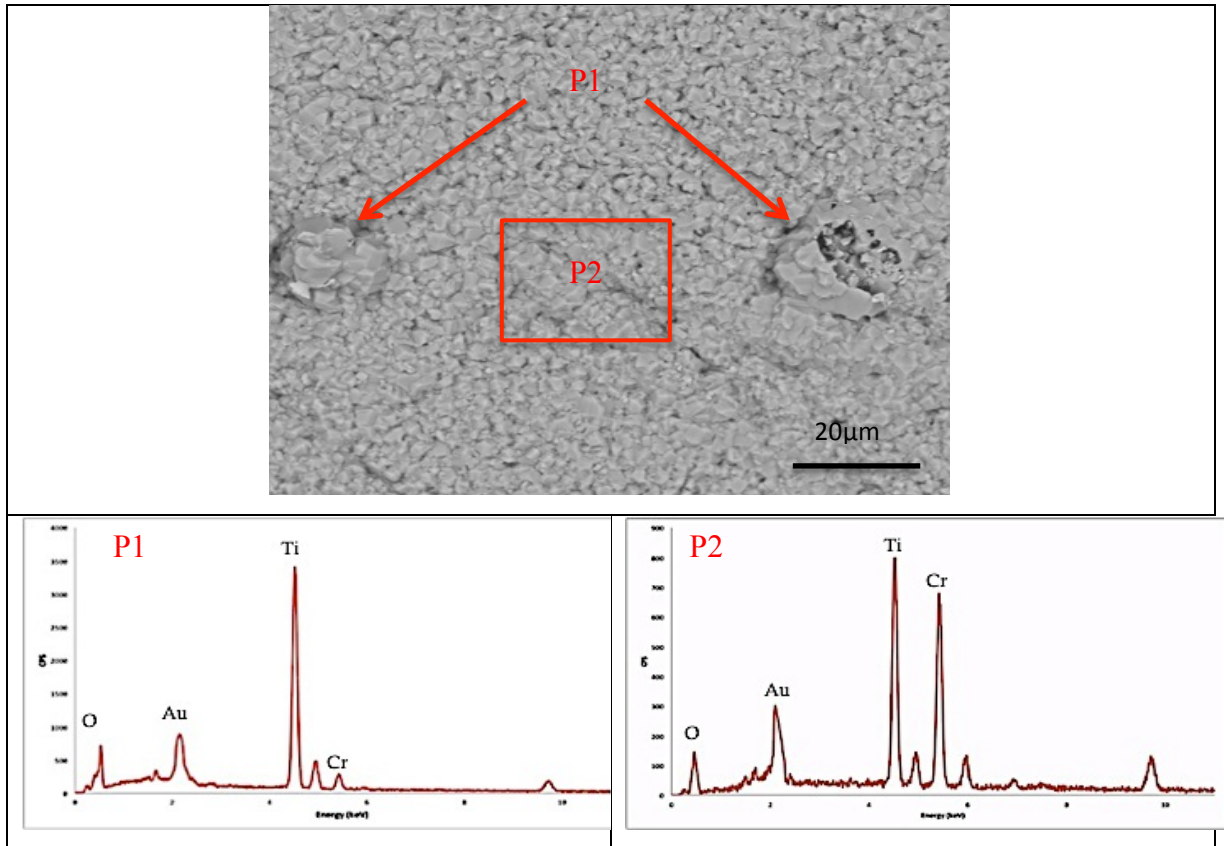


Figura 4. 15 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en una muestra oxidada a 1000°C por 48 horas. (P1 = punto 1; P2 = punto2)

En la Figura 4.16 se muestran tres imágenes de MEB con su respectivo análisis mediante EDX, en primer lugar se presenta la imagen 4.16 a) correspondiente a la condición de oxidación de 800°C por 150 horas de exposición; en dicha imagen se logra ver como existe el crecimiento del  $\text{TiO}_2$  entre las denominadas hojuelas (punto 2), las cuales corresponden a un óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), punto 1. Este crecimiento pudiera dar indicio de lo que se mencionó anteriormente respecto a la función de los huecos, que permiten la difusión de oxígeno en el material y este se sigue oxidando; en este caso el óxido de cromo no ha logrado formar una capa uniforme o sin defectos (huecos) sobre el material, lo que genera que con el paso del tiempo y la difusión se permita el crecimiento del  $\text{TiO}_2$  entre los óxidos de cromo. Posteriormente las imágenes 4.16 b) y c) corresponden a las temperaturas de oxidación de 900 y 1000°C; en dichas imágenes se analizaron los nódulos que aparecen en las imágenes, donde ambos resultaron ser ricos en Ti (punto 3 y punto 4). El resto de la

imagen arrojó una composición química similar a la que se presentó en la Figura 4.15 Punto 2.

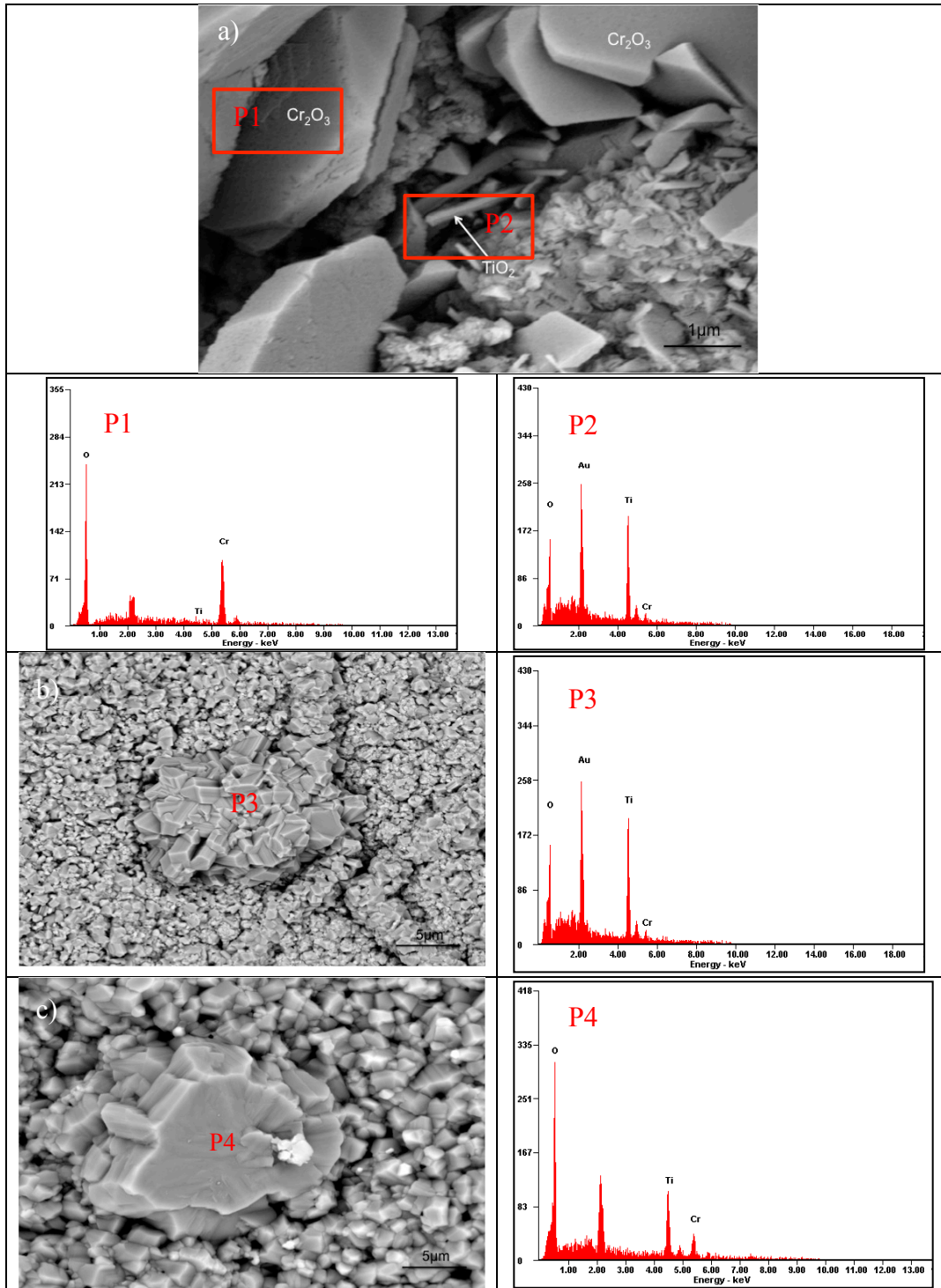


Figura 4. 16 Análisis químico mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la superficie. a) muestra oxidada a 800°C por 150 horas, punto 1 “P1” y punto 2 “P2”; b) muestra oxidada a 900°C por 96 horas, punto 3 “P3”; c) muestra oxidada a 1000°C por 48 horas, punto 4 “P4”.

La Figura 4.17 muestra un mapeo de composición química de un producto de oxidación encontrado en una muestra oxidada a 800°C por 150 horas, donde dicha partícula o nódulo resultó ser rica en Ti y por ende  $\text{TiO}_2$  rodeada de una zona rica en Cr.

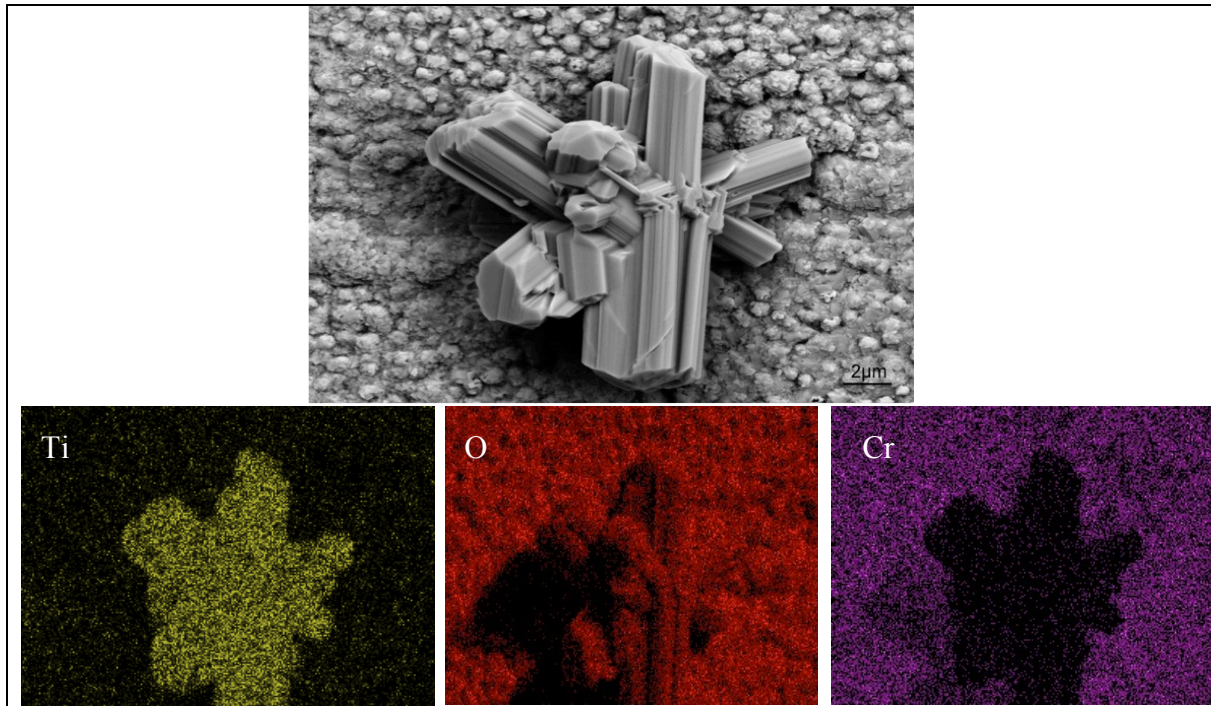


Figura 4. 17 Mapeo de composición química mediante MEB-EDX de una muestra oxidada a 800°C por 150 horas.

Lo que se observó respecto a los productos de oxidación, fue que conforme pasa el tiempo de exposición a la temperatura, la superficie presentaba diferentes óxidos, como son el  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , donde el primero aparece con mayor presencia sobre la superficie, pero a tiempos de 150 horas, se encontraron partículas ricas en Cr, lo cual se podría deber primordialmente a que después de un tiempo determinado el Cr del material está difundiendo hacia la superficie, debido a que el material contiene mayor porcentaje en peso de Cr que de Ti y en ese instante de tiempo y temperatura podrían llegar a tener la misma velocidad de formación del óxido, promoviendo así la formación de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sobre la superficie. Un ejemplo de este fenómeno se aprecia tanto en la Figura 4.16 a) y mas claro en la Figura 4.18, en donde en ésta ultima figura se muestra una partícula rica en cromo rodeada de una zona rica en Ti.

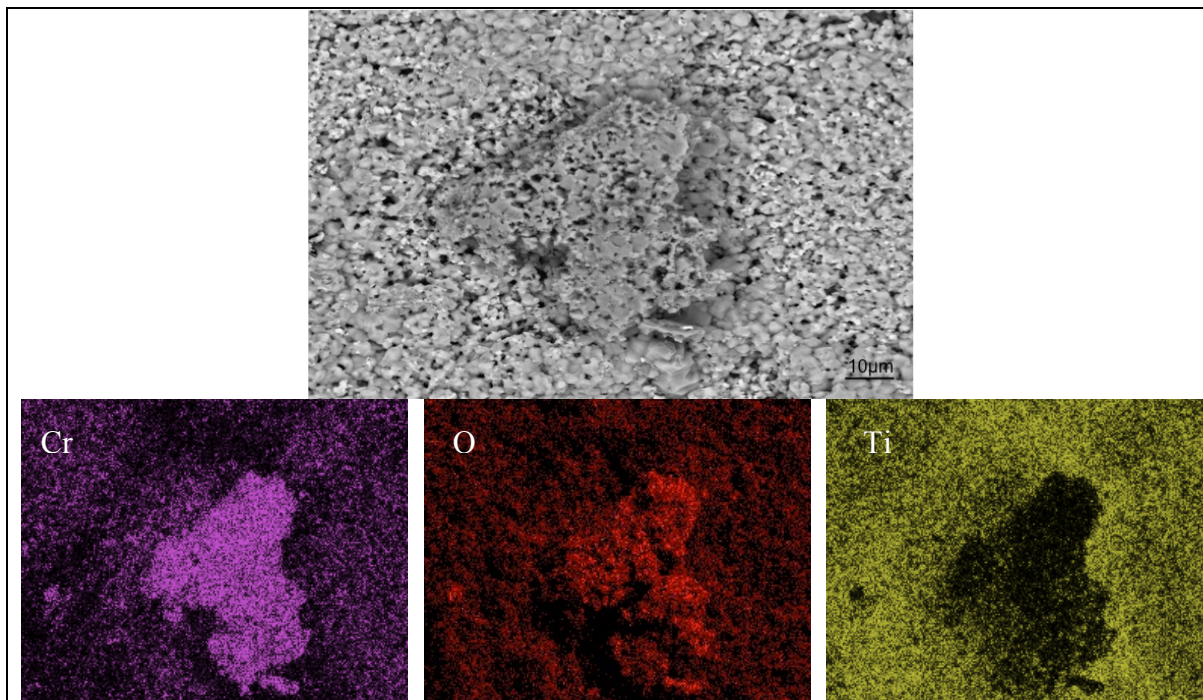


Figura 4. 18 Mapeo de composición química mediante MEB-EDX de una muestra oxidada a 800°C por 150 horas.

#### 4.2.3 Análisis de la sección transversal.

Ya que se analizó la superficie de las muestras oxidadas mediante microscopía óptica, DRX y MEB-EDX, se prosiguió a analizar la sección transversal de las muestras, con el fin observar los productos de oxidación, y así poder determinar la dimensión de la capa de óxido que se haya formado sobre el material, además de corroborar si solo se encuentran óxidos ricos en Ti y Cr, como se han encontrado en el estudio superficial.

Las imágenes correspondientes al análisis de la sección transversal de las muestras oxidadas a 800°C por los diferentes tiempos se muestran en la Figura 4.19, donde se logra apreciar como la capa formada es muy delgada a 24 horas de exposición, ya que la capa mide aproximadamente 0.7µm, pero conforme pasa el tiempo de exposición la capa formada en ciertas zonas del material llega a medir hasta 3 µm.

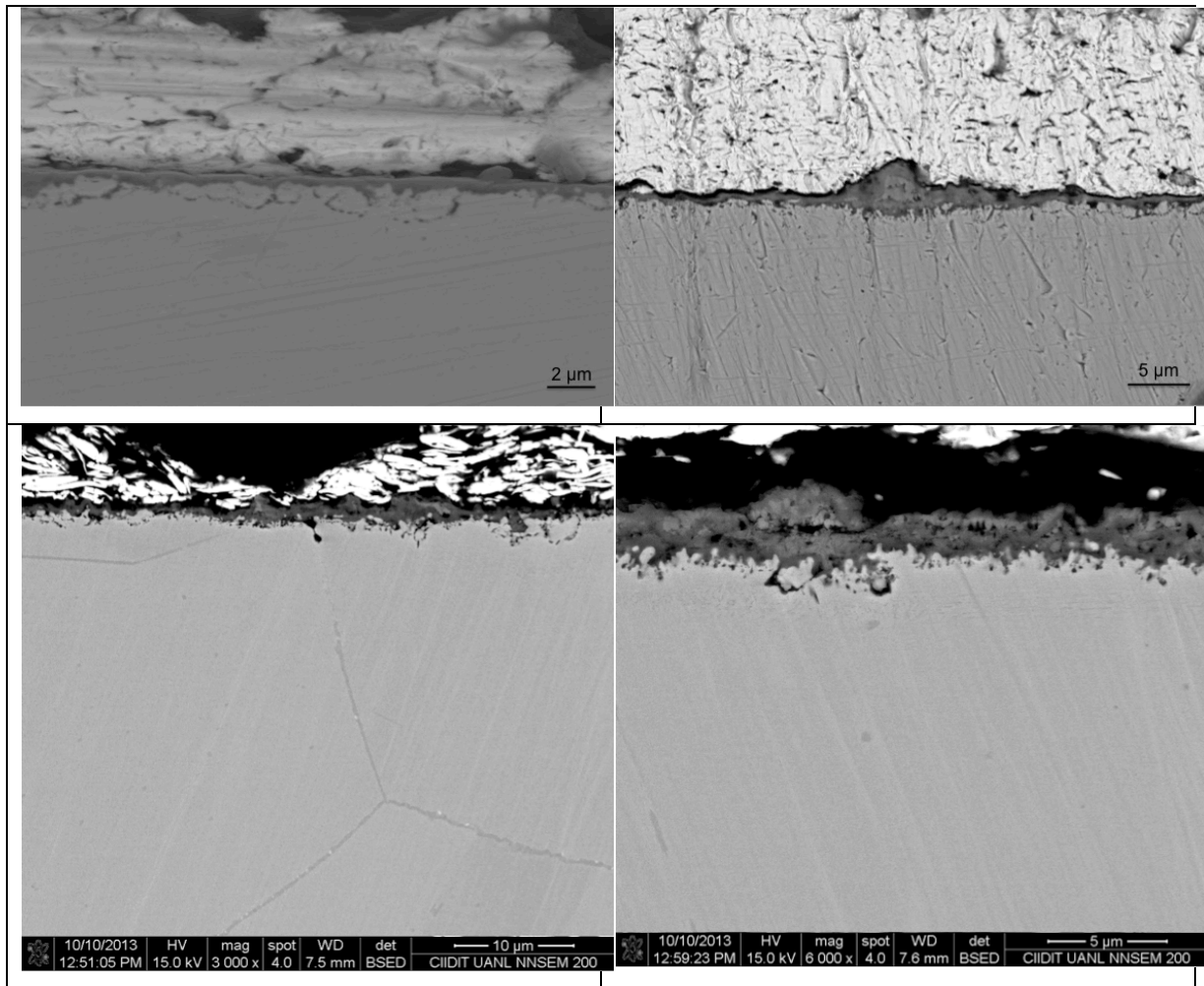


Figura 4. 19 Análisis de la sección transversal de las muestras oxidadas a 800°C, mediante MEB.

Para todas las temperaturas y tiempos de oxidación, se encontraron zonas irregulares de óxido como se observa en las Figuras 4.19, 4.20 y 4.21; a este fenómeno de oxidación se le denomina como oxidación interna. Un aspecto importante sobre la oxidación interna, es que ésta tiende a crecer sobre los límites de grano y el tamaño de las partículas crece respecto al tiempo de oxidación, caso similar al  $\text{TiO}_2$  en la superficie.

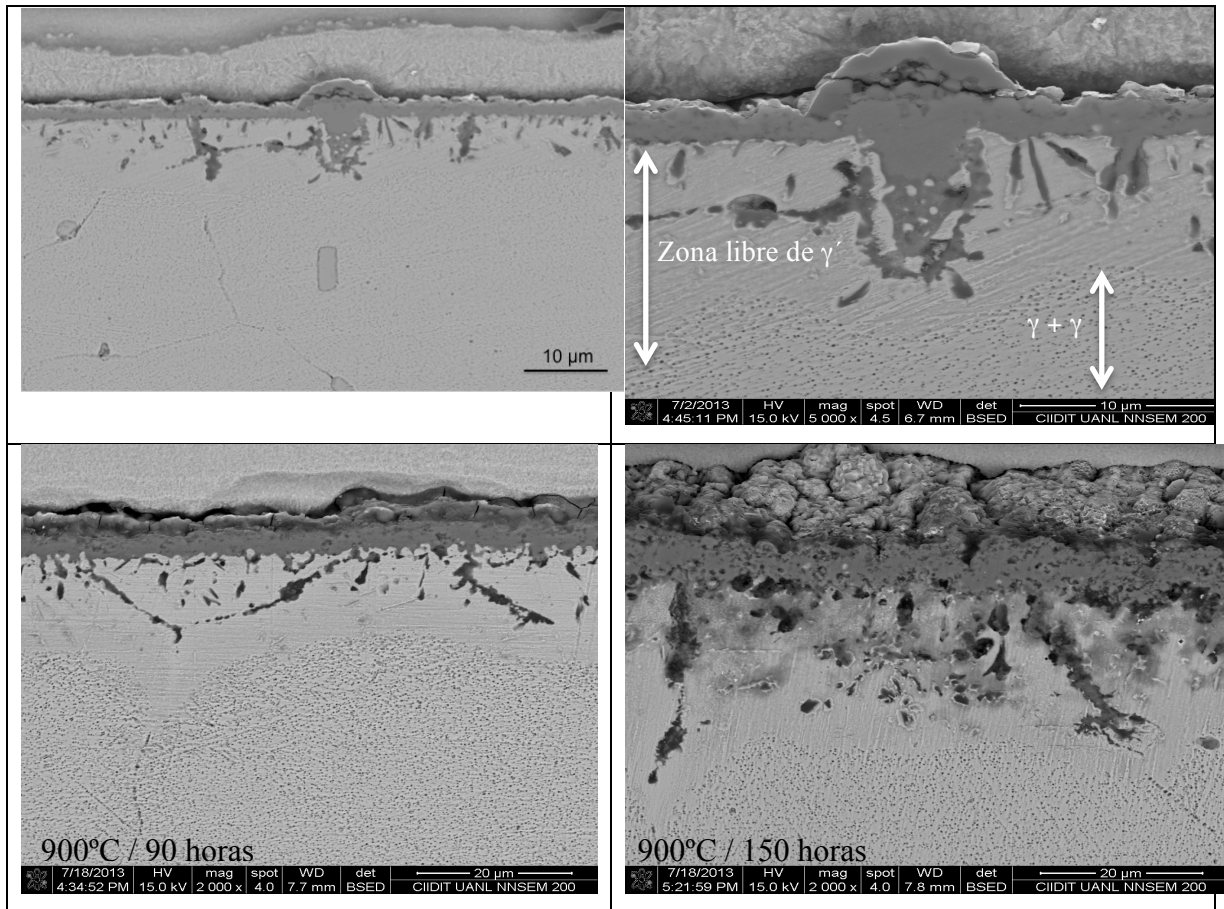


Figura 4. 20 Análisis de la sección transversal de las muestras oxidadas a 900°C, mediante MEB.

La Figura 4.21 muestra las imágenes captadas de las muestras que fueron oxidadas a 1000°C por diferentes tiempos, en las distintas imágenes a simple vista se ve como tanto la capa de óxido como la zona de oxidación interna incrementan en tamaño respecto al tiempo de exposición; incluso en la Figura 4.21 c) y d) se aprecia claramente como las partículas de oxidación interna se forman en los límites de grano hasta ocupar el mismo. Como se mencionó anteriormente dicha preferencia de la formación del óxido en los límites de grano se debe a que estas regiones son las de mayor energía.

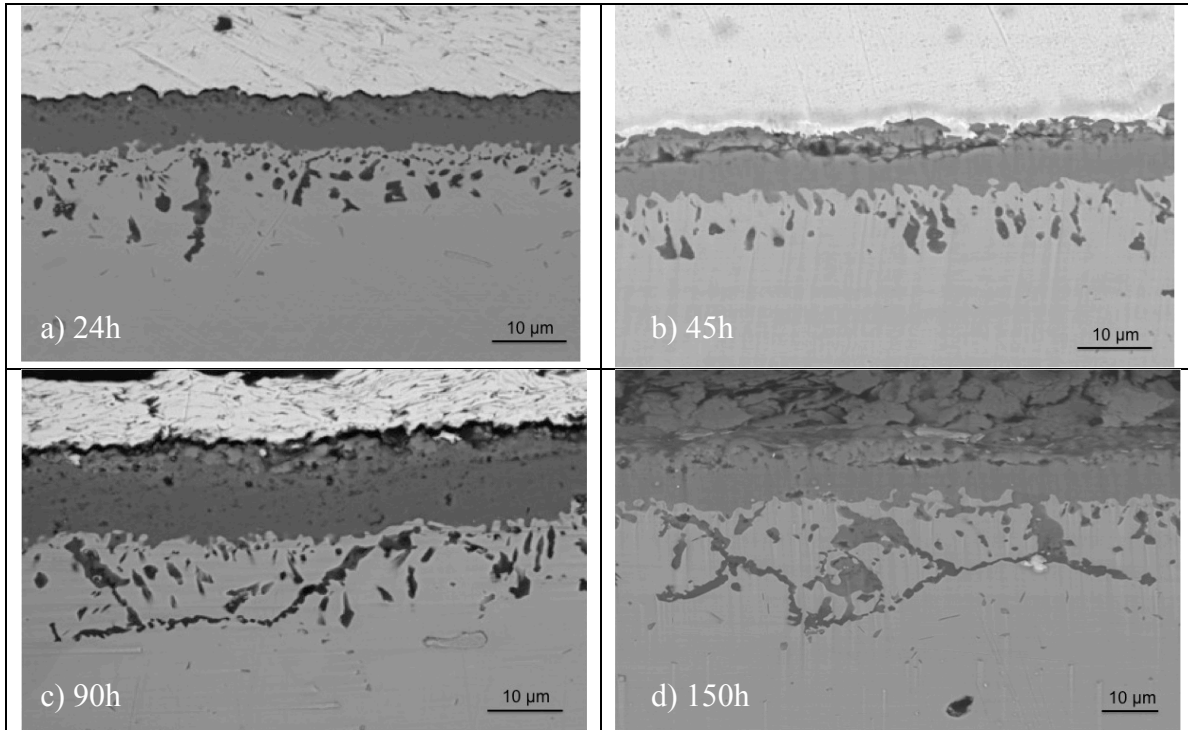


Figura 4. 21 Análisis de la sección transversal de las muestras oxidadas a 1000°C mediante MEB.

Una vez analizadas todas las condiciones de oxidación, en la Figura 4.22 se presenta un resumen de los datos obtenidos del análisis de la sección transversal de cada condición, entre los datos destacados están: espesor de capa de óxido, profundidad de la oxidación interna y daño generado por la oxidación. Las muestras que fueron oxidadas a 1000°C fueron las que presentaron mayor producto de oxidación, respecto a 800 y 900°C, ya que se lograron daños generados por oxidación de aproximadamente 60 μm.

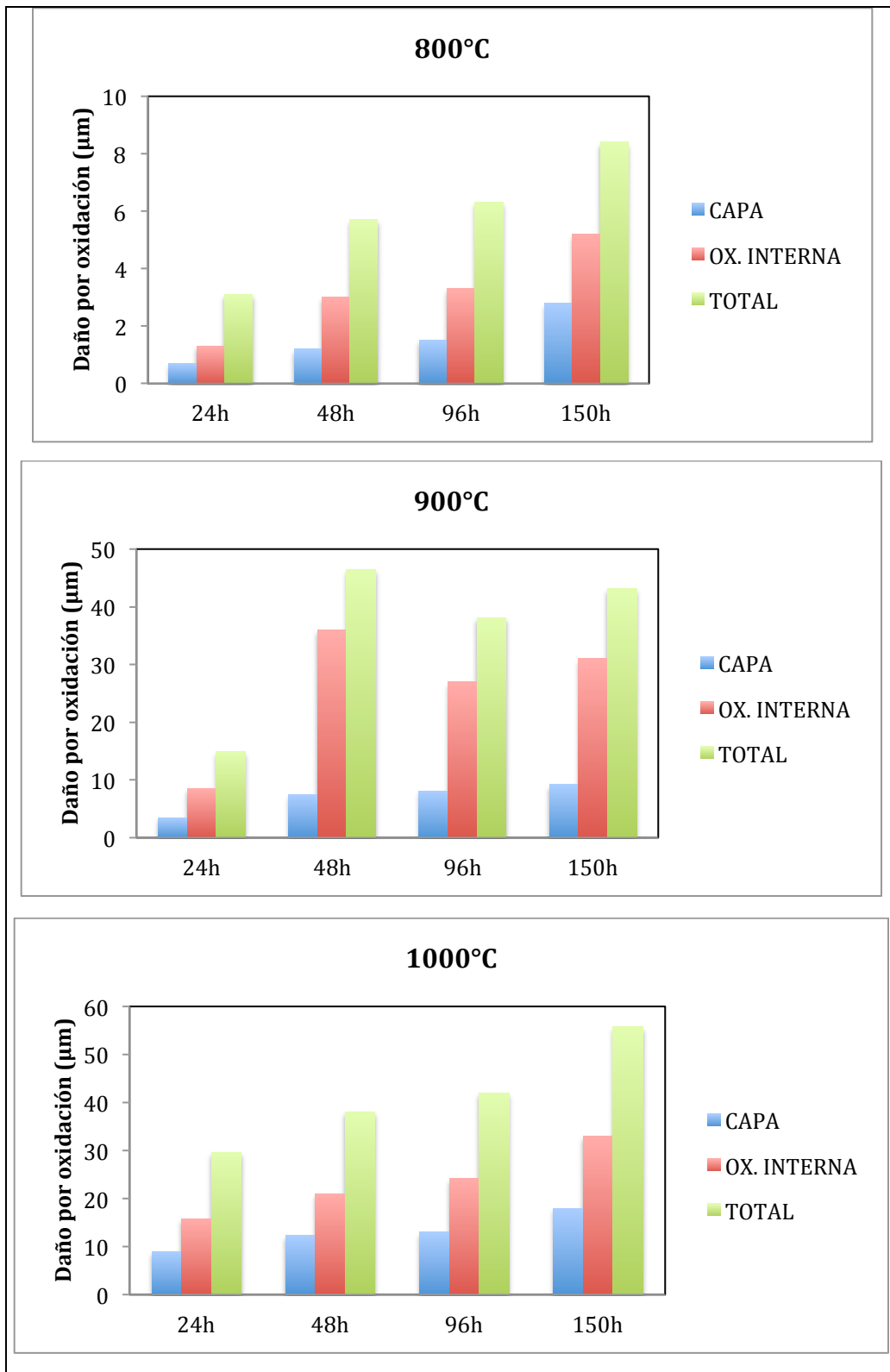


Figura 4. 22 Gráficos de los Daños generados por la oxidación en las diferentes condiciones de oxidación 800, 900 y 1000°C.

Con los resultados arrojados de la Figura 4.22 se hizo una comparación con los valores obtenidos respecto al cambio en masa por unidad de área, con el fin de mostrar que haciendo uso del valor de daño total por oxidación se puede determinar que tipo de oxidación se esta llevando a cabo (ley de la oxidación); siendo la ley parabólica la que cumple como se había hecho mención en la Figura 4.5. Este resultado se exhibe en la Figura 4.23.

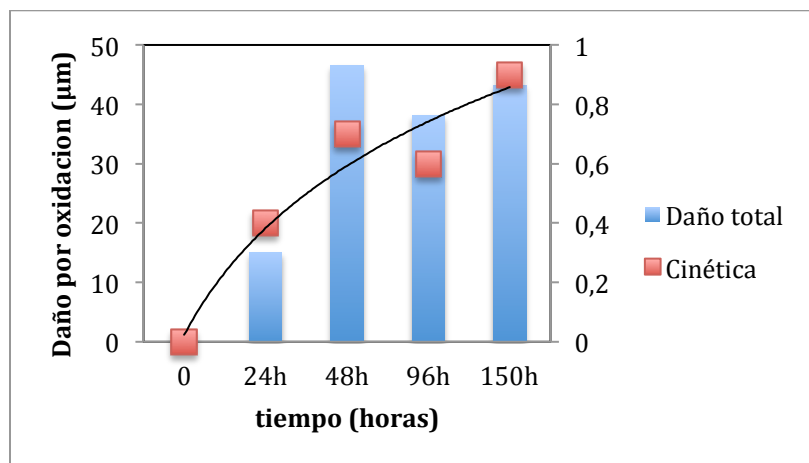


Figura 4. 23 Obtención de la cinética de oxidación mediante el daño por oxidación.

Haciendo uso del detector EDX se hicieron análisis puntuales en las diferentes zonas que se encontraron en las secciones transversales, para determinar que óxidos son los que están presentes en el material, además del rutilo y de la cromia. En la Figura 4.24 se muestra una imagen obtenida del MEB-EDX donde se encontraron tres tipos de óxidos, los cuales son:  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $Cr_2O_3$ ; además de los óxidos se encontraron nitruros de titanio (TiN).

Una vez que ya se conocen todos los óxidos que están presentes en los procesos de oxidación estudiados, se puede proponer un mecanismo de oxidación, el cual esta basado en los resultados arrojados en este trabajo. Dicho mecanismo de oxidación se presenta detalladamente en el Anexo B.

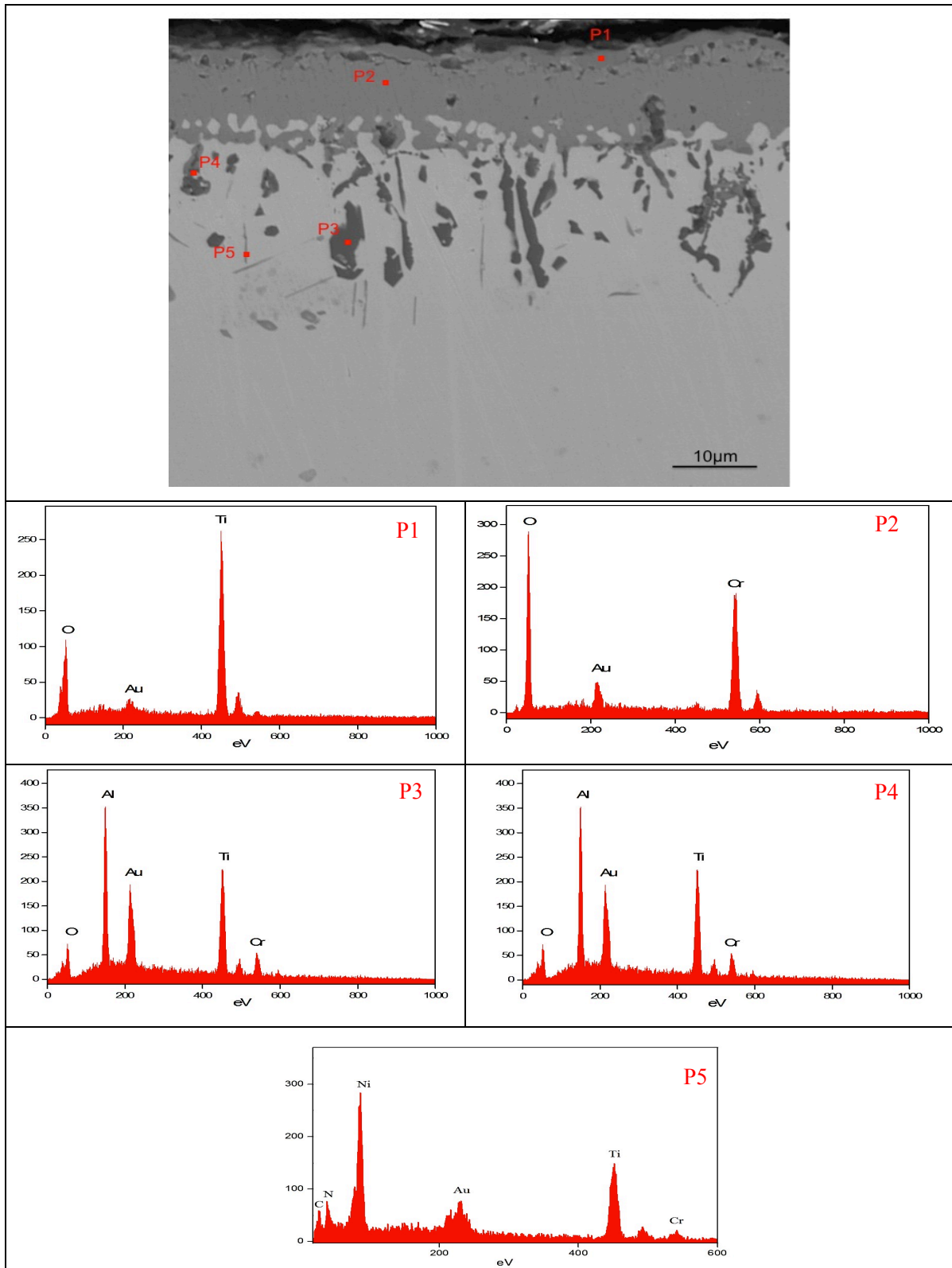


Figura 4. 24 Identificación de los óxidos y nitruros presentes en una superaleación base Ni, oxidada a 1000°C por 45 horas.

Así fue como se identificaron las fases generadas por el proceso de oxidación mediante análisis puntuales de EDX, también se realizaron mapeos de composición química, con el fin de demostrar de una forma más clara la formación de cada uno de los óxidos, Figura 4.25, ya que como se observa en la Figura 4.24, los óxidos se diferencian en base a su tonalidad (tonos de gris), debido a la señal de electrones retodispersados, donde las áreas más claras pertenecen a los materiales con peso atómico mayor; y con un mapeo de composición química se aprecia de una manera más sencilla las zonas correspondientes de cada óxido o fase (nitruro, carburos, etc).

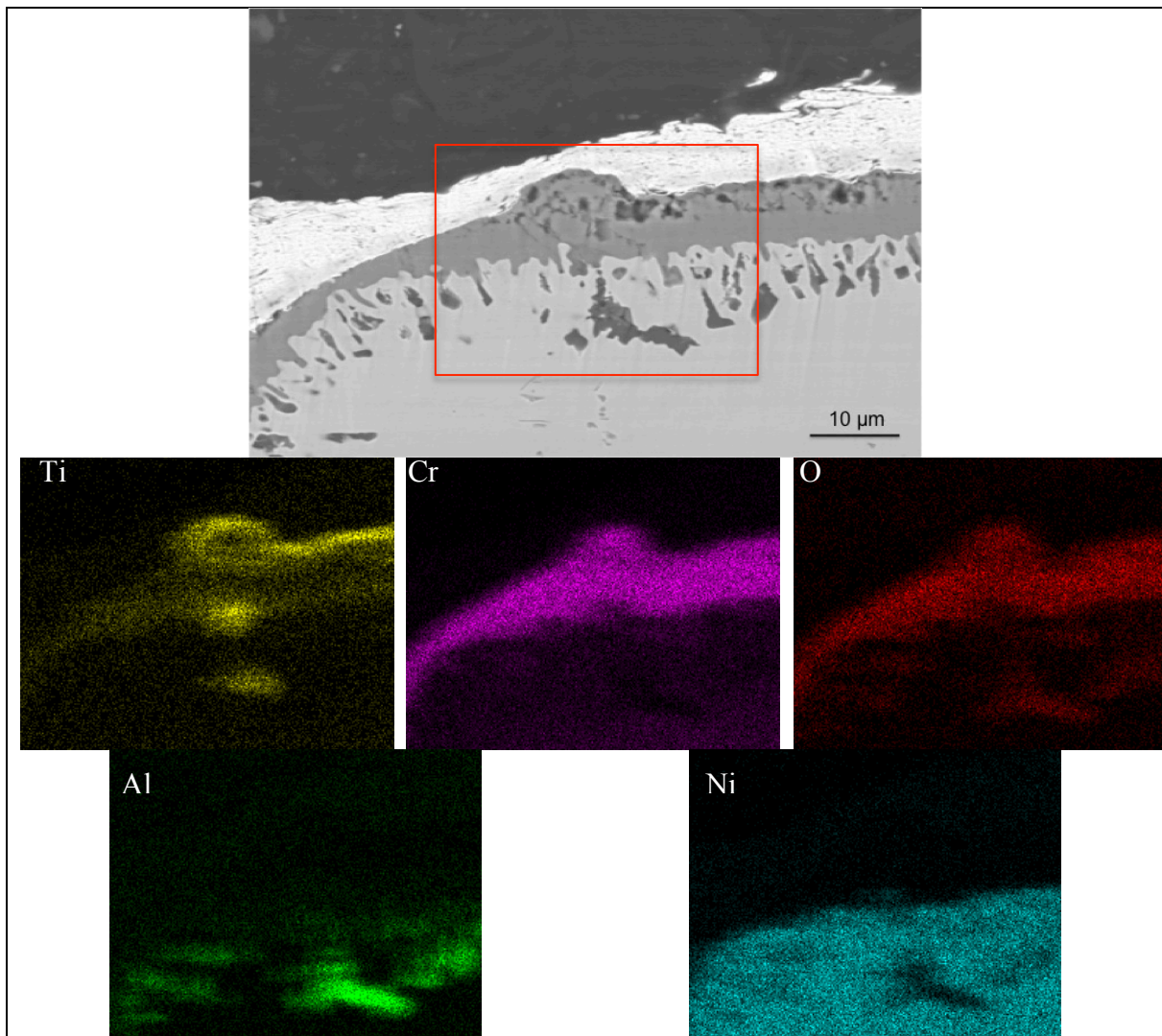


Figura 4. 25 Mapeo de composición química de la sección transversal de una muestra oxidada a 1000°C por 48 horas.

En base al mapeo de composición química de la Figura 4.25, se puede tener un resultado más claro de los óxidos formados, así como su posición. En la misma figura se puede observar que como resultado del proceso de oxidación a 1000°C por 48 horas se forma una capa de óxido delgada de  $\text{TiO}_2$ , seguida de una capa de óxido más gruesa rica en Cr, además que se tienen partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  como oxidación interna. La formación de los óxidos mencionados se presentó en todas las condiciones de oxidación, variando la cantidad de óxido formado tanto en la superficie como interna.

Respecto al comportamiento del aluminio en el proceso de la oxidación, lo encontrado en el material de estudio está de acuerdo con el trabajo previo en la aleación IN617 [8 y 9] y con el modelo de predicción de Ni-Cr-Al [10], donde se encontró que Al forma en los límites de grano partículas de oxidación interna. Existen tres condiciones necesarias para formar óxidos internos de un elemento de aleación [11]. La primera es una energía más baja de formación del óxido interno de óxido externa. Se puede ver en el diagrama Ellingham-Richardson (Figura 1.1) que la energía de formación de Al es más baja que la del óxido de Cr. El segundo es un valor negativo grande de esta energía de formación. El diagrama de Ellingham-Richardson muestra que el óxido de Al tiene la más baja energía de Gibbs de la formación de entre todos los elementos de aleación. La tercera condición es una baja concentración del elemento en la aleación en comparación con los otros elementos oxidantes. La aleación Haynes 282, contiene alrededor de 1.5 % en peso de Al y alrededor de 3% de Ti, que es un contenido bajo en comparación con el contenido de Ni y Cr, lo cual es un bajo contenido y que está de acuerdo con lo reportado por Smialek y Meier [12], quienes mencionan que no es suficiente para formar una capa de óxido externa y continua, para una aleación con composición química similar (IN 617).

En el caso del  $\text{TiO}_2$  se observó que al igual que la alúmina, se forma como oxidación interna, pero conforme transcurre el tiempo de exposición se logra formar una capa de óxido sobre el material, pero dicha capa no es tan gruesa en comparación con la formada por el cromo. La capa de óxido predominante, la cual aumenta de manera importante con el tiempo se compone principalmente de cromo, como se predijo por el modelo de Ni-Cr-Al de Giggins y Pettit [10]. Uno de los elementos más activos en la

aleación es el cromo, ya que es el elemento de los denominados formadores de óxidos que tiene el más alto contenido en porcentaje en peso en la aleación, por lo tanto el suministro de cationes de cromo para la capa de óxido es muy importante en comparación con otros elementos. Sin embargo, para tiempos de oxidación mas largos (28 días ) se ha reportado que tanto el níquel como el manganeso tienen presencia en la capa de óxido. Esto se puede explicar por las velocidades de difusión de estos dos elementos en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ : Lobnig y col. [13] reportaron que a  $900^\circ\text{C}$  el manganeso tiene un coeficiente de difusión en una capa de óxido de cromo crecido en una aleación Fe- 20Cr-12Ni aproximadamente de dos órdenes de magnitud más alta que el cromo ( $D = 1910^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para Mn y  $D = 8910^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para la auto difusión de Cr para un tiempo de 4 horas de recocido ); Sabioni y colaboradores [14] demostraron que la velocidad de difusión de níquel es mayor que la auto difusión de cromo en cromita a  $900^\circ\text{C}$ .

### **4.3 Oxidación cíclica**

A continuación se expondrán los resultados obtenidos de las condiciones cíclicas, las cuales se llevaron a cabo como se mencionó en el Capitulo 3. El análisis de las muestras oxidadas de forma cíclica fue similar al realizado con las muestras oxidadas isotérmicamente. Por lo que para cada condiciones se llevaron a cabo análisis de superficie y de sección transversal, haciendo uso de las técnicas de DRX y MEB-EDX.

#### **4.3.1 Oxidación cíclica en aire.**

La oxidación cíclica se llevó a cabo en un horno tubular con el suministro de aire, pero con la variante de que al término de cada ciclo de alta temperatura; las muestras se enfriaron al aire, unas muestras se mantuvieron en un ambiente salino y húmedo, mientras que el resto solo se mantenía en condiciones ambientales del laboratorio. Las muestras que se mantuvieron en un ambiente salino se le denominará como con sal aire (CSA), mientras que a las muestras que se mantuvieron en condiciones ambientales se les llamará sin sal aire (SSA).

#### **4.3.1.1 Cinética de oxidación.**

Uno de los aspectos importantes del porque llevar a cabo un estudio de oxidación cíclica, es con el fin de conocer los cambios en masa respecto al tiempo, al igual que una oxidación isotérmica, pero en condiciones cíclicas dicho cambio de masa puede llegar a ser mas evidente o catastrófico debido a los esfuerzos térmicos inducidos. Por lo que es preponderante el conocer y tener registro a partir de que tiempo comienza el material a sufrir mayores cambios, respecto a la masa.

En la Figura 4.26 se muestran las cinéticas de oxidación para ambas condiciones de oxidación; la cinética de la condición CSA se aprecia que los puntos graficados llegan a tener una tendencia parabólica, pero estos no se ajustan tanto a una la línea de tendencia como los datos graficados de la condición SSA; en ésta ultima condición los puntos correspondientes a los ciclos 8 al 10, es cuando se aprecia un cambio mas notorio en el cambio en masa (perdida-ganancia). Los cambios en masa respecto a cada ciclo térmico se plasmaron en la Tabla 4.5.

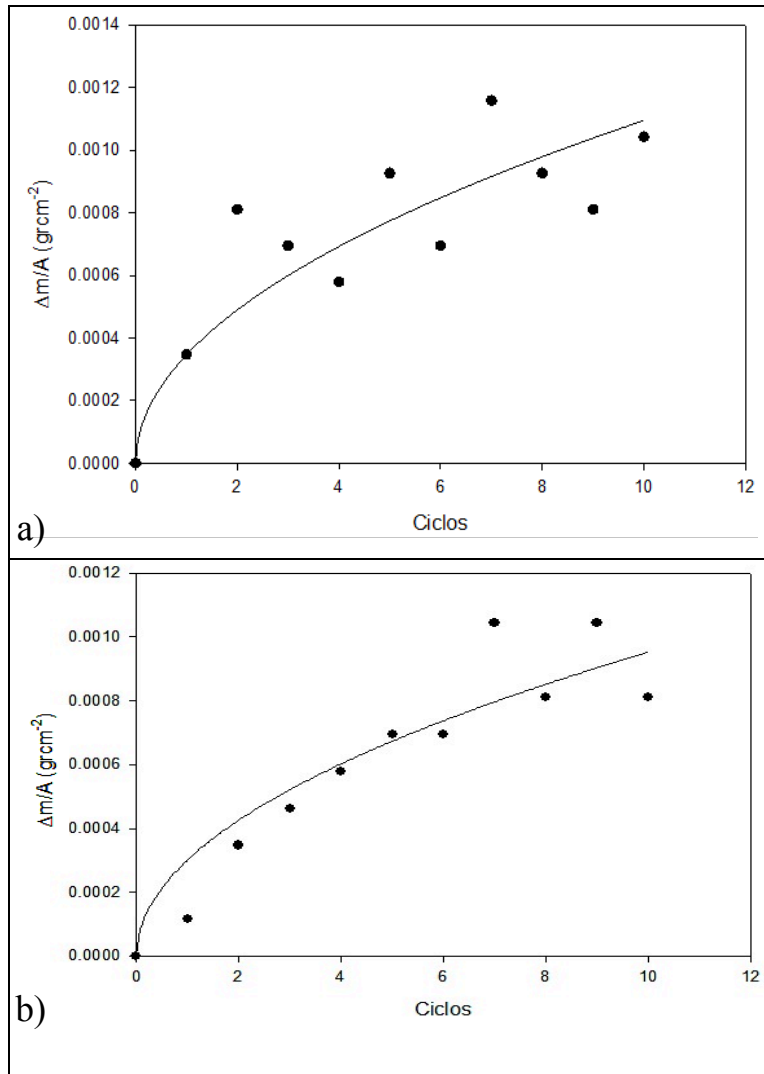


Figura 4. 26 Cinética de oxidación. a) CSA; b) SSA.

De los datos graficados en la Figura 4.26, se puede observar que en la condición que se mantuvo en el enfriamiento en sal, se tuvo un cambio en masa mayor, dicho cambio se puede adjudicar al efecto de la sal en la formación del óxido, ya que es bien conocido que ésta es un promotor para aumentar la rapidez de oxidación de un material metálico, por lo que en base a estos resultados arrojado, se podría decir que en a condición de enfriados en sal, ésta si tuvo un efecto en la cinética de oxidación del material de estudio.[15-17]

Tabla 4. 5 Cambio en masa en cada ciclo de las condiciones CSA y SSA.

Condición de oxidación	Cambio en masa por cada ciclo térmico (mg)									
	1C	2C	3C	4C	5C	6C	7C	8C	9C	10C
CSA	0.3	0.7	0.6	0.5	0.8	0.6	1	0.8	0.7	0.9
SSA	0.1	0.3	0.4	0.5	0.6	0.6	0.9	0.7	0.9	0.7

### 4.3.1.2 Análisis superficial

#### 4.3.1.2.1 Difracción de rayos-X

Los resultados obtenidos respecto a la difracción de rayos-X para la oxidación cíclica en ambiente salino y ambiente, se encuentran en el Anexo A (figura A.13 a figura A.18); en dichas gráficas se logra apreciar que a excepción de la condición de oxidación con sal aire después de 5 ciclos, el resto de las condiciones de oxidación solo se detectaron dos tipos de óxidos sobre la superficie, los cuales que son:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ , ya que en la condición CSA después de 5 ciclos se obtuvo un pico de difracción el cual puede corresponder al óxido  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , además de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ .

En todas las condiciones el material difractó en los planos correspondientes al material base, siendo al ciclo térmico número 5 donde se presenta la mayor intensidad de los picos que corresponden a la matriz, Figura 4.27; lo cual pudiera dar indicios, de que con este numero de ciclos térmicos el material presenta una no uniformidad de la capa de óxido, o bien que exista desprendimiento de ésta, ya que la intensidad de los picos de la matriz incrementa respecto a la que se obtuvo a un ciclo térmico; esto puede ser debido a que no exista mucho producto de oxidación y por ende la señal del material base incremente o que la intensidad de los picos de los óxidos decrezca. Respecto a la señal obtenida a los 10 ciclos térmicos, la intensidad de las difracciones de los óxidos es mayor o está a la par de la intensidad de las difracciones del material base.

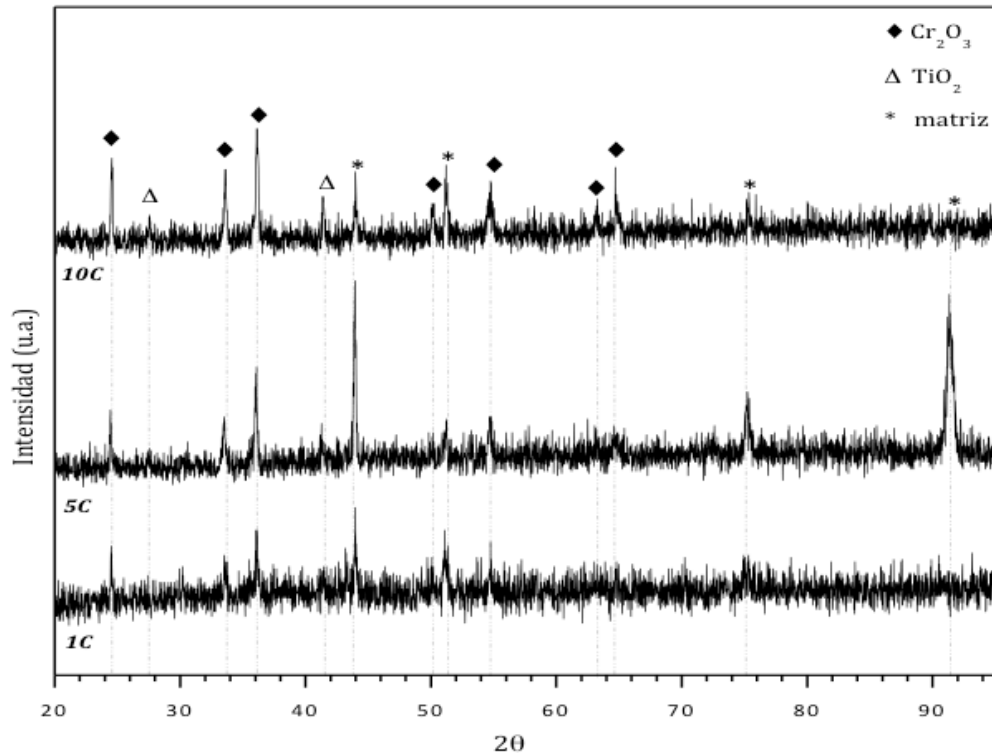


Figura 4. 27 Diagramas de difracción de las muestras SSA. 1C: 1 ciclo; 5C: 5 ciclos; 10C: 10 ciclos.

#### 4.3.1.2.2 Microscopio electrónico de barrido

Se llevó a cabo el análisis de la superficie de las muestras oxidadas a 1, 5 y 10 ciclos térmicos tanto para la condición CSA y SSA, las imágenes captadas a bajas magnificaciones se presentan en el Anexo C, en específico en la Figura C.1. En dicha figura se aprecia como al igual que en el proceso de oxidación isotérmica la formación de nódulos de óxidos está presente en la superficie. En el caso de la muestra oxidada por 5 ciclos bajo la condición CSA, en la superficie se encontraron mas formaciones de nódulos de óxido sobre la superficie, mientras que en la muestra oxidada por 10 ciclos en la misma condición de oxidación, se aprecia sobre la superficie formación de ampollas, las cuales son generadas por los cambios térmicos sufridos durante el proceso de oxidación cíclica y están propensos a fracturarse debido a los esfuerzos, ya que la parte externa de la cresta de la ampolla se encuentra bajo tensión, mientras que la cara interna de la misma se encuentra bajo compresión.

En el caso de las muestras oxidadas bajo la condición de oxidación SSA, la superficie de las muestras oxidadas se aprecia la formación de nódulos de óxido, pero en este caso la superficie muestra diferentes tonalidades de gris, lo cual da indicios ya sea de la formación de diferentes óxidos o que no se llegó a la formación de una capa uniforme sobre la superficie (ver Figura C.1).

En la Figura 4.28 se plasman las imágenes captadas mediante MEB de la superficie de las muestras oxidadas y posteriormente mantenidas en un ambiente salino (CSA) a altas magnificaciones, esto con el fin de observar de que tan uniforme o compacta se llevó a cabo la formación de los cristales de óxido en la superficie; donde en dicha figura se logra apreciar como los cristales de óxido formados se encuentran más separados uno del otro, esto debido a los esfuerzos térmicos inducidos sobre material, lo cual genera que se produzcan zonas favorables para la difusión de oxígeno u otro gas en el material a través de los huecos. Además que dichos huecos debilitarían las propiedades mecánicas de la capa de óxido, ya que éstos podrían hacer la función de concentradores de esfuerzos.

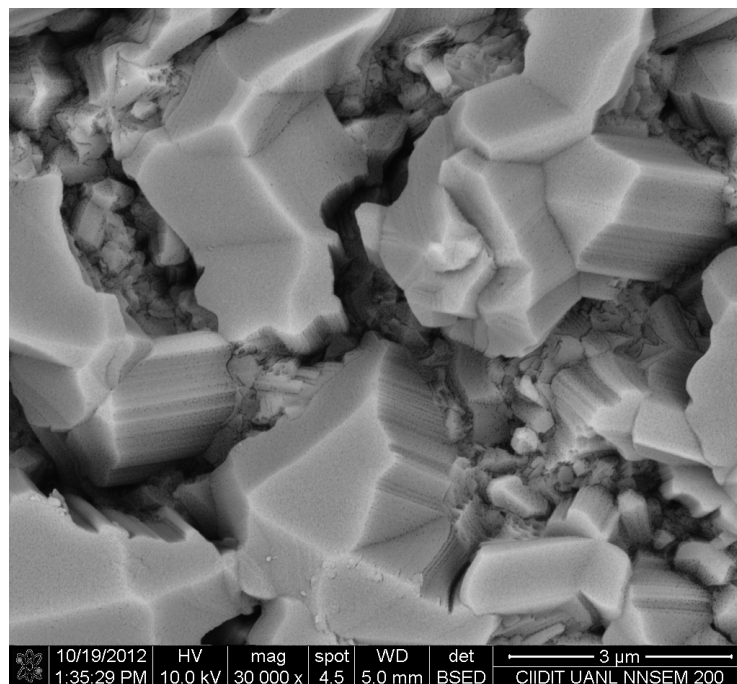


Figura 4. 28 Cristales de óxido formado en la superficie de la muestra oxidada por 10 ciclos bajo la condición de oxidación CSA.

Se aprecia claramente como el proceso de oxidación del material inicia preferencialmente en los límites de grano en la muestra que se oxidó durante un ciclo térmico bajo las condiciones de oxidación SSA, (ver Figura C.2) para posteriormente se llegue a la formación de nódulos de óxido. Dichos nódulos que se encontraron en ambas condiciones de oxidación resultaron ser ricos o compuesto principalmente por Ti, tal como se muestra en la Figura 4.29 y Figura C.3 y C.4, donde en esta última se presenta el análisis químico realizado mediante el detector EDX. En ésta misma condición de oxidación, pero en todas las muestras (1, 5 y 10 ciclos) se encontraron zonas con diferentes tonalidades, como se mencionó anteriormente, dichas zonas fueron analizadas mediante EDX obteniendo como resultado zonas ricas en Ni, otras ricas tanto en Ti como en Cr, así como los nódulos de óxidos de  $TiO_2$ ; donde la zona rica en níquel es del material base, el cual no fue cubierto por óxido; respecto a la zona rica en Ti-Cr, esta zona es donde se forma tanto óxido de titanio como de cromo. Estos resultados se presentan en la Figura C.4

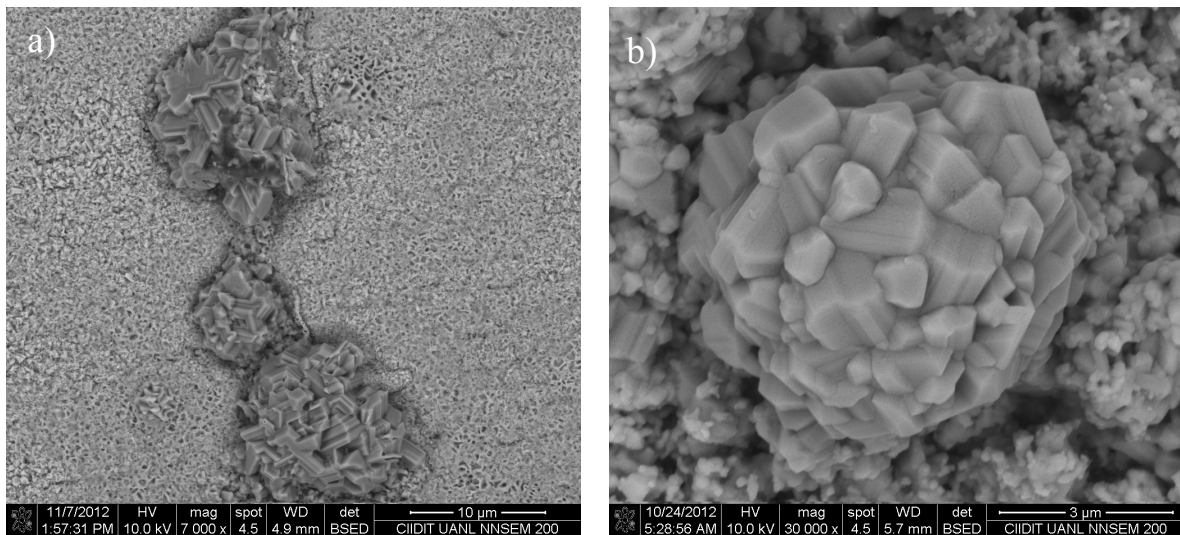


Figura 4. 29 Morfología de los nódulos de óxido ricos en Ti, encontrados en las muestras oxidadas bajo las condiciones de oxidación SSA.

Las muestras oxidadas bajo la condición de oxidación CSA mostraron variantes en el proceso de oxidación del material, ya que en la muestra que se óxido durante 5 ciclos térmicos presentó la formación de  $Cr_2O_3$  sobre la superficie del material, tal como se muestra en la Figura 4.30 y Figura C.5; esto pudo ser debido a que a este tiempo de

oxidación el cromo tuvo la misma facilidad de difundir hacia la superficie al igual que el titanio, caso similar a lo sucedido en la condición isotérmica (800°C por 150 horas de exposición), resultando así una superficie rica en óxidos de Ti y de Cr. Por otro lado la muestra oxidada durante 10 ciclos térmicos presentó zonas de desprendimiento de la capa de óxido formada en ciclos pasados, tal como se aprecia en la Figura 4.3 y cabe mencionar que esta condición de oxidación fue en la única en la que se encontraron zonas de desprendimiento de la capa.

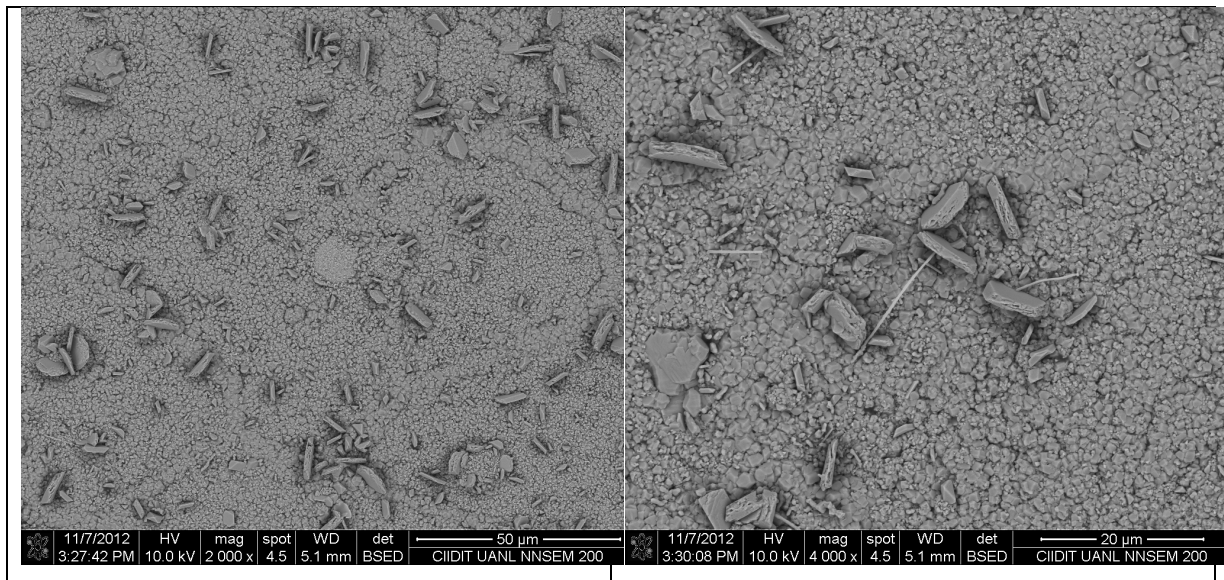


Figura 4. 30 Superficie de muestra oxidada por 5 ciclos bajo la condición CSA.

En la Figura 4.32 se presenta el análisis químico obtenido de las zonas con desprendimiento de la capa de óxido, donde las zona mas clara (P2) son las correspondientes al material base (ricas en Ni), mientras que los puntos 1 y 3 (P1 y P3) son ricos en óxido de titanio y óxido de cromo.

El desprendimiento de la capa a los 10 ciclos térmicos es perjudicial para el material y de llamar la atención, ya que esto lleva a la pérdida de material en un tiempo de trabajo relativamente corto en comparación al tiempo de vida que tienen los componentes fabricados con este tipo de material, ya que el desprendimiento de la capa de óxido provoca que el material entre en transición respecto a la formación de la capa de óxido, en el cual el

material seguirá trabajando bajo las condiciones tan agresivas como lo son las de un motor de propulsión, pero sin la protección de una capa de óxido, y este tipo de fallos son los que se deben cuidar para las aplicaciones aeroespaciales.

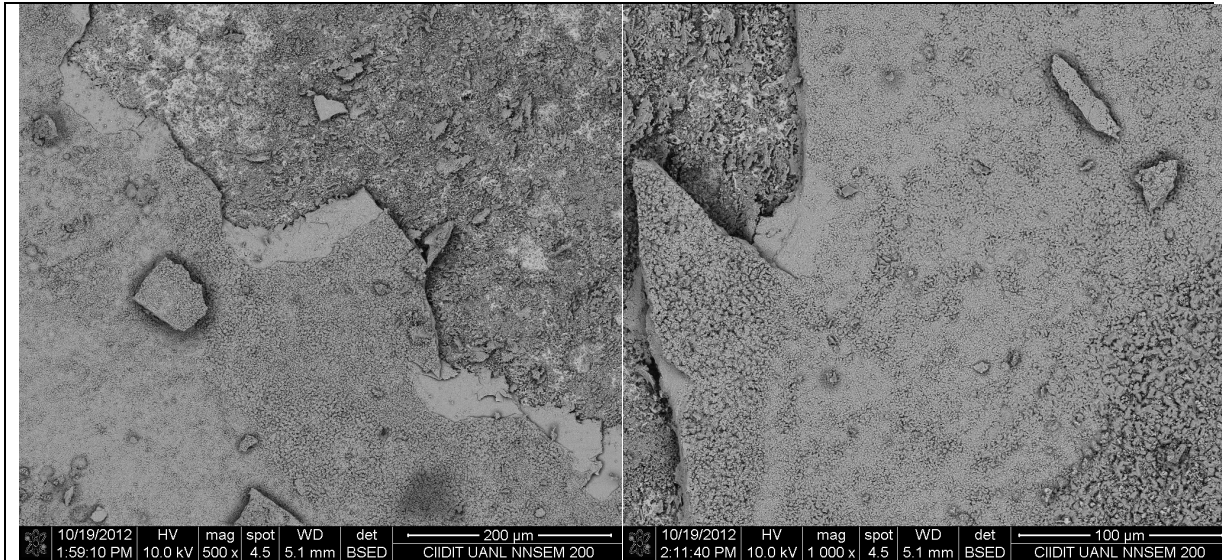


Figura 4. 31 Desprendimiento de la capa de óxido en muestras oxidadas bajo la condición CSA durante 10 ciclos térmicos.

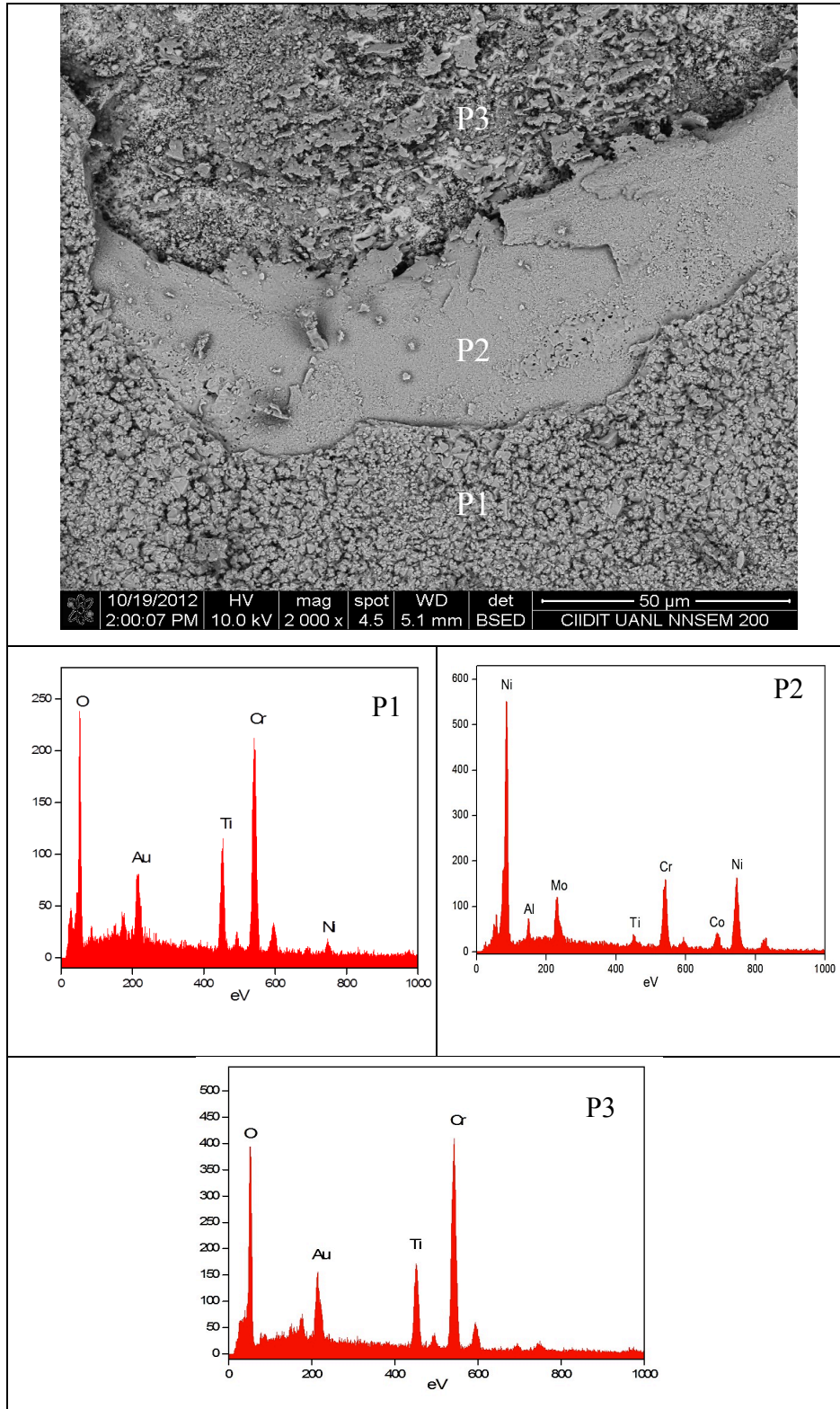


Figura 4. 32 Análisis químico de las diferentes zonas de la muestra que sufrió desprendimiento de la capa de óxido. Muestra oxidada bajo la condición CSA por 10 ciclos.

### 4.3.1.3 Análisis de la sección transversal

En la Figura 4.33 se muestran algunas de las imágenes obtenidas mediante el MEB, donde se logra ver que como resultado del proceso de la oxidación se produjo tanto una capa de óxido en el material así como oxidación interna. Este tipo de oxidación se presentó en todos los ciclos térmicos para ambas condiciones de oxidación, tal como se exhibe en la Figura C.6.

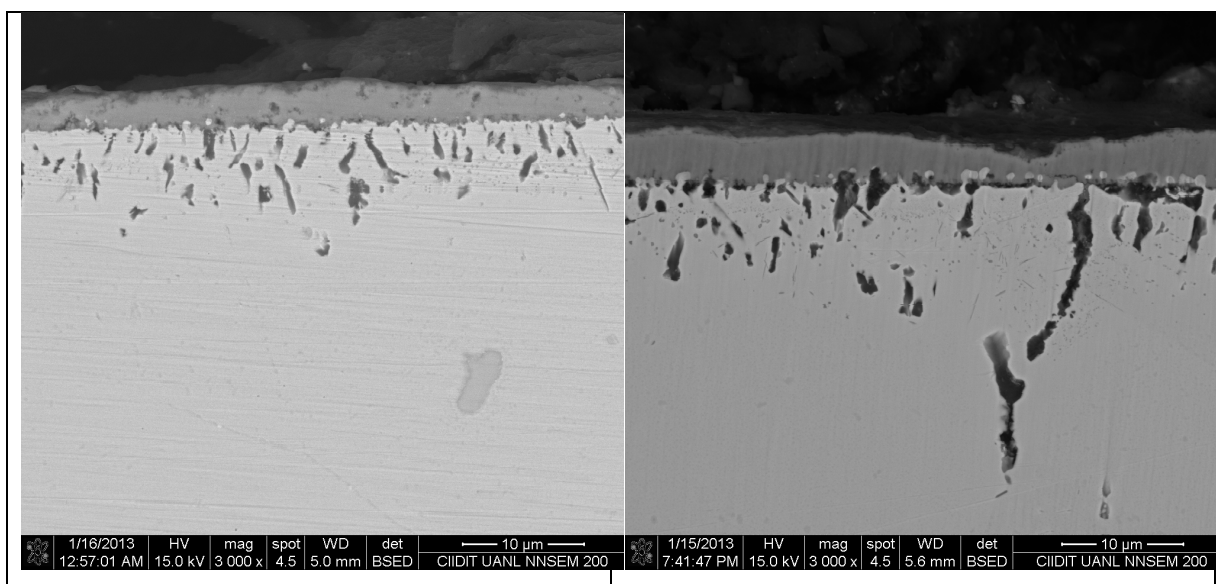


Figura 4. 33 Imágenes de la sección transversal de muestras oxidadas bajo la condición de oxidación CSA. (Izquierda 5 ciclos térmicos; derecha 10 ciclos térmicos).

Tanto en las muestras oxidadas bajo la condición de enfriamiento mantenido en ambiente salino como las mantenidas en ambiente de laboratorio, se observó que se logró la formación de una capa de óxido desde un ciclo térmico hasta los 10 ciclos de oxidación. Entre los óxidos que se detectaron son los ricos en titanio, cromo y aluminio, tal como se encontraron en la oxidación isotérmica.

En la Figura C.7 se presenta un mapeo de composición química de una muestra oxidada bajo la condición SSA durante 5 ciclos, la zona en la que se llevó a cabo el mapeo de composición es en la sección transversal de un nódulo de óxido formado en la superficie,

en ésta figura se logra apreciar claramente la posición de cada uno de los diferentes óxidos presentes, donde el titanio se posiciona en la parte superior de la imagen, seguida de una capa de óxido uniforme rica en cromo, además de la oxidación interna rica en aluminio y en algunas partículas en titanio.

En el caso de las muestras que se oxidaron bajo la condición CSA, la cual presentó diferencias en los óxidos formados en la capa de óxido respecto a la condición SSA, ya que en la muestra oxidada durante 5 ciclos térmicos presentó zonas ricas en níquel dentro de la capa de óxido, como se muestra en la Figura 4.34, donde en dicha figura se exhibe un mapeo de composición química de la capa de óxido de la muestra antes mencionada, donde se aprecia la formación de la capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , partículas de oxidación interna de alúmina, algunas zonas ricas en titanio, además de las zonas del óxido de níquel. La formación del NiO probablemente se deba a que previo al ciclo térmico número 5, haya existido un desprendimiento de la capa de óxido, lo cual promovió la formación de dicho óxido.

En la muestra que fue oxidada durante 10 ciclos térmicos bajo la condición CSA, se encontró un comportamiento de oxidación diferente a lo presentado hasta el momento, ya que en esta condición se presentó una doble capa de  $\text{TiO}_2$ , tal como se muestra en la Figura C.8, donde se presenta un mapeo de composición química del óxido formado en dicha condición de oxidación, donde se aprecia claramente la doble capa de  $\text{TiO}_2$ . Este fenómeno pudo ser provocado por el desprendimiento sufrido en esta condición, como se mostró en la Figura 4.31 y 4.32, siendo en ésta última donde se muestra el análisis químico de las diferentes zonas, donde la zona correspondiente al punto 1 de la misma figura, arrojó como resultado una mezcla de óxidos ricos en Ti y Cr, esto se evidencia en la Figura 4.36, donde se muestra un acercamiento de la zona antes mencionada (punto 1, Figura 4.32) y se aprecia como por debajo del óxido rico en cromo, está creciendo el  $\text{TiO}_2$ .

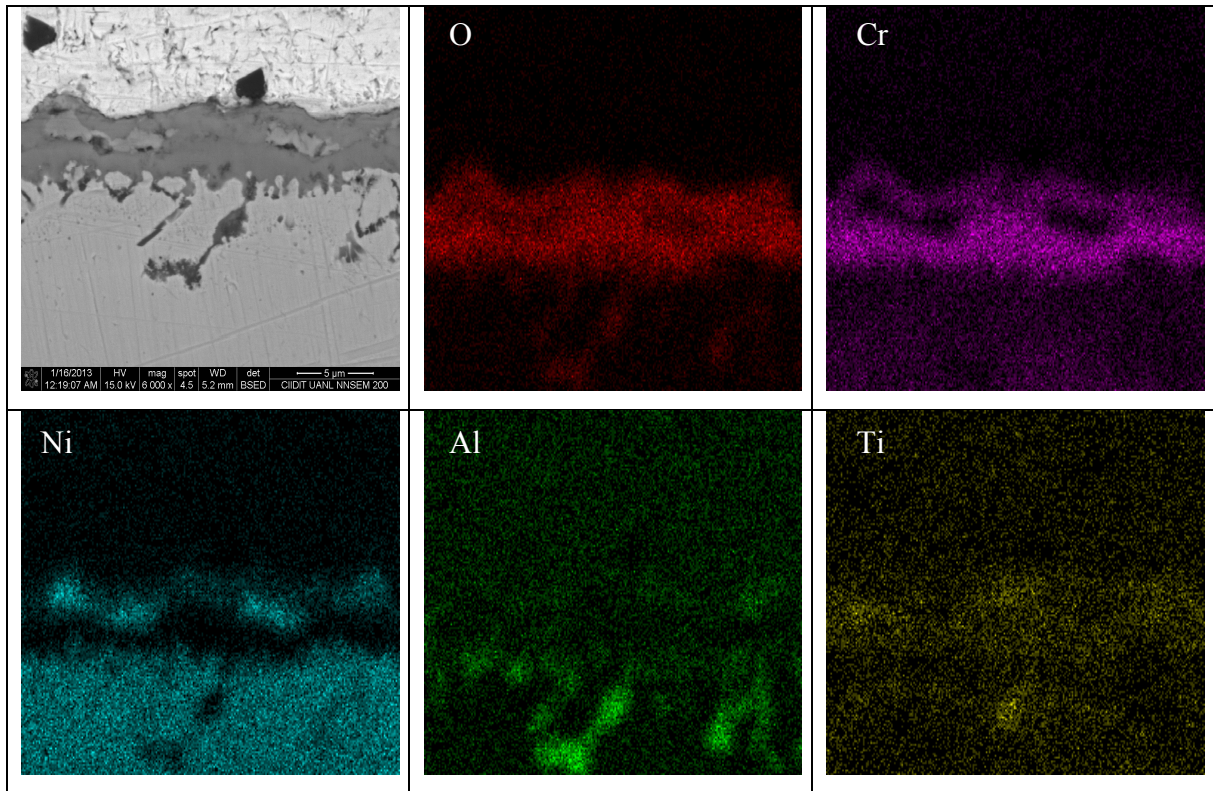


Figura 4. 34 Mapeo de composición química de una muestra oxidada bajo condiciones CSA durante 5 ciclos térmicos.

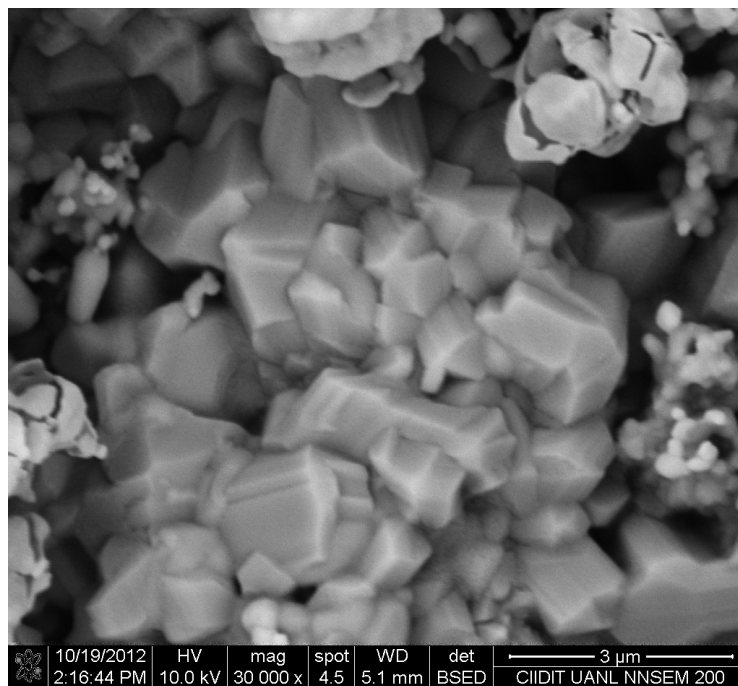


Figura 4. 35 Acercamiento de la zona (punto 1) de la Figura 4.23, formación de  $\text{TiO}_2$ .

Respecto a los daños generados por la oxidación, los datos arrojados de la medición de la dimensión de la capa de óxido, la penetración de la oxidación interna, así como la suma de las dos anteriores, para las dos condiciones CSA y SSA, son presentados en la Figura 4.36. En ésta figura se aprecia como se promovió un daño considerable en el material debido a la oxidación interna, ya que en zonas de la muestra se logró hasta una penetración de oxígeno y por ende formación de oxidación interna mayores a las 90  $\mu\text{m}$ , tal como se muestra en la imagen captada mediante MEB presentada en la Figura 4.37.

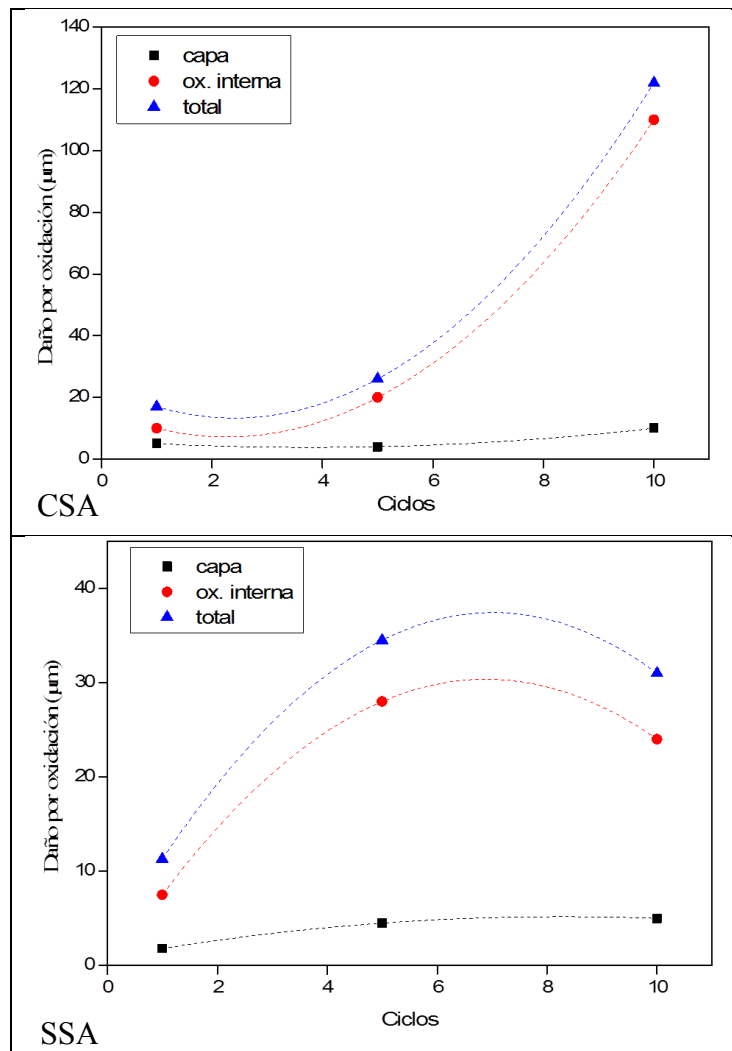


Figura 4. 36 Gráficos del daño generado por la oxidación en el material de estudio, debido a la oxidación cíclica bajo las condiciones CSA y SSA.

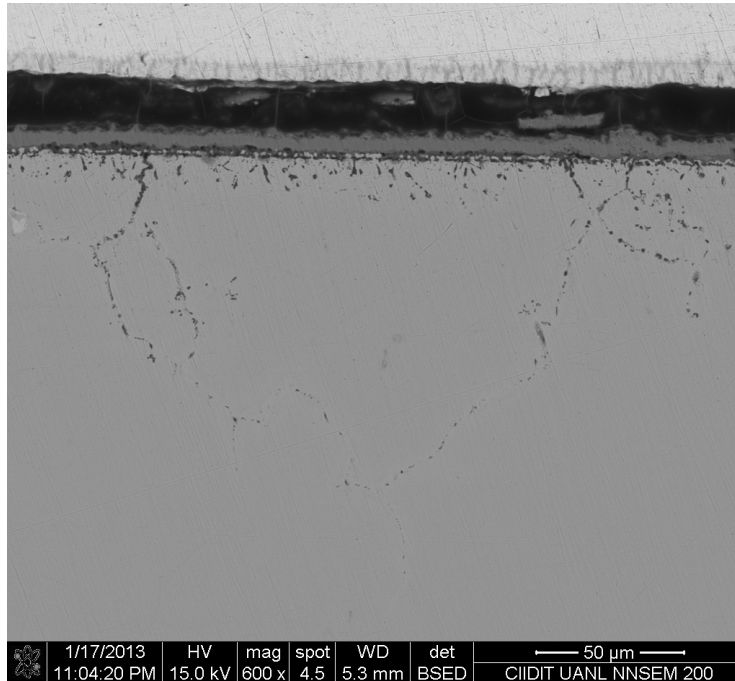


Figura 4. 37 Sección transversal de una muestra oxidada durante 10 ciclos bajo la condición de oxidación CSA.

### 4.3.2 Oxidación cíclica en vapor de agua.

El proceso de oxidación cíclica en vapor de agua se llevó a cabo bajo las condiciones mencionadas en el capítulo anterior; con el fin de facilitar y agilizar la lectura del presente trabajo, a partir de ahora las siglas CSVA y SSVA, diferencian la condición bajo la cual se llevo a cabo el proceso de oxidación. CSVA son aquellas muestras que posterior al proceso de oxidación a alta temperatura bajo una atmósfera de vapor de agua, se mantuvieron por un periodo de tiempo (2 horas) en un ambiente rico en sal y humedad, mientras que SSVA posterior al proceso de oxidación en vapor de agua se mantuvo un periodo de tiempo (2 horas) al aire o ambiente de laboratorio ( $\sim 25^{\circ}\text{C}$ ).

#### 4.3.2.1 Cinética de oxidación

En la Figura 4.38 se exhiben las cinéticas de oxidación presentadas tanto para la condición CSVA como SSVA, ésta se obtuvo en base al cambio en masa que se registró después de cada ciclo térmico, dichos valores se muestran en la Tabla 4.6.

Retomando las cinéticas de oxidación (Fig. 4.38), se aprecian como durante todo el proceso de oxidación (10 ciclos), la masa de las muestras fue variando, siendo esto mas notorio en la gráfica correspondiente a la condición de oxidación CSVA. Lo cual puede dar indicios de que nuevamente las muestras que fueron expuestas al ambiente húmedo y salino durante el periodo de enfriamiento están sufriendo mas daño que las que solo fueron mantenidas a temperatura ambiente, como se logra ver en la cinética de oxidación. Los valores correspondientes al cambio en masa en función del área ( $\Delta m/A$ ), fue mayor en la condición CSVA, incluso dicho valor de  $\Delta m/A$  llega a ser el doble en comparación al reportado para la condición SSVA.

Tabla 4. 6 Cambio en masa registrado por cada ciclo térmico de las condiciones CSVA y SSVA.

Condición de oxidación	Cambio en masa por cada ciclo térmico (mg)									
	1C	2C	3C	4C	5C	6C	7C	8C	9C	10C
CSVA	0.4	0.4	0.2	1	0.9	0.3	0.2	1.3	03	0.1
SSVA	0.1	0.2	0.2	0.5	0.6	0.5	0.3	0.4	0.2	0.3

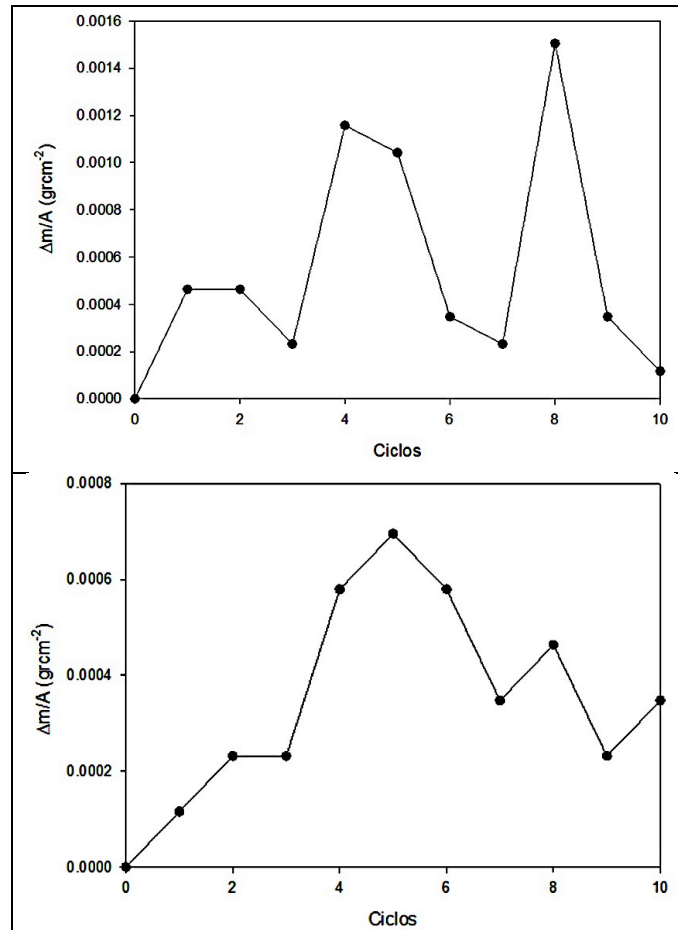


Figura 4. 38 Cinéticas de oxidación de las muestras oxidadas en la condición CSVA y SSVA, superior e inferior respectivamente.

El comportamiento mostrado en la cinética de oxidación para ambas condiciones, llega a ser hasta cierto punto normal, debido a que se trata de una oxidación cíclica y aunado a esto bajo un ambiente de vapor de agua, en el cual, como se mencionó tanto en el Capítulo 1 como en el Capítulo 2, existen un gran número de trabajos relacionados al estudio de la oxidación bajo ambientes de vapor de agua, y en muchos de ellos se mencionan de lo perjudicial que es este ambiente para un buen comportamiento a la oxidación, debido de gran manera a la volatilización de algunos productos de oxidación, siendo el más común los derivados del cromo.

Hasta este punto el solo analizar la cinética de oxidación sería aventurado el dar un veredicto acerca de este fenómeno, por lo que se analizaron las muestras con el fin de posterior llegar al conocimiento del fenómeno de oxidación ocurrido.

### 4.3.2.2 Análisis superficial

#### 4.3.2.2.1 Difracción de rayos X

Las muestras fueron analizadas mediante difracción de rayos-X, bajo las condiciones antes mencionadas, los resultados para cada condición de oxidación se muestran en el Anexo A, en específico en las figuras A.19 a la figura A.24. Al igual que las condiciones de oxidación expuestas en este trabajo hasta el momento, solo se detectaron dos óxidos en la superficie  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , además del material base.

En la Figura 4.39 se muestra la comparación entre los resultados arrojados en los diferentes ciclos en una misma condición, en este caso SSVA, en la cual se aprecia como después de cinco ciclos térmicos, la intensidad correspondiente a la matriz disminuye, para posteriormente después de 10 ciclos aumentar la intensidad; este cambio en la intensidad de la señal en los picos correspondiente a la matriz se podría tomar como una evidencia de un posible desprendimiento de la capa de óxido, ya que al presentarse un desprendimiento de la capa de óxido, sería natural obtener mayor señal o intensidad en los ángulos de difracción pertenecientes a la matriz. Por otro lado, en esta misma figura también es de notarse que la intensidad de los picos de los óxidos no cambia después de ciclos 10 ciclos, lo cual indica de que la superficie no sufrió muchos cambios y que se mantuvo la capa de óxido protectora.

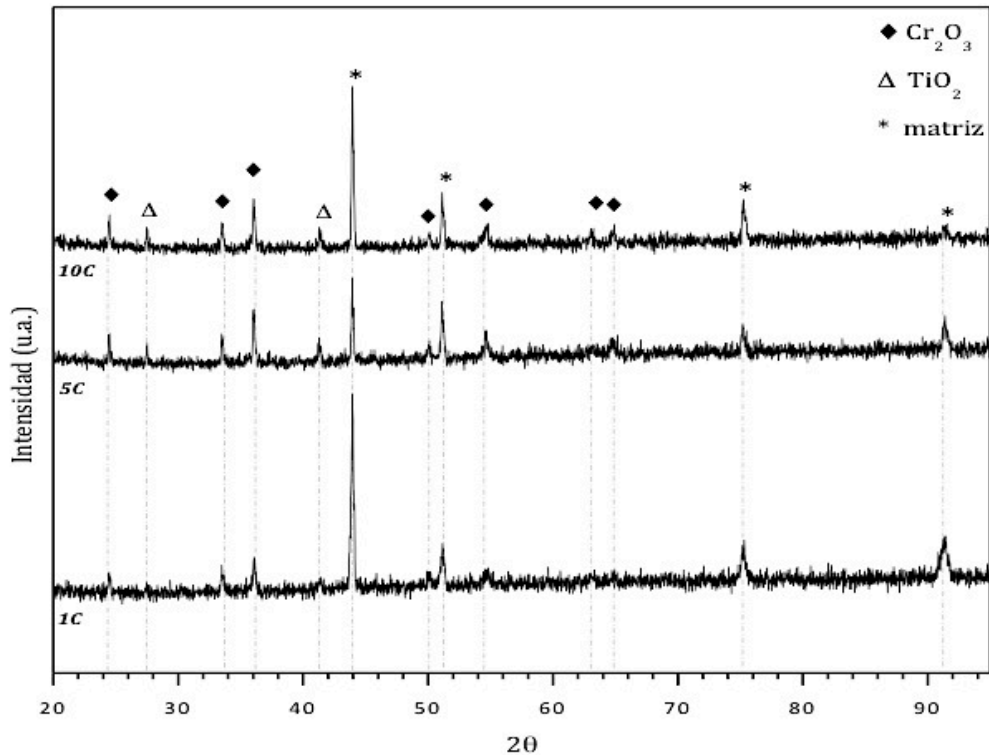


Figura 4. 39 Comparación de los difractogramas de las muestras oxidadas bajo el ambiente SSVA a los diferentes ciclos térmicos. 1C: 1 ciclo; 5C: 5 ciclos; 10C: 10C: 10 ciclos.

#### 4.3.2.2.2 Análisis mediante MEB.

La Figura C.9 del Anexo C, muestra la superficie de ambas condiciones de oxidación después de 1, 5 y 10 ciclos térmicos. En primer lugar las imágenes correspondientes a las muestras expuestas en el ambiente salino se aprecia un incremento en la presencia de nódulos de óxido sobre la superficie, donde resalta como en la superficie después de 10 ciclos térmicos empiezan a aparecer zonas oscuras sobre la misma, lo cual no se presentó en la muestras correspondientes a la condición SSVA. Haciendo un acercamiento a la superficie con el fin de observar y analizar dichas zonas se obtuvieron las imágenes exhibidas en la Figura 4.40, la cual muestra la superficie a altas magnificaciones, donde se logra observar una gran número de huecos entre los cristales de óxido. Esto se puede tomar como un efecto de los ciclos térmicos o el ambiente sobre la superficie, ya que se ha modificado la superficie debido probablemente a la acción de los esfuerzos térmicos o al vapor de agua, por lo que en la superficie de la muestra CSVA después de 10 ciclos es

mas viable de que se lleve a cabo un proceso de oxidación en el material debido a la no uniformidad de la capa de óxido, provocado por la aparición de huecos.

En el caso de la muestra expuesta al ambiente SSVA después de 10 ciclos, la superficie se aprecia un poco mas uniforme o con menos huecos, en comparación con la muestra expuesta 10 ciclos en la condición CSVA. Tomando en cuenta la cinética de oxidación de ambas condiciones, éste comportamiento es coherente, ya que los mayores cambios en masa se presentaron en las muestras oxidadas bajo la condición CSVA, lo cual puede deberse en gran parte a la modificación sufrida en los ciclos térmicos. Dicha modificación también se le puede atribuir al efecto de la sal en el proceso de la oxidación, ya que los cambios de temperatura y tiempos son los mismos para ambas condiciones.

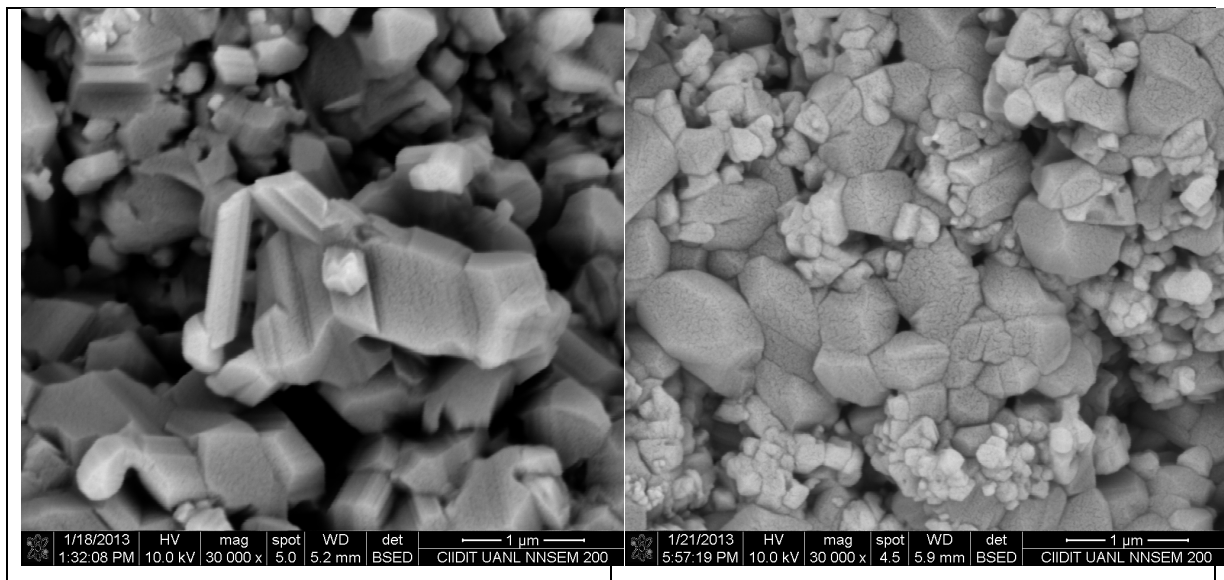


Figura 4. 40 Superficie de las muestras CSVA y SSVA después de 10 ciclos térmicos.

Izquierda CSVA; derecha SSVA.

Otro ejemplo de lo que se está mencionando respecto a la gran presencia de huecos en la capa de óxido, se plasma en la Figura 4.41, donde se presentan dos imágenes captadas del MEB, de la muestra CSVA después de 10 ciclos, en dichas imágenes se aprecia un nódulo de  $TiO_2$  sobre la superficie, la cual presenta muchos huecos, lo cual como se ha mencionado es favorable para llevar a cabo el proceso de difusión y por ende oxidación,

pero además de éstos pudieran promover o ser causantes tanto del inicio como de la propagación de una grieta en la capa de óxido.

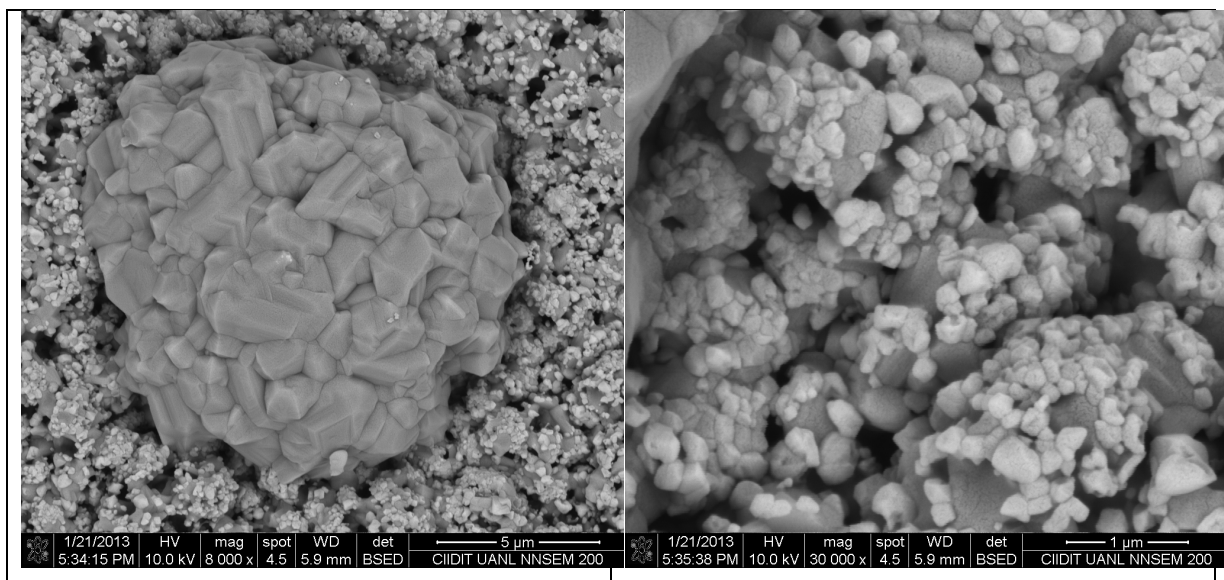


Figura 4. 41 Nódulo de  $\text{TiO}_2$  sobre la superficie de una muestra oxidada bajo condiciones de oxidación CSVA después de 10 ciclos. Lado izquierdo Nódulo de  $\text{TiO}_2$ ; lado derecho acercamiento a la superficie que rodea el nódulo de  $\text{TiO}_2$ .

Tanto para la condición CSVA como SSVA, no se encontraron zonas de desprendimiento de óxido, solo se encontró el desprendimiento de un nódulo de  $\text{TiO}_2$  en la muestra expuesta durante 5 ciclos en el ambiente CSVA, esto se muestra en la Figura 4.42, en dicha imagen se logró captar el crecimiento de  $\text{TiO}_2$ , el cual está creciendo en forma de espada o barra (Figura 4.42 lado derecho).

En todas las condiciones de oxidación se encontraron nódulos ricos en titanio, el análisis químico mediante EDX con su respectiva imagen, se muestran en las Figuras C.10 a la C.12. Por otro lado solo en las muestras que fueron expuestas a la condición CSVA a 5 y 10 ciclos térmicos, presentaron zonas ricas en níquel, las cuales pudieran ser producto del desprendimiento de un nódulo de óxido de titanio y posterior la formación de óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ). En la Figura 4.43 se muestra una imagen de este fenómeno, al igual que en la Figura C.13, siendo en ésta ultima donde se aprecia de una forma mas clara, debido a que se analizó la zona mediante un mapeo de composición química.

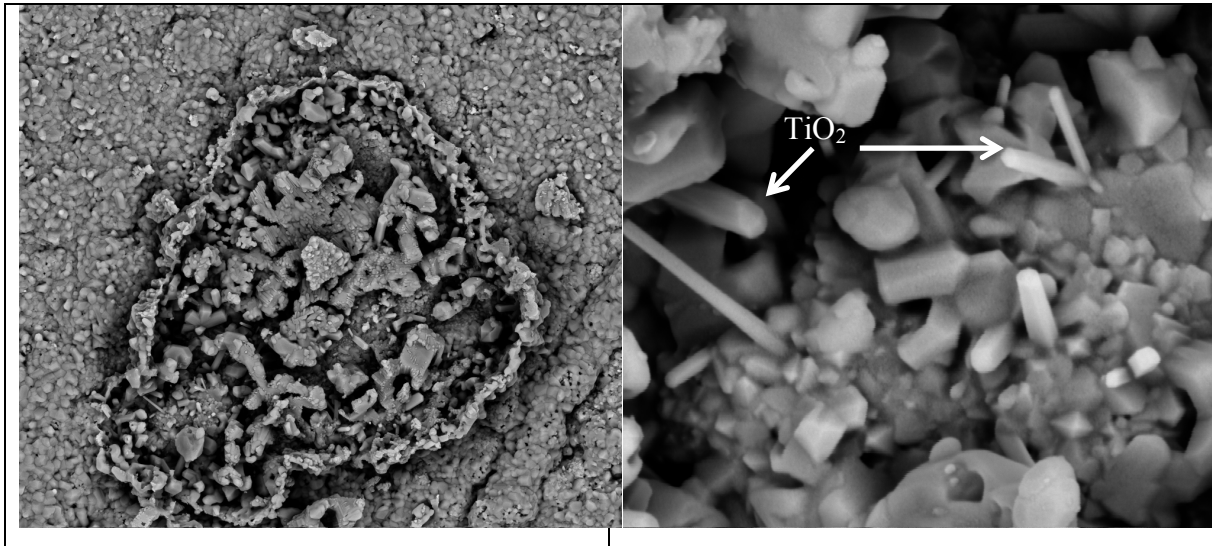


Figura 4. 42 Desprendimiento de nódulo de  $\text{TiO}_2$  (lado izquierdo), crecimiento de  $\text{TiO}_2$  (lado derecho).

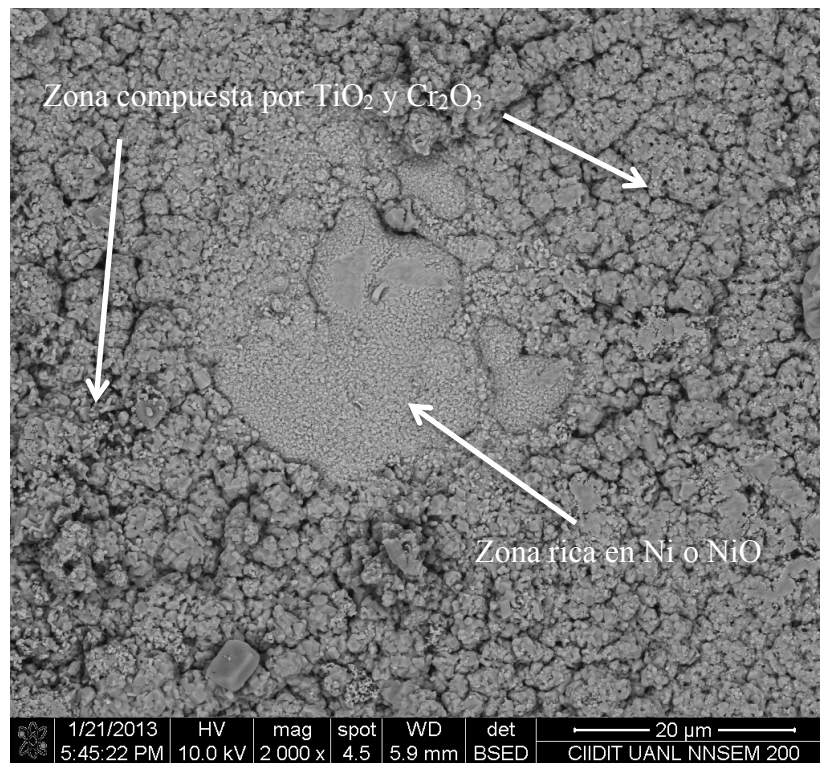


Figura 4. 43 Superficie de material expuesto a la condición CSVA después de 10 ciclos.

### 4.3.2.3 Análisis de la sección transversal

A continuación se presentan los resultados obtenidos del análisis de la sección transversal de cada de una de las muestras analizadas para ambas condiciones. Con el fin de observar una de las zonas mas características que aparecen debido al proceso de oxidación, como lo es la zona libre de gama prima, las muestras fueron atacas químicamente para revelar la fase gama prima y por ende lograr ver la zona antes mencionada. Esto con el objetivo de conocer de que tamaño es dicha zona, ya que esto hace que se vean modificadas las propiedades termo-mecánicas del material y se promueva así un cambio en el comportamiento del material.

En primer lugar se presentan algunas imágenes obtenidas de las condiciones oxidadas en vapor de agua, donde se logra apreciar que se llegó a formar una capa continua de óxido sobre material, así como la formación de oxidación en el material (Figura 4.44). La Figura C.14 muestra imágenes de la sección transversal de cada uno de los ciclos térmicos para ambas condiciones de oxidación.

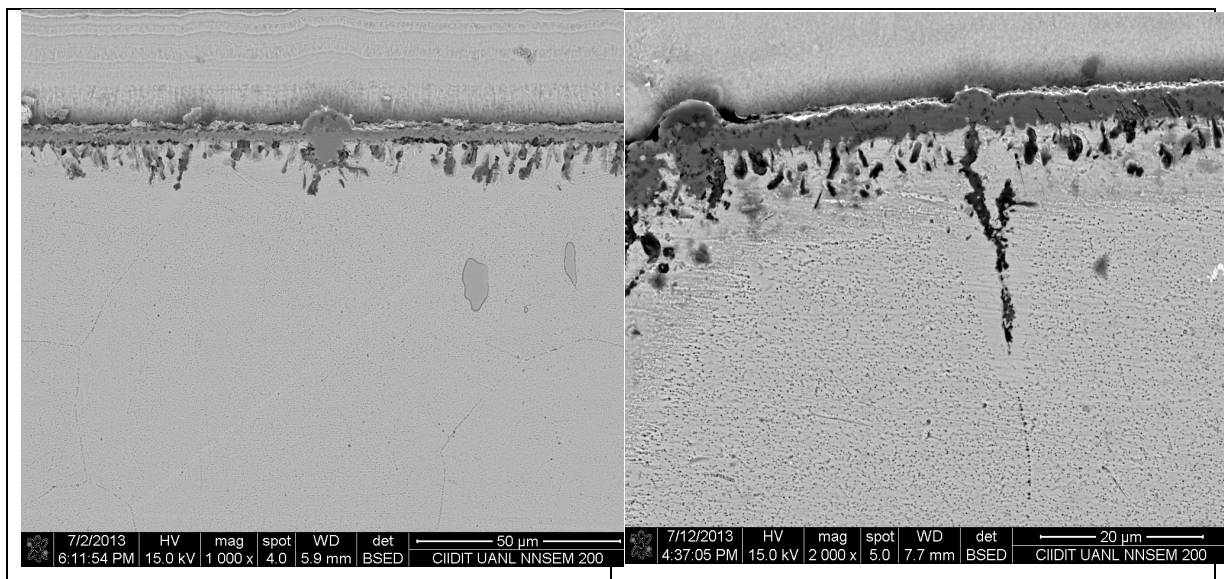


Figura 4. 44 Sección transversal de material oxidado bajo condiciones SSVA (izquierda) y CSVA (derecha).

En la Figura 4.45 se presenta la sección transversal de la muestra correspondiente al ambiente SSVA, que fue oxidada durante 5 ciclos. En ésta imagen se señalan los diferentes óxidos encontrados para este tiempo de oxidación, además de identificar la zona libre de gama prima., la cual tiene una longitud de 3-5  $\mu\text{m}$ , esta dimensión es tomada a partir de que terminar la oxidación interna hasta la zona en donde ya esta presente gama prima.

La Figura 4.46 muestra el perfil de concentración de los elementos formadores de óxidos como lo son titanio, cromo, aluminio; además del níquel y el oxígeno, esto con el fin de mostrar como va cambiando la composición de la capa de óxido desde su inicio hasta el material base, además de al mismo tiempo conocer la profundidad a la que llegó a difundir el oxígeno en el material oxidado bajo las condiciones CSVA después de 10 ciclos térmicos. Dicho perfil se realizó hasta una profundidad de 20  $\mu\text{m}$ , tomando como punto de inicio la cara externa de la capa de óxido.

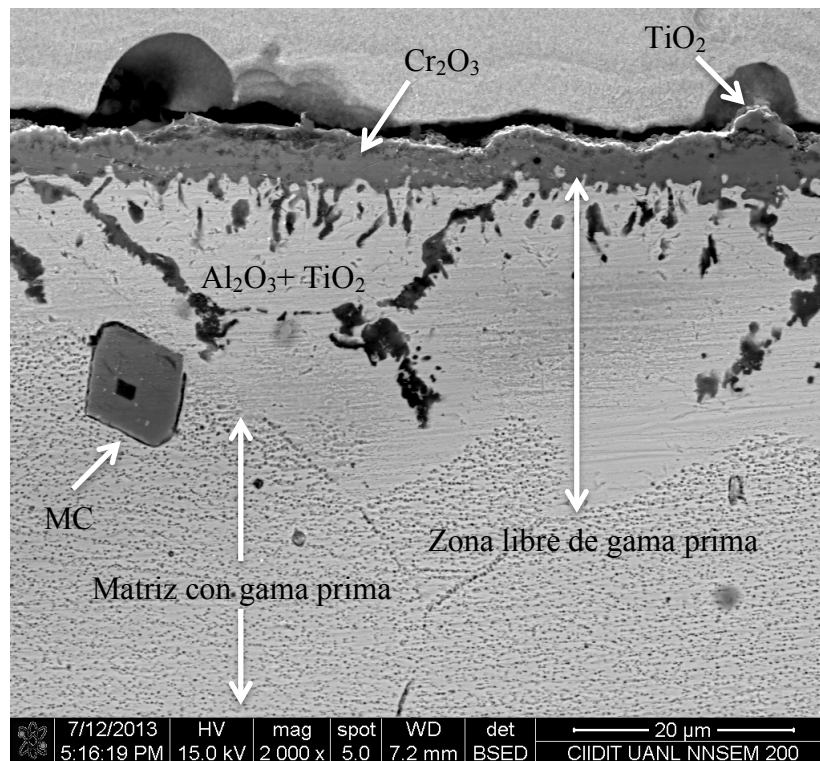


Figura 4. 45 Identificación de los óxidos presentes y de la zona libre de gama prima en material oxidado bajo la condición SSVA durante 5 ciclos térmicos.

En las Figuras C.15 y C.16 se presentan dos mapeos de composición química, donde la primer figura corresponde a una muestra oxidada bajo la condición SSVA y la segunda bajo la condición CSVA, ambas durante 10 ciclos, y en estos se aprecia la formación de las diferentes capas de titanio y cromo, además de las partículas de oxidación interna ricas principalmente en aluminio y titanio, además en esta imagen se logra obtener la composición de un carburo rico en titanio, el cual corresponde a la familia de carburos MC. En esta misma imagen se logra apreciar como el contenido tanto de titanio como de cromo decrece en la zona correspondiente a la zona de oxidación interna, esto se debe a que esta zona es la correspondiente a la libre de gama prima, ya que en esta zona el elemento predominante es el níquel.

Los datos respecto a los daños generados por la oxidación en ambas condiciones de oxidación se resumieron en dos gráficos, dicha información está plasmada en la Figura 4.47, donde para la condición de oxidación CSVA el daño debido a la oxidación es de hasta 40  $\mu\text{m}$  de profundidad, esto tomando en cuenta la zona libre de gama prima. Respecto a la dimensión de la capa de óxido, ésta llegó a ser muy constante durante todos los ciclos térmicos realizados.

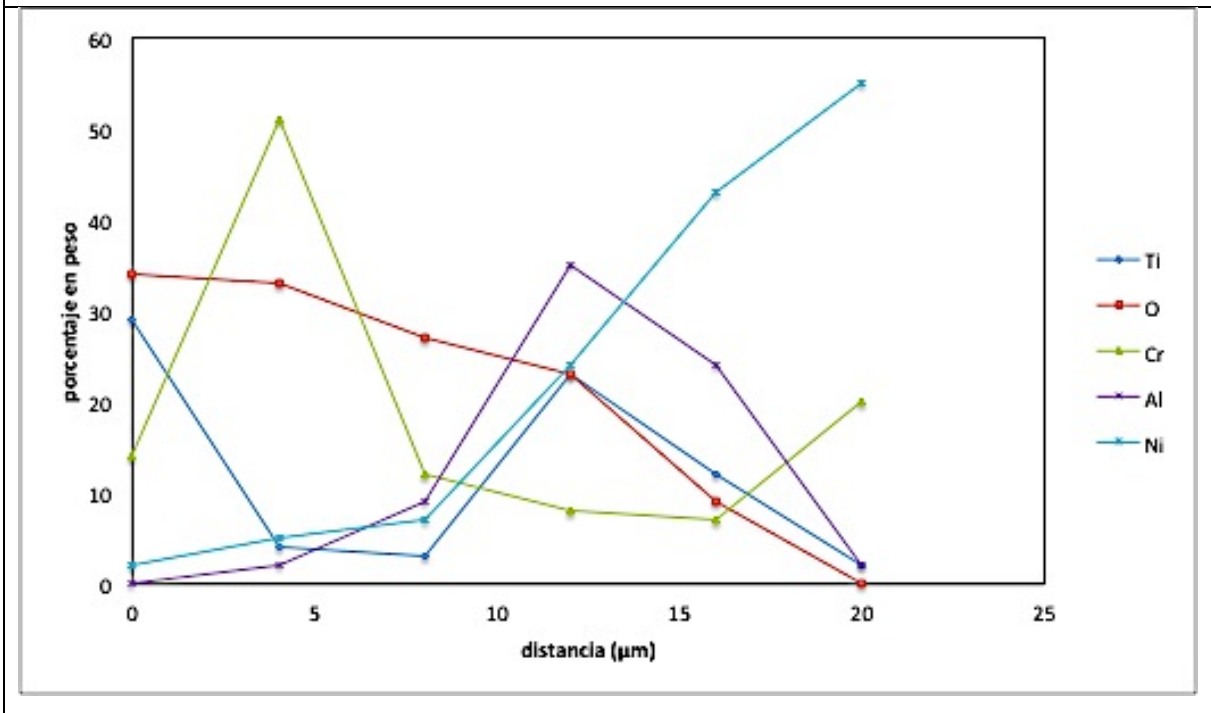
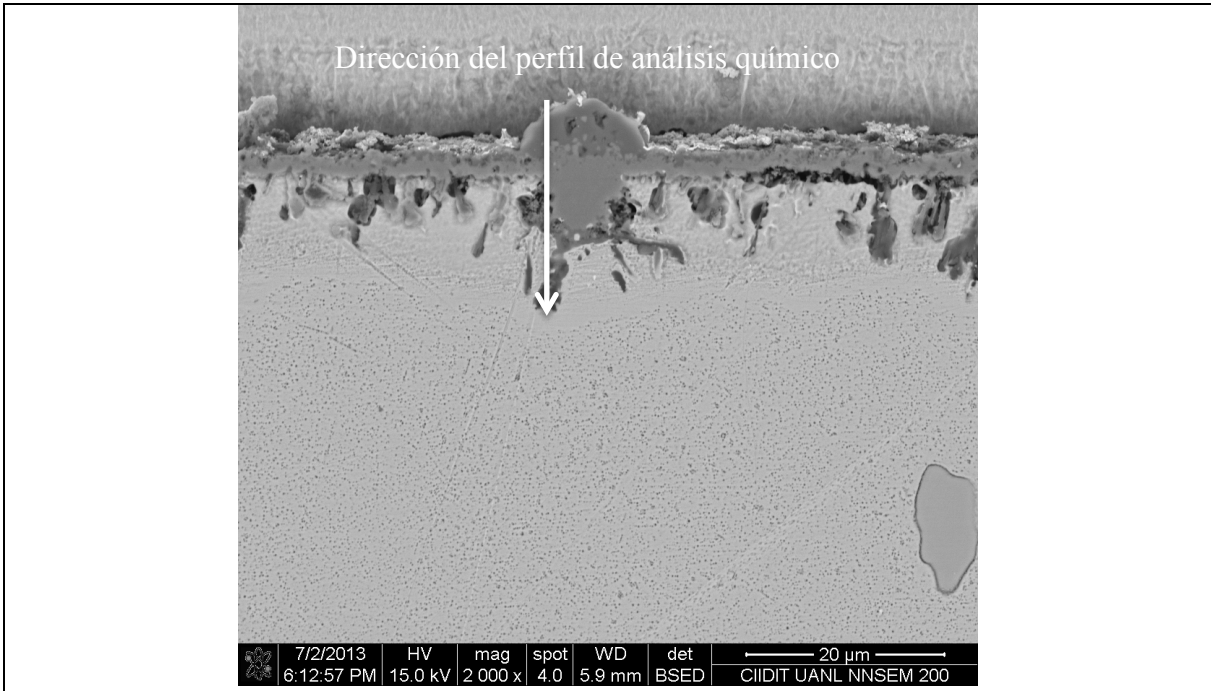


Figura 4. 46 Perfil de análisis químico en una muestra oxidada por 10 ciclos bajo la condición CSVA.

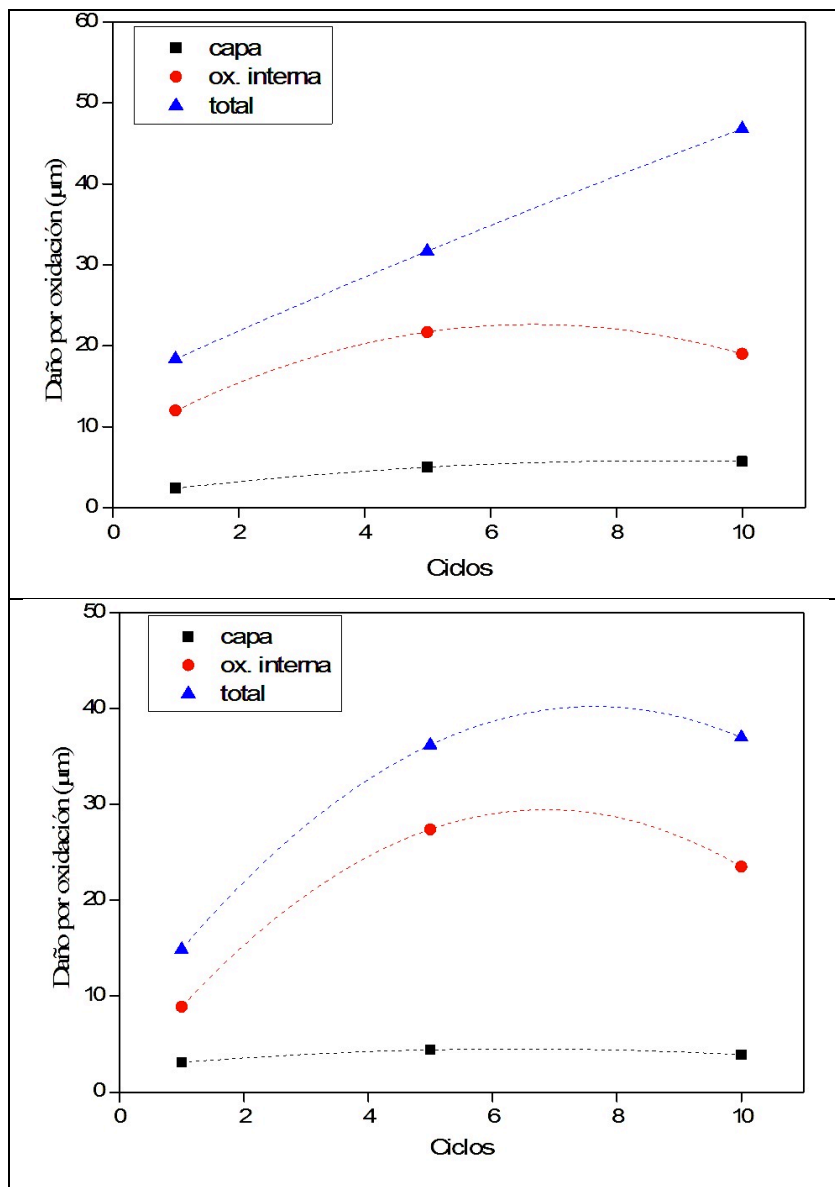


Figura 4. 47 Grafico de los daños generados por la oxidación del materia bajo condiciones de CSVA (superior) y SSVA (inferior).

Durante los ciclos de oxidación de ambas condiciones, hubieron fluctuaciones o cambios de masa en cada uno de los ciclos, pero dichos cambios no se reflejaron físicamente en la superficie del material, ya que no se encontraron zonas de desprendimiento de material, solo unos pocos nódulos de óxido como se mostró en la Figura 4.42, pero si hubo cambio en la superficie (aparición de huecos en la capa de óxido), lo cual puede llevar a pensar que el material fue víctima de la volatilización de cromo, ya que la capa de  $TiO_2$  que se encuentra por encima de la de cromo, presentó mayores

imperfecciones conforme se aumentaba el número de ciclos térmicos, además del hecho que la capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_2$  se mantuvo casi del mismo espesor. Una imagen que podría ayudar para complementar es la que se muestra en la Figura 4.48, donde se captó una imagen de la sección transversal de un nódulo de óxido, en donde claramente se ve que partículas de la capa de cromo están tendiendo a irse a la parte superior, con lo cual si se puede llegar a pensar que esta imagen evidencia el proceso de volatilización de cromo. La imagen corresponde a la condición de oxidación CSVA, la cual fue oxidada durante 10 ciclos térmicos.



Figura 4. 48 Sección transversal de una muestra oxidada bajo condiciones CSVA durante 10 ciclos. Posible evidencia de la volatilización de cromo.

### **4.3.3 Oxidación cíclica en CO<sub>2</sub>.**

La última condición bajo la cual el material de estudio fue puesto a prueba, fue la oxidación bajo una atmósfera de CO<sub>2</sub>; al igual que las demás condiciones de oxidación cíclica, la oxidación mediante CO<sub>2</sub> se llevó a cabo bajo dos condiciones diferentes: una que fue mantenida en un ambiente salino posterior al proceso de oxidación a alta temperatura, y la otra condición solo se mantuvo al ambiente. La primera condición se le denominará como CSCO<sub>2</sub>, mientras que la segunda condición se nombrará como SSCO<sub>2</sub>.

#### **4.3.3.1 Cinética de oxidación**

Las cinéticas de oxidación para ambas condiciones se obtuvieron en base al cambio en masa obtenido en cada ciclo, los valores registrados se plasmaron en la Tabla 4.7, mientras que las gráficas correspondientes a la cinética de oxidación para las diferentes condiciones se muestran en la Figura 4.49. En esta figura se aprecia que en la condición CSCO<sub>2</sub> reportó una pérdida de material producto del proceso de oxidación, siendo ésta condición la primera que reporta este fenómeno, ya que en todas las condiciones pasadas e incluso la condición SSCO<sub>2</sub>, solo hay una variación en el cambio en masa, pero nunca una pérdida de material.

Otro aspecto respecto a la pérdida de material reportado, es que de nuevo el mayor daño es reportado para la condición que se mantuvo en el ambiente salino y húmedo, durante el proceso de enfriamiento. Lo que hace pensar que el arreglo implementado para simular el proceso de enfriamiento rico en humedad y sal sí otorga resultados, respecto a promover una cinética de oxidación diferente.

En ambas gráficas se aprecia claramente el que se trata de una oxidación cíclica, eso en base en los cambios en masa, no solo por la pérdida de material, sino que posterior a una pérdida o cambio en masa negativo, la siguiente etapa es de recuperación de material, siendo la gráfica de cinética de SSCO<sub>2</sub> (Figura 4.49 parte inferior) en la que se llega a ser más evidente este proceso de oxidación

Tabla 4. 7 Cambio en masa reportado por cada ciclo térmico para las condiciones CSCO<sub>2</sub> y SSCO<sub>2</sub>.

Condición de oxidación	Cambio en masa por cada ciclo térmico (mg)									
	1C	2C	3C	4C	5C	6C	7C	8C	9C	10C
CSCO <sub>2</sub>	0.7	1	-0.2	0.3	-0.2	-0.2	-0.3	-0.1	0.2	-0.1
SSCO <sub>2</sub>	1.1	0.4	0.8	1	0.7	0.6	0.7	0.5	0.3	0.5

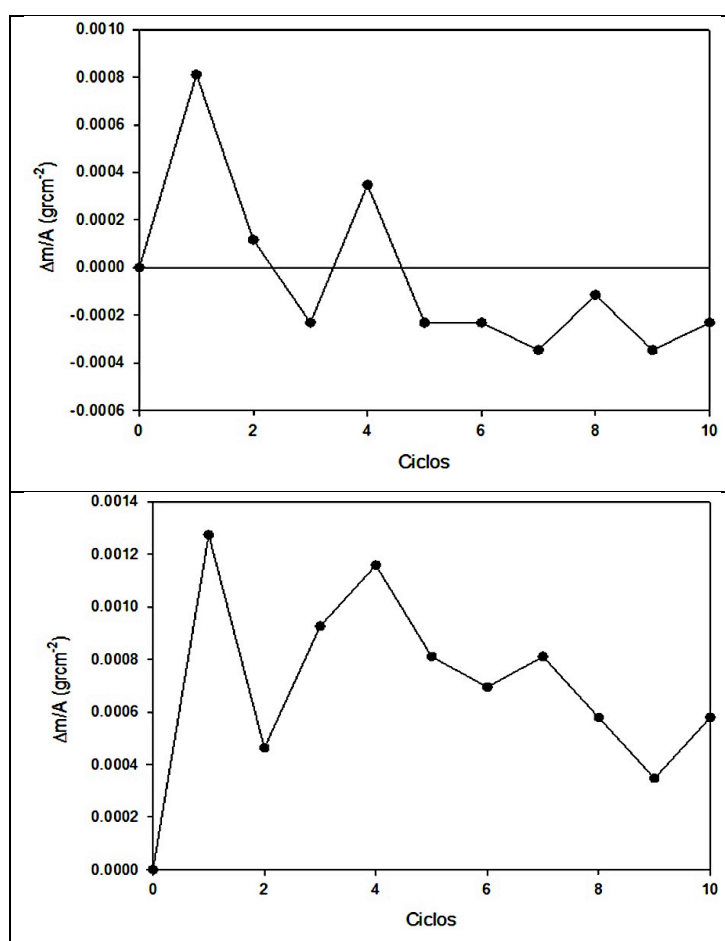


Figura 4. 49 Cinética de oxidación para la condición de oxidación CSCO<sub>2</sub> y SSCO<sub>2</sub>, parte superior e inferior respectivamente.

### 4.3.3.2 Análisis superficial

#### 4.3.3.2.1 Difracción de rayos-X

Se analizaron las muestras oxidadas bajo un ambiente de  $\text{CO}_2$  mediante difracción de rayos X usando los mismo parámetros que el resto de las muestras analizadas con anterioridad, los difractogramas para cada uno de los ciclos de ambas condiciones de muestras con el Anexo A, siendo las Figuras A.25 a la Figura A.30 las correspondientes para este apartado.

En la Figura 4.50 se muestra la comparativa de los diagramas de difracción entre cada ciclo térmico para la condición  $\text{SSCO}_2$ . En dicha figura se aprecia como respecto el transcurso de los ciclos térmicos, la intensidad correspondiente a la matriz va decreciendo, lo que da indicios de que se esta obteniendo mayor información de los óxidos, y por ende hace pensar que la capa de óxido después de 10 ciclos térmicos es mayor en comparación a la capa de óxido que se tendría después de 1 y 5 ciclos térmicos. Lo anterior se presentó de igual forma para la condición  $\text{CSCO}_2$ .

De nuevo para ambas condiciones de oxidación solo se detectaron dos óxidos en la superficie del material, los cuales son  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , resultando su presencia una constante en la superficie del material bajo cualquier condición de oxidación, teniendo como alcance para concluir lo anterior solo las condiciones de oxidación que se llevaron a cabo para este trabajo.

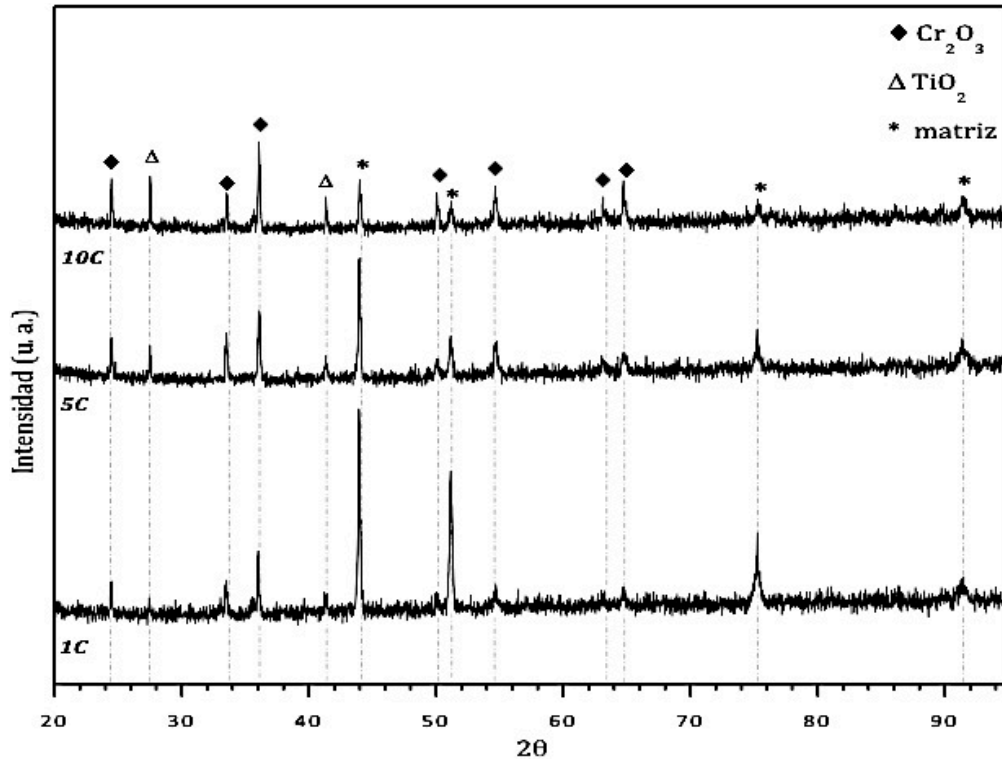


Figura 4. 50 Comparación entre los difractogramas correspondientes a la condición de oxidación  $\text{SSCO}_2$ . 1C: 1 ciclo; 5C: 5 ciclos; 10C: 10 ciclos.

#### 4.3.3.2.2. Microscopía electrónica de barrido

La Figura C.17 muestra la evolución de la superficie de las diferentes condiciones de oxidación después de cada ciclo térmico analizado. Las imágenes correspondientes a las muestras que se mantuvieron en un ambiente salino durante 1, 5 y 10 ciclos, presentan diferencias superficial generadas por el proceso de oxidación, ya que en la imagen de la superficie después de un ciclo térmico se aprecian los límites de grano, además, de manchas blancas sobre la superficie, así como la presencia de nódulos de óxido, donde dichas zonas blancas son debidas a la no uniformidad de la formación de la capa de óxido, pero conforme el paso de los ciclos térmicos se aprecia desprendimientos de la capa de óxido, esto para la condición  $\text{CSCO}_2$ . En el caso de las muestras oxidadas bajo condiciones  $\text{SSCO}_2$  el comportamiento es similar, solo excluyendo el desprendimiento de la capa de óxido.

En la Figura 4.51 se muestra la superficie de la muestra  $\text{CSCO}_2$  después de un ciclo térmico, en las imágenes se presenta un acercamiento de las zonas presentes en un tono blanco2 encontradas a esa condición de oxidación. Se puede ver como estas zonas no presenta tantos huecos como se aprecian en la zonas en gris correspondiente a la zona con oxidación, la cual debido a su morfología se sabe que se trata de cristales de  $\text{TiO}_2$ . En el acercamiento de la zona blanca (Ver Figura 4.51, zona 1), se logra apreciar como en la periferia de los granos se está iniciando el proceso de oxidación, con lo que muy probablemente dichas zonas blancas pertenece al material base. Complementando lo anterior se realizó un análisis químico mediante EDX, los resultados se exhiben en la Figura C.18, donde efectivamente se encontró que las zonas blancas corresponden al material base. Siguiendo con esta misma condición de oxidación pero ahora después 10 ciclos térmicos, se presenta en la Figura 4.52 zonas donde la capa de óxido sufrió desprendimientos, donde se logran apreciar dos diferentes zonas, esto en base a la tonalidad obtenida debido al detector empleado (electrones retrodispersados) para la captura de la imagen, donde las zonas claras perteneces a elementos pesados, y en base a lo arrojado en los resultados del DRX, se pude decir que corresponden a titanio, cromo y níquel.

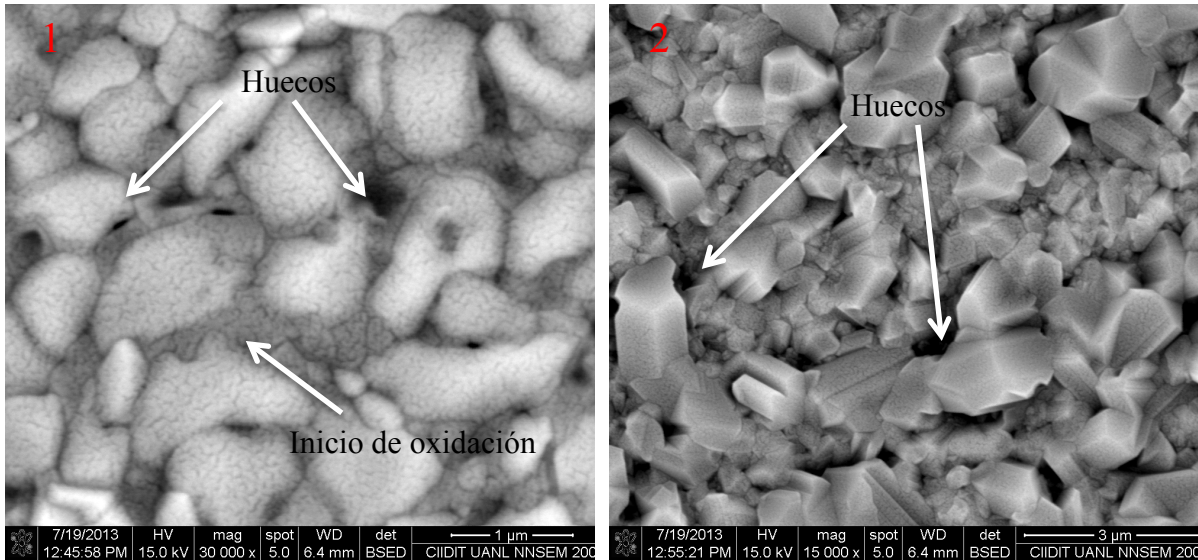
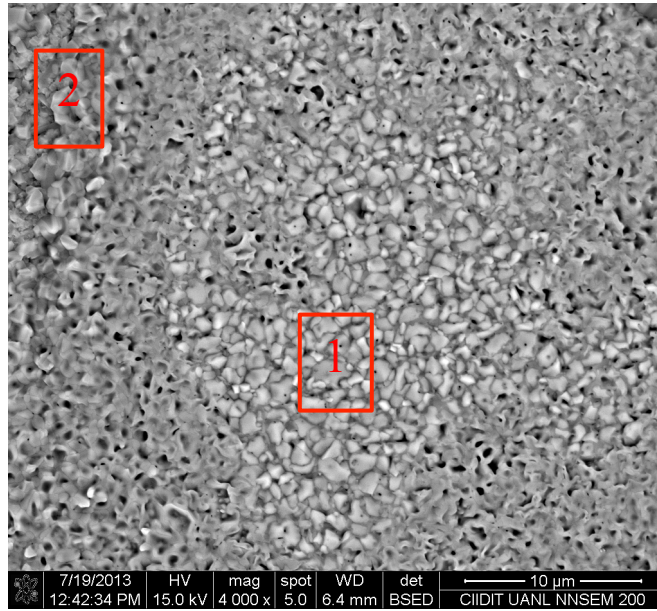


Figura 4. 51 Análisis de la superficie de una muestra oxidada bajo condiciones  $\text{CSCO}_2$  posterior de un ciclo térmico. 1. Zona blanca 2. Zona oxidada.

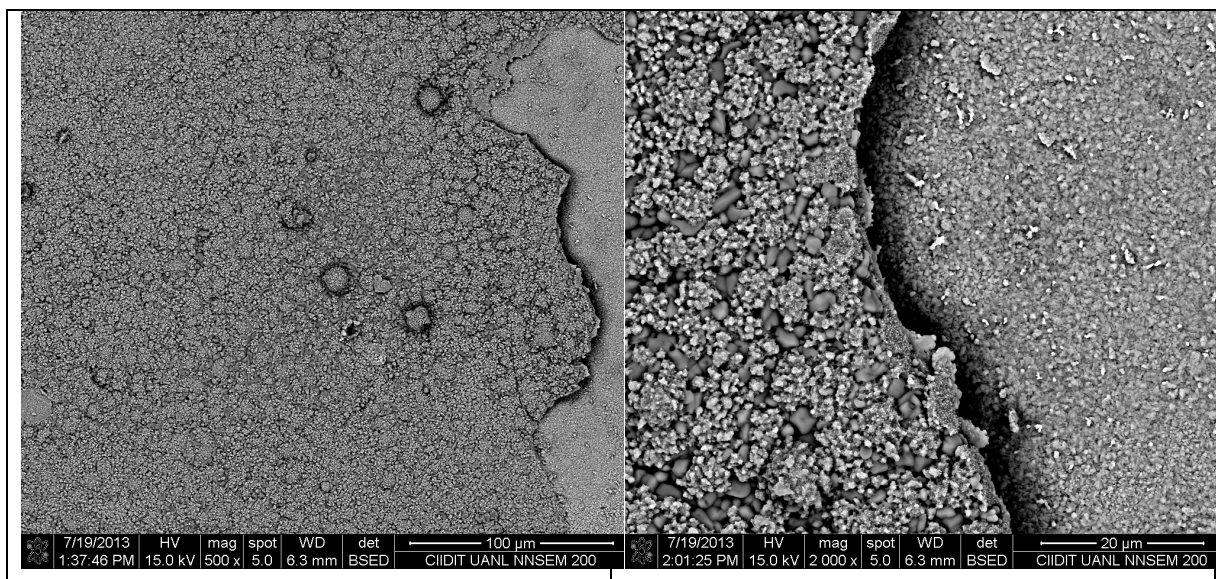


Figura 4. 52 Desprendimiento de capa de óxido en muestras expuestas por 10 ciclos en la condición de oxidación  $\text{CSCO}_2$ .

Al igual que la superficie de las muestras oxidadas bajo la condición  $\text{CSCO}_2$ , se analizó la superficie de la otra condición de oxidación, como se muestra en la Figura 4.53, donde se presentan dos imágenes de la superficie de las muestras después de 5 y 10 ciclos térmicos, donde en la Figura 4.53 a) se aprecia que la imagen captada a 8000x presenta una superficie donde existe presencia de cristales de óxidos, pero estos se encuentran rodeados de otro elemento, el cual corresponde a óxido de cromo, tal como se muestra en el mapeo de composición química de la Figura C.19, mientras que en la imagen b) de la Figura 4.53 se muestra la superficie de la muestra oxidada por 10 ciclos térmicos, y aquí se obtuvo una superficie que solo presenta cristales de óxidos ricos en Ti. Debido a lo anterior se puede decir que a 5 ciclos la superficie esta cubierta de una capa de óxido rica en Ti y Cr, mientras que después de 10 ciclos, la superficie está formada principalmente por  $\text{TiO}_2$ .

Un aspecto importante tanto para la condición  $\text{CSCO}_2$  como  $\text{SSCO}_2$  es que posterior de los 10 ciclos térmicos, se encontraron partículas o zonas de óxido de níquel, tal como se aprecia en las Figuras 4.54 y 4.55.

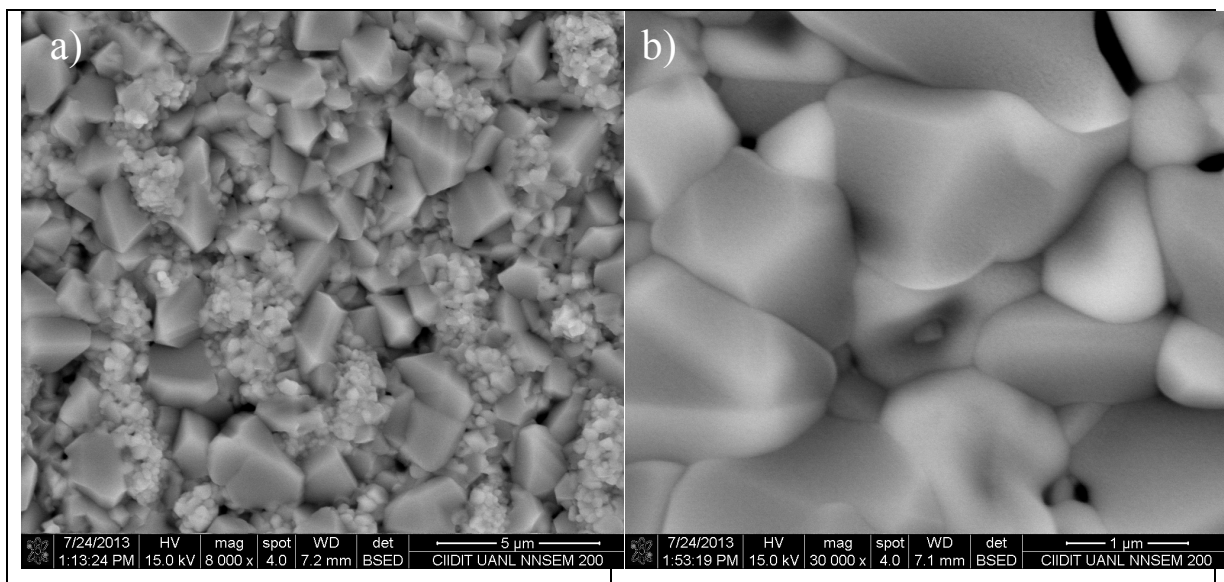


Figura 4. 53 Superficie de material oxidado en condiciones de  $\text{SSCO}_2$ . a) 5 ciclos térmicos.  
b) 10 ciclos térmicos.

El NiO se presentó de una forma diferente de una condición de oxidación a otra, ya que mientras en la condición en la que el material fue mantenido en un ambiente salino, el óxido de níquel se presenta en forma de nódulos o aglomeraciones, terminando con una morfología de NiO que da indicios del proceso de crecimiento de dicho óxido (ver Figura 4.54), la zona de NiO que se encontró en la muestra oxidada bajo condiciones  $\text{SSCO}_2$  durante 10 ciclos, presenta una morfología rectangular, como si se tratase de un desprendimiento de este óxido u otro fenómeno, Figura 4.55. En la Figura C.20 se muestra un análisis químico puntual sobre este fenómeno de oxidación.

La morfología presentada en la Figura 4.54 b) es similar a la reportada en trabajos previos del óxido de níquel, la cual se trata de crecimiento de cristales de óxido más compactos, en comparación de los cristales de  $\text{TiO}_2$ , en los primeros no se llegan a observar tantos huecos entre los cristales, con lo que se puede demostrar que la formación del NiO se lleva a cabo de una forma más lenta en comparación con la desarrollada en el  $\text{TiO}_2$ . [18,19]

Para corroborar la presencia del óxido de níquel sobre la superficie oxidada durante 10 ciclos bajo la condición de oxidación  $\text{CSCO}_2$ , se llevó a cabo un mapeo de composición

química, el cual se exhibe en la Figura C. 21, donde claramente se muestra que la morfología presentada en la Figura 4.54, pertenece a un óxido rico en níquel.

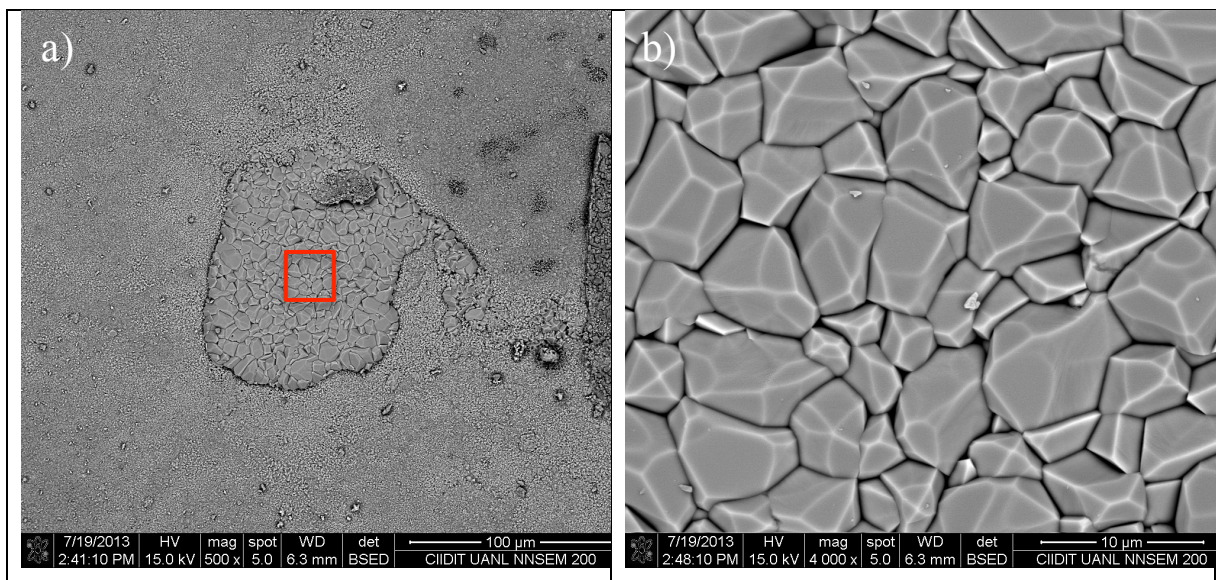


Figura 4. 54 Formación de NiO sobre la superficie de material oxidado bajo la condición  $\text{CSCO}_2$  durante 10 ciclos. a) Detección de NiO en la superficie. b) Acercamiento del recuadro color rojo de la imagen a).

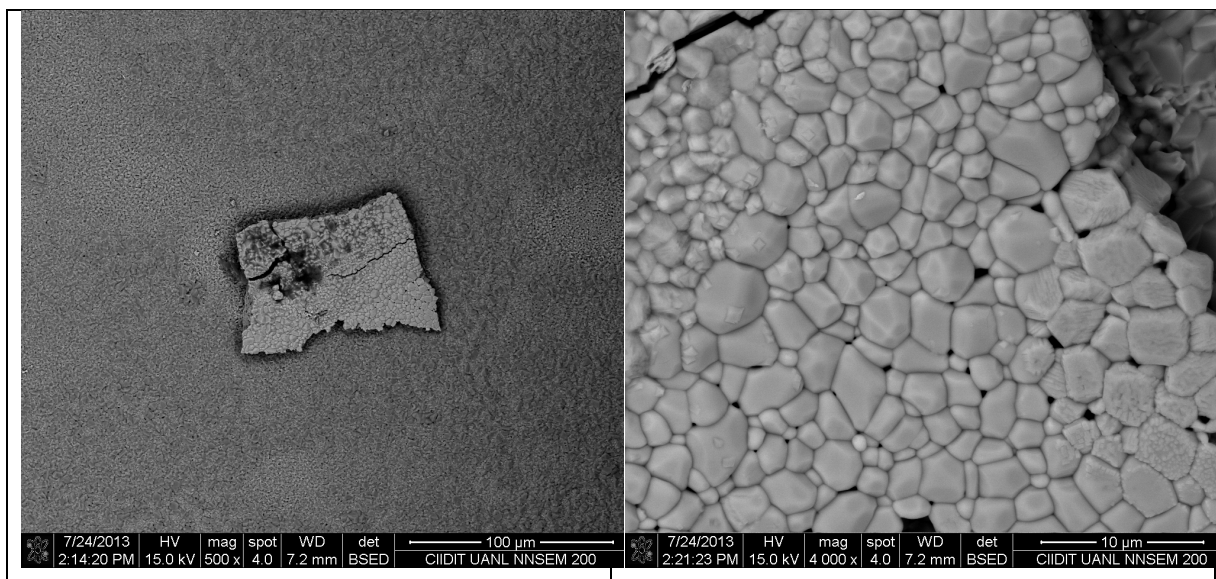


Figura 4. 55 Óxido de níquel sobre la superficie de la muestra oxidada durante 10 ciclos bajo la condición  $\text{SSCO}_2$ .

Analizando la superficie de la muestra oxidada que se mantuvo en un ambiente salino y se oxidó durante 10 ciclos, se encontraron zonas de desprendimiento de óxido, como ya se había mencionado, pero en zonas cercanas a la orilla de la muestra se encontró una zona interesante, en la cual se muestran todos los óxidos presentes en la superficie de dicha muestra, esto debido a que la periferia o esquinas de cualquier geometría, es la más sensible respecto al desprendimiento de óxido, por lo que debido a esto se logró obtener dicha imagen, la cual se ostenta en la Figura 4.56, donde se llevó a cabo un mapeo de composición química y se logran diferenciar cada uno de los óxidos presentes en la superficie. En la imagen el óxido de níquel aparece con una tonalidad más brillante o clara en comparación con el resto, caso contrario con el óxido rico en titanio; esto debido a como se ha venido mencionando a la diferencia del peso atómico entre los elementos, y en esta figura se corrobora ya que el peso atómico del Ni es 58,71, mientras que la del Ti es 47,90; quedando el cromo en medio con un peso atómico de 51,99.

Las Figuras C.22 y C.23 muestran otros mapeos de composición química de la muestra expuesta al medio salino y oxidada durante 10 ciclos, en la primera figura se presentan dos nódulos de óxido de cromo, los cuales se encuentran rodeados de cristales de rutilo, mientras que en la Figura C.23 es el caso contrario, un nódulo de  $\text{TiO}_2$  rodeado por cristales más pequeños del mismo óxido, además de zonas ricas en cromo.

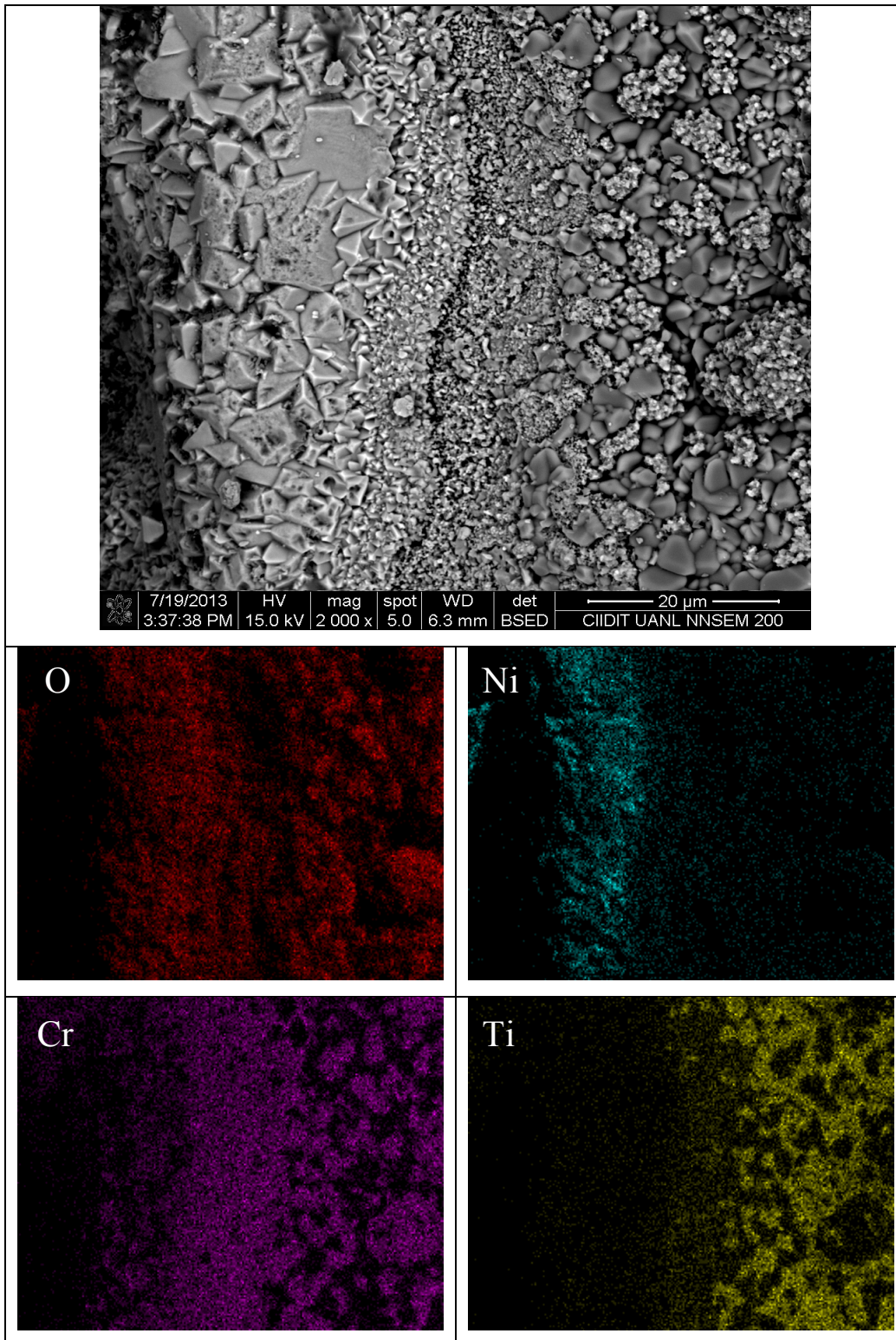


Figura 4. 56 Mapeo de composición química de la muestra expuesta a condiciones de oxidación CSCO<sub>2</sub> durante 10 ciclos térmicos.

#### 4.3.3.3. Análisis de la sección transversal.

El análisis de la sección transversal de muestras correspondiente a este apartado se presentan en la Figura 4.57, además de las imágenes de la Figura C.24 del Anexo C. De ésta última, se exhiben imágenes de la sección transversal de las muestras oxidadas bajo condiciones  $\text{CSCO}_2$  en los diferentes ciclos térmicos analizados, donde en todos los tiempos de oxidación presentan tanto una capa de óxido como partículas de oxidación interna. Se aprecia un ligero incremento tanto en el tamaño de la capa de óxido respecto el paso del tiempo, mientras que la profundidad de la oxidación interna si es mas notorio respecto al tiempo de exposición.

Respecto a las imágenes exhibidas en la Figura C.24 que corresponden a la condición  $\text{SSCO}_2$  en los diferentes ciclos térmicos, donde el cambio en el tamaño de la capa de óxido es similar al que se aprecia en las muestras correspondientes de la condición de oxidación  $\text{CSCO}_2$ , ya que la evolución respecto al engrosamiento de la capa conforme el paso del tiempo se aprecia ligeramente, pero la profundidad alcanzada por la oxidación interna es menor, en comparación con las observadas en la imagen de la condición de oxidación  $\text{CSCO}_2$  durante 10 ciclos.

Un resumen de los daños generados debido a la oxidación se muestran en la Figura 4.58, donde se graficaron los datos obtenidos para cada ciclo térmico de ambas condiciones. Entre los datos graficados están: tamaño de la capa, profundidad de la oxidación interna, además de la suma de ambos, lo cual se denominó como daño total. Donde el daño generado en la condición  $\text{CSCO}_2$  se reportó cercano a las 100  $\mu\text{m}$ , mientras que para la condición  $\text{SSCO}_2$  un daño de tan solo 40  $\mu\text{m}$ .

En la Figura 4.59 se presenta un análisis químico puntual de las diferentes zonas de la sección transversal, esto con el fin de identificar los óxidos presentes en el material oxidado bajo la condición  $\text{CSCO}_2$  durante 5 ciclos térmicos. En esta figura se obtuvo como resultado que la capa exterior es rica en Ti, siendo  $\text{TiO}_2$  el óxido formado, seguida de la

capa de cromo y de nuevo tanto el aluminio como el titanio aparecen en la formación de oxidación interna.

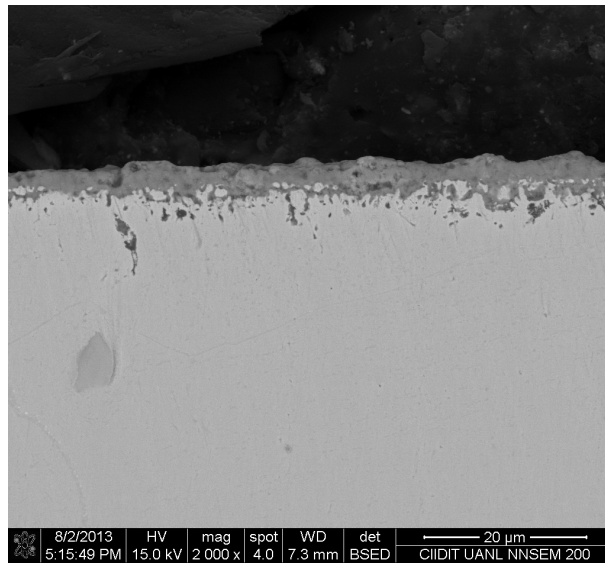


Figura 4. 57. Imagen de la sección transversal de una muestra oxidada bajo la condición  $\text{CSCO}_2$  durante un ciclo térmico.

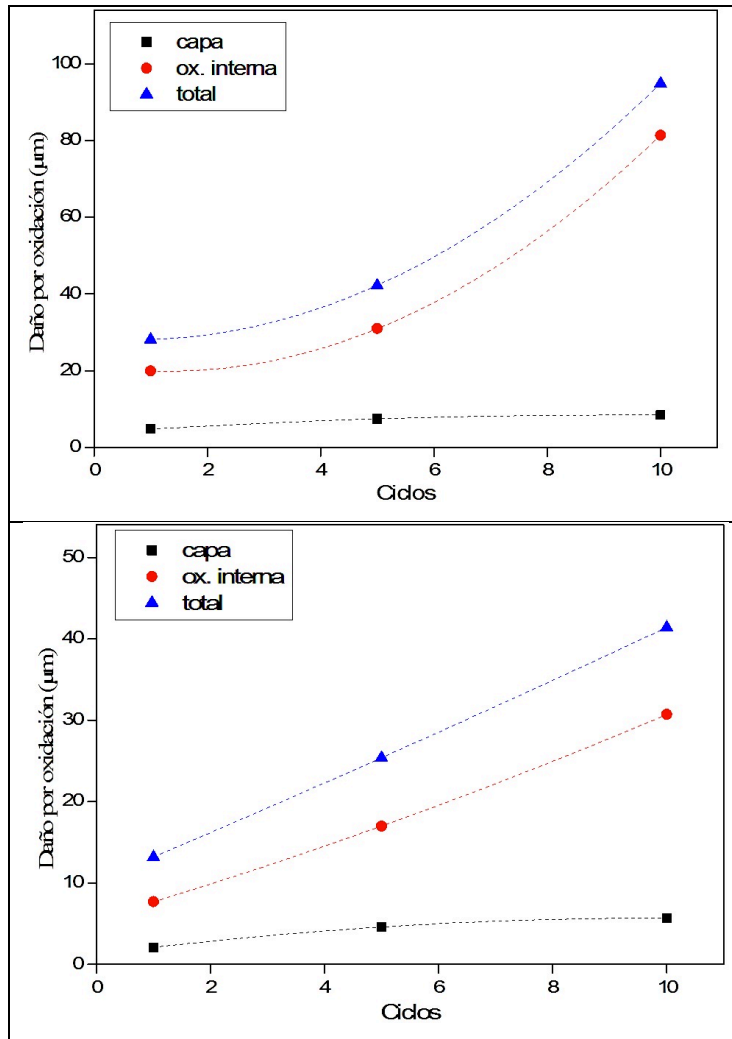


Figura 4. 58 Grafico del daño generado por la oxidación respecto al numero de ciclos, de la condición CSCO<sub>2</sub> (parte superior) y para la condición SSCO<sub>2</sub> (parte inferior).

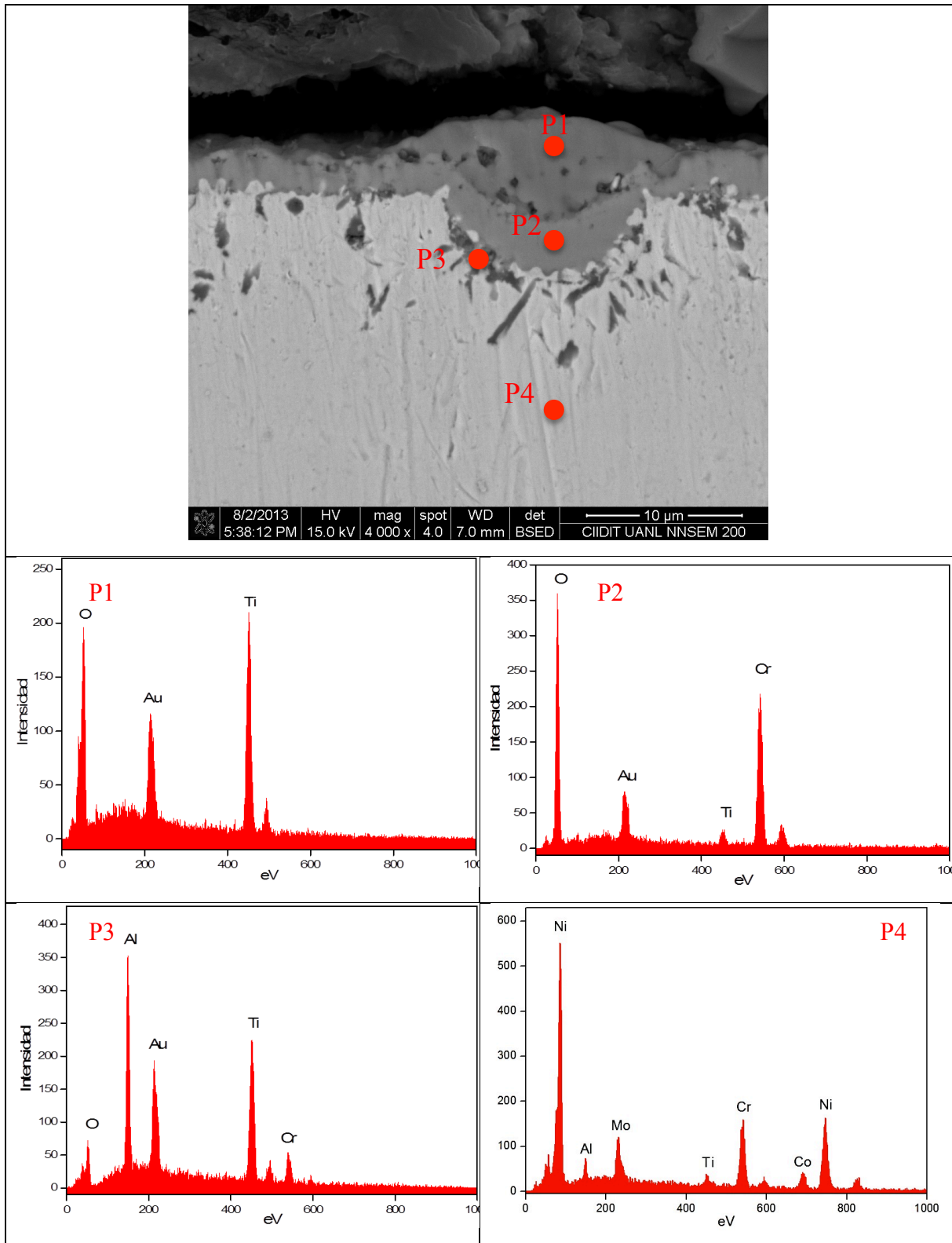


Figura 4. 59 Análisis químico puntual de la sección transversal de la muestra oxidada bajo la condición  $\text{CSCO}_2$  durante 5 ciclos térmicos.

Los óxidos encontrados en las muestras oxidadas bajo la condición  $\text{SSCO}_2$  fueron similares a los encontrados en la capa de óxido presentado en la Figura 4.59. Con el fin demostrativo se realizaron mapeos de composición química a las muestras, dichos mapeos se encuentran en las figuras C.31 y C.32. Donde la Figura C.26 corresponde a la muestra oxidada en la condición  $\text{CSCO}_2$  durante 5 ciclos, mientras que el mapeo de composición mostrado en la Figura C.27 corresponde a la condición de oxidación  $\text{SSCO}_2$  durante 5 ciclos.

Como se mencionó y mostró en la Figura 4.54, acerca de la formación del óxido de níquel en la muestra expuesta al medio salino y oxidada durante 10 ciclos; ahora en la Figura 4.60 se muestra una imagen de la sección transversal, donde se presenta el óxido de níquel, el cual se aprecia fácilmente como esta formando parte de la capa de óxido. Aunado a esta imagen, se realizó un mapeo de composición química el cual se encuentra en la Figura C.25 del Anexo C. En esta última figura se aprecia claramente la posición de cada uno de los óxidos que se encuentran en la zona analizada. El  $\text{NiO}$  es el óxido que se encontró con poca frecuencia en el material, ya que solo se había encontrado en la condición CSA, pero en ese caso, éste óxido solo se encontró en la sección transversal y no sobre la superficie, como fue el caso de la muestra  $\text{CSCO}_2$  a 10 ciclos de oxidación.

Con el análisis de la sección transversal mediante MEB, se puede proponer o concluir un mecanismo de oxidación, el cual se presenta en el Anexo B. Siendo la gran diferencia en el mecanismo de oxidación la presencia del óxido de níquel. El motivo del porque su presencia es debido al agotamiento de los elementos reactivos como lo son el aluminio, titanio y cromo, ya que no hay que olvidar que la zona denominada como zona libre de gama prima, es consecuencia del proceso de oxidación, y en dicha zona el elemento mas abundante y que puede reaccionar con el oxígeno o gas que se sigue difundiendo en el material es el níquel, debido a que en esta zona los elementos reactivos ya hicieron el trabajo de detener el paso del gas, con la formación de la capa de cromo, partículas de oxidación interna en el caso del aluminio, mientras que el titanio ya se encargó de reaccionar formando partículas de  $\text{TiO}_2$  como oxidación interna, la formación de la capa de

óxido, además de la formación de nitruros de titanio, derivados de la penetración del nitrógeno contenido en el aire.

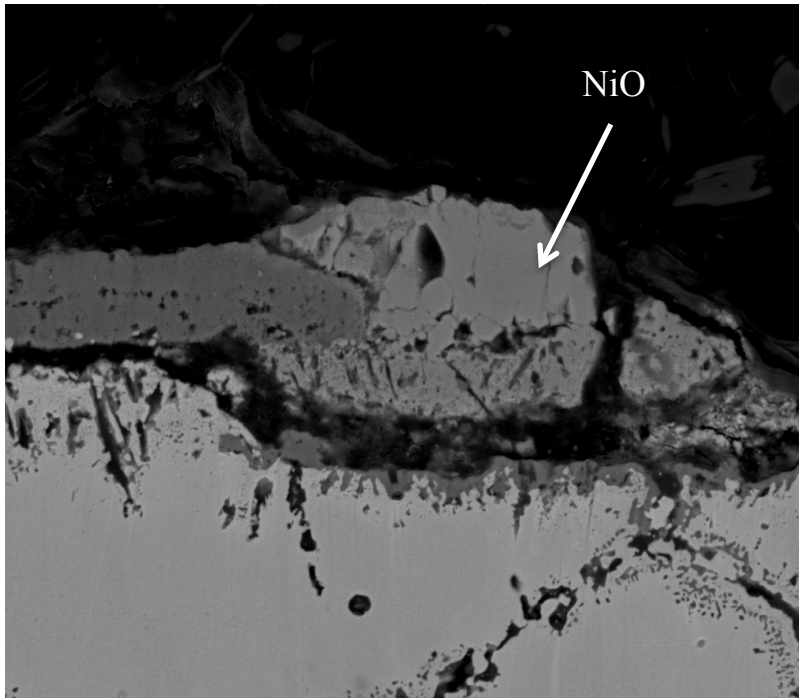


Figura 4. 60 Formación de NiO sobre la superficie de la muestra oxidada bajo la condición CSCO<sub>2</sub> durante 10 ciclos térmicos.

Otro aspecto a resaltar de lo encontrado en la condición CSCO<sub>2</sub> posterior a los 10 ciclos térmicos fue el daño generado por la oxidación interna, la cual llegó a presentar zonas que alcanzaron una profundidad de hasta 80  $\mu\text{m}$  (ver Figura 4.61). Pero lo que mas llama la atención es la formación de la oxidación interna, la cual ahora presenta zonas que rodean las partículas principalmente de aluminio.

En la 4.62 se presenta mas detalladamente este fenómeno de la oxidación interna, ya que se le realizó un análisis químico a las partículas que rodean a la oxidación interna compuesta por aluminio mediante EDX, y dichas partículas que envuelven al aluminio resultó ser un óxido rico en cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), lo cual nunca se había encontrado en ninguna de las condiciones de oxidación analizadas ya sean isotérmicas o cíclicas. Este fenómeno de encontrar  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como oxidación interna se puede explicar como un proceso transición en la

formación del óxido, el cual es el proceso en el que la oxidación interna se convierte a externa. Este fenómeno de oxidación interna a externa.

El comportamiento de oxidación transitoria es complejo y se ve afectada por diferentes variables [20-23] tales como la composición de la aleación y la estructura, preparación de la superficie, y la duración y la temperatura de oxidación. En efecto, el establecimiento de la cinética de escala de estado estacionario en muchos sistemas requiere tiempo y un espesor considerable de la capa de óxido.

Mencionado lo anterior, dicho proceso desarrollado por el cromo se puede denominar como un proceso de protección del material, ya que el material al estar expuesto a un ambiente agresivo sin una capa de óxido, y éste ya cuenta con un proceso de oxidación, lo cual conlleva a un gasto de elementos reactivos cercanos a la superficie del material y con el oxígeno penetrando en el material preferencialmente por límites de grano, el cromo lo que hizo fue reaccionar con el oxígeno que penetró en el material para de esta forma detener el proceso de la difusión del oxígeno en el material, evitando así que éste continúe generando daño en el material.

Otra causa de éste fenómeno de oxidación pudiera ser el denominado “Green rot”, el cual es común en aleación Ni-20Cr cuando se encuentran expuestas a ambientes agresivos como los llevados a cabo en este trabajo de tesis. En dicho proceso “Green rot” además del proceso de oxidación, el material se ve afectado por la carburización, siendo esta preferencial con el cromo. [24-28]

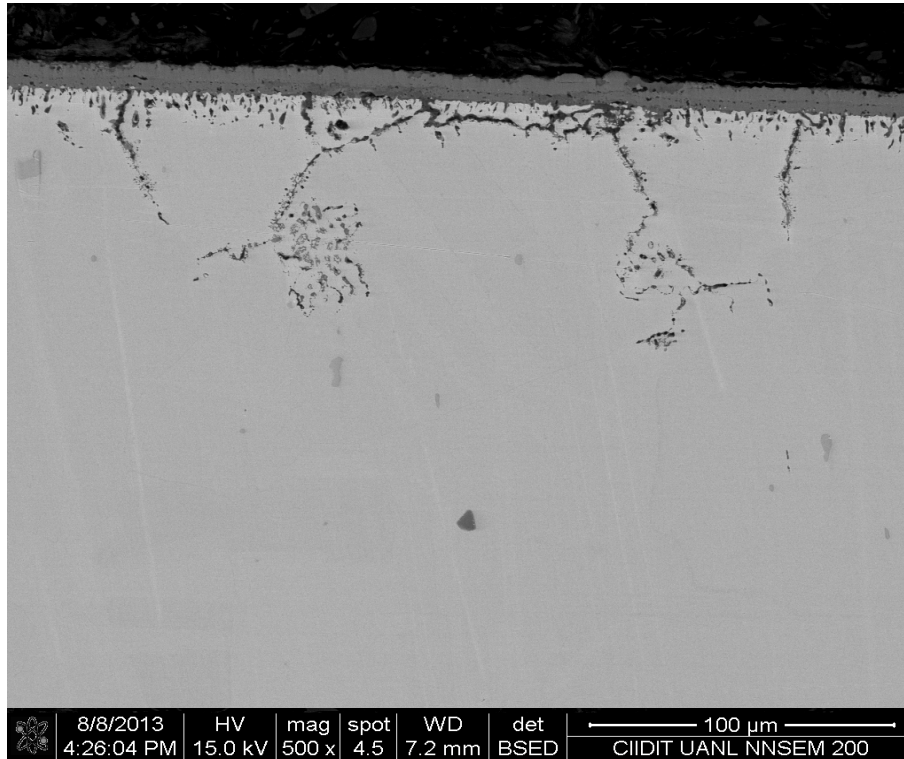


Figura 4. 61 Oxidación interna generada en el proceso de oxidación  $\text{CSCO}_2$  después de 10 ciclos térmicos.

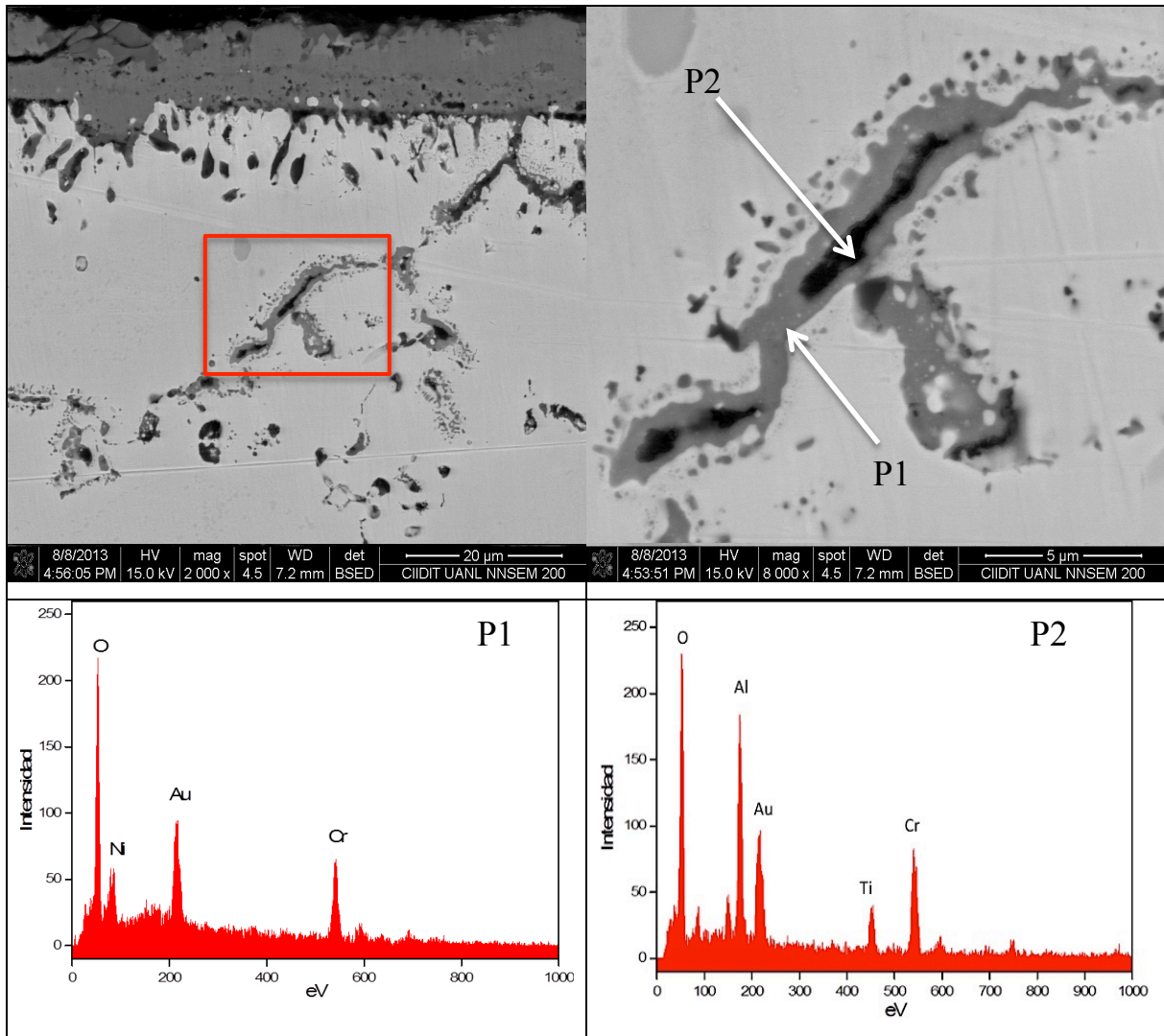


Figura 4. 62 Análisis químico de la oxidación interna presente en la muestra oxidada bajo la condición  $\text{CSCO}_2$  durante 10 ciclos.

#### 4.4 Análisis de imagen

En este apartado se presentan un resumen de los resultados arrojados del análisis de las imágenes captadas medias MEB, donde en primer lugar se muestra el análisis de la superficie de las muestras oxidadas de forma isotérmica, posteriormente se exhibirán los resultados obtenidos del análisis de la sección transversal tanto de las muestras oxidadas isotérmicamente como de forma cíclica.

En imágenes presentadas anteriormente tanto de la superficie así como de la sección transversal, se aprecia como la oxidación interna o la presencia de nódulos en la superficie cambia respecto al tiempo de exposición, pero esto solo que a simple vista y no con valores numéricos; por lo que con el fin de obtener datos mas precisos respecto al porcentaje de área correspondiente a los nódulos de óxido y partículas de oxidación interna, así como el tamaño de estos, entre otros parámetros, fue que se tomó la decisión de emplear un programa analizador de imágenes, para así cumplir con los objetivos mencionados.

En la Figura 4.63 se presenta una serie de imágenes del proceso del análisis de imágenes así como de los resultados obtenidos. En esta misma Figura a), se presenta la imagen captada mediante MEB, posteriormente la imagen b) corresponde a la imagen obtenida mediante el analizador de imágenes, en donde se delinean las partículas detectadas.

#### **4.4.1 Análisis superficial**

Como se hizo mención, el análisis de imágenes superficial solo se llevó a cabo para las condiciones isotérmicas, debido a que en las condiciones cíclicas el material sufrió desprendimiento de la capa de óxido, como consecuencia del proceso de óxido, lo cual perjudica para poder llevar a cabo un análisis de la superficie respecto a la aparición de nódulos de óxido.

Las imágenes analizadas con ayuda del programa respecto a la oxidación isotérmica a una temperatura de 800°C se muestran en la Figura 4.12, donde se presentó la evolución de la superficie respecto al tiempo. En dicha figura se aprecia claramente como la presencia de los nódulos de óxido aumenta respecto al tiempo de exposición. En la Figura 4.64 se presenta un gráfico en donde se plasmaron los resultados obtenidos del análisis de las imágenes de la Figura 4.12, respecto al número de nódulos detectados sobre la superficie así como el porcentaje de área que correspondiente a éstos. Donde se corrobora que el porcentaje de área mayor es reportado después de 150 horas de exposición, al igual que el número de nódulos sobre la superficie, donde alcanzo hasta un 10.2%.

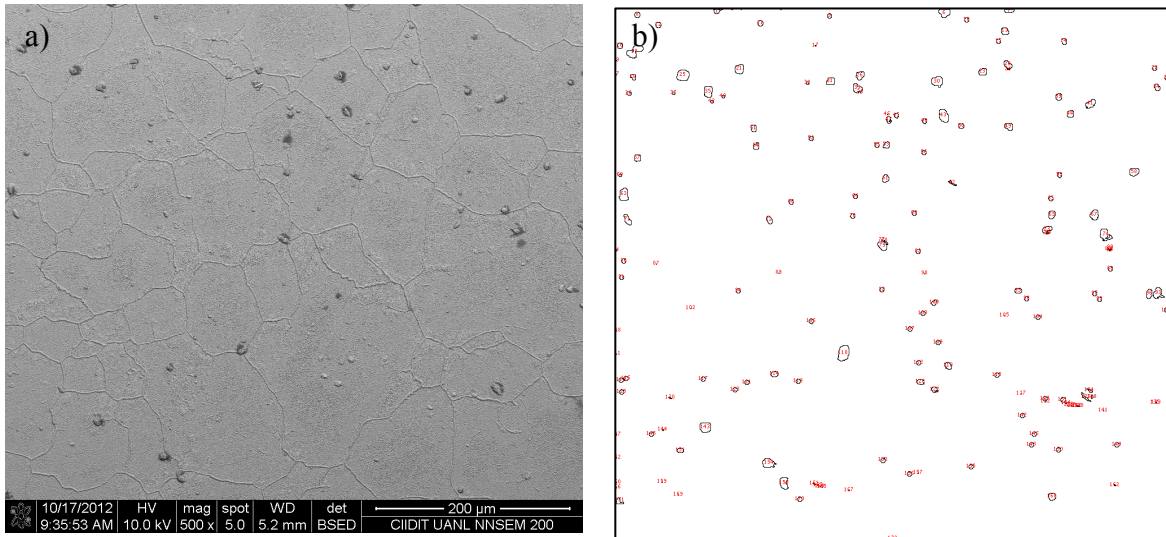


Figura 4. 63 Análisis de la imagen de una muestra oxidada a 800°C durante 24 horas en condiciones isotérmicas. a) Imagen MEB; b) Imagen obtenida del programa analizador de imágenes.

Respecto a los resultados obtenidos del análisis de las imágenes a 900 y 1000°C, las imágenes captadas mediante MEB y su resultado del analizador de imágenes se presentan en el Anexo D, específicamente en las Figuras D.1 a D.4 en el caso de la oxidación a 900°C; mientras que para las muestras oxidadas a 1000°C las Figuras son de la D.5 a las Figura D.8.

Entre los resultados obtenidos de las imágenes analizadas de la condición 900°C se obtuvo que conforme pasa el tiempo de exposición, el porcentaje de área correspondiente a los nódulos aumenta al igual que a 800 y 1000°C, pero tanto a 900 y 1000°C el mayor porcentaje de área se registró a un tiempo de exposición de 90 horas, con un 4.5 y 2.2 respectivamente. Estos resultados se presentan en la Figura 4.65. La condición de oxidación en la que se presentaron menos nódulos de oxidación fue a 1000°C, con apenas 5, mientras que a 900°C se detectaron hasta 53 nódulos de óxido.

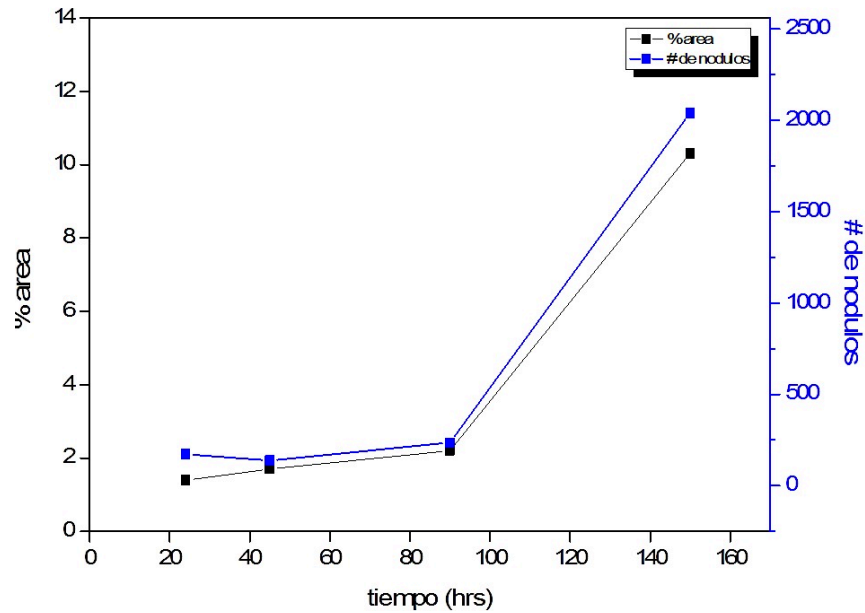


Figura 4. 64 Resultados del análisis de las imágenes de muestras oxidadas a 800°C.

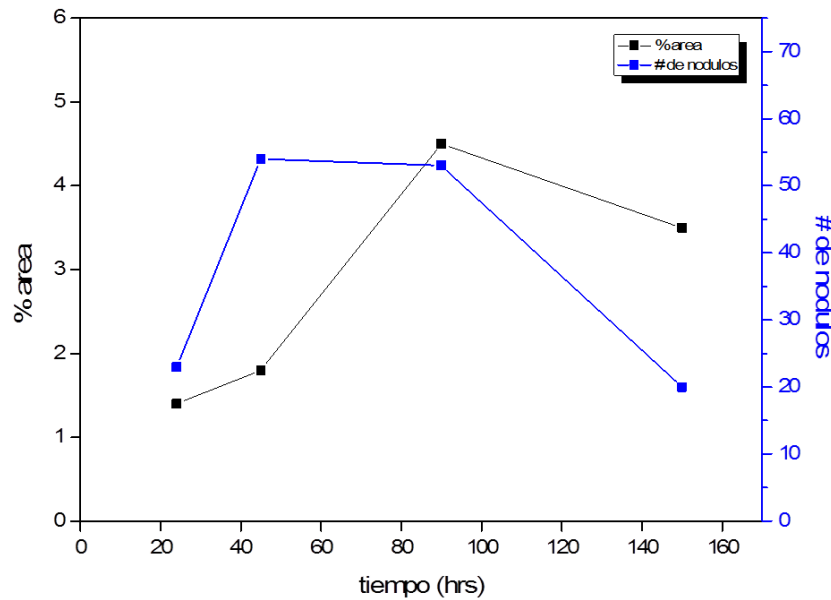


Figura 4. 65 Resultados del análisis de las imágenes de muestras oxidadas a 900°C.

Uno de los puntos por lo que en la condición de oxidación de 1000°C resultó con la menor presencia de nódulos sobre la superficie fue debido a que a esta temperatura la superficie se encontraba más oxidada y el tamaño de los nódulos encontrados es mayor a los encontrados por ejemplo a 800 y 900°C, siendo estos hasta 400% mayor, e incluso mas

si se compara con el tamaño promedio de los nódulos encontrados a 800°C. (Ver Figura 4.12 y Figura D.3).

En la Figura 4.67 se presenta un resumen de los tamaños promedio de los nódulos encontrados a las diferentes temperaturas respecto al tiempo, en donde se aprecia de forma clara como los tamaños de los nódulos encontrados a 1000°C son muy superiores a los encontrados a 800 y 900°C. Donde se aprecia que a 900°C el tamaño promedio de los nódulos fue mayor después de 150 horas de exposición, caso contrario de lo que se presentó a 800°C, ya que en esta última se presenta la formación de las hojuelas de cromia ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

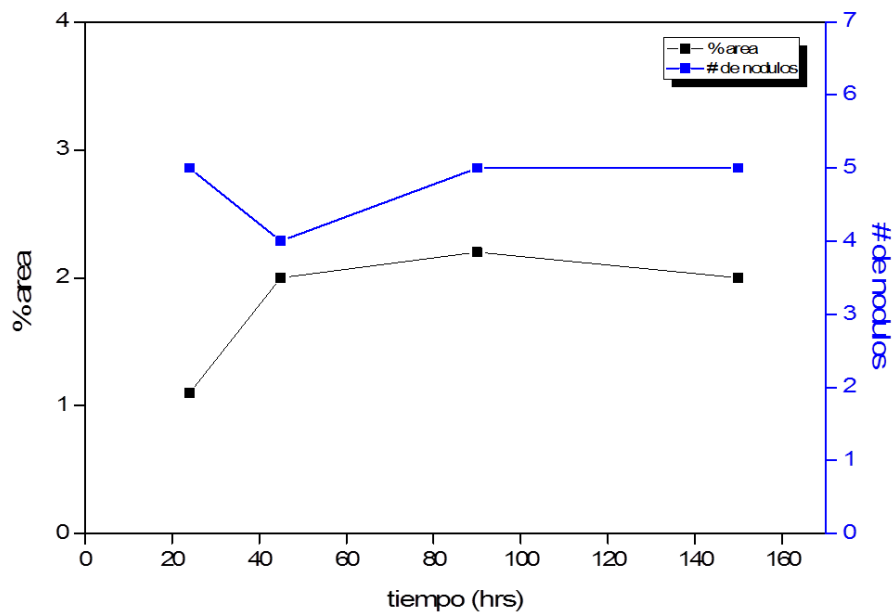


Figura 4. 66 Resultados del análisis de las imágenes de muestras oxidadas a 1000°C.

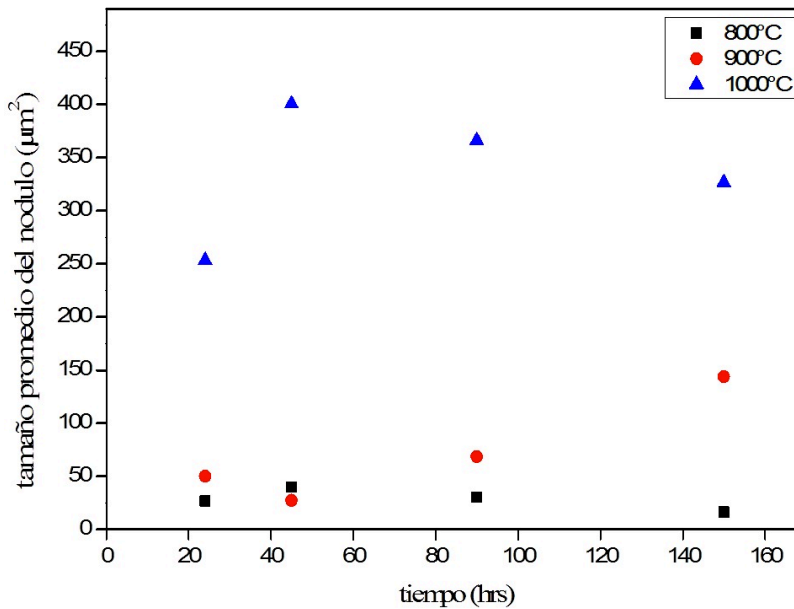


Figura 4. 67 Resultados obtenidos del análisis de imágenes respecto al tamaño promedio de los nódulos encontrados a 800, 900 y 1000°C.

#### 4.4.2 Análisis de la sección transversal.

El análisis de imágenes de la sección transversal fue similar al de la superficie, pero en este caso se determinará el porcentaje de área, tamaño de las partículas y cantidad de éstas en la sección transversal del material estudiado, donde dichas partículas corresponde a la oxidación interna.

En la Figura 4.68 se muestra el análisis obtenido de una imagen captada mediante MEB, de una muestra oxidada a 900°C durante 24 horas. Donde la imagen b) de dicha imagen corresponde al resultado arrojado por el programa analizador de imágenes. Posteriormente se llevó a cabo la cosecha de resultados, los cuales se plasmaron en gráficos con el fin de resumir y ver de forma mas clara la evolución tanto del porcentaje en área como del número de partículas detectadas perteneciente a la oxidación interna, ambas respecto al tiempo, tal como se aprecia en la Figura 4.69, donde el gráfico corresponde a la temperatura de oxidación de 900°C. En esta última figura se aprecia como tanto el porcentaje de área como el número de partículas detectadas es directamente proporcional al tiempo de exposición, siendo 28.8% y 93 partículas, lo reportado para una temperatura

de 900°C durante 24 horas. El resto de las imágenes analizadas a 900°C se encuentran en la Figura D.9 a D.12.

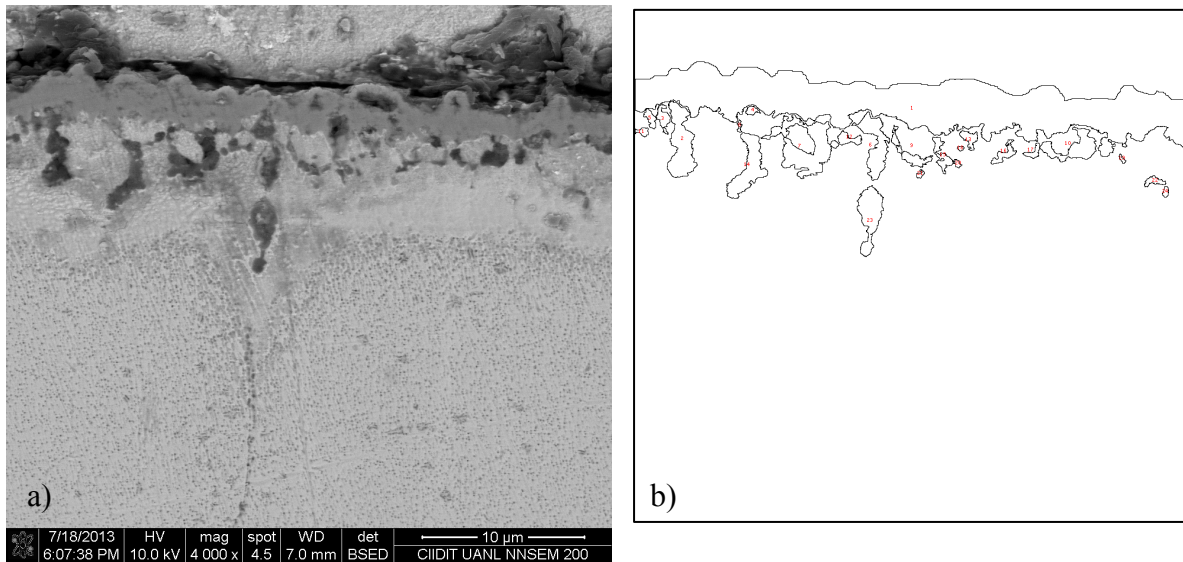


Figura 4. 68 Análisis de la imagen de una muestra oxidada a 900°C durante 24 horas en condiciones isotérmicas. a) Imagen MEB; b) Imagen obtenida del programa analizador de imágenes.

Para la temperatura de oxidación de 1000°C, las imágenes se encuentran de la Figura D.13 a la figura D.16, mientras que en la Figura D.17 se presenta el gráfico del resumen de los datos obtenidos respecto al porcentaje de área y número de partículas detectadas. En esta última figura al igual que a 900°C el mayor porcentaje de área es obtenido a 150 horas de exposición, pero en el caso de la condición de 1000°C el número de partículas detectadas fue la menor, con apenas 57 partículas, pero el tamaño promedio de dichas partículas fue de  $23.8 \mu\text{m}^2$ , mientras que a 24 horas de exposición el tamaño promedio fue de  $7.2 \mu\text{m}^2$ .

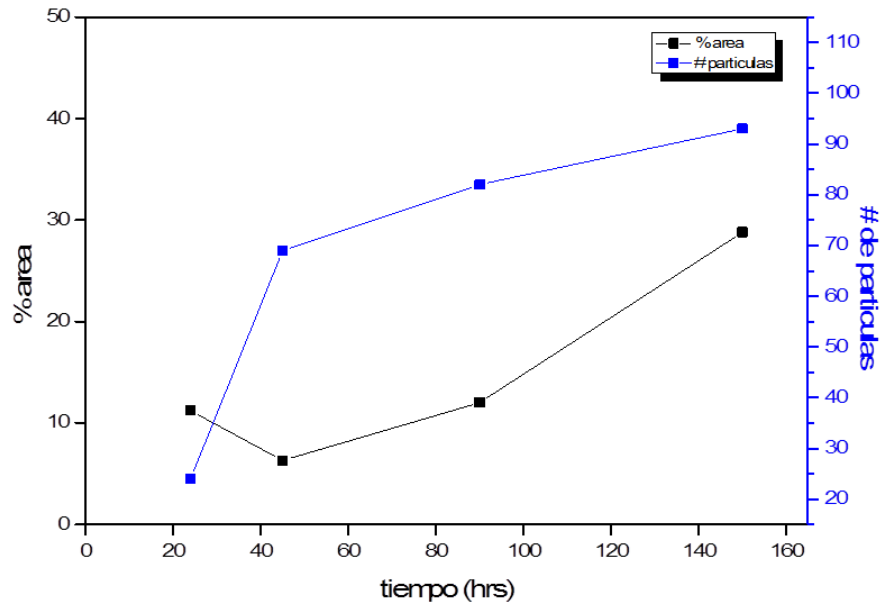


Figura 4. 69 Resultados del análisis de las imágenes de muestras oxidadas a 1000°C.  
Sección transversal.

El análisis de las imágenes de las muestras oxidadas de forma cíclica se presentan a partir de la Figura D.18 hasta la Figura D.35. Todas las condiciones cíclicas presentaron un incremento en el porcentaje de área y número de partículas de oxidación interna, conforme el paso del tiempo de exposición, tal como se exhibe en las Figuras D.36, D.37 y D.38. Donde en la Figura D.36 se exhibe un gráfico el cual corresponde a los resultados arrojados del análisis de las muestras que se oxidaron en aire de forma cíclica (CSA y SSA), en esta condición destaca que el número de partículas detectadas después de 10 ciclos en la condición que se mantuvo en el ambiente salino fue muy superior al resto.

La muestra o condición en la que se presentó el mayor número de partículas como oxidación interna, fue la muestra oxidada durante 10 ciclos bajo un ambiente de CO<sub>2</sub> y mantenida en el ambiente salino (CSCO<sub>2</sub>), ya que como se mencionó y mostró en figuras pasadas, fue en dicha condición donde se presentó la mayor profundidad de la oxidación interna, debido en gran parte al desprendimiento de la capa y efecto del CO<sub>2</sub> en el material. El gráfico de los datos obtenidos de las muestras oxidadas en CO<sub>2</sub>, tanto para la condición CSCO<sub>2</sub> como para SSCO<sub>2</sub> se presenta en la Figura D.38

#### 4.5 Efecto del acabado superficial

Este apartado no fue un objetivo del estudio de oxidación, sino más bien fue un efecto que se encontró como consecuencia del proceso de oxidación, ya que como se mencionó en el capítulo anterior, en el apartado de preparación de muestras, se explicó que ambas caras de las muestras cilíndricas se desbastaron y pulieron hasta acabado espejo, mientras que la periferia de las muestras solo con lija 800, lo cual lleva a que en la misma muestra se tengan acabados superficial diferentes, expuestos a las mismas condiciones de oxidación..

Este fenómeno del acabado superficial puede llegar a ser lógico en cuanto a hacer una relación a la rugosidad y cinética de oxidación, debido a la posición que ocuparía el oxígeno en la muestra con mayor rugosidad, debido a que éste contaría con mayor área superficial para estar en contacto con el material, lo cual resultaría en un mayor cambio en masa del material.

Respecto al efecto del acabado superficial en la oxidación se ha mencionado como un factor importante para el proceso de la transición de oxidación (transient oxidation) [29-33]. Otras investigaciones sugieren que podría existir una combinación óptima de la superficie donde las velocidades de reacción sean las mínimas. Por ejemplo, en el estudio llevado a cabo por Uran y colaboradores [31], se informó que la cinética de oxidación del sistema Fe-Cr-Al en aire, disminuye respecto al acabado superficial, ya que variaron de 30  $\mu\text{m}$  a 3  $\mu\text{m}$  el tamaño de partícula de proceso de pulido. Sin embargo con un acabado de 1  $\mu\text{m}$  observaron un aumento repentino de espesor de la capa de óxido.

En el caso particular del trabajo que se llevó a cabo, se presentó un incremento tanto en la capa de óxido, así como de la oxidación interna, en la periferia de las muestras, tal como se aprecia en la Figura 4.70 y 4.71. La primera corresponde a material oxidado a 900°C durante 24 horas, en dicha figura se aprecia como la capa de óxido formada en la periferia es mayor en comparación a la formada sobre la cara del material que fue pulida hasta acabado espejo. Por su parte la Figura 4.71 muestra las imágenes del material oxidado

en aire durante 5 ciclos térmicos, en esta figura se muestra claramente como la oxidación interna llega a tener una profundidad considerable, tanto que se logró formar alrededor de dos granos cercanos a la superficie, lo cual en condiciones de cargas mecánicas pudiera ser perjudicial para el componente fabricado con este material, debido a un probable desprendimiento del material.

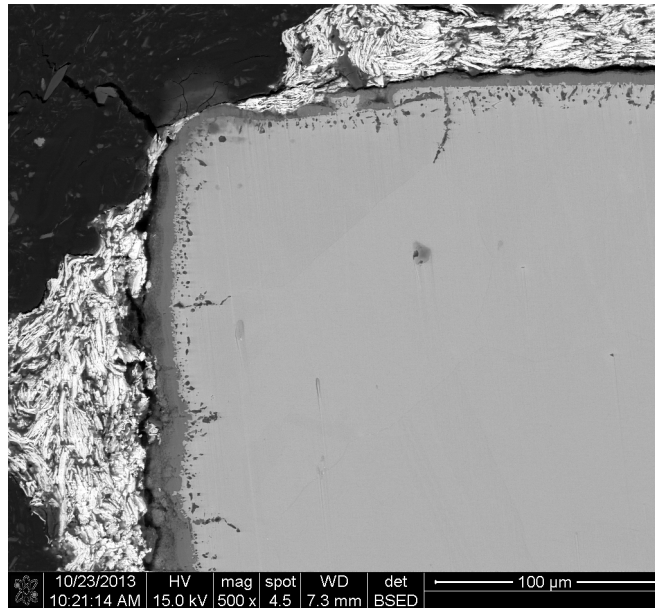


Figura 4.70 Efecto del acabado superficial en una muestra oxidada a 900°C durante 24 horas.

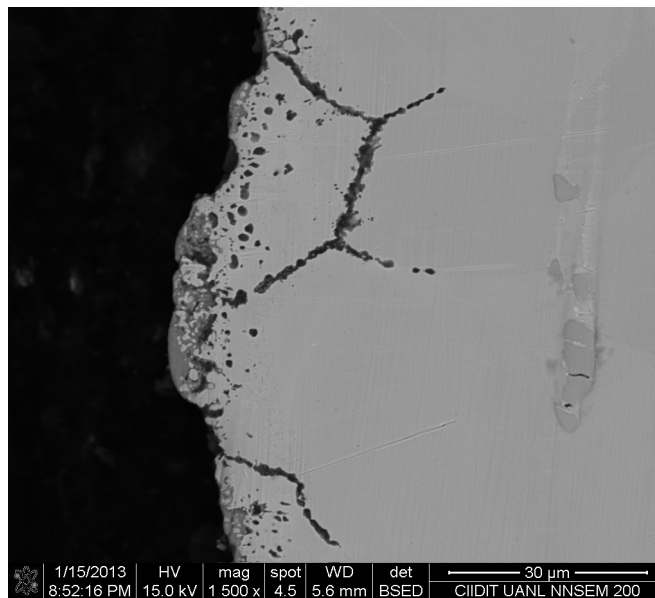


Figura 4.71 Efecto del acabado superficial en una muestra oxidada en condiciones cíclicas en aire durante 5 ciclos.

## Bibliografía

- [1]. M. H. Li, X. F. Sun, T. Jin, H. R. Guan, Z. Q. Hu, Oxidation behavior of a single-crystal Ni-base superalloy in air-II: at 1000, 1100 and 1150°C, Oxidation of metals, Vol. 60, pp. 195-210, 2003.
- [2]. Shi Zhen-xue, Li Jia-rong, Liu Shi-zong, Isothermal oxidation behavior of single cristal superalloy DD6, Transactions of nonferrous metals society of China, Vol. 22, pp. 534-538, 2012.
- [3]. N. El-Bagoury, Q. Mohsen, Gamma prime and TCO phases and mechanical properties of thermally exposed nickel-base superalloy, Phase transitions, Vol. 84, pp. 1108-1122, 2011.
- [4]. Juan. E. Joffré E., Termodinámica Metalúrgica, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 1993.
- [5]. David Young, High temperature oxidation and corrosión of metals, Elsevier corrosión series, Vol. 1, 2008.
- [6]. M. L. Vera, J. Nuñez, Oxidacion térmica de la aleación Ti-6Al-4V en atmosfera de aire y de oxígeno electrolítico, primeros avances, Asociacion argenitca de materiales, 2008.
- [7]. D. Mendoza-Anaya, P. Salas, C. Angeles-chávez, R. Pérez-hernandez, V. M. Castaño, Caracterización microestructural y morfología de TiO<sub>2</sub> para aplicaciones termoluminiscentes, Revista mexicana de fisica, Vol. 50, pp. 12-16, 2004.
- [8]. Tae Sun Jo, Se-Hoon Kim, dae-Gun Kim, Ji Yeon Park, Young Do Kim, Thermal degradation behavior of Inconel 617 alloy, Metals and materials international, Vol. 14, pp. 739-743, 2008.

- [9]. Daejong Kim, Changheui Jang, Woo Seog Ryu, Oxidation characteristics and oxide layer evolution of alloy 617 and Haynes 230 at 900°C and 1100°C, *Oxidation of metals*, Vol 71, pp. 271-293, 2009.
- [10]. C. S. Giggins and F. S. Pettit, *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 118, pp. 1782, 1971.
- [11]. A. S. Khanna, *Introduction to high temperature oxidation and corrosion*, ASM international, Book, 2002.
- [12]. JL Smialek and GH Meier, High temperature, oxidation, in CT Sims, NS Stoloff and WC Hagel (eds.), *Superalloys II*, Wiley, New York, p. 293, 1987.
- [13]. R. E. Lobing, H. P. Schimidt, K. Hennesen, J. Grabke, Diffusion of cations layers grown on Iron-base alloys, *Oxidation of metals*, Vol. 37, pp. 81-93, 1992.
- [14]. A. C. S. Saboni, A. M. Huntz, J. N. V. Souza, Diffusion of nickel in single-and polycrystalline Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Philosophical magazine*, Vol. 88, pp. 391-405, 2008.
- [15]. J. A. Goebel, F. S. Pettit, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-induced accelerated oxidation (Hot corrosion) of nickel, *Metallurgical transactions*, Vol. 1, pp 1943-1954, 1970.
- [16]. N. S. Bornstein, M. A. DeCrescente, The role of sodium in the accelerated oxidation phenomenon termed sulfidation, *Metallurgical transactions*, Vol. 2, pp. 2875-2883, 1971.
- [17]. X. Q. Mo, D. W. Gandy, G. J. Frederick, Innovation of ultrafine structured alloy coatings having superior mechanical properties and high temperature corrosion resistance, *Journal of thermal spray technology*, Vol. 17, pp 933-941, 2008.
- [18]. M. H. Li, X. F. Sun, J. G. Li, Z. Y. Zhang, T. Jin, H. R. Guan, Z. Q. Hu, Oxidation behavior of a single-crystal Ni-base superalloy in air. I: at 800 and 900°C, *Oxidation of metals*, Vol. 59, pp. 591-605, 2003.

- [19]. D. F. Susa, R. Marde, Oxidation of Ni-Al-Base electrodeposited composite coatings. I: oxidation kinetics and morphology at 800°C, Oxidation of metals, Vol. 5, pp. 131-157, 2002.
- [20]. Chattopadhyay, G.C. Wood, Oxid. Met., 2,372(1970).
- [21]. M.J. Bennet, B.A. Bellamy, C.F. Knight, N. Meadows, and N.J. Eyke, Mater. Sci. Eng., 69, 359(1985).
- [22]. D.P. Whittle and J. Stringer, Phil. Trans. R. Soc. London A, 27,309(1979).
- [23]. C.S. Giggins and F.S. Pettit, Trans. MetuEl. Soc., AIME, 245,2509(1969).
- [24]. E. H. Bucknall, L. E. Price, "Etude de l'attaque des atmospheres controlees sur les resistors et autres parties des fours en alliages nickel-chrome", Revue de Metallurgie, 45, pp. 129-138 (1948).
- [25]. P. Kofstad, "High temperature corrosion", Elsevier Appl. Sci., London and New York. p. 534,1988.
- [26]. Skarda, "Fabricability and design conditions of heat resistant alloys", Conf. Ind. Combustion Thech., Chicago, Illinois, USA, 29-30 Apr. 1986, Am. Soc. of Metals, pp. 279-294, 1986.
- [27]. D.M. Dovey, I. Jenkins,"The Behaviour of Ni-Cr-Fe alloys in carbon-bearing gases in the range 900°-1000°C", J. Inst. Metals, Vol. 76, pp. 581-596, 1950.
- [28]. M. Leonard, M. Hogan, Metallurgical failure analysis- The CSI's of the industrial world, Materials forum, Vol. 30, pp.131- 139, 2006.
- [29]. H. Hindam, D. P. Whittle, Microstruture adhesion and growth kinetics of protective scales on metals and alloys, Oxidation of metals, Vol. 18, pp. 245-284, 1982.

[30]. V. K. Tolpygo, The morphology of thermally grown alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales on Fe-Cr-Al alloys, *Oxidation of metals*, Vol. 51, pp. 449-477, 1999.

[31]. S. Uran y colaboradores, Effect of surface roughness on oxidation: changes in scale thickness composition and residual stress, *Oxidation of metals*, Vol. 54, pp. 73-85, 2000.

[32]J. G. Goedjen, D. A. Shores, The effect of alloy grain size on the transient oxidation of an Alumina-forming alloy, *Oxidation of metals*, Vol. 37, pp. 125-142, 1992.

[33]. B. Ahmad, P. Fox, STEM analysis of a Ni-20Cr alloy at high temperature, *Oxidation of metals*, Vol. 52, pp. 113-138, 1999.

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO

---

### 5.1 Conclusiones

- 1) El principal factor que promueve una aceleración en el proceso de la oxidación de la aleación Haynes 282 es la temperatura, ya que como resultado de una exposición a diferentes temperaturas, como fue el caso de la oxidación isotérmica, se obtuvo una dependencia de ésta para la formación de una capa de óxido sobre el material, ya que en las temperaturas menores a 1000°C la capa de óxido formado fue inferior a la obtenida a 1000°C, lo cual era de esperarse, debido a que al aumentar la temperatura del proceso, se facilita el que se lleve a cabo o se promueva el proceso de difusión y por ende oxidación del material. Aunado a la temperatura, otro factor importante fue el tiempo de exposición, ya que conforme el paso del mismo, el material presentó un mayor cambio en masa, tanto para la condición de oxidación isotérmica como cíclicas.
  
- 2) Respecto al tipo de oxidación que se llevó a cabo en condiciones isotérmicas, a todas las temperaturas de exposición, el material reportó una cinética del tipo parabólica, la cual cabe señalar es típica para las superaleaciones base níquel. En el caso de las oxidaciones cíclicas, solo en las condiciones CSA y SSA se pudo ajustar al tipo de crecimiento parabólico, esto en los primeros ciclos térmicos, pero conforme el paso de los mismos, surgió un cambio en masa considerable, lo cual promovió un desajuste de la tendencia parabólica, dichos cambios en masa ocasionados muy probablemente por el desprendimiento de la capa de óxido debido a los esfuerzos térmicos inducidos en los ciclos térmicos.

- 3) Para la condición de oxidación isotérmica se presentó un mecanismo de oxidación, el cual constó de una ligera capa externa formada por  $\text{TiO}_2$ , seguida de una capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , donde el espesor de ésta fue mayor y por ende es la capa principal para la protección del material contra la oxidación; pero además de la oxidación externa se formaron partículas de oxidación interna ricas en alúmina y rutilo, además de la formación de nitruros de titanio. Donde la formación de éstos últimos fue mas evidente a  $1000^\circ\text{C}$  de exposición.
- 4) Dentro de lo daños generados por el proceso de oxidación isotérmica se encontró que a  $1000^\circ\text{C}$  se presento el mayor daño, el cual engloba la oxidación interna y capa externa de oxidación, cuyo valor para dicha condición de oxidación fue de alrededor de  $60\ \mu\text{m}$  después de un tiempo de exposición de 150 horas, mientras que el menor daño registrado se presentó para la condición de oxidación a  $800^\circ\text{C}$  por 150 horas de exposición con tan solo  $9\ \mu\text{m}$ .
- 5) Mediante el análisis de imágenes se logró corroborar el efecto del tiempo y temperatura sobre la oxidación del material, ya que en las imágenes de la superficie que se analizaron, se toma en base a la obtención del porcentaje de área que cubrían los nódulos de óxido, siendo directamente proporcional el área cubierta con el tiempo de exposición. Así mismo, en las imágenes correspondientes a la sección transversal, se logró determinar la dependencia del tiempo-temperatura e incluso ambiente para la obtención del porcentaje y número de partículas correspondiente a la oxidación interna.
- 6) Se presentaron diferentes mecanismos de oxidación en condiciones cíclicas respecto al presentado para la condición isotérmica, ya que en la condición CSA se presentó una doble zona rica en  $\text{TiO}_2$  en la capa de óxido, las cuales rodean a la capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , además de la oxidación interna similar a la encontrada en condiciones isotérmicas. Por otro lado en la condición  $\text{CSCO}_2$  se encontró la formación de  $\text{NiO}$  tanto en la superficie como en la sección trasversal, además

fue en esta condición en donde se encontró que el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  además de estar presente en la capa de óxido, estaba como oxidación interna, rodeando a las partículas de alúmina mas rutilo.

- 7) El fenómeno en la condición  $\text{CSCO}_2$  y  $\text{SSCO}_2$  después de 10 ciclos presentaba  $\text{NiO}$  en la superficie y el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como oxidación interna, dicho fenómeno se atribuye al desprendimiento de la capa de oxido en condiciones oxidantes, el material continua el proceso de tratar de protegerse con la formación de un óxido, pero debido al proceso de oxidación pasado y la formación de los óxidos y la zona libre de gama prima, surgió la formación del óxido de níquel, ya que el cromo, titanio y aluminio no están presentes en la zona libre de gama prima, lo cual provocó que el  $\text{CO}_2$  difundiera mas en el material a través de los limites de grano y esto fue lo que produjo que el cromo se formara como oxidación interna, con el fin de detener la penetración del gas en el material y por ende el proceso de oxidación en la matriz del mismo.
- 8) Respecto al efecto que tuvieron los diferentes ambientes de oxidación como fueron aire, vapor de agua y  $\text{CO}_2$  en las oxidaciones cíclicas, se encontró que el mayor daño debido al proceso de oxidación se presentó en las condiciones CSA y  $\text{CSCO}_2$ , esto respecto a la capa de óxido formado y profundidad de la oxidación interna. Respecto a los cambios en masa generados durante la oxidación cíclicas, dicho cambio fue mas evidente en la condición CSVA,  $\text{CSCO}_2$  y  $\text{SSCO}_2$ , donde en la condición de vapor de agua se le pudiera adjudicar al proceso de volatilización de cromo, mientras que el ambiente de  $\text{CO}_2$  pudo llegar a promover en fenómeno de “Green rot”, el cual es un fenómeno históricamente presente en aleaciones Ni-20Cr y que ataca preferencialmente al cromo en ambientes altamente oxidantes, este fenómeno también da paso al proceso de carburización.
- 9) Por su parte el efecto del vapor de agua en la oxidación del material no parece ser tan drástico, debido a gran parte a la formación de la capa de  $\text{TiO}_2$  sobre la capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , pero se observó que como resultado del paso de los ciclos térmicos,

dicha capa de rutilo presentaba la formación de huecos, lo cual promueve que el vapor de agua entre en contacto con la capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  lo cual presuntamente resultó en la volatilización de cromo, tal como se presentó en los resultados del Capítulo 4. Dicha porosidad de la capa de rutilo pudiera estar relacionado con el desarrollo de esfuerzos térmicos inducidos durante los ciclos o como consecuencia de la volatilización del cromo.

- 10) La característica del crecimiento de los nódulos de óxido en la superficie, así como la oxidación interna en todas las condiciones, fue que éstas crecieron preferencialmente en los límites de grano, esto debido al corto circuito generado en dicha zona; por lo que la formación de los nódulos de  $\text{TiO}_2$  y las partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es debido a su gran afinidad que tienen por el oxígeno, superior a la del cromo, por lo que en base a esto y al diagrama Ellingham-Richardson se sabe que son los primeros óxidos en formarse en el material de estudio.
- 11) El efecto que se pretendía mostrar al mantener las muestras en un ambiente salino no fue muy evidente, ya que solo se mostraron ligeras variantes en el comportamiento entre las diferentes condiciones, como lo fue en el caso de las condiciones CSA y SSA, donde en la primera el cambio en masa fue ligeramente mayor respecto a la condición SSA, pero en la muestra CSA se presentó un desprendimiento de la capa después de 10 ciclos térmicos. Para el caso de las condiciones CSVA, SSVA,  $\text{CSCO}_2$  y  $\text{SSCO}_2$  se presentó un caso similar, respecto a la variación del cambio de masa, mientras que la muestra bajo la condición  $\text{CSCO}_2$  después de 10 ciclos sufrió desprendimiento de la capa al igual que la condición CSA. Dicho desprendimiento puede ser consecuencia de la acción de los esfuerzos térmicos aunados del efecto del ambiente salino sobre el material.
- 12) Un aspecto importante y a tomar en cuenta es el fenómeno de oxidación interna, ya que este tipo de oxidación puede ser perjudicial para el comportamiento mecánico del material, ya que los óxidos formados son alúmina y rutilo, donde el

primero llega a tener una dureza de alrededor de 2000HV dentro de una matriz, la cual solo tiene una dureza de 300HV reportada por la compañía manufacturera.

- 13) Respecto a la presencia de la capa formada por  $\text{TiO}_2$  existen diferencias respecto a si es favorable o no en la superficie del material, ya que se han reportado que ésta es perjudicial para un comportamiento mecánico, pero como en el presente trabajo de tesis no se llevó a cabo nada respecto a eso, no se puede declinar hacia el pensamiento de juzgar al  $\text{TiO}_2$  de dañino. Por otro lado esta mismo óxido ha sido denominado como benéfico para evitar la volatilización de cromo en un ambiente de vapor de agua, respecto a esto, si se puede concluir que la formación de dicha capa fue benéfico para evitar o retardar dicho fenómeno de volatilización.
  
- 14) Después de todas las condiciones de oxidación que se llevaron a cabo para determinación el desempeño del material se puede decir que el fenómeno de oxidación de esta superaleacion base níquel (Haynes 282) es complejo, debido a los diferentes mecanismos de oxidación que estuvieron presentes. Es sabido que este tipo de materiales son recubiertos con el fin de incrementar y poder soportar las condiciones agresivas a las que estas expuestas en una turbina de propulsión, pero los resultados obtenidos son importantes debido a que si llegase a fallar el recubrimiento en el material, se pueden conocer los diferentes tipos de óxidos que se encontrarían en el material dependiendo del ambiente de trabajo, el cual si se trata de una turbina de avión, seria una mezcla de los gases usados en ese trabajo de tesis.

## **5.2 Trabajo a futuro**

Como se mencionó durante los resultados y conclusiones de la presente tesis, el fenómeno de oxidación del material de estudio es muy variado, aunado a que respecto a la formación de los óxidos existen diferentes apreciaciones respecto al efecto que tienen éstos

sobre los diferentes comportamientos a los cuales se ve sometido el material, por lo que a continuación se mencionaran algunos aspectos con los cuales se recomienda seguir trabajando con la aleación.

- 1) Dentro de las conclusiones expuestas, fue que se presentaron indicios de la volatilización de cromo, pero se dice que la capa de rutilo ayuda para retardar dicho fenómeno, por lo que se recomienda hacer un estudio exclusivo del efecto de la capa de  $\text{TiO}_2$  en cuanto al fenómeno de volatilización de cromo inducida por la exposición de vapor de agua, pero en esta ocasión de forma isotérmica, para evitar que se induzcan esfuerzos térmicos y así poder obtener resultados mas claros.
- 2) Por otro lado, aunado al proceso de oxidación, evaluar el comportamiento mecánico de la capa de rutilo mediante ensayos de desgaste y adherencia del mismo, donde el primero se haga bajo diferentes ambientes, con el fin de evaluar tanto el comportamiento de  $\text{TiO}_2$  como el de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , se recomendaría llevarlo bajo un ambiente de vapor de agua.
- 3) Otro aspecto muy importante seria evaluar el efecto de la oxidación interna en el comportamiento mecánico del material bajo ensayos de termofluencia, debido a que dicha oxidación interna estaría haciendo la función de concentradores de esfuerzos.
- 4) Respecto al comportamiento a la oxidación, se plantea seguir con el estudio, pero ahora exponiendo el material bajo la mezcla de los gases de combustión (aire, vapor de agua,  $\text{CO}_2$ ), esto con el fin de conocer todos los posibles eventos generados por la oxidación.
- 5) En cuanto a la oxidación cíclica, se propone el llevar a cabo una oxidación cíclica pero con temperaturas de enfriamiento menores, esto simulando que un avión aterrice en ciudades donde la temperatura ambiente llegue a ser menor a los  $0^\circ\text{C}$ . Esto con el fin de ver el efecto de un choque térmico inducido por el cambio de temperatura, lo cual pudiera provoca un desprendimiento de la capa de óxido formado durante el tiempo en operación.

- 6) Realizar pruebas de oxidación del material pero en esta ocasión con recubrimiento, donde éste último se emplee con y sin defectos para así ver la evolución de la oxidación y comportamiento del material en ambas condiciones superficiales del recubrimiento. Dentro de los defectos que se pudieran hacer en el recubrimiento sería una no uniformidad, ya sean éstos la huella o marca del proceso de desgaste o simplemente unas rayas.

# LISTA DE TABLAS

---

Tabla 1. 1. Clasificación de los tipos de conducción de algunos óxidos.....	15
Tabla 2. 1. Efecto de los elementos de aleación.....	54
Tabla 2. 2. Aplicaciones de las superaleaciones base Ni.....	56
Tabla 3. 1. Composición química nominal de la aleación Haynes 282.....	81
Tabla 3. 2. Condiciones de oxidación isotérmica.....	83
Tabla 3. 3. Condiciones de oxidación cíclica.....	85
Tabla 4. 1. Composición química del material recibido.....	93
Tabla 4. 2. Cambio en masa de las muestras oxidadas.....	96
Tabla 4. 3. $k_p$ obtenido de las diferentes condiciones de oxidación.....	97
Tabla 4. 4. Ángulos de difracción de $TiO_2$ y $Cr_2O_3$ .....	102
Tabla 4. 5. Cambio en masa en cada ciclo de las condiciones CSA y SSA.....	123
Tabla 4. 6. Cambio en masa registrado por cada ciclo térmico de las condiciones CSVA y SSVA.....	135
Tabla 4. 7. Cambio en masa reportado por cada ciclo térmico para las condiciones $CSCO_2$ y $SSCO_2$ .....	149

# LISTA DE FIGURAS

---

Figura 1. 1 Diagrama Ellingham-Richardson .....	5
Figura 1. 2. Leyes de cinéticas de oxidación.....	8
Figura 1. 3 Diagrama de formación de óxido según la teoría de Wagner.....	12
Figura 1. 4 Mecanismos de difusión.....	17
Figura 1. 5. Representación de los defectos Frenkel y Schottky.....	17
Figura 1. 6 Esquema del mecanismo de la 1ª Ley de Fick.....	19
Figura 1. 7 Esquema del Efecto Kirkendall .....	20
Figura 1. 8. Mecanismo de formación de óxido.....	22
Figura 1. 9. Representación de la oxidación selectiva en una aleación binaria.....	23
Figura 2. 1 Evolucion de las capacidad térmica de las superaleaciones conforme se fueron desarrollando, desde 1940 hasta 2010 .....	5
Figura 2. 2. Tabla periodica.....	8
Figura 2. 3 Estructura cristalina cubica centrada en las caras (CCC).....	12
Figura 2. 4 Estructura cristalina de $\gamma'$ (ccc).....	17
Figura 2. 5. Crecimiento y evolucion esquemática de gama prima en una superaleacion base Ni respecto al tiempo de envejecido.....	17
Figura 2. 6 Morfología de $\gamma'$ a) forma cúbica; b) forma esférica; c) forma alargada; d) esférica después de 1000hrs a 850°C.....	19
Figura 2. 7 Morfología de carburos. a) MC, b) $M_{23}C_6$ , c) $M_6C$ ,.....	20
Figura 2. 8. Estructuras critalinas de las fases TCP.....	22
Figura 2. 9. Efecto de los aleantes en una superaleacion base Ni. ....	23
Figura 2. 10 Sección transversal de un motor de propulsión.....	5

Figura 2. 11. Estructura cristalina de $Al_2O_3$ .....	8
Figura 2. 12 Pérdida de materia como resultado de una oxidación cíclica e isotérmica. ....	12
Figura 2. 13 Efecto de la duración del ciclo térmico $\Delta t$ vs cambio en masa.....	17
Figura 3. 1 Procedimiento experimental. ....	80
Figura 3. 2 Dimensiones del material de experimentación. a) vista superior de la barra de H282, dimensiones en mm. b) muestras para experimentación. ....	81
Figura 3. 3 Preparación de las muestras para análisis de la sección transversal. ....	83
Figura 3. 4. Horno tipo mufla (lado izquierdo) y gráfica o rampa de calentamiento de oxidación isotérmica.....	84
Figura 3. 5 Gráfica representativa de una oxidación cíclica.....	85
Figura 3. 6. Diagrama esquemático del horno tubular. ....	86
Figura 3. 7 Microscopio óptico.....	88
Figura 3. 8. Diagrama esquemático de las señales generadas en el MEB.....	89
Figura 3. 9 Microscopio Electrónico de Barrido. ....	90
Figura 3. 10. Equipo de Difracción de rayos-X BRUKER. ....	91
Figura 4. 1 Microestructura del material recibido. ....	94
Figura 4. 2 Análisis cualitativo de la composición del material. Lado izquierdo microestructura y zona analizada (cuadro color rojo) con EDX; lado derecho espectro del análisis químico. ....	94
Figura 4. 3 Difractograma del material recibido. ....	95
Figura 4. 4 Ángulos de difracción de la matriz gama (parte superior) y ángulos de difracción de la fase intermetálica gama prima (parte inferior). ....	96
Figura 4. 5 Cinéticas de oxidación de las condiciones isotérmicas.....	97
Figura 4. 6 Determinación de la energía de activación. ....	99
Figura 4.7 Imágenes de la superficie de muestras oxidadas en condiciones isotérmicas a 800°C y 900 °C por diferentes tiempos.....	100

Figura 4.8 Imágenes de la superficie de muestras oxidadas a 1000°C durante 24 y 45 horas; izquierda y derecha respectivamente. ....	101
Figura 4. 9 Difractogramas de muestras oxidadas a 800, 900 y 1000°C por 24 horas. ....	102
Figura 4. 10 Difractogramas de muestras oxidadas a 800, 900 y 1000°C por 150 horas. ...	104
Figura 4. 11 Difractogramas de muestras oxidadas a 1000°C por diferentes tiempos de exposicion (24, 48 y 150horas).....	104
Figura 4. 12 Análisis de superficie de las muestras oxidadas a 800°C por diferentes tiempos: a)24 horas, b) 48 horas, c) 96 horas y d) 150 horas; mediante MEB. ....	106
Figura 4. 13. Análisis de superficie de las muestras oxidadas a 900°C por diferentes tiempos: a)24 horas, b) 48 horas, c) 96 horas y d) 150 horas; mediante MEB. ....	107
Figura 4. 14 Análisis de superficie de las muestras oxidadas a 900°C por diferentes tiempos: a)24 horas, b) 48 horas, c) 96 horas y d) 150 horas; mediante MEB. ....	108
Figura 4. 15 Análisis superficial mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en una muestra oxidada a 1000°C por 48 horas. (P1 = punto 1; P2 = punto2) .....	109
Figura 4. 16 Análisis químico mediante MEB-EDX de los óxidos presentes en la superficie. a) muestra oxidada a 800°C por 150 horas, punto 1 “P1” y punto 2 “P2”; b) muestra oxidada a 900°C por 96 horas, punto 3 “P3”; c) muestra oxidada a 1000°C por 48 horas, punto 4 “P4”.....	110
Figura 4. 17 Mapeo de composición química mediante MEB-EDX de una muestra oxidada a 800°C por 150 horas. ....	111
Figura 4. 18 Mapeo de composición química mediante MEB-EDX de una muestra oxidada a 800°C por 150 horas. ....	112
Figura 4. 19 Análisis de la sección transversal de las muestras oxidadas a 800°C, mediante MEB.....	113
Figura 4. 20 Análisis de la sección transversal de las muestras oxidadas a 900°C, mediante MEB.....	114
Figura 4. 21 Análisis de la sección transversal de las muestras oxidadas a 1000°C mediante MEB.....	115
Figura 4. 22 Gráficos de los Daños generados por la oxidación en las diferentes condiciones de oxidación 800, 900 y 1000°C.....	116
Figura 4. 23 Obtención de la cinética de oxidación mediante el daño por oxidación. ....	117

Figura 4. 24 Identificación de los óxidos y nitruros presentes en una superaleación base Ni, oxidada a 1000°C por 45 horas. ....	118
Figura 4. 25 Mapeo de composición química de la sección transversal de una muestra oxidada a 1000°C por 48 horas. ....	119
Figura 4. 26 Cinética de oxidación. a) CSA; b) SSA. ....	123
Figura 4. 27 Diagramas de difracción de las muestras SSA. 1C: 1 ciclo; 5C: 5 ciclos; 10C: 10 ciclos. ....	125
Figura 4. 28 Cristales de óxido formado en la superficie de la muestra oxidada por 10 ciclos bajo la condición de oxidación CSA. ....	126
Figura 4. 29 Morfología de los nódulos de óxido ricos en Ti, encontrados en las muestras oxidadas bajo las condiciones de oxidación SSA. ....	127
Figura 4. 30 Superficie de muestra oxidada por 5 ciclos bajo la condición CSA. ....	128
Figura 4. 31 Desprendimiento de la capa de óxido en muestras oxidadas bajo la condición CSA durante 10 ciclos térmicos. ....	129
Figura 4. 32 Análisis químico de las diferentes zonas de la muestra que sufrió desprendimiento de la capa de óxido. Muestra oxidada bajo la condición CSA por 10 ciclos. ....	130
Figura 4. 33 Imágenes de la sección transversal de muestras oxidadas bajo la condición de oxidación CSA. (Izquierda 5 ciclos térmicos; derecha 10 ciclos térmicos). ....	131
Figura 4. 34 Mapeo de composición química de una muestra oxidada bajo condiciones CSA durante 5 ciclos térmicos. ....	133
Figura 4. 35 Acercamiento de la zona (punto 1) de la Figura 4.23, formación de TiO <sub>2</sub> . ...	133
Figura 4. 36 Gráficos del daño generado por la oxidación en el material de estudio, debido a la oxidación cíclica bajo las condiciones CSA y SSA. ....	134
Figura 4. 37 Sección transversal de una muestra oxidada durante 10 ciclos bajo la condición de oxidación CSA. ....	135
Figura 4. 38 Cinéticas de oxidación de las muestras oxidadas en la condición CSVA y SSVA, superior e inferior respectivamente. ....	137
Figura 4. 39 Comparación de los difractogramas de las muestras oxidadas bajo el ambiente SSVA a los diferentes ciclos térmicos. 1C: 1 ciclo; 5C: 5 ciclos; 10C: 10C: 10 ciclos. ....	139

Figura 4. 40 Superficie de las muestras CSVA y SSVA después de 10 ciclos térmicos. Izquierda CSVA; derecha SSVA.....	140
Figura 4. 41 Nódulo de $TiO_2$ sobre la superficie de una muestra oxidada bajo condiciones de oxidación CSVA después de 10 ciclos. Lado izquierdo Nódulo de $TiO_2$ ; lado derecho acercamiento a la superficie que rodea el nódulo de $TiO_2$ .....	141
Figura 4. 42 Desprendimiento de nódulo de $TiO_2$ (lado izquierdo), crecimiento de $TiO_2$ (lado derecho). .....	142
Figura 4. 43 Superficie de material expuesto a la condición CSVA después de 10 ciclos. ....	142
Figura 4. 44 Sección transversal de material oxidado bajo condiciones SSVA (izquierda) y CSVA (derecha). .....	143
Figura 4. 45 Identificación de los óxidos presentes y de la zona libre de gama prima en material oxidado bajo la condición SSVA durante 5 ciclos térmicos. ....	144
Figura 4. 46 Perfil de análisis químico en una muestra oxidada por 10 ciclos bajo la condición CSVA.....	146
Figura 4. 47 Grafico de los daños generados por la oxidación del materia bajo condiciones de CSVA (superior) y SSVA (inferior). .....	147
Figura 4. 48 Sección transversal de una muestra oxidada bajo condiciones CSVA durante 10 ciclos. Posible evidencia de la volatilización de cromo. ....	148
Figura 4. 49 Cinética de oxidación para la condición de oxidación $CSCO_2$ y $SSCO_2$ , parte superior e inferior respectivamente. ....	150
Figura 4. 50 Comparación entre los difractogramas correspondientes a la condición de oxidación $SSCO_2$ . 1C: 1 ciclo; 5C: 5 ciclos; 10C: 10 ciclos. ....	152
Figura 4. 51 Análisis de la superficie de una muestra oxidada bajo condiciones $CSCO_2$ posterior de un ciclo térmico. 1. Zona blanca 2. Zona oxidada.....	154
Figura 4. 52 Desprendimiento de capa de óxido en muestras expuestas por 10 ciclos en la condición de oxidación $CSCO_2$ . .....	155
Figura 4. 53 Superficie de material oxidado en condiciones de $SSCO_2$ . a) 5 ciclos térmicos. b) 10 ciclos térmicos.....	156
Figura 4. 54 Formación de NiO sobre la superficie de material oxidado bajo la condición $CSCO_2$ durante 10 ciclos. a) Detección de NiO en la superficie. b) Acercamiento del recuadro color rojo de la imagen a). .....	157

Figura 4. 55 Óxido de níquel sobre la superficie de la muestra oxidada durante 10 ciclos bajo la condición $\text{SSCO}_2$ .	157
Figura 4. 56 Mapeo de composición química de la muestra expuesta a condiciones de oxidación $\text{CSCO}_2$ durante 10 ciclos térmicos.	159
Figura 4. 57. Imagen de la sección transversal de una muestra oxidada bajo la condición $\text{CSCO}_2$ durante un ciclo térmico.	161
Figura 4. 58 Grafico del daño generado por la oxidación respecto al numero de ciclos, de la condición $\text{CSCO}_2$ (parte superior) y para la condición $\text{SSCO}_2$ (parte inferior).	162
Figura 4. 59 Análisis químico puntual de la sección transversal de la muestra oxidada bajo la condición $\text{CSCO}_2$ durante 5 ciclos térmicos.	163
Figura 4. 60 Formación de $\text{NiO}$ sobre la superficie de la muestra oxidada bajo la condición $\text{CSCO}_2$ durante 10 ciclos térmicos.	165
Figura 4. 61 Oxidación interna generada en el proceso de oxidación $\text{CSCO}_2$ después de 10 ciclos térmicos.	167
Figura 4. 62 Análisis químico de la oxidación interna presente en la muestra oxidada bajo la condición $\text{CSCO}_2$ durante 10 ciclos.	168
Figura 4. 63 Análisis de la imagen de una muestra oxidada a $800^\circ\text{C}$ durante 24 horas en condiciones isotérmicas. a) Imagen MEB; b) Imagen obtenida del programa analizador de imágenes.	170
Figura 4. 64 Resultados del análisis de las imágenes de muestras oxidadas a $800^\circ\text{C}$ .	171
Figura 4. 65 Resultados del análisis de las imágenes de muestras oxidadas a $900^\circ\text{C}$ .	171
Figura 4. 66 Resultados del análisis de las imágenes de muestras oxidadas a $1000^\circ\text{C}$ .	172
Figura 4. 67 Resultados obtenidos del análisis de imágenes respecto al tamaño promedio de los nódulos encontrados a $800$ , $900$ y $1000^\circ\text{C}$ .	173
Figura 4. 68 Análisis de la imagen de una muestra oxidada a $900^\circ\text{C}$ durante 24 horas en condiciones isotérmicas. a) Imagen MEB; b) Imagen obtenida del programa analizador de imágenes.	174
Figura 4. 69 Resultados del análisis de las imágenes de muestras oxidadas a $1000^\circ\text{C}$ . Sección transversal.	175
Figura 4.70 Efecto del acabado superficial en una muestra oxidada a $900^\circ\text{C}$ durante 24 horas.	177

Figura 4.71 Efecto del acabado superficial en una muestra oxidada en condiciones cíclicas en aire durante 5 ciclos. ....	177
Figura A. 1 Difractograma muestra oxidada a 800°C durante 24 horas. ....	202
Figura A. 2 Difractograma muestra oxidada a 800°C durante 45 horas. ....	202
Figura A. 3 Difractograma muestra oxidada a 800°C durante 90 horas. ....	202
Figura A. 4 Difractograma muestra oxidada a 800°C durante 150 horas. ....	202
Figura A. 5 Difractograma muestra oxidada a 900°C durante 24 horas. ....	203
Figura A. 6 Difractograma muestra oxidada a 900°C durante 45 horas. ....	203
Figura A. 7 Difractograma muestra oxidada a 900°C durante 90 horas. ....	203
Figura A. 8 Difractograma muestra oxidada a 900°C durante 150 horas. ....	203
Figura A. 9 Difractograma muestra oxidada a 1000°C durante 24 horas. ....	203
Figura A. 10 Difractograma muestra oxidada a 1000°C durante 45 horas. ....	203
Figura A. 11 Difractograma muestra oxidada a 1000°C durante 90 horas. ....	204
Figura A. 12 Difractograma muestra oxidada a 1000°C durante 150 horas. ....	204
Figura A. 13 Difractograma muestra oxidada condición CSA durante un ciclo. ....	204
Figura A. 14 Difractograma muestra oxidada en la condición CSA durante 5 ciclos. ....	204
Figura A. 15 Difractograma muestra oxidada en la condición CSA durante 10 ciclos. ....	204
Figura A. 16 Difractograma muestra oxidada en la condición SSA durante un ciclo. ....	204
Figura A. 17 Difractograma muestra oxidada en la condición SSA durante 5 ciclos. ....	205
Figura A. 18 Difractograma muestra oxidada en la condición SSA durante 10 ciclos. ....	205
Figura A. 19 Difractograma muestra oxidada en la condición CSVA durante un ciclo. ....	205
Figura A. 20 Difractograma muestra oxidada en la condición CSVA durante 5 ciclos. ....	205
Figura A. 21 Difractograma muestra oxidada en la condición CSVA durante 10 ciclos. ....	205
Figura A. 22 Difractograma muestra oxidada en la condición SSVA durante un ciclo. ....	205

Figura A. 23 Difractograma muestra oxidada en la condición SSVA durante 5 ciclos. ....	206
Figura A. 24 Difractograma muestra oxidada en la condición SSVA durante 10 ciclos. ..	206
Figura A. 25 Difractograma muestra oxidada en la condición CSCO <sub>2</sub> durante un ciclo. ..	206
Figura A. 26 Difractograma muestra oxidada en la condición CSCO <sub>2</sub> durante 5 ciclos....	206
Figura A. 27 Difractograma muestra oxidada en la condición CSCO <sub>2</sub> durante 10 ciclos..	206
Figura A. 28 Difractograma muestra oxidada en la condición SSCO <sub>2</sub> durante un ciclo....	206
Figura A. 29 Difractograma muestra oxidada en la condición SSCO <sub>2</sub> durante 5 ciclos. ....	207
Figura A. 30 Difractograma muestra oxidada en la condición CSCO <sub>2</sub> durante 10 ciclos..	207
Figura B. 1 Mecanismo de oxidacion de la aleacion Haynes 282.....	208
Figura B. 2 Mecanismo de oxidación cíclica. ....	209
Figura C. 1 Superficie de muestras oxidadas bajo las condiciones de oxidación CSA y SSA. .....	210
Figura C. 2 Inicio de oxidación en muestras oxidadas bajo la condición SSA después de un ciclo y 5 ciclos, izquierda y derecha respectivamente.....	211
Figura C. 3 Formación de nódulos de TiO <sub>2</sub> en la superficie de muestras oxidadas bajo las condiciones CSA y SSA, izquierda y derecha respectivamente durante 5 ciclos . ....	211
Figura C. 4 Análisis químico mediante EDX de diferentes puntos de una muestra oxidada bajo la condición SSA durante 5 ciclos.....	212
Figura C. 5 Análisis químico mediante EDX de diferentes puntos de una muestra oxidada bajo la condición CSA durante 5 ciclos.....	213
Figura C. 6 Imágenes de la sección transversal de las muestras oxidadas en las condiciones de oxidación CSA y SSA.....	214
Figura C. 7 Mapeo de composición química de una muestra oxidada durante 5 ciclos bajo la condición de oxidación SSA.....	215
Figura C. 8 Mapeo de composición química de una muestra oxidada durante 10 ciclos bajo la condición de oxidación CSA. ....	216
Figura C. 9 Superficie de muestras oxidadas bajo las condiciones de oxidación CSVA y SSVA.....	217

Figura C. 10 Análisis químico puntual mediante EDX de la superficie de una muestra oxidada durante un ciclo bajo la condición de oxidación CSVA. ....	218
Figura C. 11 Análisis químico de un nódulo de TiO <sub>2</sub> en una muestra oxidada durante 5 ciclos bajo la condición de oxidación CSVA. ....	218
Figura C. 12 Análisis químico de un nódulo de TiO <sub>2</sub> en una muestra oxidada durante 5 ciclos bajo la condición de oxidación CSVA. ....	219
Figura C. 13 Mapeo de composición química de la superficie de una muestra oxidada bajo la condición de oxidación CSVA durante 5 ciclos. ....	219
Figura C. 14 Imágenes de la sección transversal de las muestras oxidadas en las condiciones de oxidación CSVA y SSVA. ....	220
Figura C. 15 Mapeo de composición química de una muestra oxidada durante 10 ciclos bajo la condición de oxidación SSVA. ....	221
Figura C. 16 Mapeo de composición química de una muestra oxidada durante 10 ciclos bajo la condición de oxidación CSVA. ....	222
Figura C. 17 Superficie de muestras oxidadas bajo las condiciones de oxidación CSCO <sub>2</sub> y SSCO <sub>2</sub> . ....	223
Figura C. 18 Análisis químico mediante EDX de diferentes zonas de la superficie de una muestra oxidada bajo la condición CSCO <sub>2</sub> durante un ciclo. ....	224
Figura C. 19 Mapeo de composición química de una muestra oxidada durante 5 ciclos bajo la condición de oxidación SSCO <sub>2</sub> . ....	225
Figura C. 20 Análisis químico de una muestra oxidada durante 10 ciclos bajo la condición de oxidación CSCO <sub>2</sub> . ....	226
Figura C. 21 Mapeo de composición química de una muestra oxidada durante 10 ciclos bajo la condición de oxidación CSCO <sub>2</sub> . ....	227
Figura C. 22 Mapeo de composición química de una muestra oxidada durante 10 ciclos bajo la condición de oxidación CSCO <sub>2</sub> . ....	228
Figura C. 23 Mapeo de composición química de una muestra oxidada durante 10 ciclos bajo la condición de oxidación CSCO <sub>2</sub> . ....	229
Figura C. 24 Superficie de muestras oxidadas bajo las condiciones de oxidación CSCO <sub>2</sub> y SSCO <sub>2</sub> . ....	230
Figura C. 25 Mapeo de composición química de una muestra oxidada durante 10 ciclos bajo la condición de oxidación CSCO <sub>2</sub> . ....	231

Figura C. 26 Mapeo de composición química de una muestra oxidada durante 5 ciclos bajo la condición de oxidación $\text{CSCO}_2$ .	232
Figura C. 27 Mapeo de composición química de una muestra oxidada durante 5 ciclos bajo la condición de oxidación $\text{SSCO}_2$ .	233
Figura D. 1 Análisis de imagen de la muestra oxidada a $900^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Superficial.	234
Figura D. 2 Análisis de imagen de la muestra oxidada a $900^\circ\text{C}$ durante 45 horas. Superficial.	234
Figura D. 3 Análisis de imagen de la muestra oxidada a $900^\circ\text{C}$ durante 90 horas. Superficial.	234
Figura D. 4 Análisis de imagen de la muestra oxidada a $900^\circ\text{C}$ durante 150 horas. Superficial.	234
Figura D. 5 Análisis de imagen de la muestra oxidada a $1000^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Superficial.	235
Figura D. 6 Análisis de imagen de la muestra oxidada a $1000^\circ\text{C}$ durante 45 horas. Superficial.	235
Figura D. 7 Análisis de imagen de la muestra oxidada a $1000^\circ\text{C}$ durante 90 horas. Superficial.	235
Figura D. 8 Análisis de imagen de la muestra oxidada a $1000^\circ\text{C}$ durante 150 horas. Superficial.	235
Figura D. 9 Análisis de imagen de la muestra oxidada a $900^\circ\text{C}$ durante 24 horas.	236
Figura D. 10 Análisis de imagen de la muestra oxidada a $900^\circ\text{C}$ durante 45 horas.	236
Figura D. 11 Análisis de imagen de la muestra oxidada a $900^\circ\text{C}$ durante 90 horas.	236
Figura D. 12 Análisis de imagen de la muestra oxidada a $900^\circ\text{C}$ durante 150 horas.	236
Figura D. 13 Análisis de imagen de la muestra oxidada a $1000^\circ\text{C}$ durante 24 horas.	237
Figura D. 14 Análisis de imagen de la muestra oxidada a $1000^\circ\text{C}$ durante 45 horas.	237
Figura D. 15 Análisis de imagen de la muestra oxidada a $1000^\circ\text{C}$ durante 90 horas.	237
Figura D. 16 Análisis de imagen de la muestra oxidada a $1000^\circ\text{C}$ durante 150 horas.	237

Figura D. 17 Resultados del análisis de las imágenes de muestras oxidadas a 1000°C. Sección transversal. ....	238
Figura D. 18 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición CSA durante un ciclo. ....	238
Figura D. 19 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición CSA durante 5 ciclos. ....	238
Figura D. 20 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición CSA durante 10 ciclos. ....	239
Figura D. 21 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición SSA durante un ciclo. ....	239
Figura D. 22 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición SSA durante 5 ciclos. ....	239
Figura D. 23 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición SSA durante 10 ciclos. ....	239
Figura D. 24 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición CSVA durante un ciclo. ....	240
Figura D. 25 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición CSVA durante 5 ciclos. ....	240
Figura D. 26 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición CSVA durante 10 ciclos. ....	240
Figura D. 27 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición SSVA durante un ciclo. ....	240
Figura D. 28 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición SSVA durante 5 ciclos. ....	241
Figura D. 29 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición SSVA durante 10 ciclos. ....	241
Figura D. 30 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición CSCO <sub>2</sub> durante un ciclo. ....	241
Figura D. 31 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición CSCO <sub>2</sub> durante 5 ciclos. ....	241
Figura D. 32 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición CSCO <sub>2</sub> durante 10 ciclos. ....	242

Figura D. 33 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición $\text{SSCO}_2$ durante un ciclo. ....	242
Figura D. 34 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición $\text{SSCO}_2$ durante 5 ciclos. ....	242
Figura D. 35 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición $\text{SSCO}_2$ durante 10 ciclos. ....	242
Figura D. 36 Resultados obtenidos del análisis de imágenes de la sección transversal de las muestras oxidadas bajo las condiciones CSA (parte superior) y SSA (parte inferior). ....	243
Figura D. 37 Resultados obtenidos del análisis de imágenes de la sección transversal de las muestras oxidadas bajo las condiciones CSVA (parte superior) y SSVA (parte inferior). ....	244
Figura D. 38 Resultados obtenidos del análisis de imágenes de la sección transversal de las muestras oxidadas bajo las condiciones $\text{CSCO}_2$ (parte superior) y $\text{SSCO}_2$ (parte inferior). ....	245

# ANEXOS

## Anexo A. Difractogramas de rayos-X

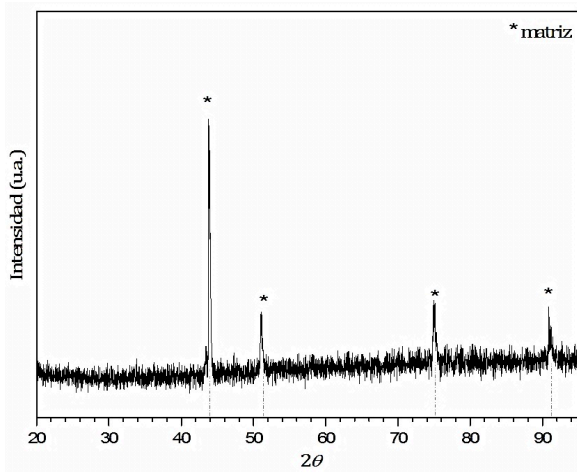


Figura A. 1 Difractograma muestra oxidada a 800°C durante 24 horas.

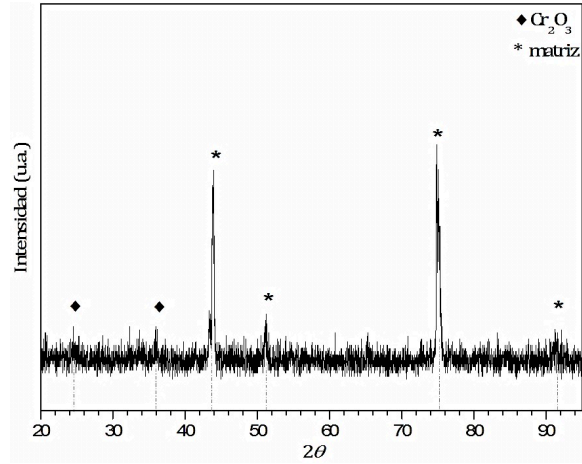


Figura A. 2 Difractograma muestra oxidada a 800°C durante 45 horas.

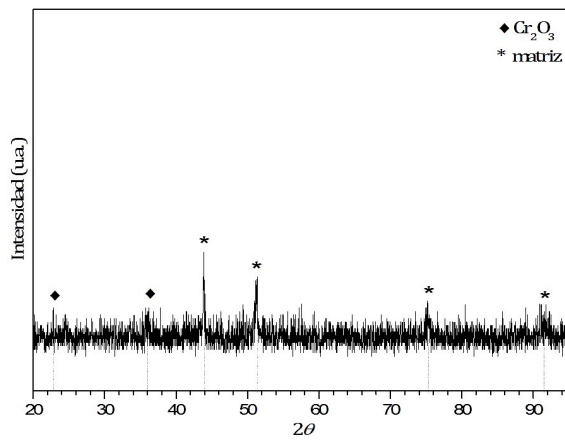


Figura A. 3 Difractograma muestra oxidada a 800°C durante 90 horas.

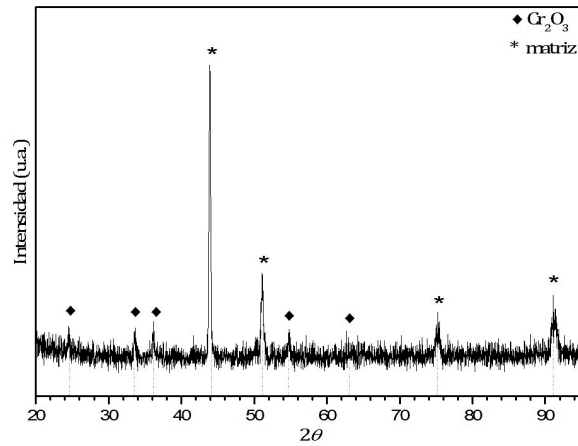


Figura A. 4 Difractograma muestra oxidada a 800°C durante 150 horas.

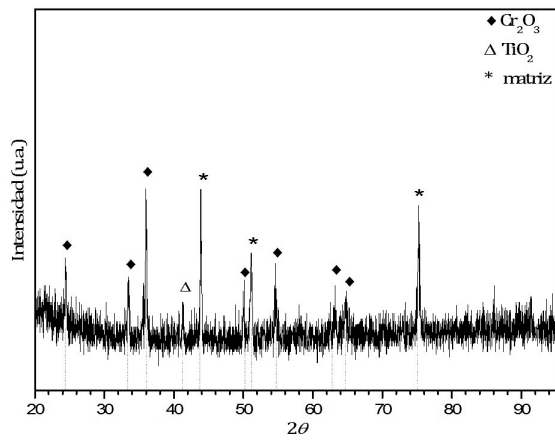


Figura A. 5 Difractograma muestra oxidada a 900°C durante 24 horas.

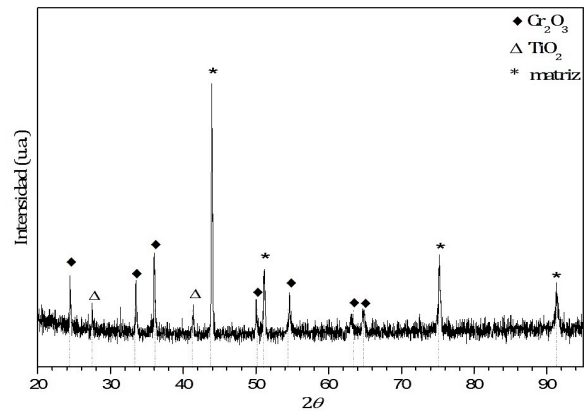


Figura A. 6 Difractograma muestra oxidada a 900°C durante 45 horas.

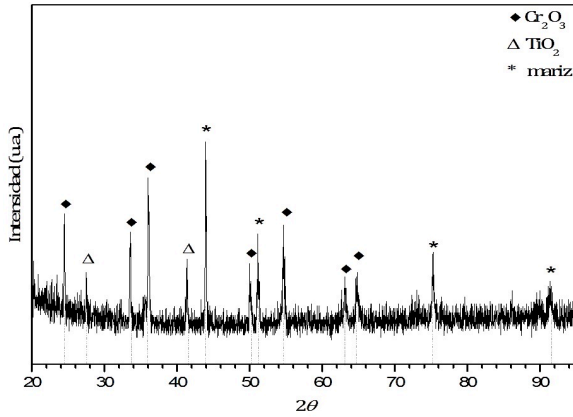


Figura A. 7 Difractograma muestra oxidada a 900°C durante 90 horas.

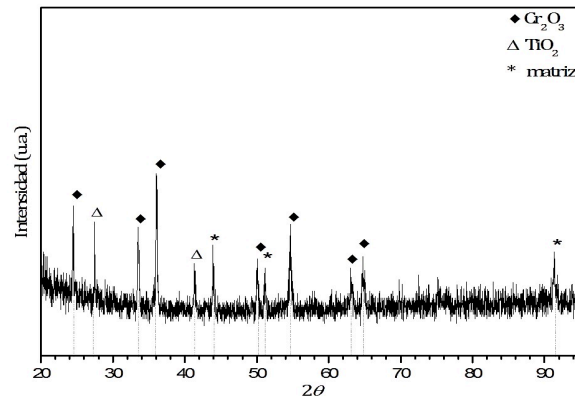


Figura A. 8 Difractograma muestra oxidada a 900°C durante 150 horas.

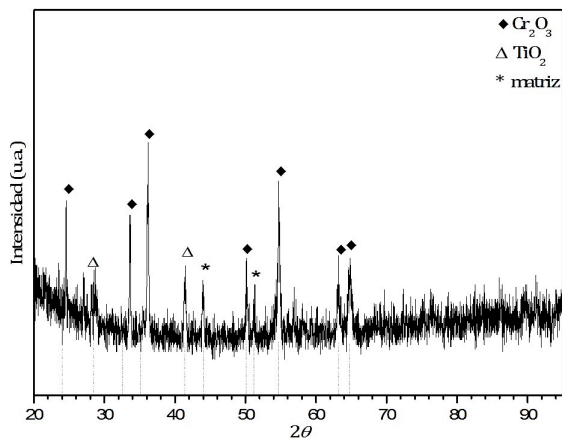


Figura A. 9 Difractograma muestra oxidada a 1000°C durante 24 horas.

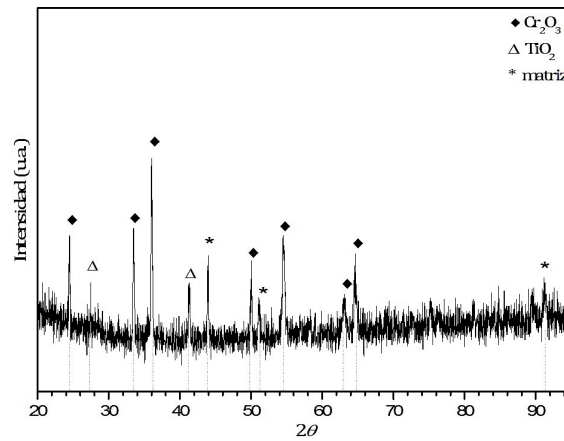


Figura A. 10 Difractograma muestra oxidada a 1000°C durante 45 horas.

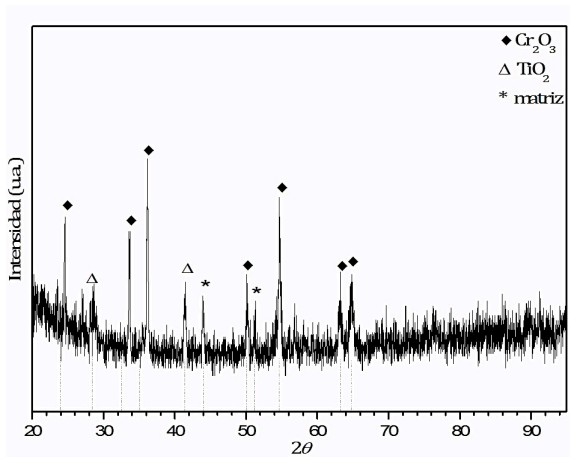


Figura A. 11 Difractograma muestra oxidada a 1000°C durante 90 horas.

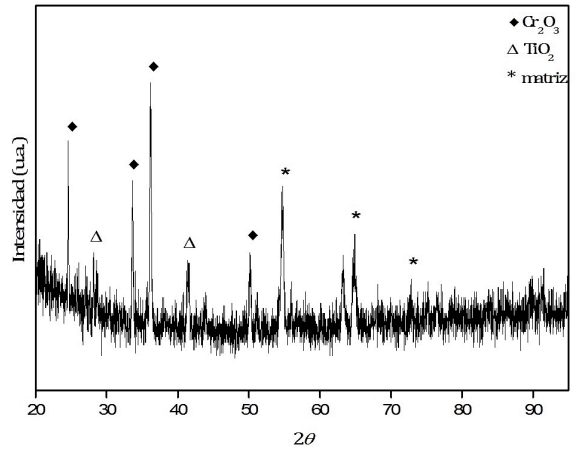


Figura A. 12 Difractograma muestra oxidada a 1000°C durante 150 horas.

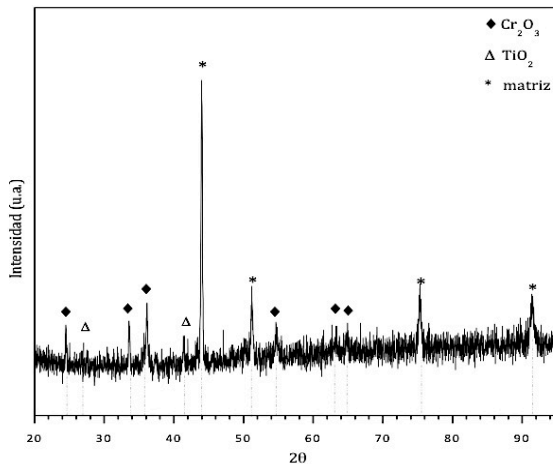


Figura A. 13 Difractograma muestra oxidada condición CSA durante un ciclo.

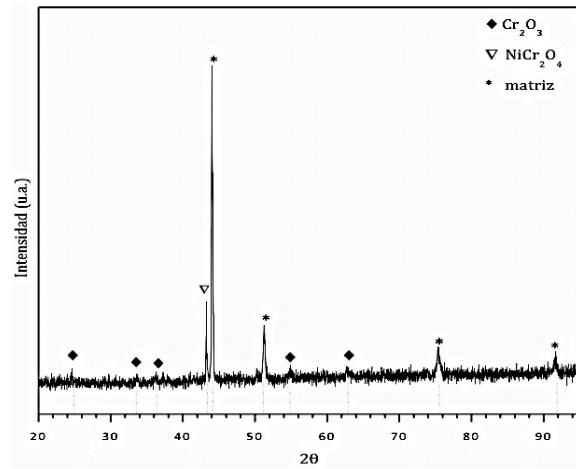


Figura A. 14 Difractograma muestra oxidada en la condición CSA durante 5 ciclos.

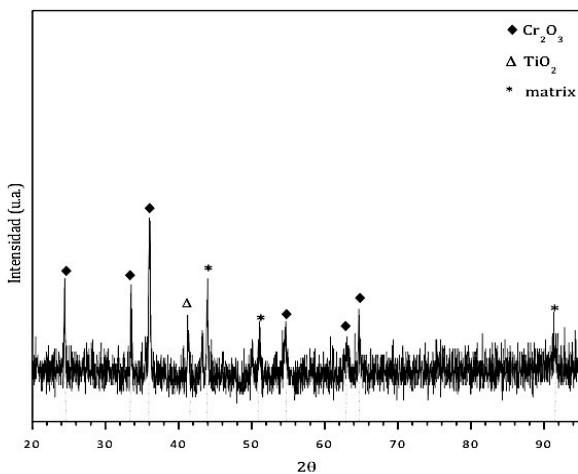


Figura A. 15 Difractograma muestra oxidada en la condición CSA durante 10 ciclos.

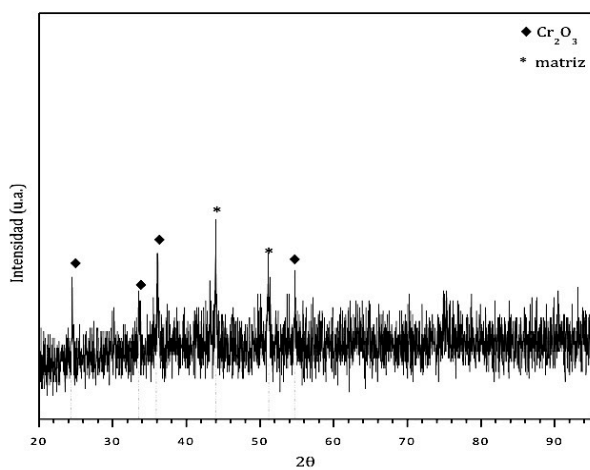


Figura A. 16 Difractograma muestra oxidada en la condición SSA durante un ciclo.

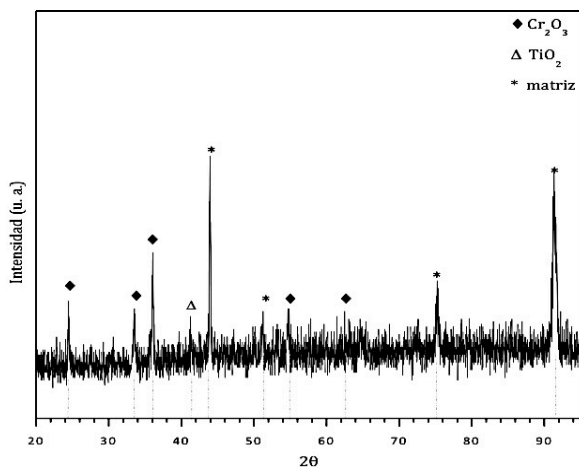


Figura A. 17 Difractograma muestra oxidada en la condición SSA durante 5 ciclos.

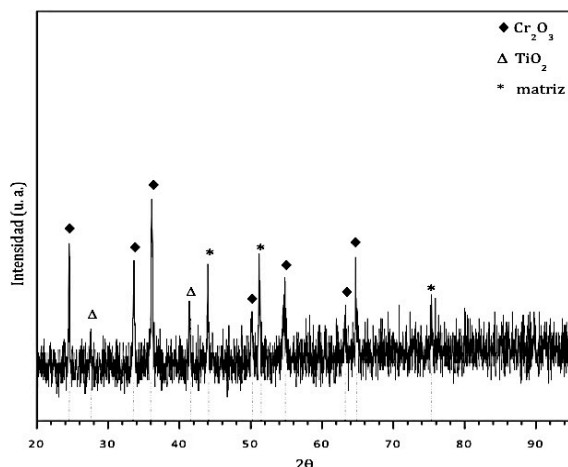


Figura A. 18 Difractograma muestra oxidada en la condición SSA durante 10 ciclos.

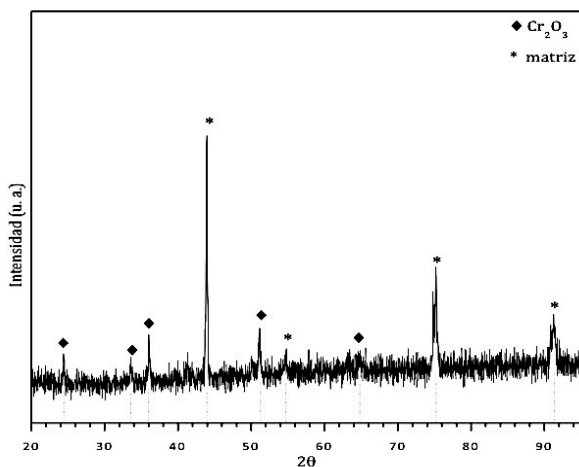


Figura A. 19 Difractograma muestra oxidada en la condición CSVA durante un ciclo.

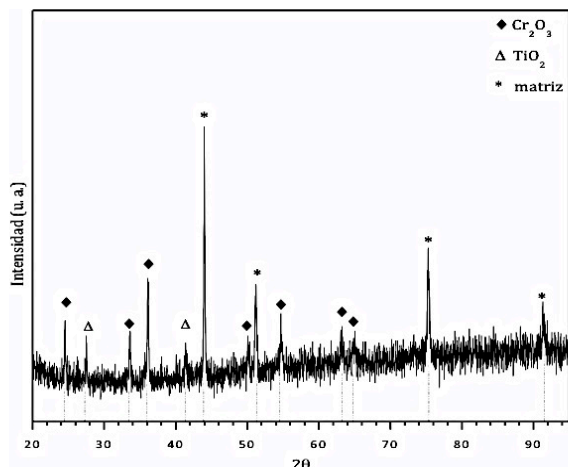


Figura A. 20 Difractograma muestra oxidada en la condición CSVA durante 5 ciclos.

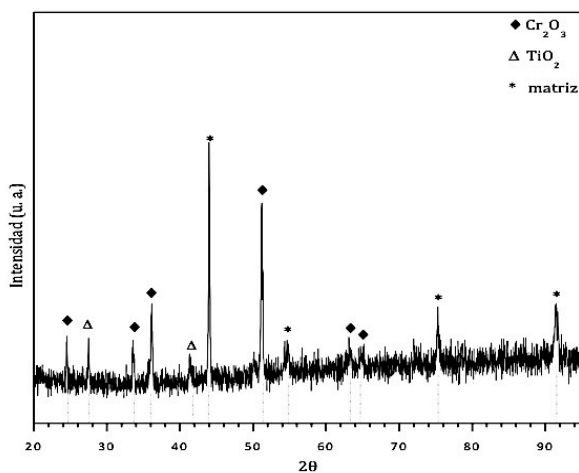


Figura A. 21 Difractograma muestra oxidada en la condición CSVA durante 10 ciclos.

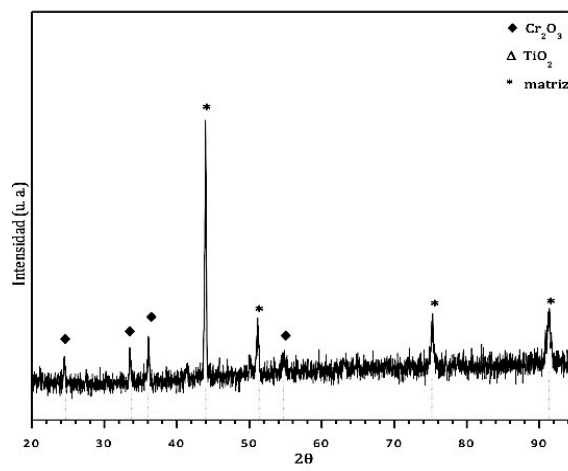


Figura A. 22 Difractograma muestra oxidada en la condición SSVA durante un ciclo.

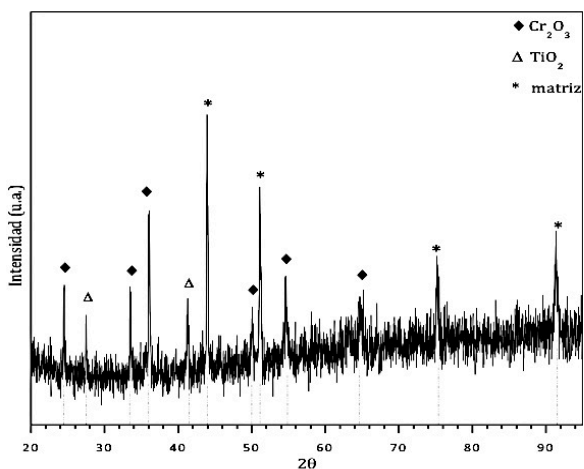


Figura A. 23 Difractograma muestra oxidada en la condición SSVA durante 5 ciclos.

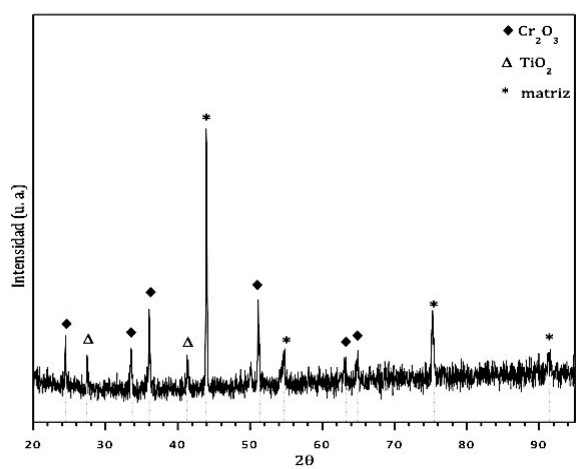


Figura A. 24 Difractograma muestra oxidada en la condición SSVA durante 10 ciclos.

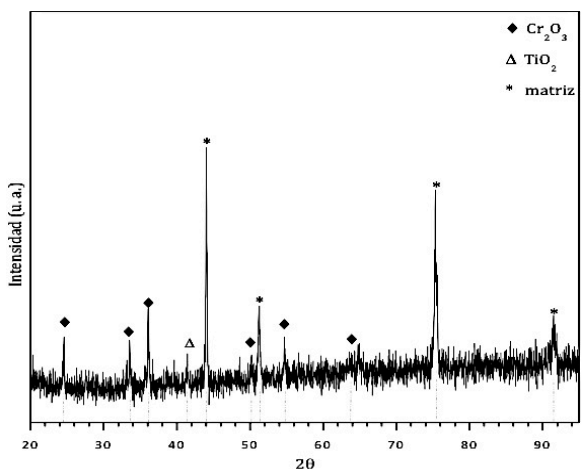


Figura A. 25 Difractograma muestra oxidada en la condición CSCO<sub>2</sub> durante un ciclo.

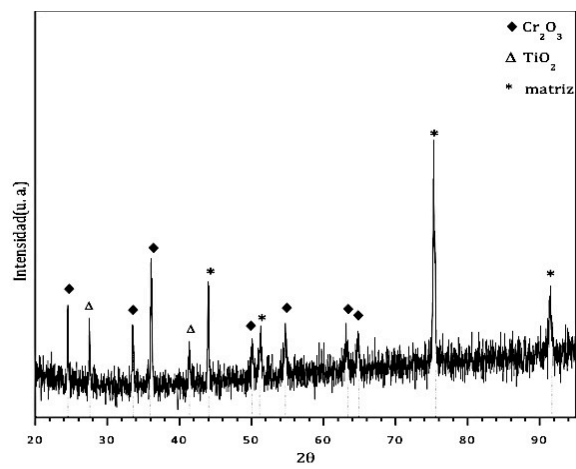


Figura A. 26 Difractograma muestra oxidada en la condición CSCO<sub>2</sub> durante 5 ciclos.

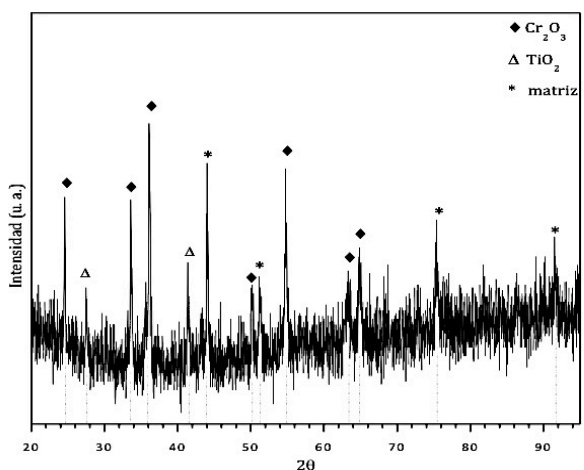


Figura A. 27 Difractograma muestra oxidada en la condición CSCO<sub>2</sub> durante 10 ciclos.

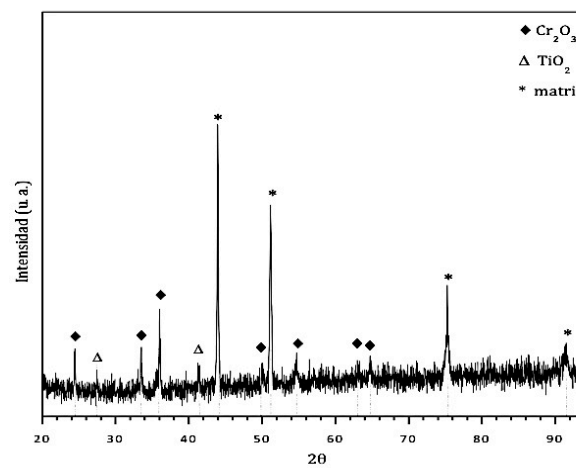


Figura A. 28 Difractograma muestra oxidada en la condición SSCO<sub>2</sub> durante un ciclo.

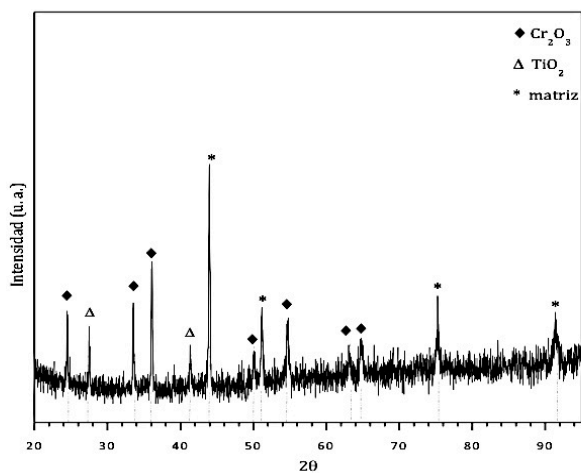


Figura A. 29 Difractograma muestra oxidada en la condición  $\text{SSCO}_2$  durante 5 ciclos.

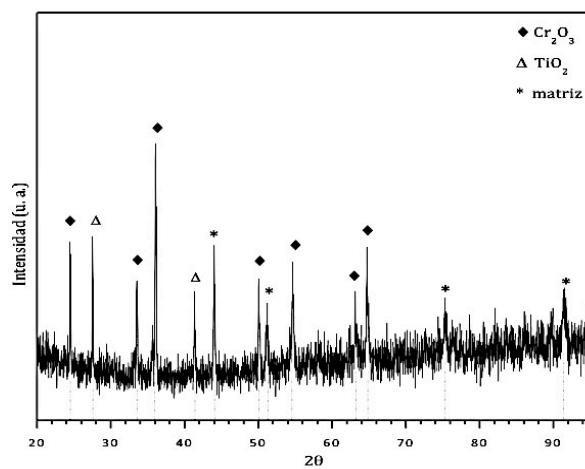


Figura A. 30 Difractograma muestra oxidada en la condición  $\text{CS CO}_2$  durante 10 ciclos.

## Anexo B. Mecanismos de oxidación

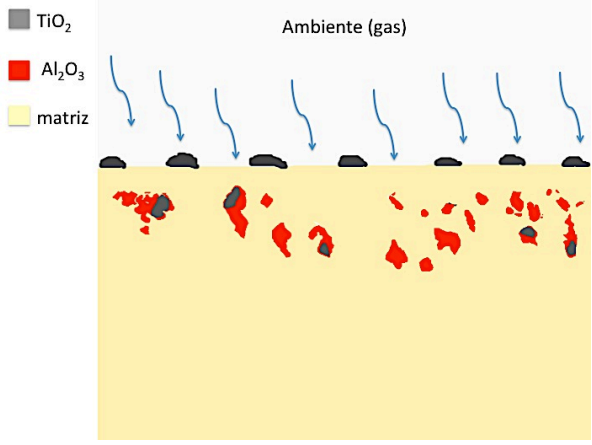
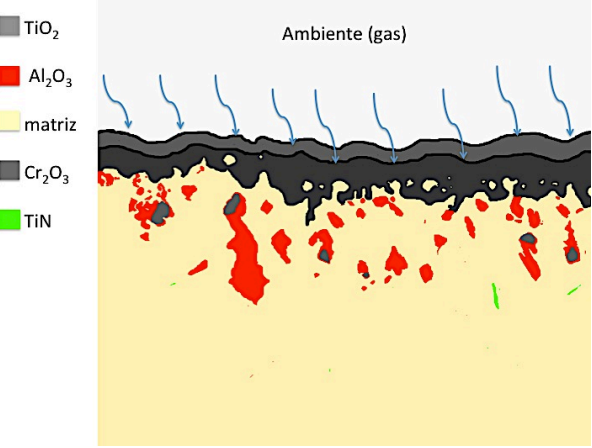
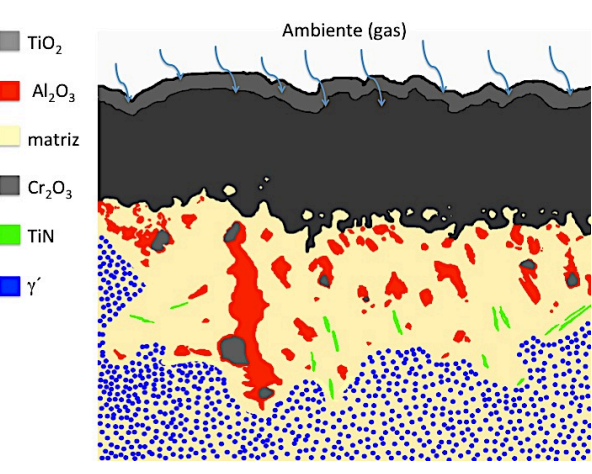
 <p> <span style="display: inline-block; width: 10px; height: 10px; background-color: gray; margin-right: 5px;"></span> <math>TiO_2</math>  <span style="display: inline-block; width: 10px; height: 10px; background-color: red; margin-right: 5px;"></span> <math>Al_2O_3</math>  <span style="display: inline-block; width: 10px; height: 10px; background-color: yellow; margin-right: 5px;"></span> matriz         </p>	<p>Una vez que el material se expone a alta temperatura (desde 800 hasta 1000°C) el material desarrolla productos de oxidación, iniciando con la formación de nódulos de <math>TiO_2</math>, además de partículas de alúmina y rutilo, estas como oxidación interna.</p>
 <p> <span style="display: inline-block; width: 10px; height: 10px; background-color: gray; margin-right: 5px;"></span> <math>TiO_2</math>  <span style="display: inline-block; width: 10px; height: 10px; background-color: red; margin-right: 5px;"></span> <math>Al_2O_3</math>  <span style="display: inline-block; width: 10px; height: 10px; background-color: yellow; margin-right: 5px;"></span> matriz  <span style="display: inline-block; width: 10px; height: 10px; background-color: gray; margin-right: 5px;"></span> <math>Cr_2O_3</math>  <span style="display: inline-block; width: 10px; height: 10px; background-color: green; margin-right: 5px;"></span> <math>TiN</math> </p>	<p>Respeto pasa el tiempo de exposición la capa de oxido esta compuesta principalmente por una ligera capa de <math>TiO_2</math>, seguida de una capa mas gruesa de <math>Cr_2O_3</math>. Tanto la capa de oxido como la densidad y tamaño de las partículas de oxidación interna tienen dependencia del tiempo.</p>
 <p> <span style="display: inline-block; width: 10px; height: 10px; background-color: gray; margin-right: 5px;"></span> <math>TiO_2</math>  <span style="display: inline-block; width: 10px; height: 10px; background-color: red; margin-right: 5px;"></span> <math>Al_2O_3</math>  <span style="display: inline-block; width: 10px; height: 10px; background-color: yellow; margin-right: 5px;"></span> matriz  <span style="display: inline-block; width: 10px; height: 10px; background-color: gray; margin-right: 5px;"></span> <math>Cr_2O_3</math>  <span style="display: inline-block; width: 10px; height: 10px; background-color: green; margin-right: 5px;"></span> <math>TiN</math>  <span style="display: inline-block; width: 10px; height: 10px; background-color: blue; margin-right: 5px;"></span> <math>\gamma'</math> </p>	<p>Pasado un tiempo desde 24 hasta 150 horas a una exposición a 1000°C, la protección contra la oxidación está a cargo de la capa de <math>Cr_2O_3</math>, pero conforme pasa el tiempo el daño generado por la oxidación es mayor, debido a la oxidación interna y la formación de la zona libre de gama prima, la cual se ubica en la zona de la oxidación interna. Además a la temperatura mencionada conforme pasa el tiempo se genera la formación de <math>TiN</math>.</p>

Figura B. 1 Mecanismo de oxidación de la aleación Haynes 282.

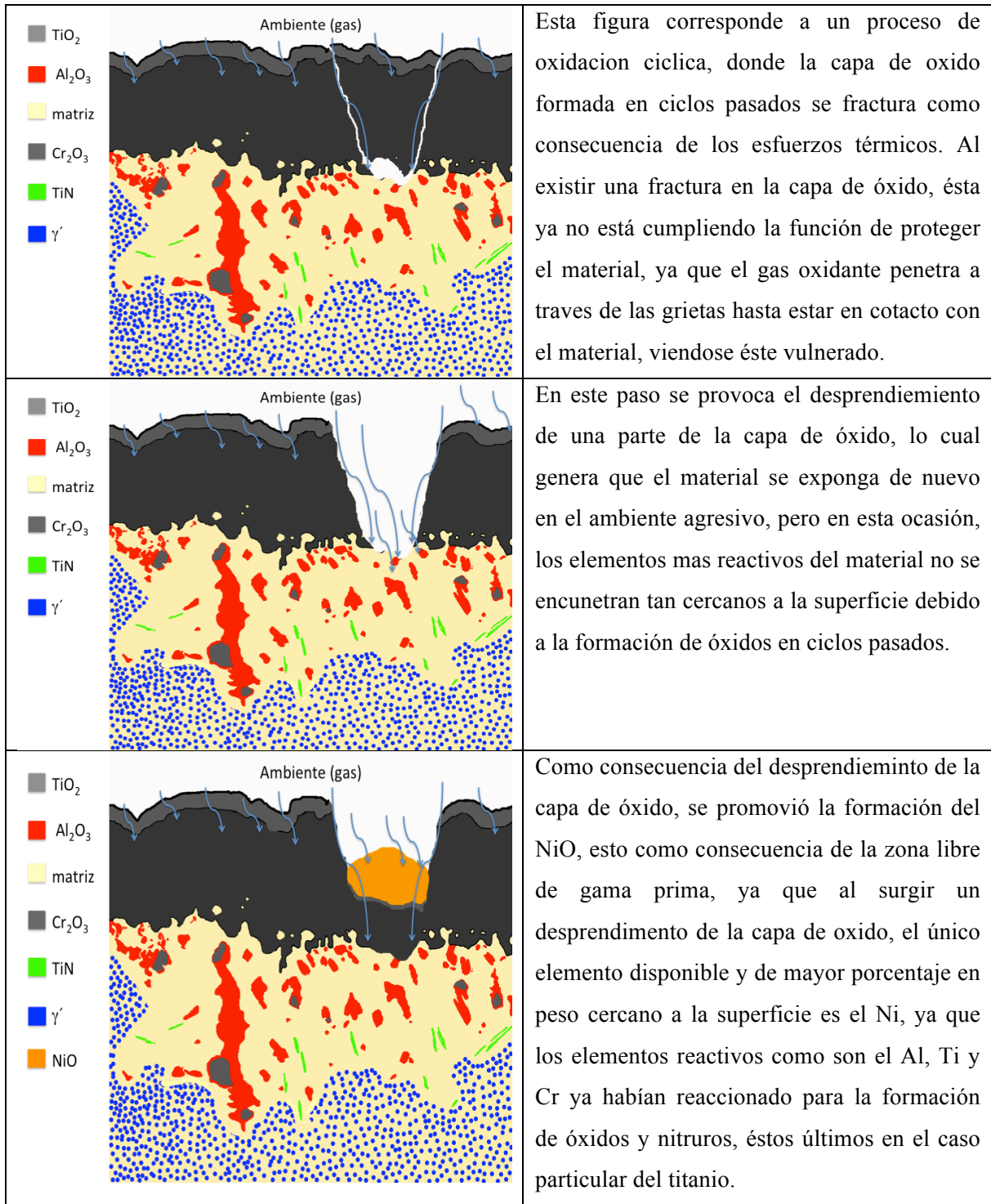


Figura B. 2 Mecanismo de oxidación cíclica.

## Anexo C. Microscopio electrónico de barrido.

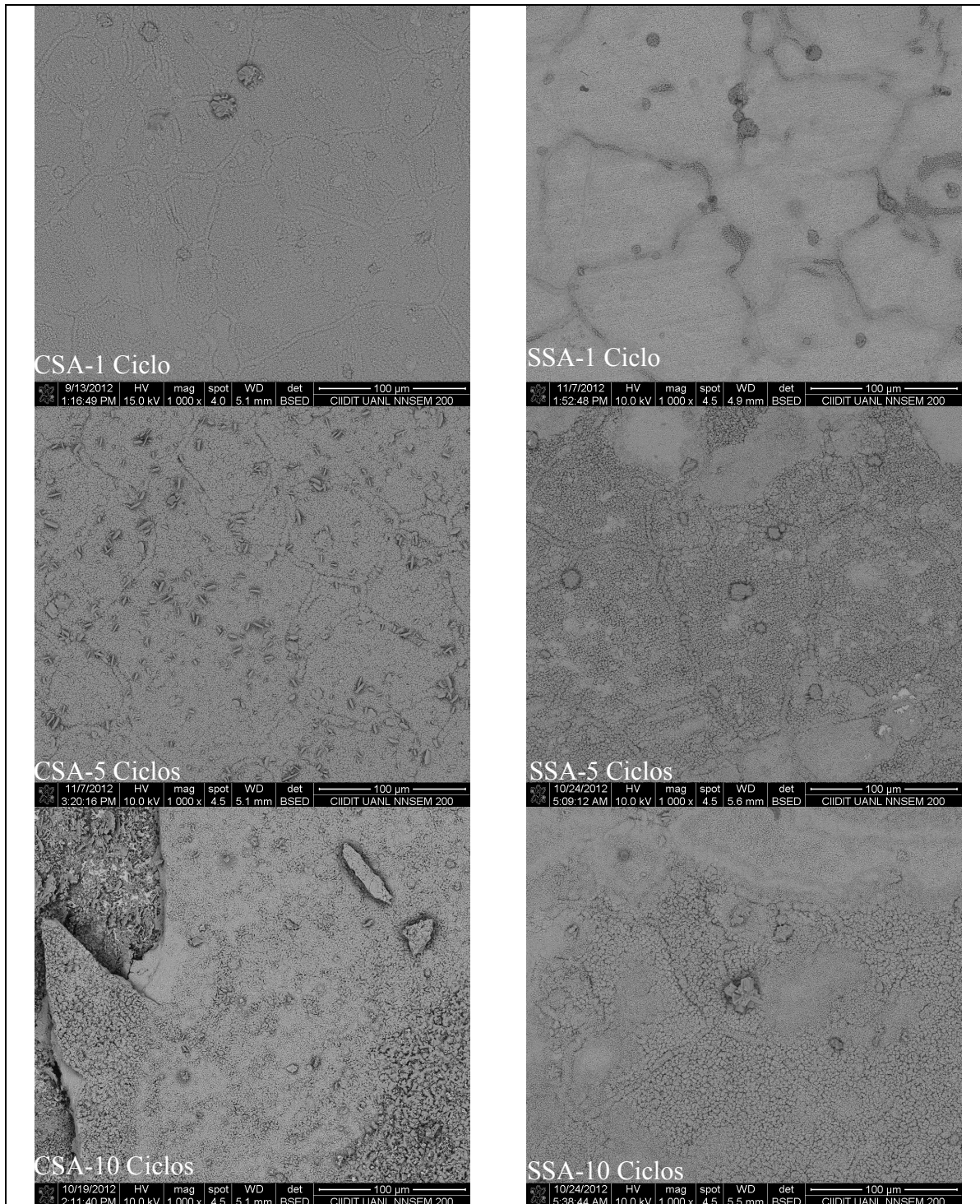


Figura C. 1 Superficie de muestras oxidadas bajo las condiciones de oxidación CSA y SSA.

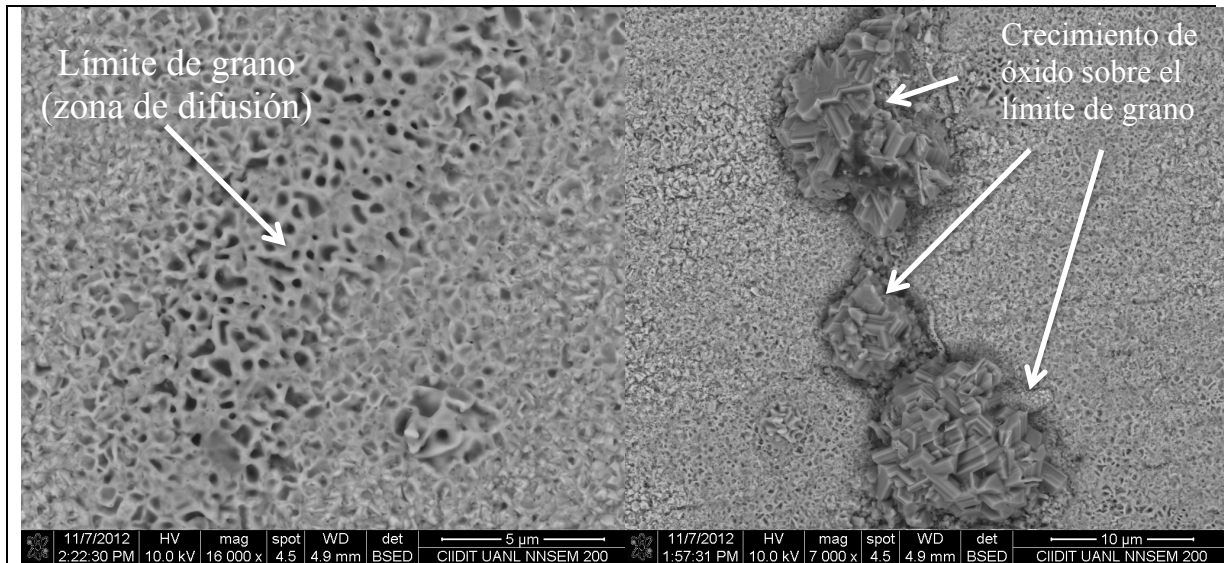


Figura C. 2 Inicio de oxidación en muestras oxidadas bajo la condición SSA después de un ciclo y 5 ciclos, izquierda y derecha respectivamente.

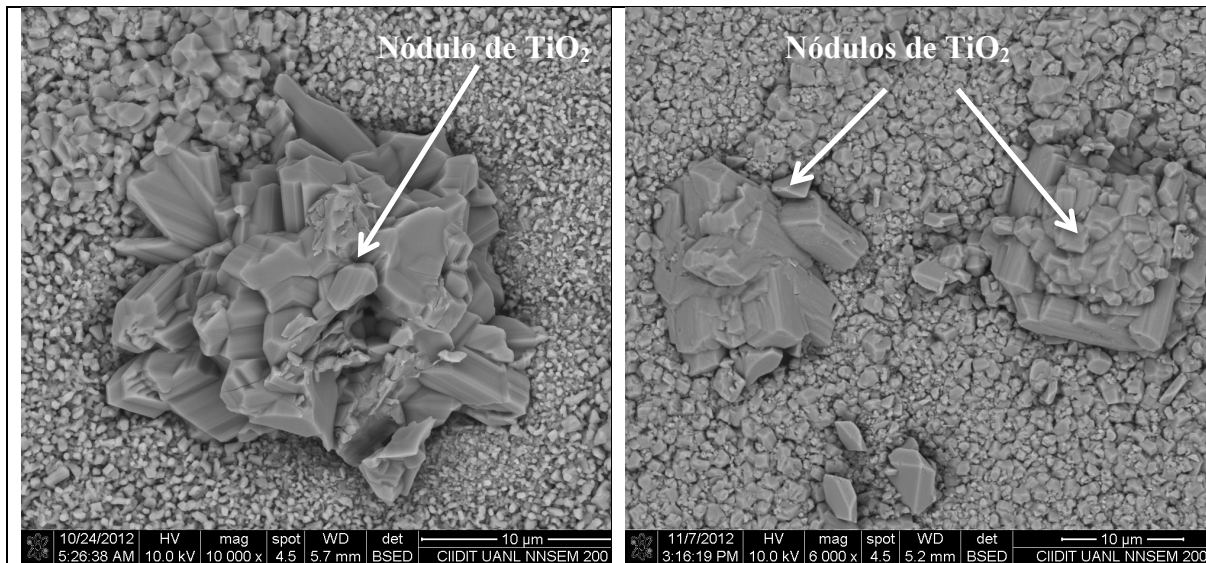


Figura C. 3 Formación de nódulos de TiO<sub>2</sub> en la superficie de muestras oxidadas bajo las condiciones CSA y SSA, izquierda y derecha respectivamente durante 5 ciclos .

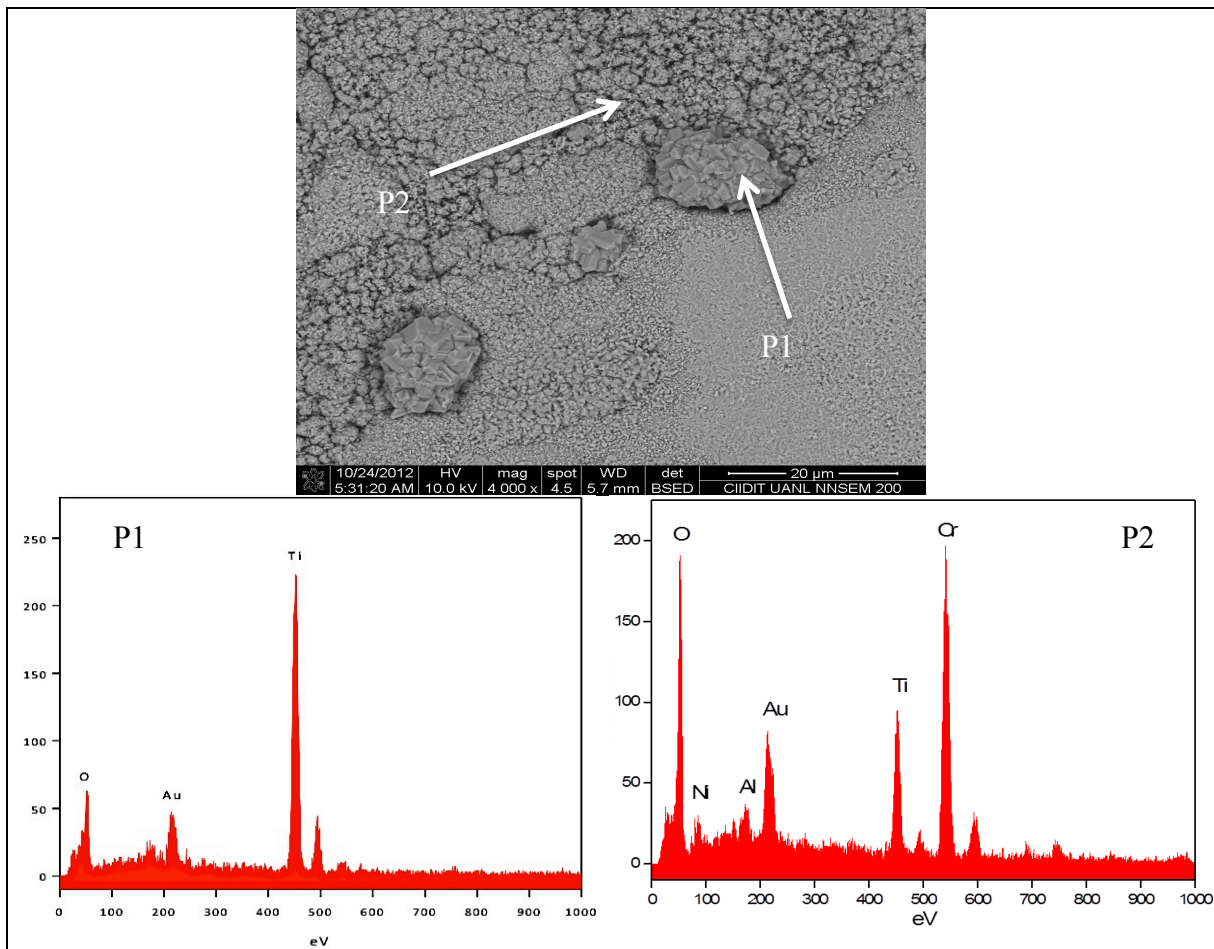


Figura C. 4 Análisis químico mediante EDX de diferentes puntos de una muestra oxidada bajo la condición SSA durante 5 ciclos.

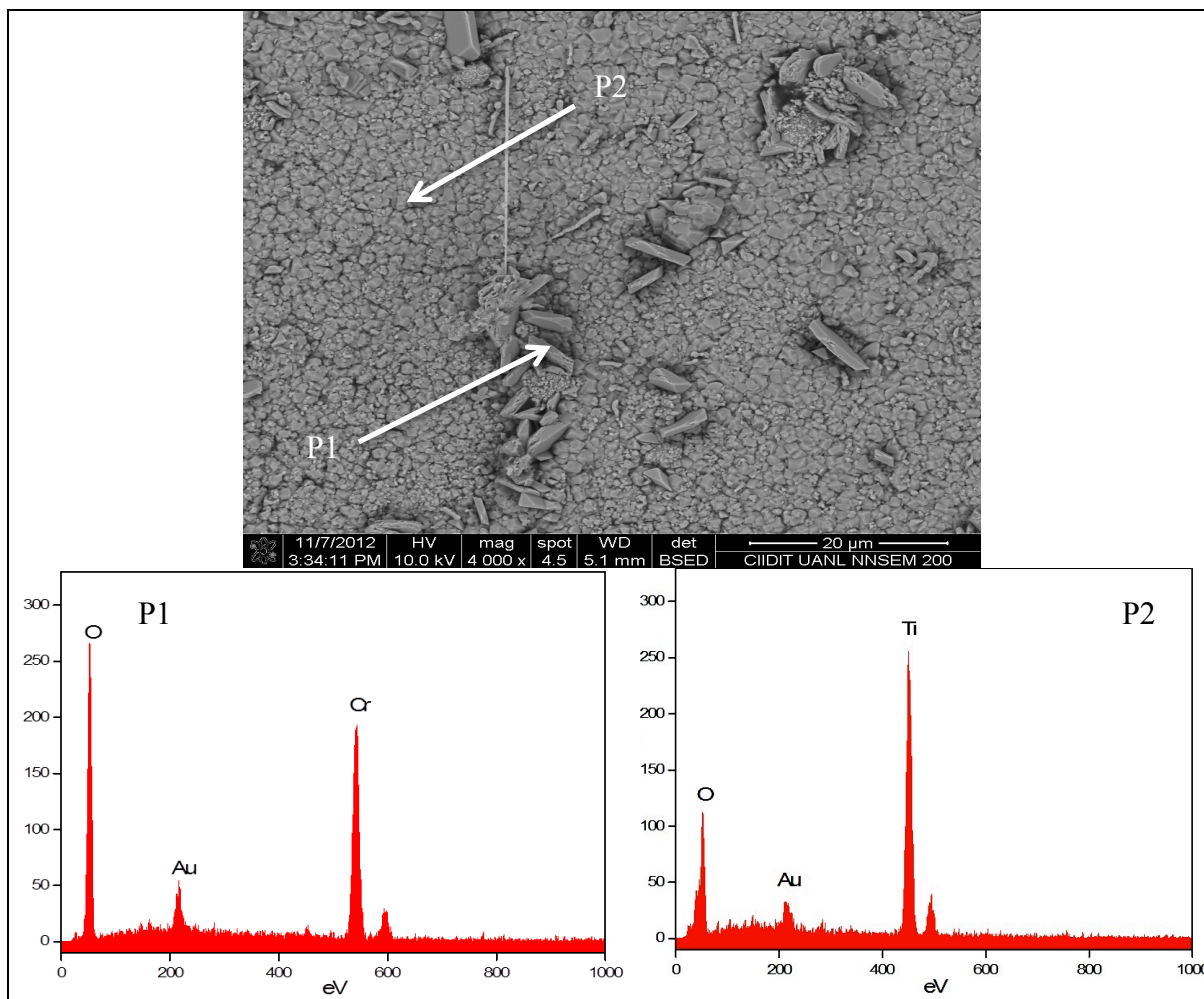


Figura C. 5 Análisis químico mediante EDX de diferentes puntos de una muestra oxidada bajo la condición CSA durante 5 ciclos.

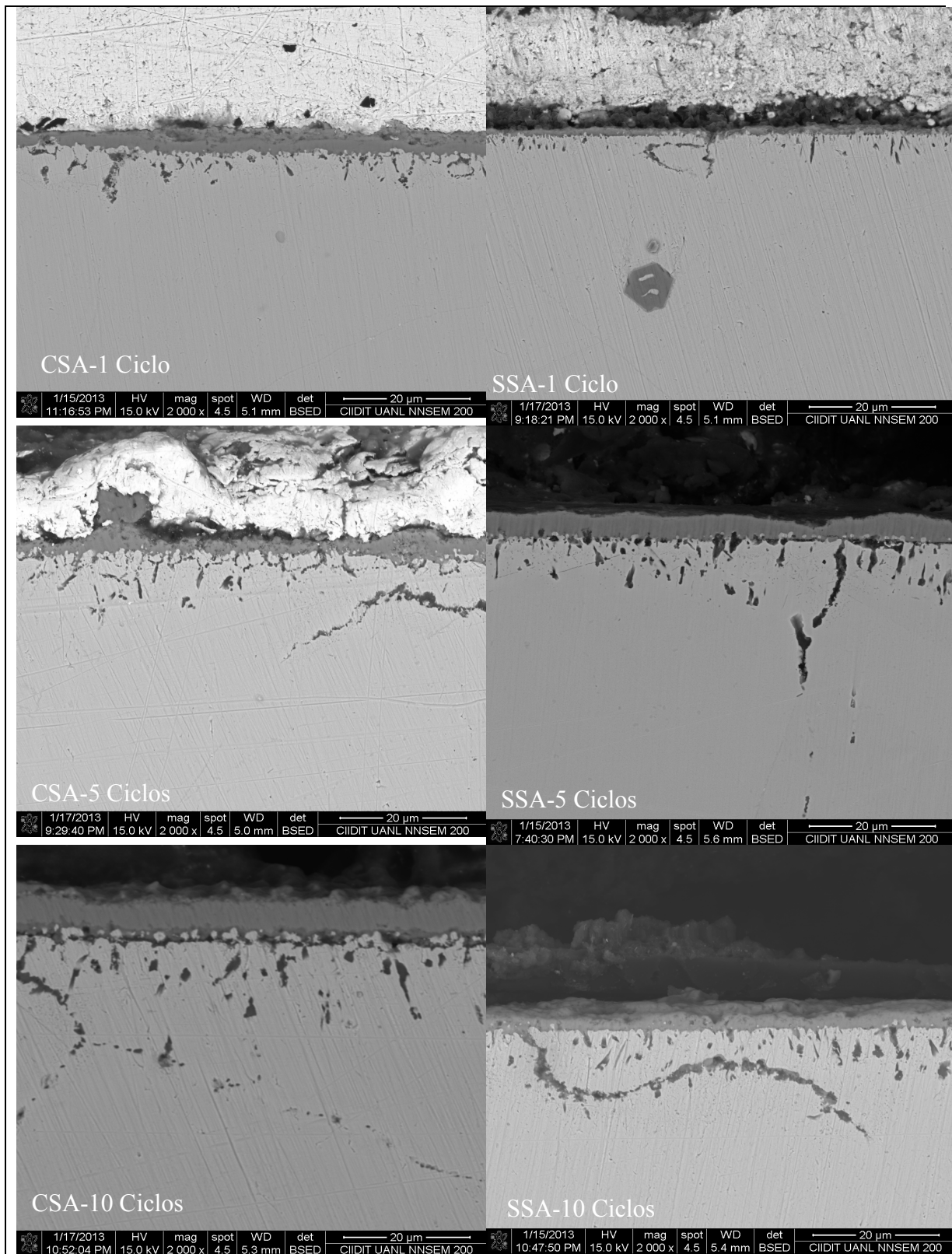


Figura C. 6 Imágenes de la sección transversal de las muestras oxidadas en las condiciones de oxidación CSA y SSA.

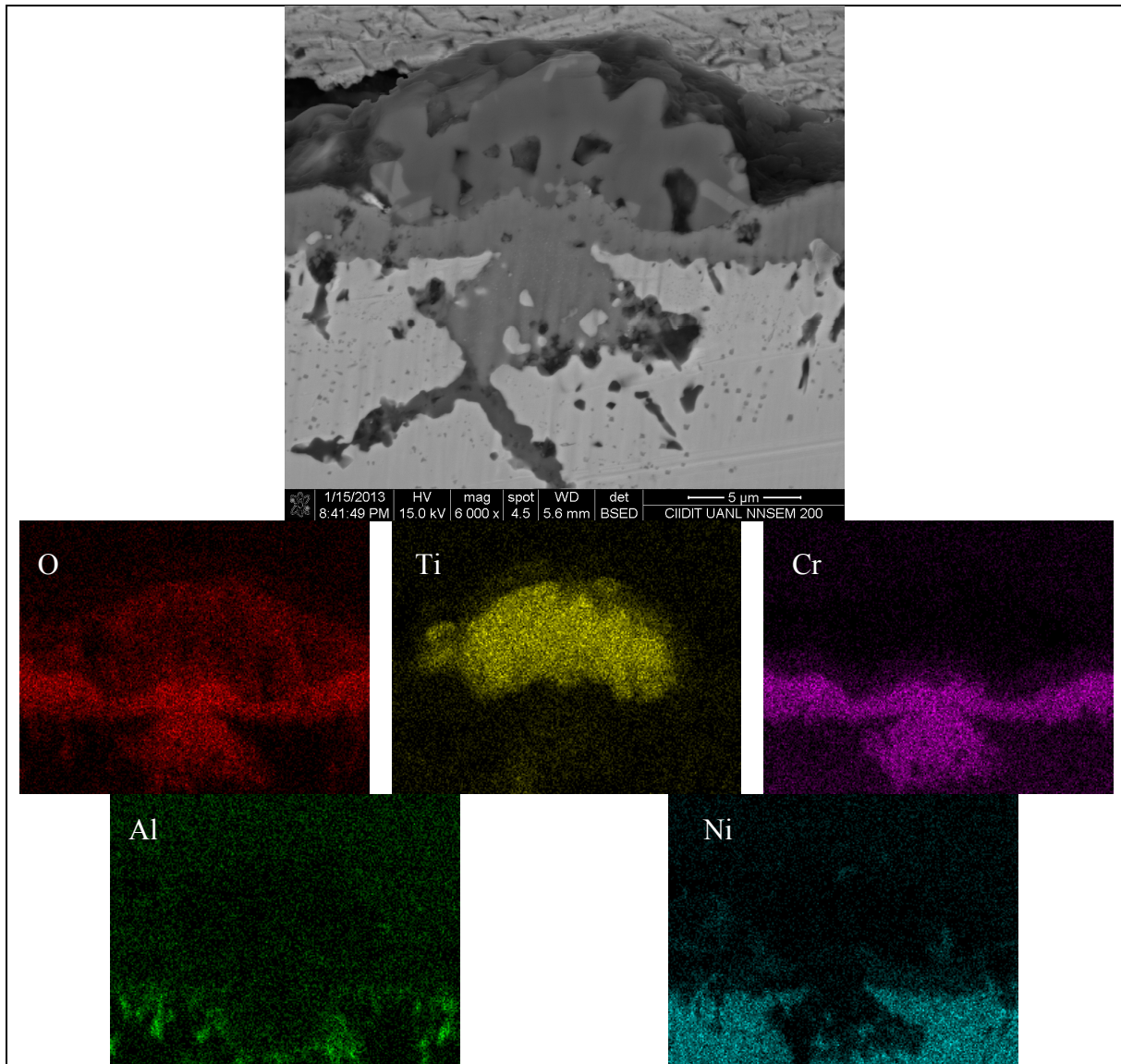


Figura C. 7 Mapeo de composición química de una muestra oxidada durante 5 ciclos bajo la condición de oxidación SSA.

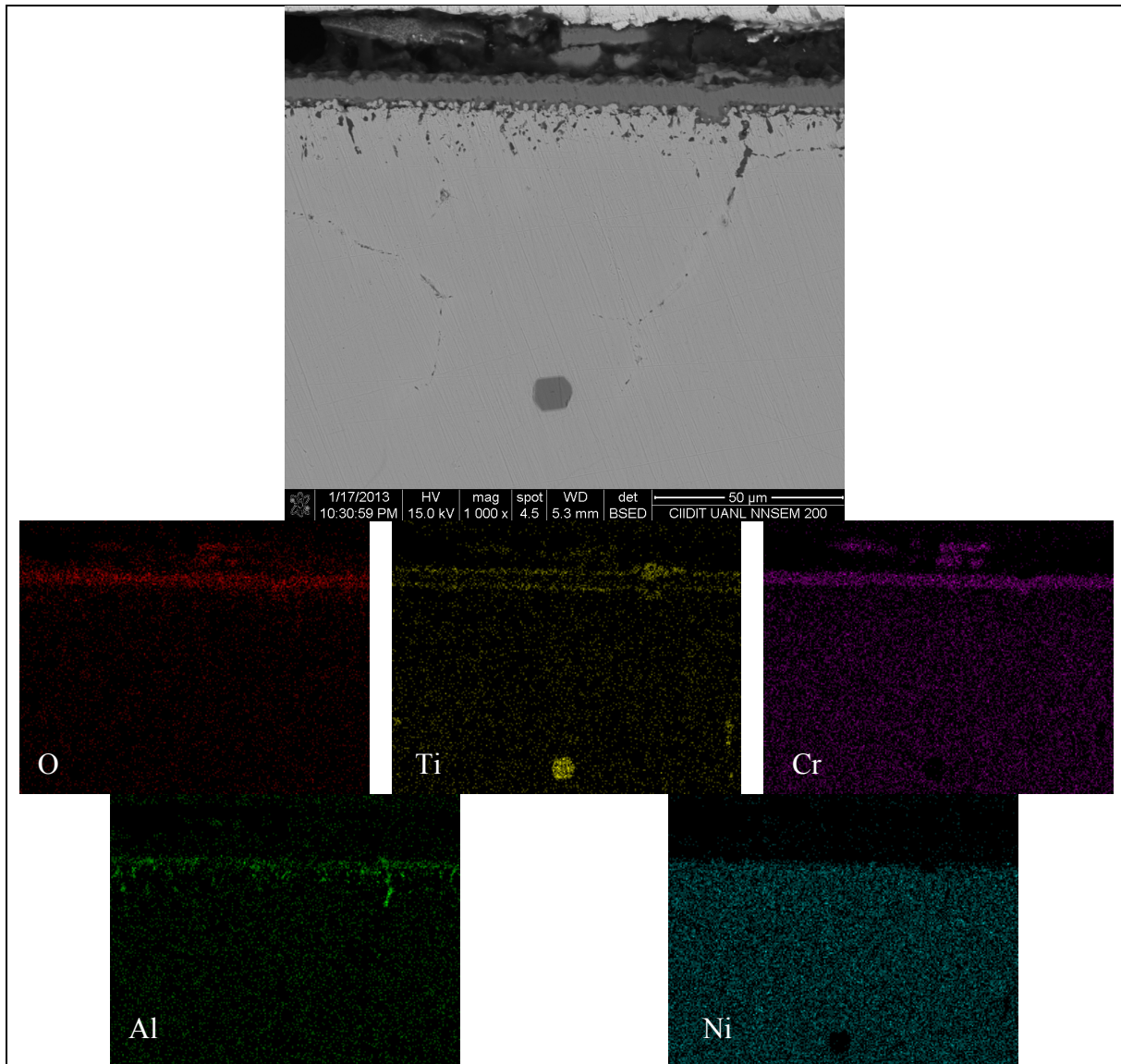


Figura C. 8 Mapeo de composición química de una muestra oxidada durante 10 ciclos bajo la condición de oxidación CSA.

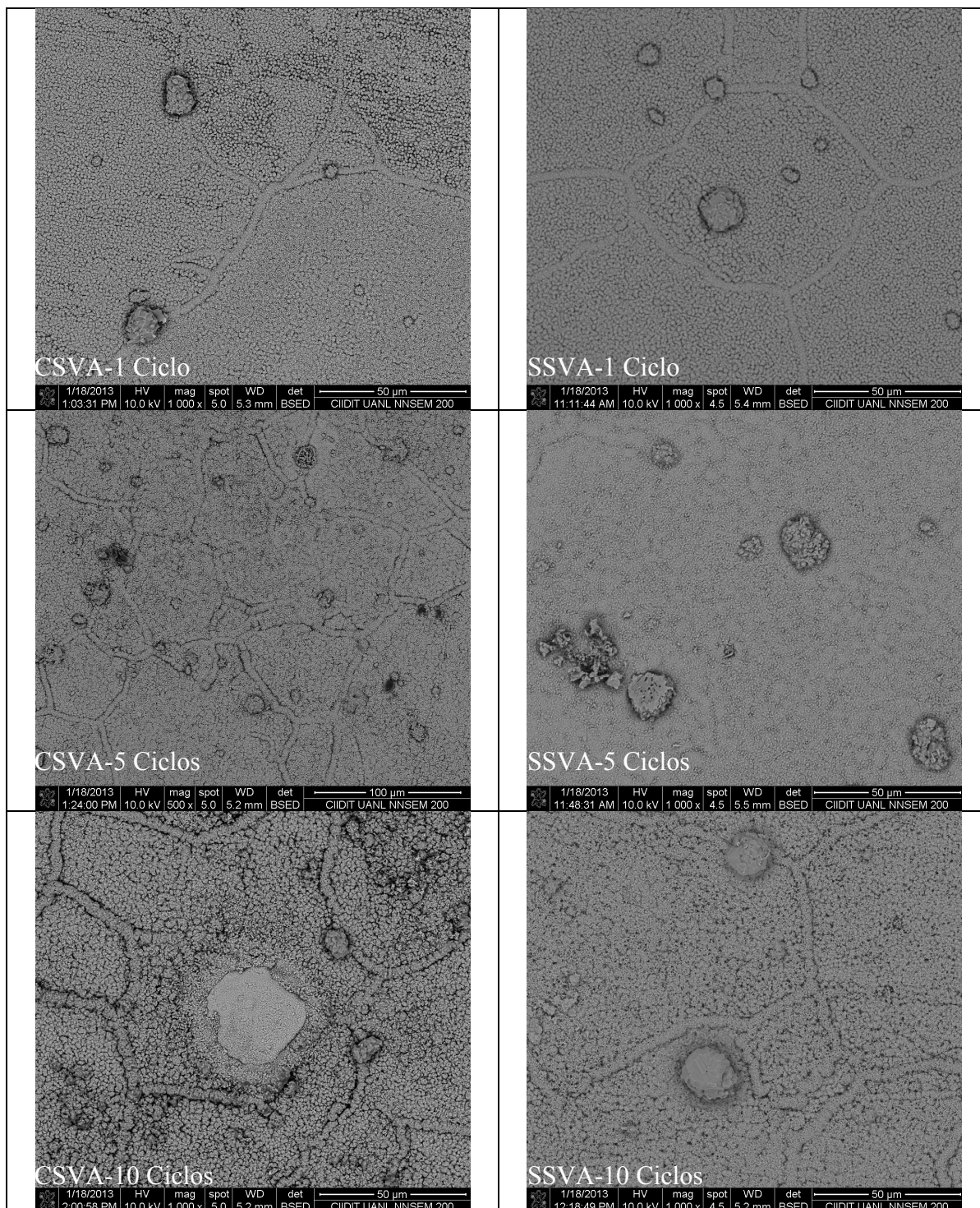


Figura C. 9 Superficie de muestras oxidadas bajo las condiciones de oxidación CSVA y SSVA.

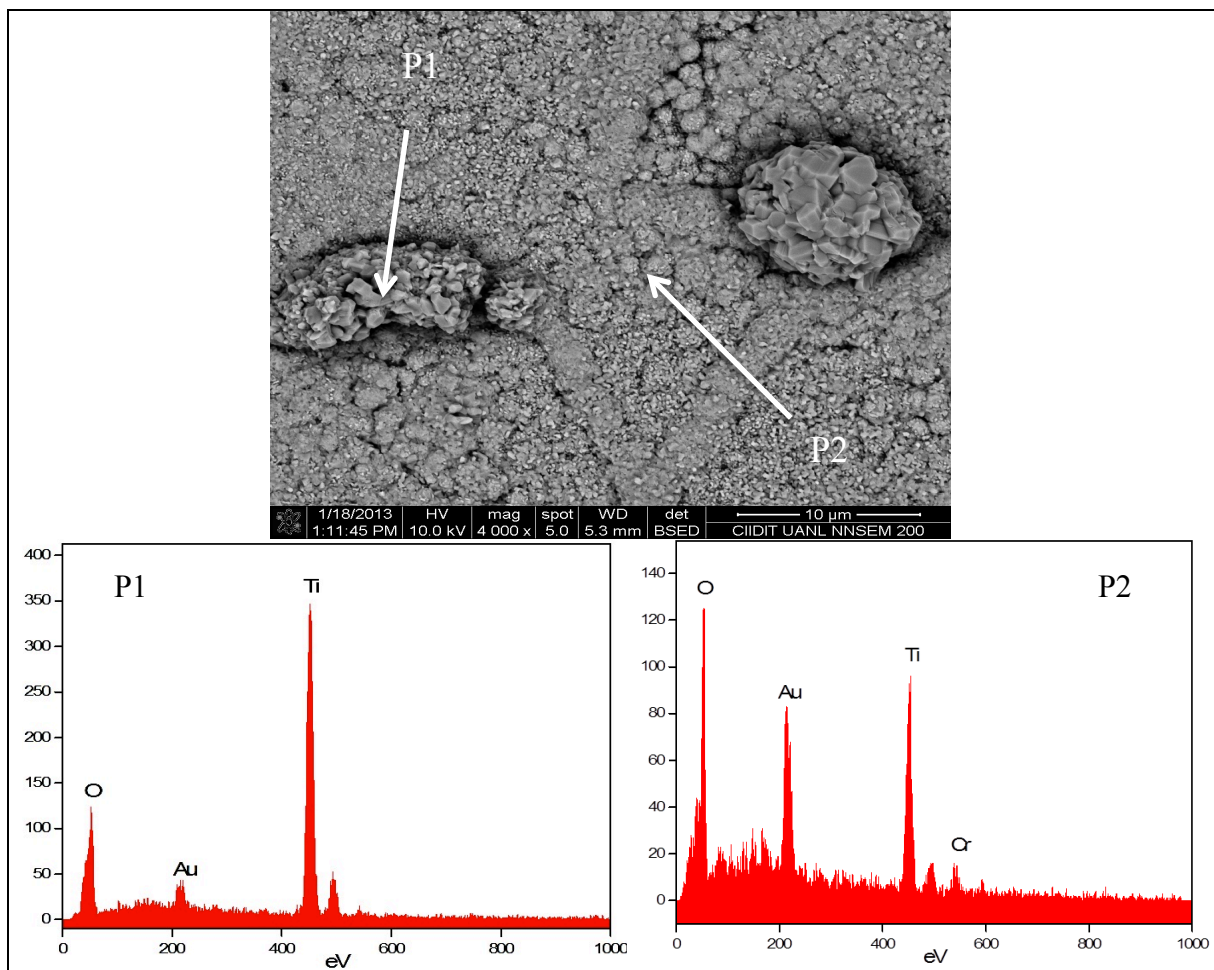


Figura C. 10 Análisis químico puntual mediante EDX de la superficie de una muestra oxidada durante un ciclo bajo la condición de oxidación CSVA.

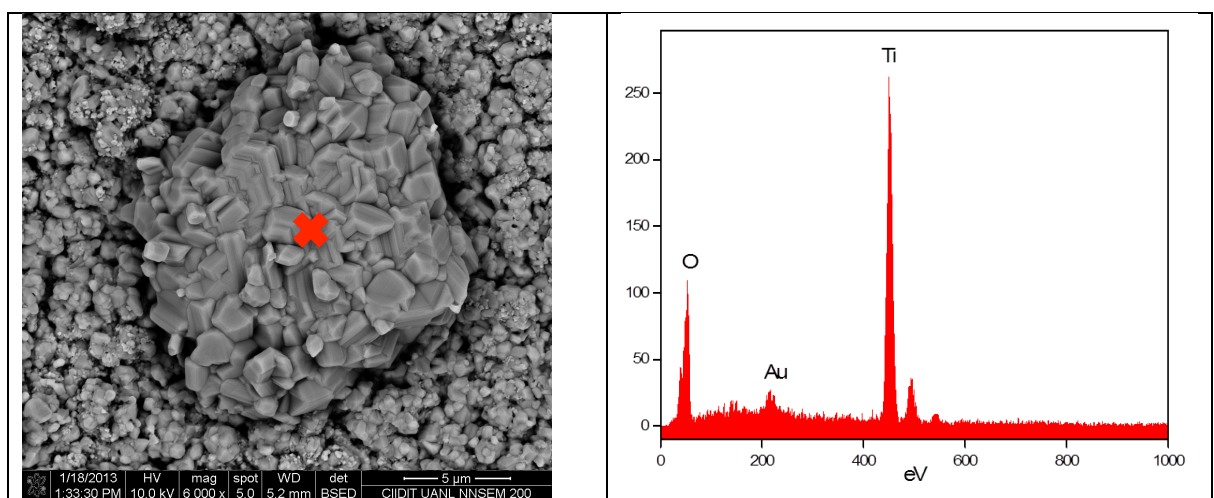


Figura C. 11 Análisis químico de un nódulo de  $\text{TiO}_2$  en una muestra oxidada durante 5 ciclos bajo la condición de oxidación CSVA.

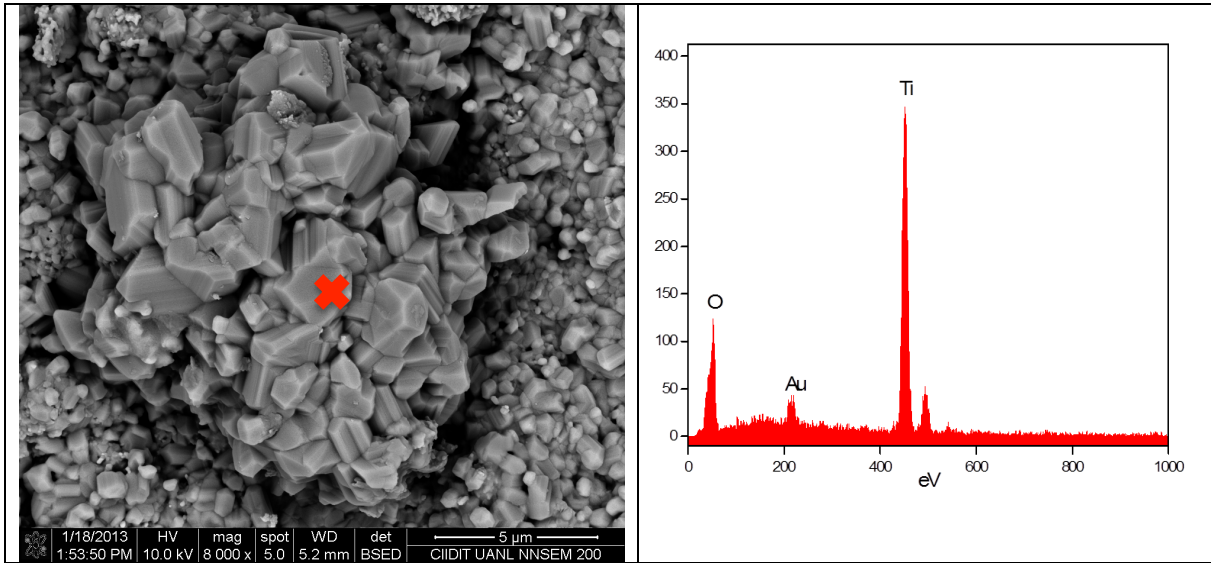


Figura C. 12 Análisis químico de un nódulo de  $\text{TiO}_2$  en una muestra oxidada durante 5 ciclos bajo la condición de oxidación CSVA.

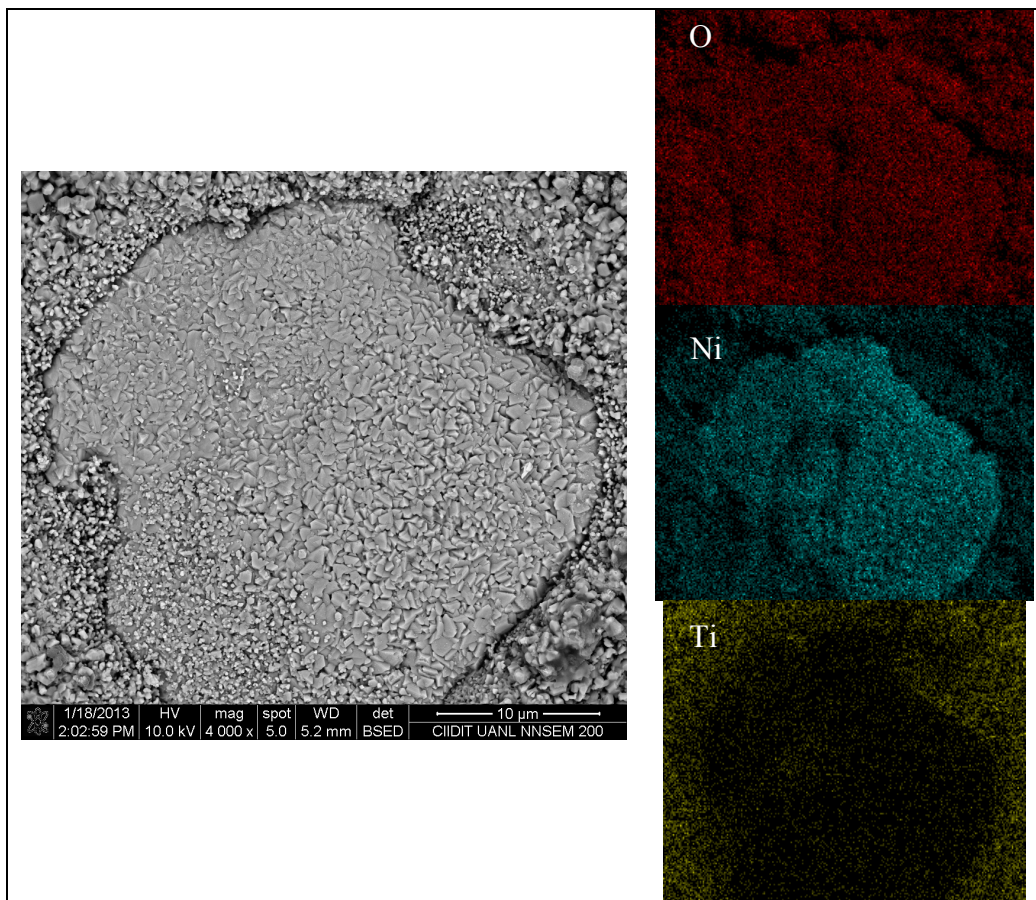


Figura C. 13 Mapeo de composición química de la superficie de una muestra oxidada bajo la condición de oxidación CSVA durante 5 ciclos.

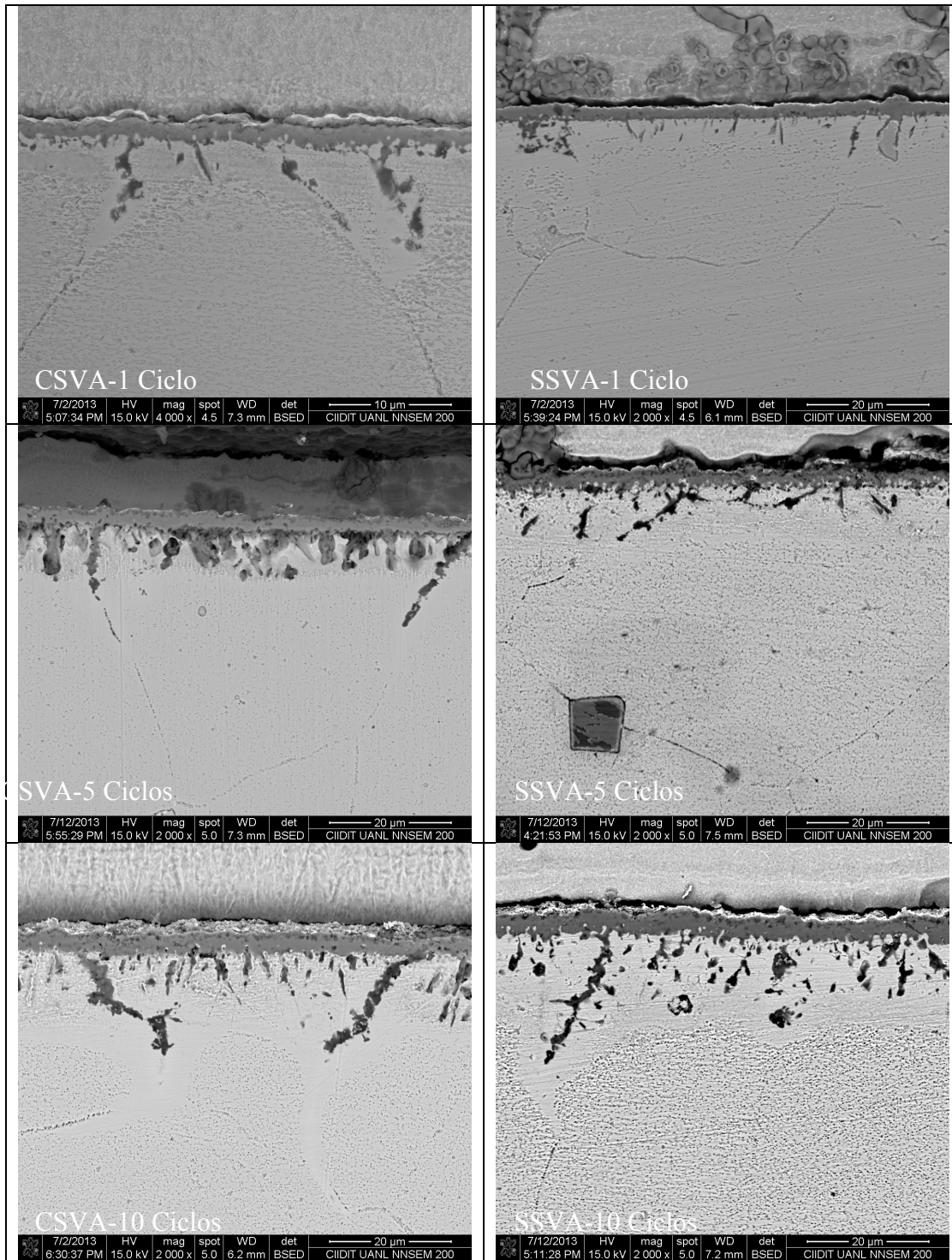


Figura C. 14 Imágenes de la sección transversal de las muestras oxidadas en las condiciones de oxidación CSVA y SSVA.

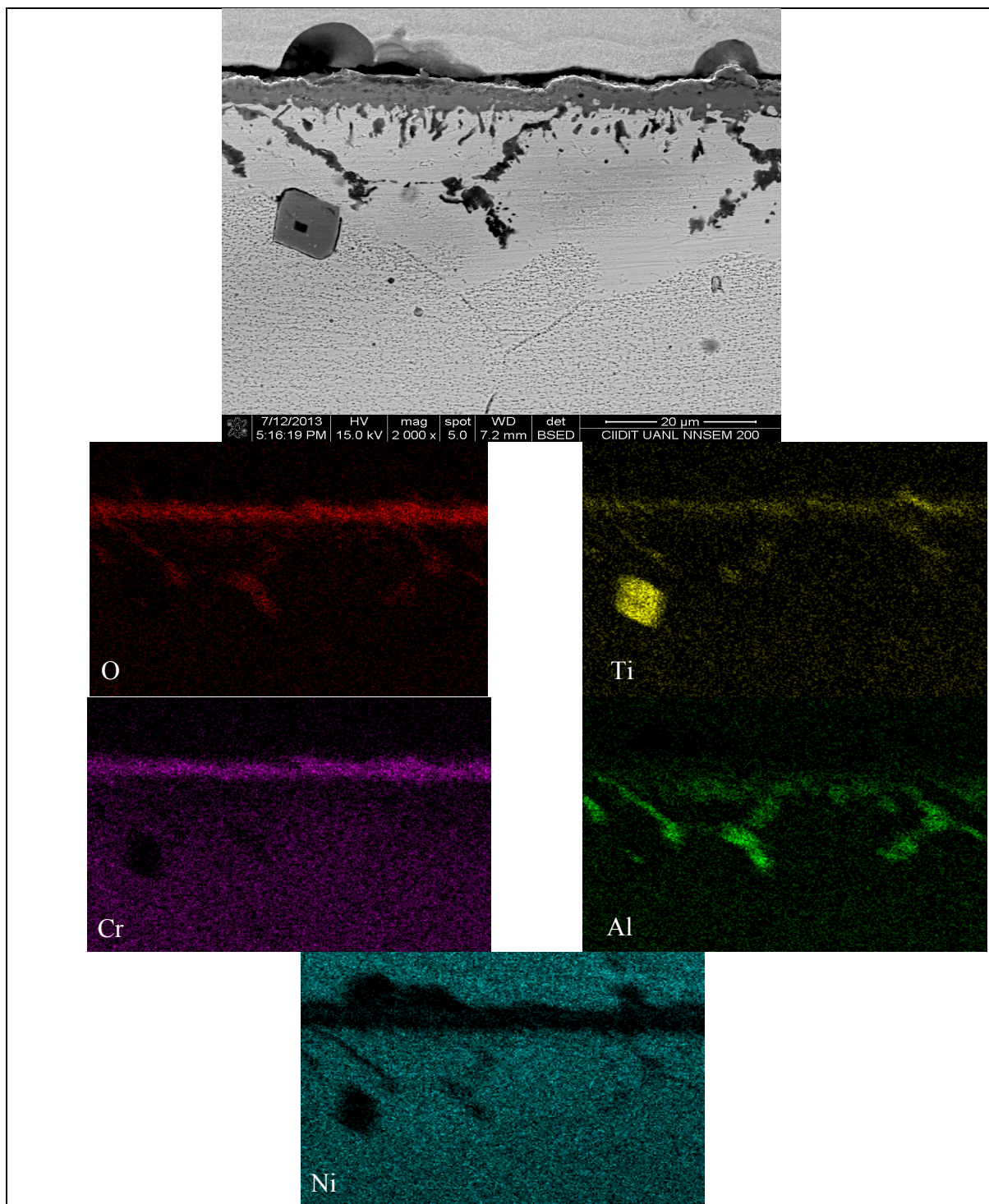


Figura C. 15 Mapeo de composición química de una muestra oxidada durante 10 ciclos bajo la condición de oxidación SSVA.

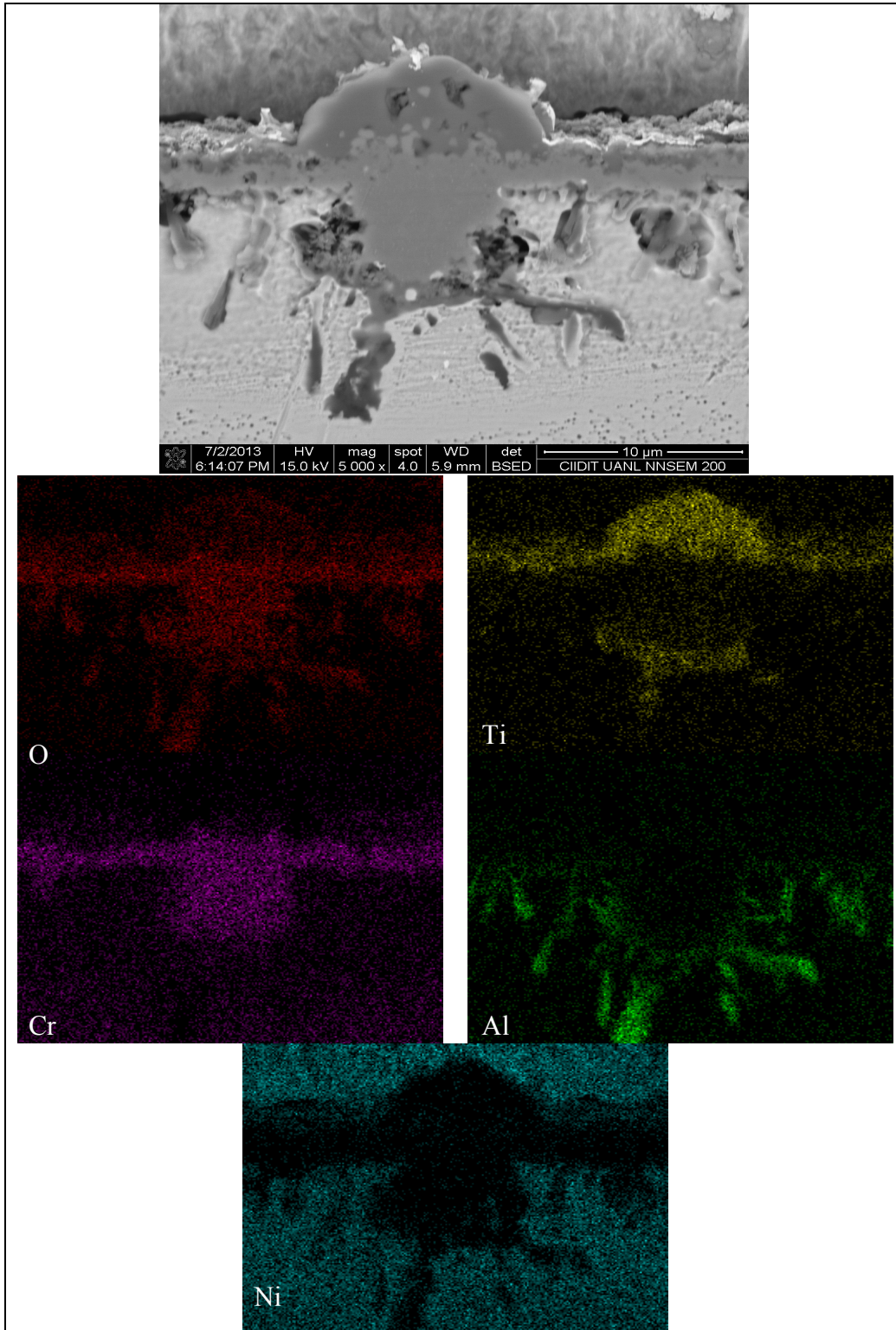


Figura C. 16 Mapeo de composición química de una muestra oxidada durante 10 ciclos bajo la condición de oxidación CSVA.

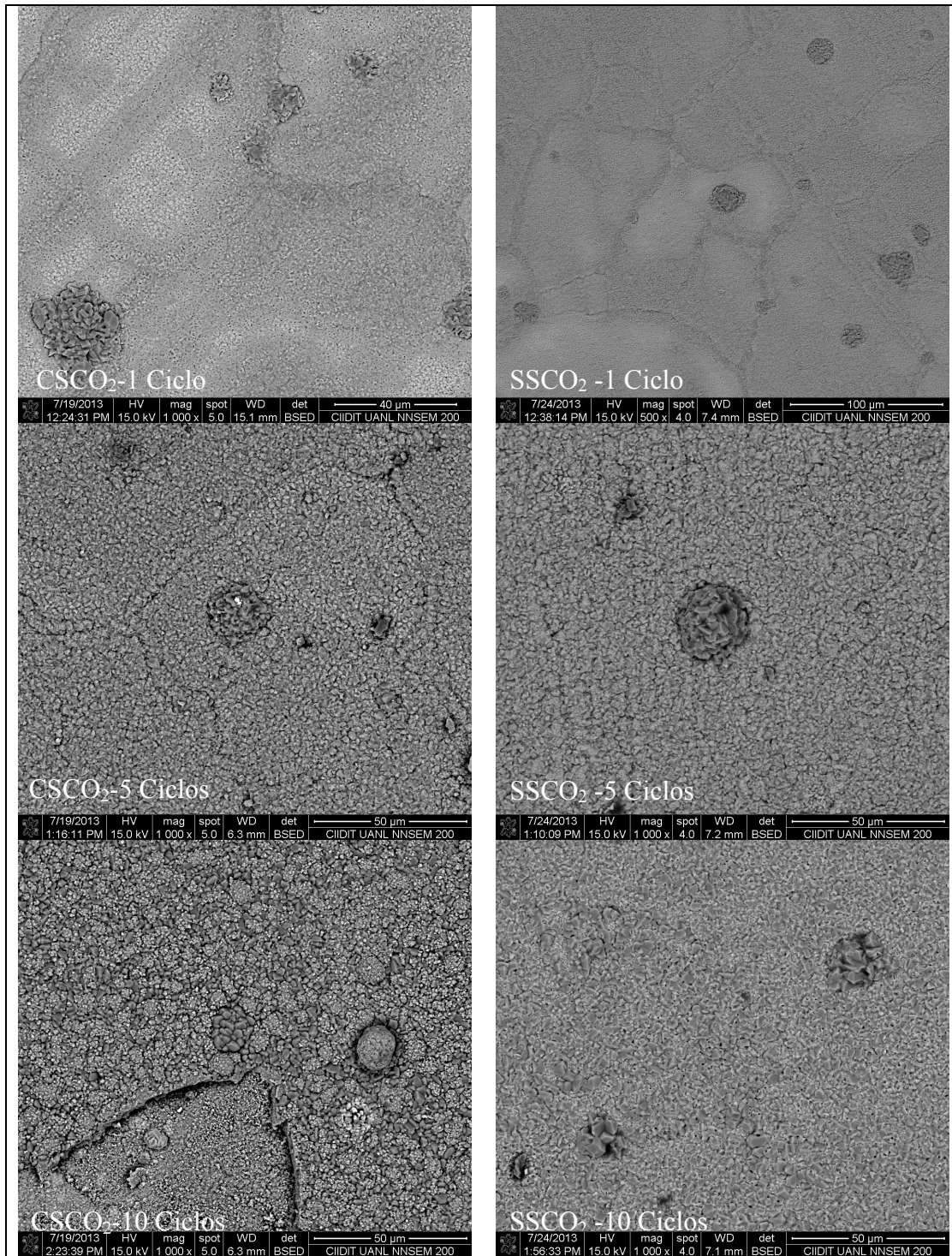


Figura C. 17 Superficie de muestras oxidadas bajo las condiciones de oxidación CSCO<sub>2</sub> y SSCO<sub>2</sub>.

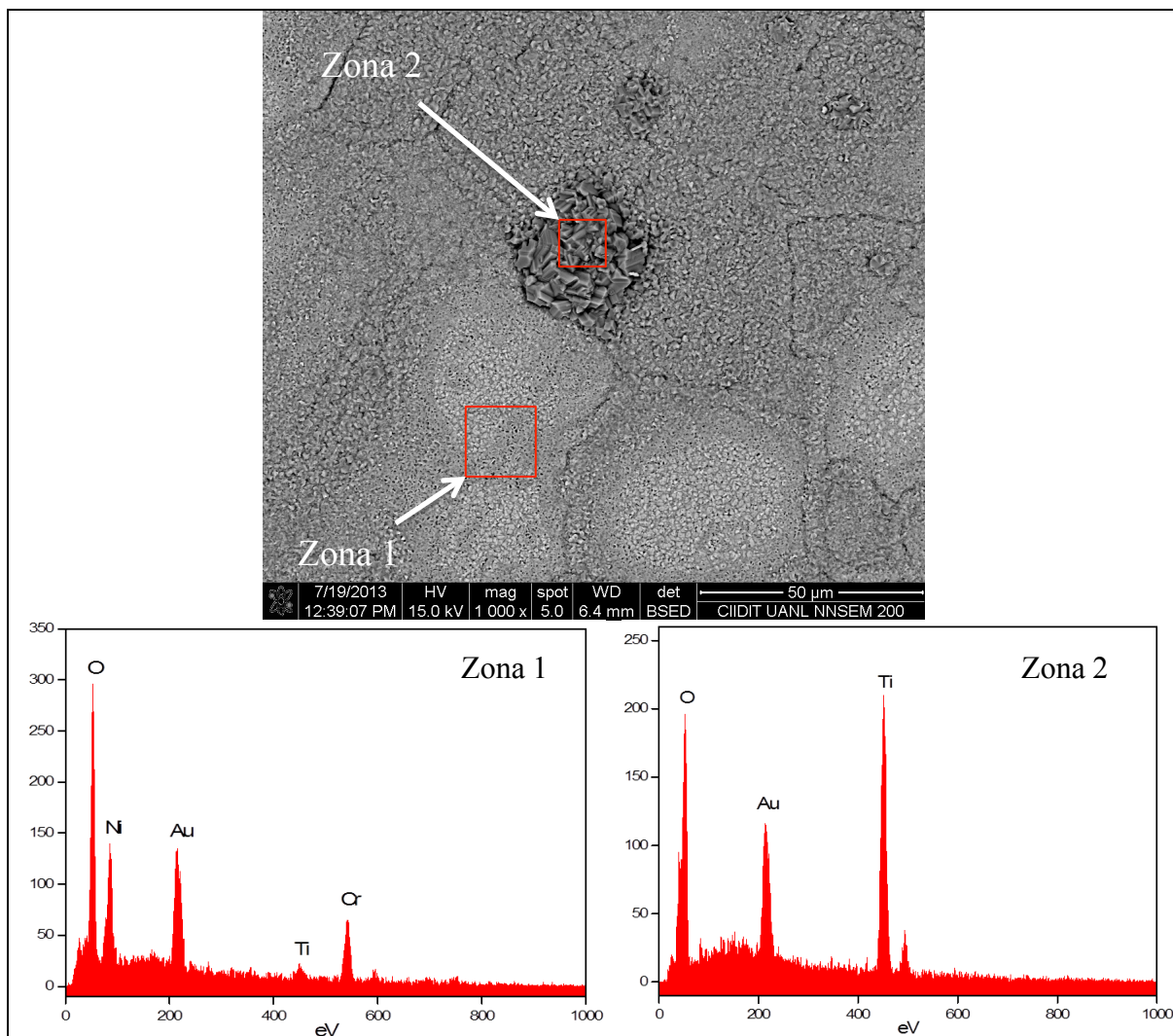


Figura C. 18 Análisis químico mediante EDX de diferentes zonas de la superficie de una muestra oxidada bajo la condición  $\text{CSCO}_2$  durante un ciclo.

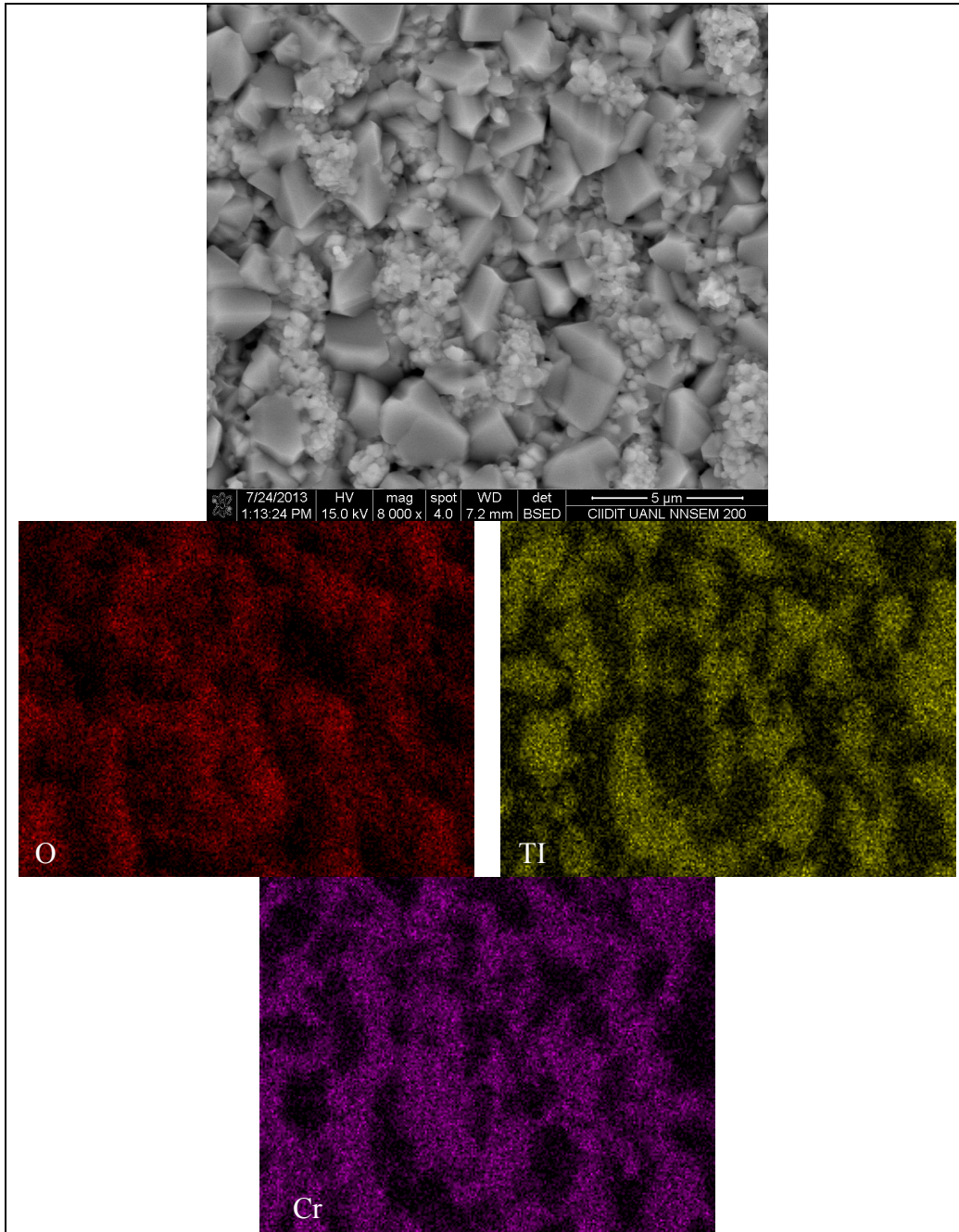


Figura C. 19 Mapeo de composición química de una muestra oxidada durante 5 ciclos bajo la condición de oxidación  $\text{SSCO}_2$ .

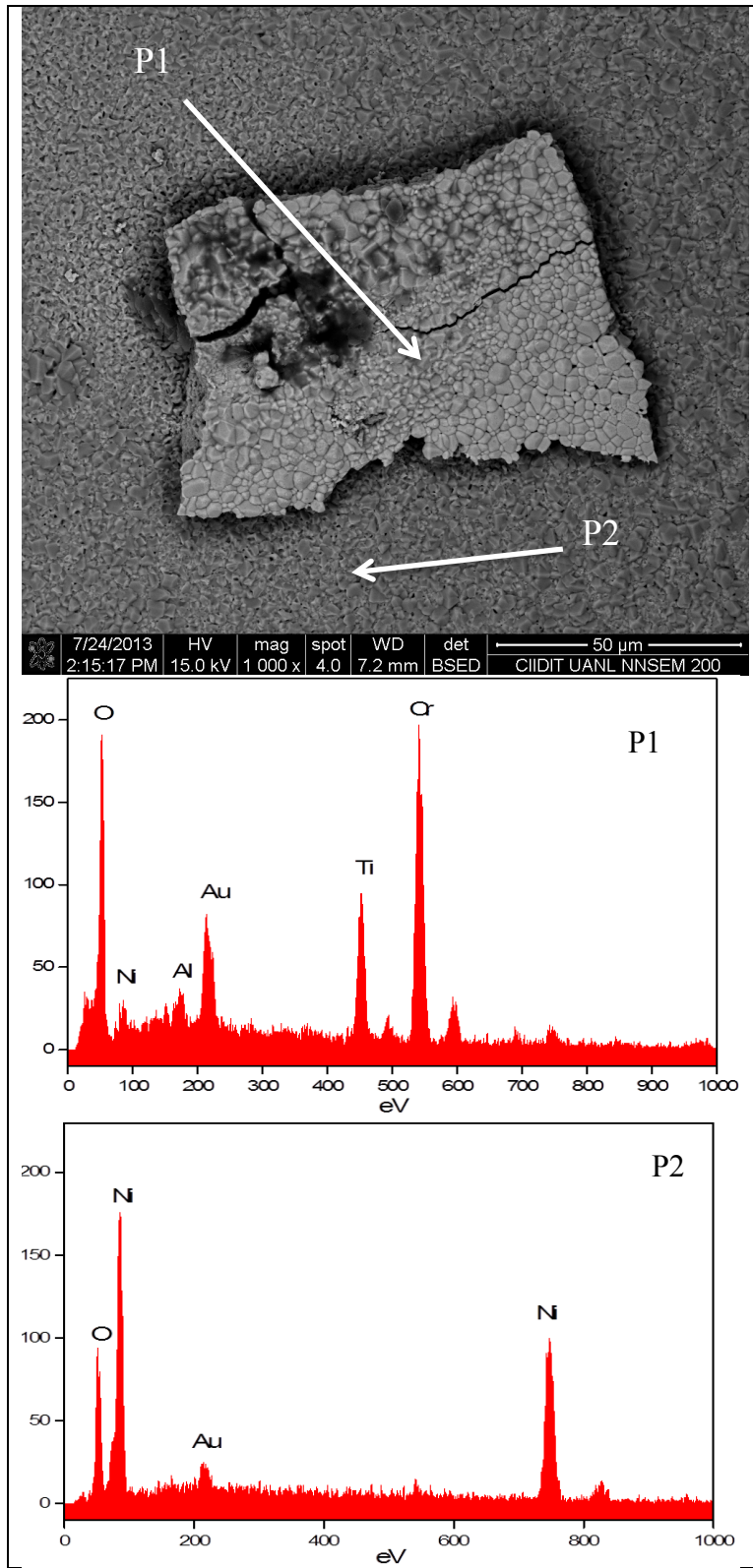


Figura C. 20 Análisis químico de una muestra oxidada durante 10 ciclos bajo la condición de oxidación  $\text{CSCO}_2$ .

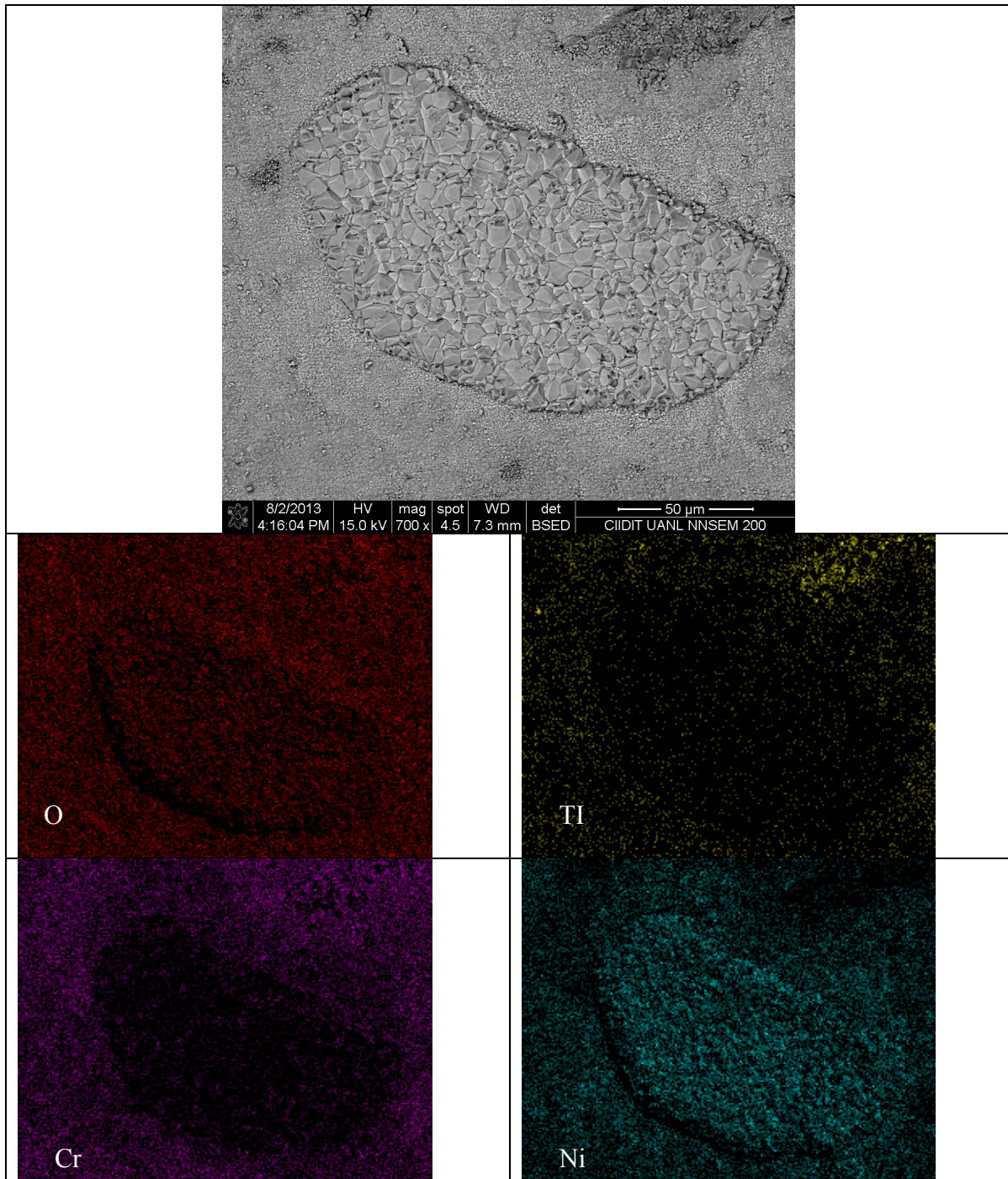


Figura C. 21 Mapeo de composición química de una muestra oxidada durante 10 ciclos bajo la condición de oxidación  $\text{CSCO}_2$ .

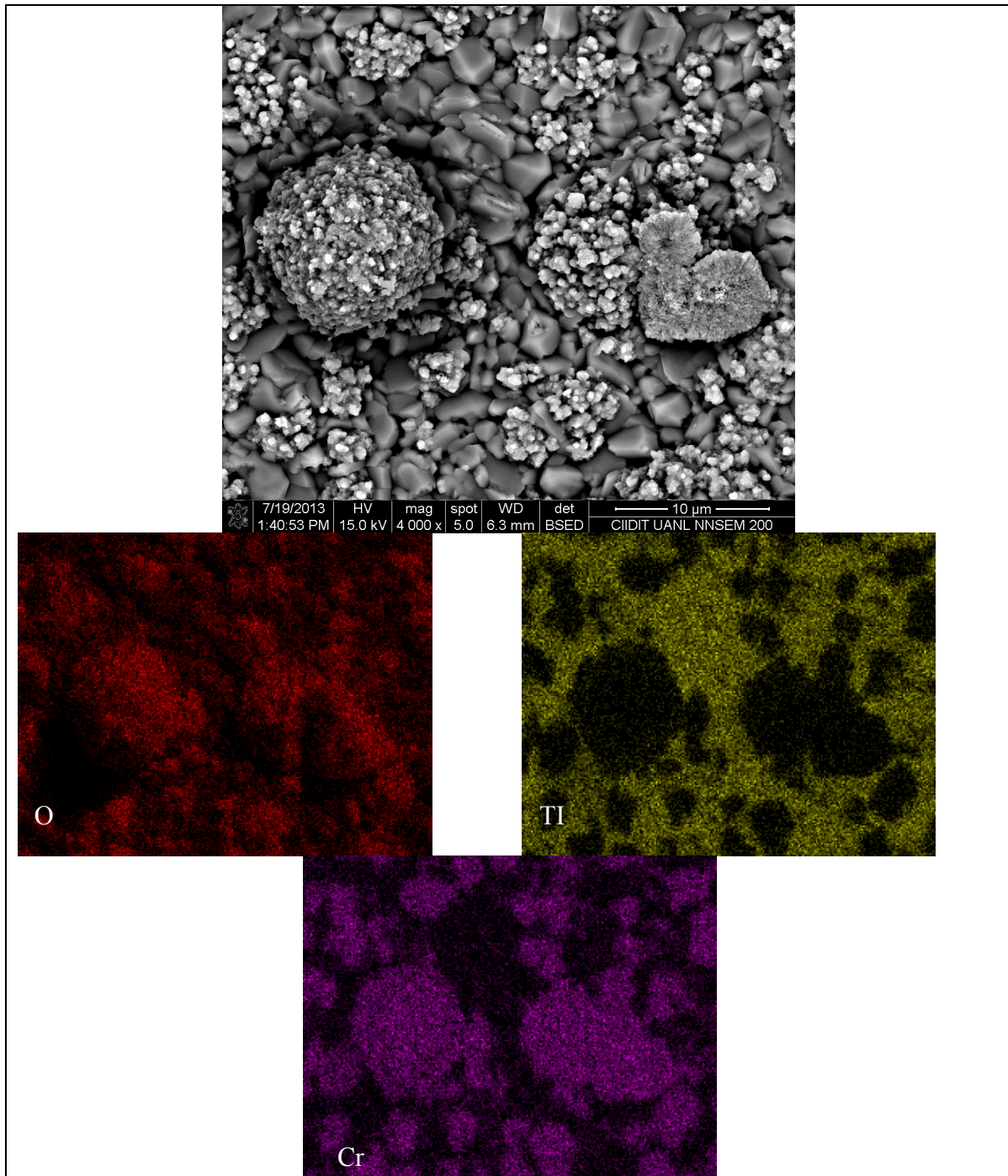


Figura C. 22 Mapeo de composición química de una muestra oxidada durante 10 ciclos bajo la condición de oxidación  $\text{CSCO}_2$ .

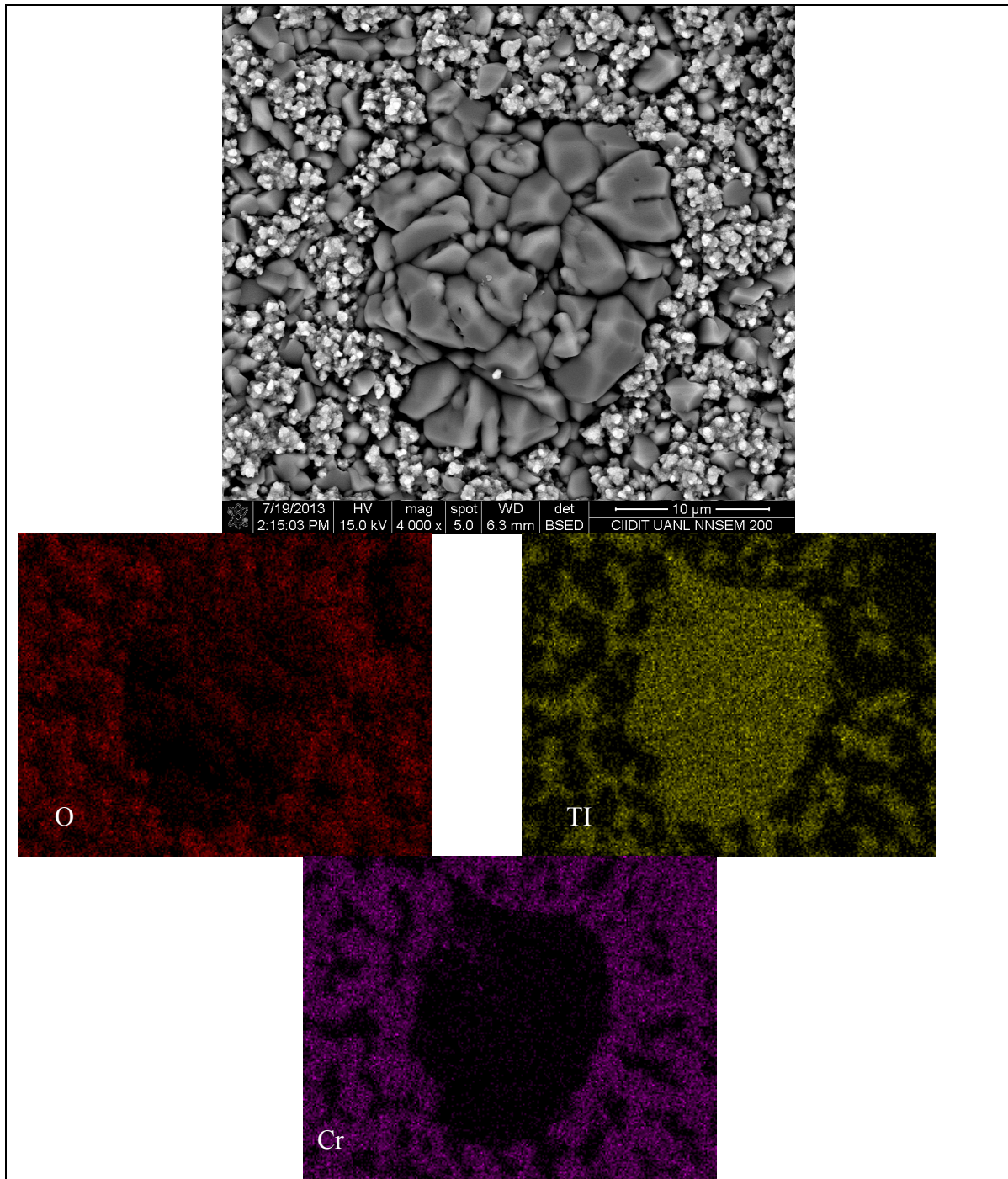


Figura C. 23 Mapeo de composición química de una muestra oxidada durante 10 ciclos bajo la condición de oxidación  $\text{CSCO}_2$ .

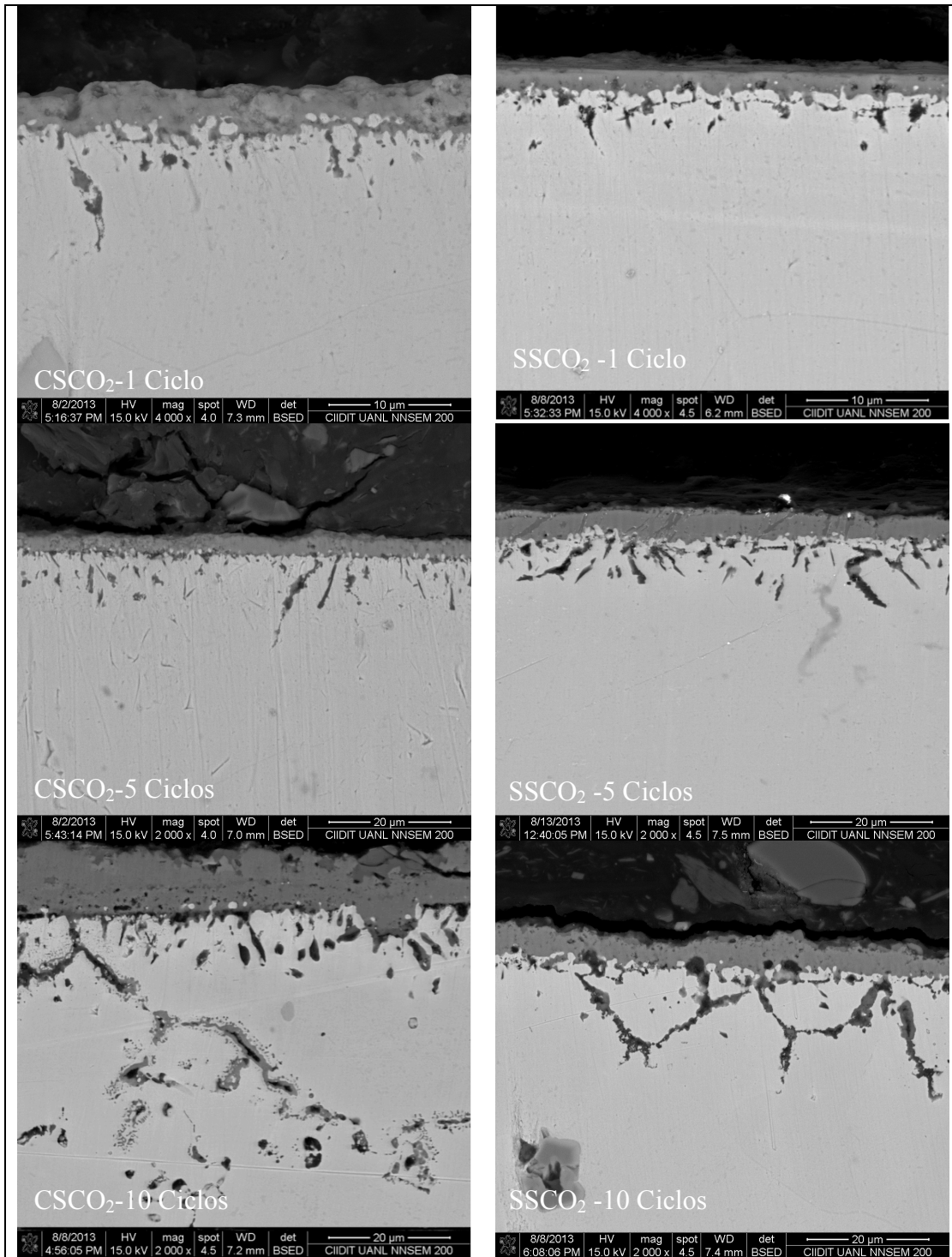


Figura C. 24 Superficie de muestras oxidadas bajo las condiciones de oxidación CSCO<sub>2</sub> y SSCO<sub>2</sub>.

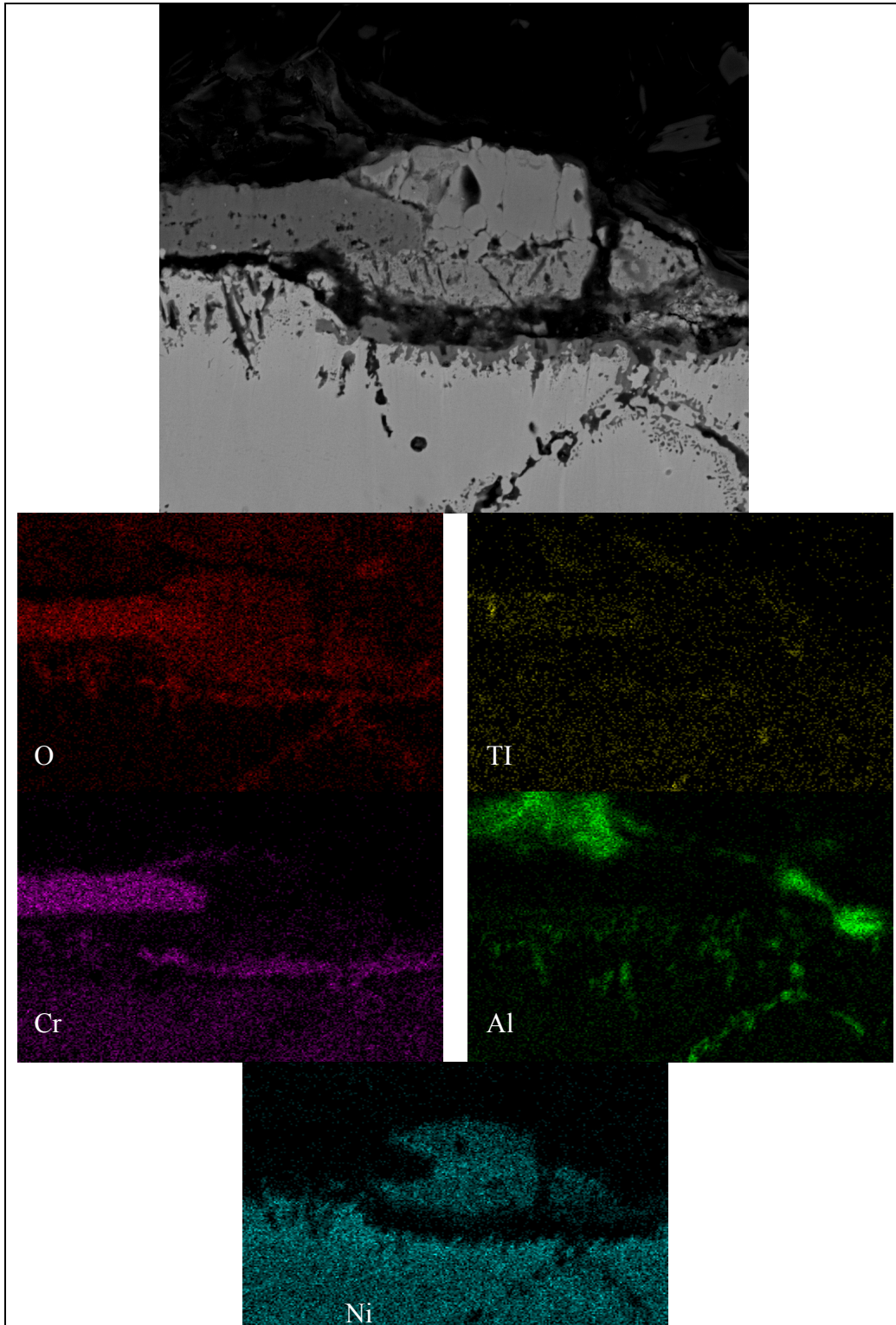


Figura C. 25 Mapeo de composición química de una muestra oxidada durante 10 ciclos bajo la condición de oxidación CSCO<sub>2</sub>.

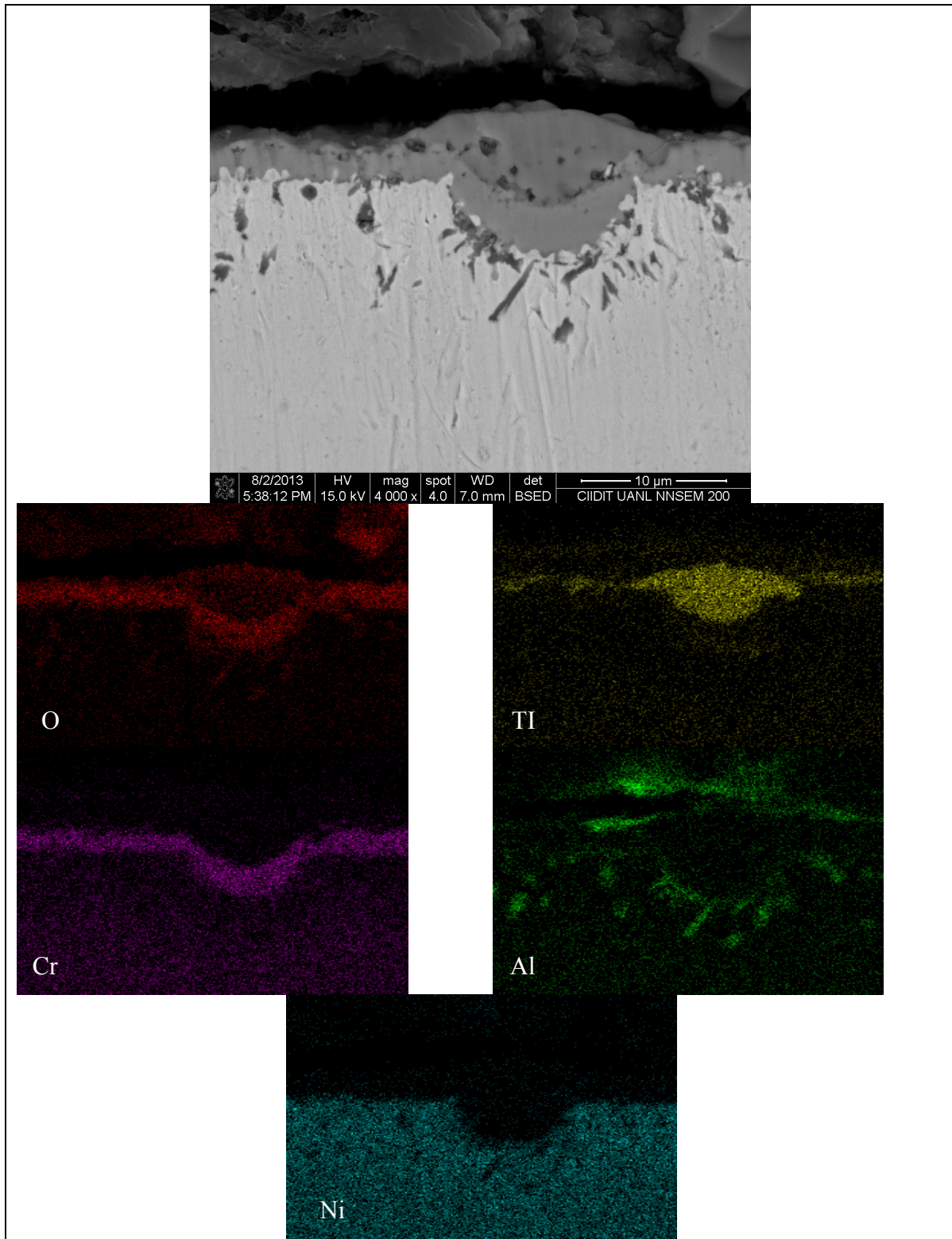


Figura C. 26 Mapeo de composición química de una muestra oxidada durante 5 ciclos bajo la condición de oxidación  $\text{CSCO}_2$ .

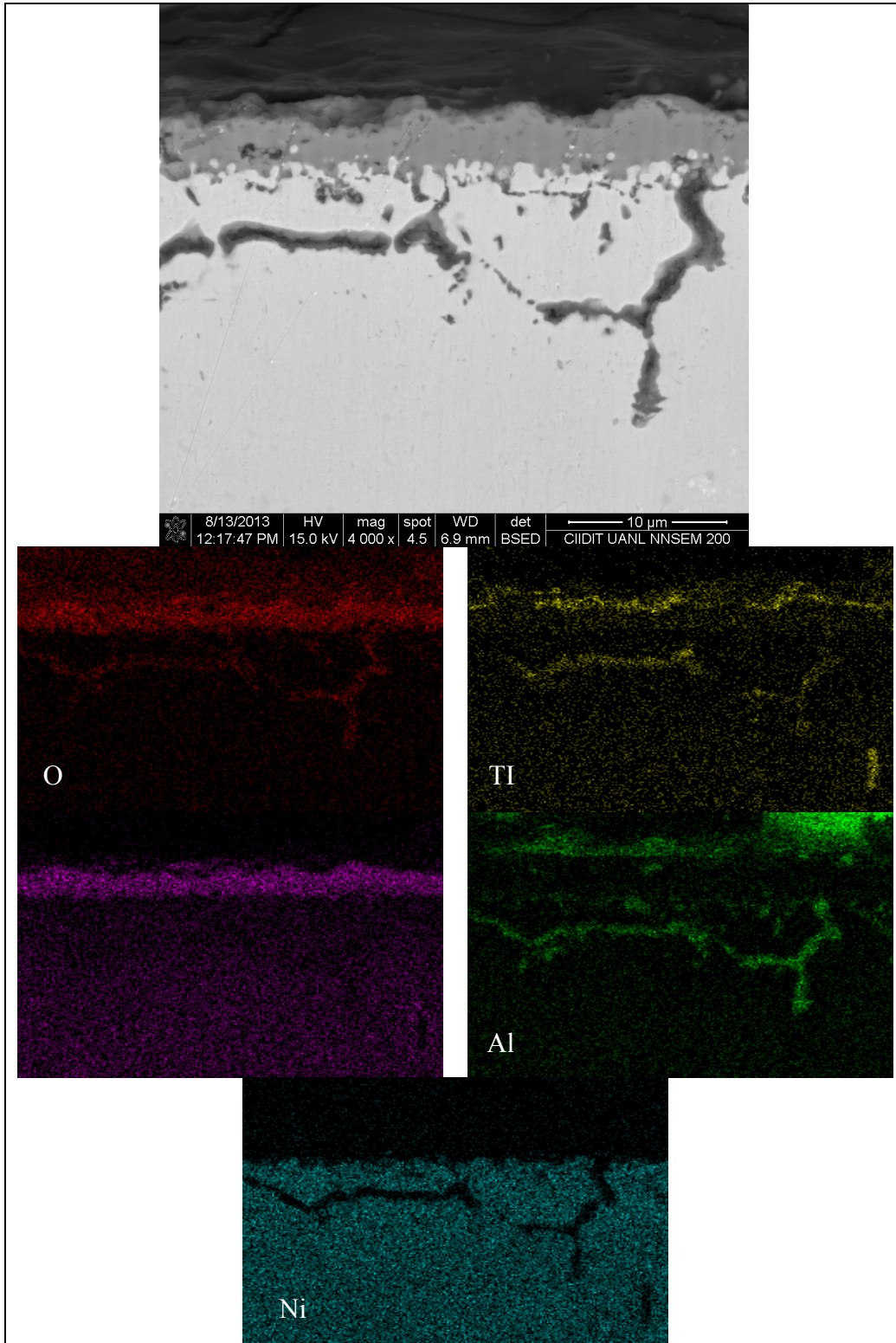


Figura C. 27 Mapeo de composición química de una muestra oxidada durante 5 ciclos bajo la condición de oxidación  $\text{SSCO}_2$ .

## Anexo D. Análisis de imágenes.

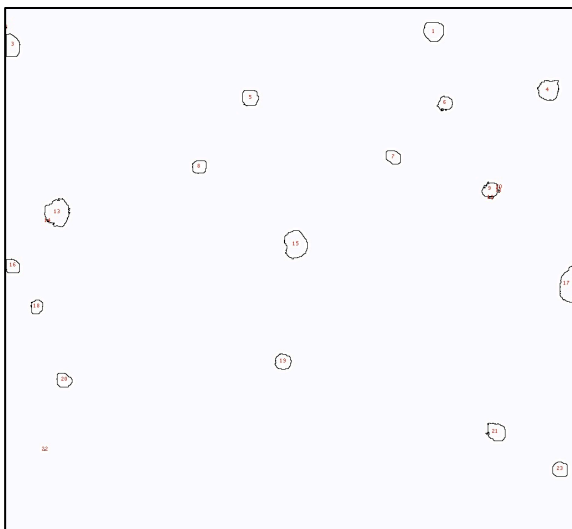


Figura D. 1 Análisis de imagen de la muestra oxidada a 900°C durante 24 horas. Superficial.

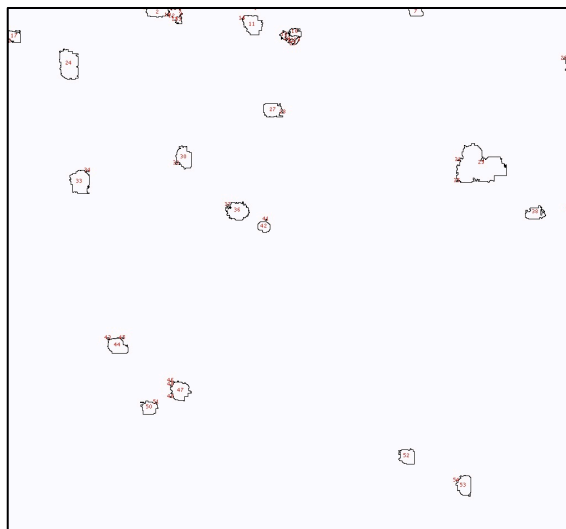


Figura D. 2 Análisis de imagen de la muestra oxidada a 900°C durante 45 horas. Superficial.

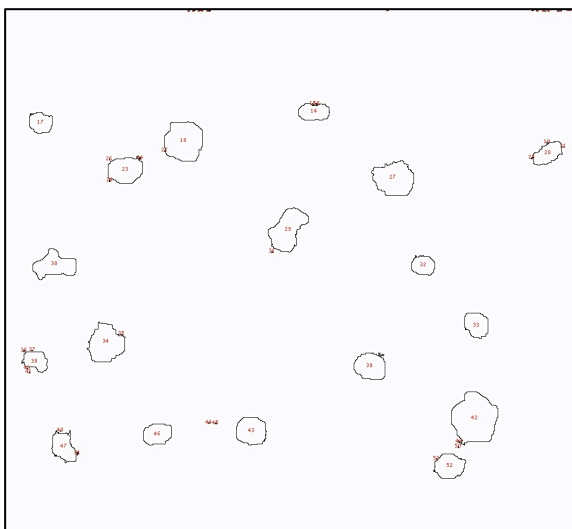


Figura D. 3 Análisis de imagen de la muestra oxidada a 900°C durante 90 horas. Superficial.

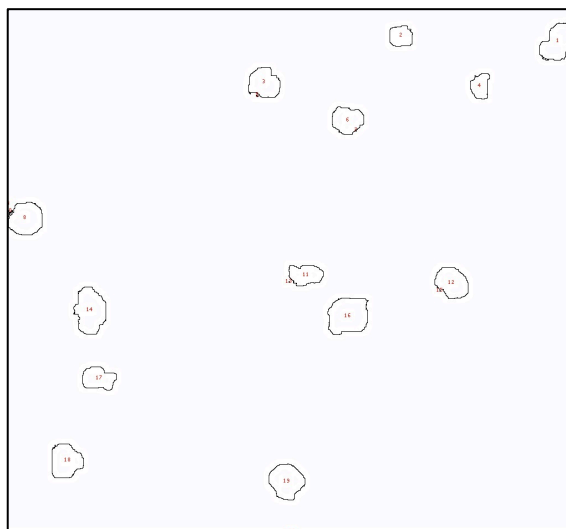


Figura D. 4 Análisis de imagen de la muestra oxidada a 900°C durante 150 horas. Superficial.

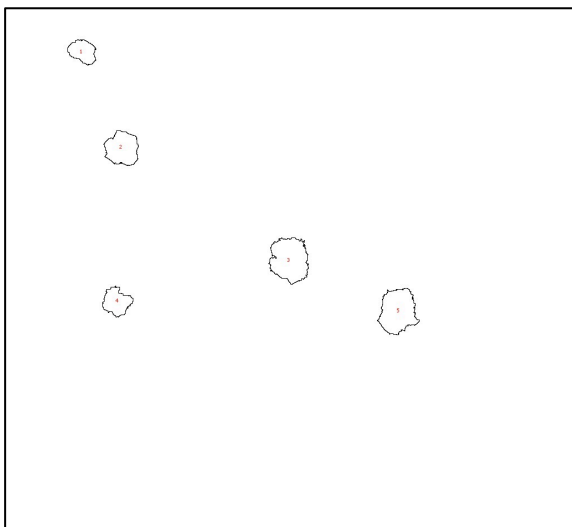


Figura D. 5 Análisis de imagen de la muestra oxidada a 1000°C durante 24 horas. Superficial.

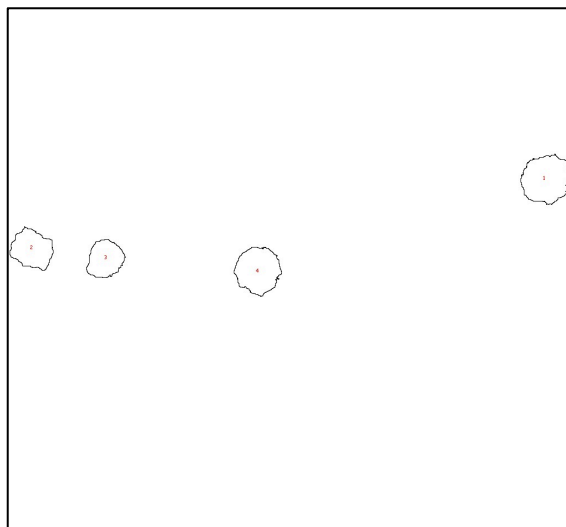


Figura D. 6 Análisis de imagen de la muestra oxidada a 1000°C durante 45 horas. Superficial.

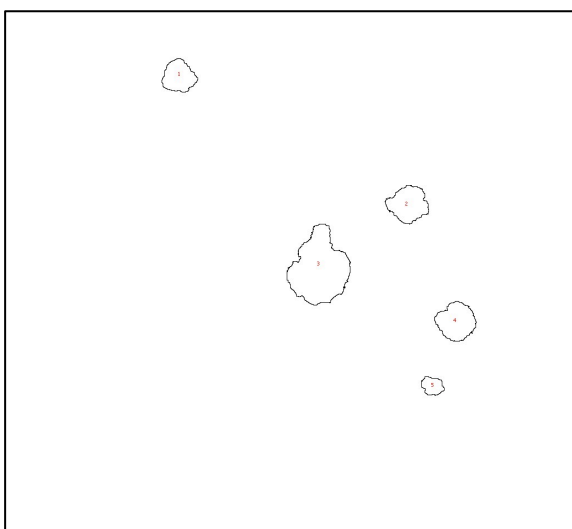


Figura D. 7 Análisis de imagen de la muestra oxidada a 1000°C durante 90 horas. Superficial.

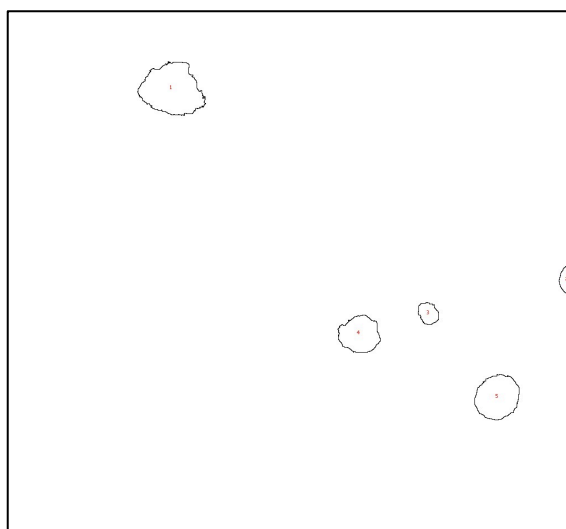


Figura D. 8 Análisis de imagen de la muestra oxidada a 1000°C durante 150 horas. Superficial.

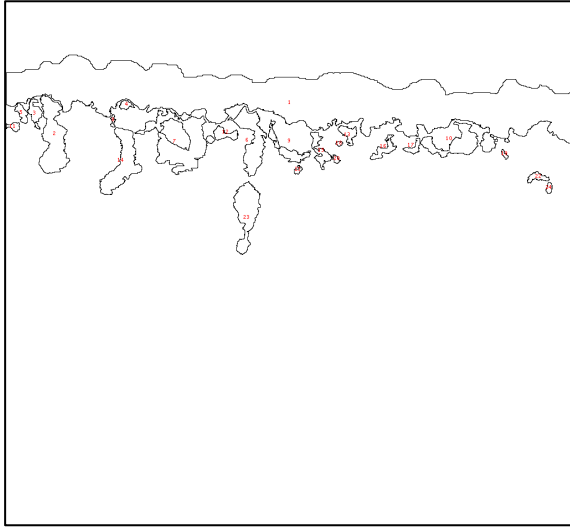


Figura D. 9 Análisis de imagen de la muestra oxidada a 900°C durante 24 horas.

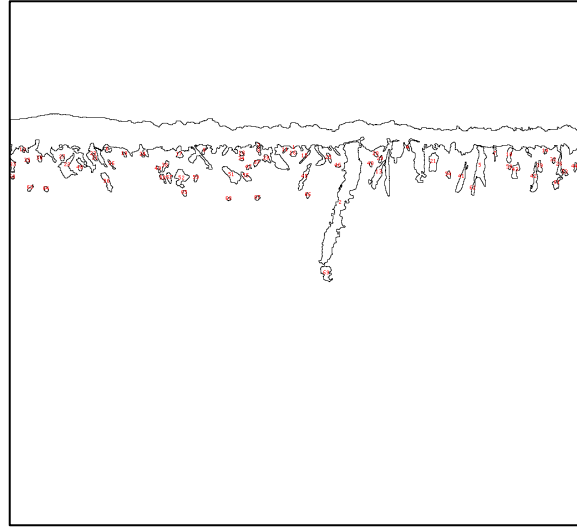


Figura D. 10 Análisis de imagen de la muestra oxidada a 900°C durante 45 horas.

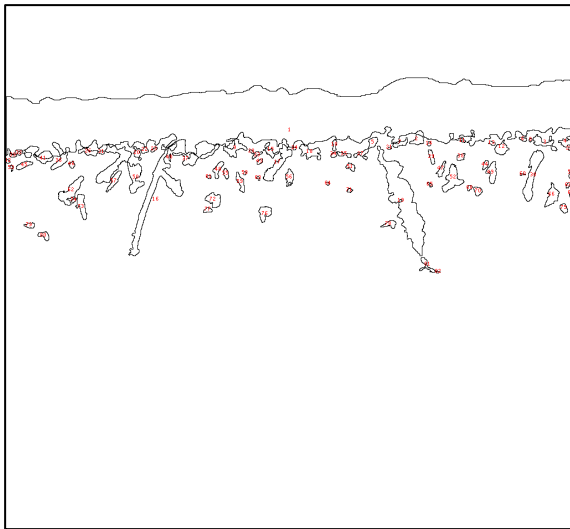


Figura D. 11 Análisis de imagen de la muestra oxidada a 900°C durante 90 horas.

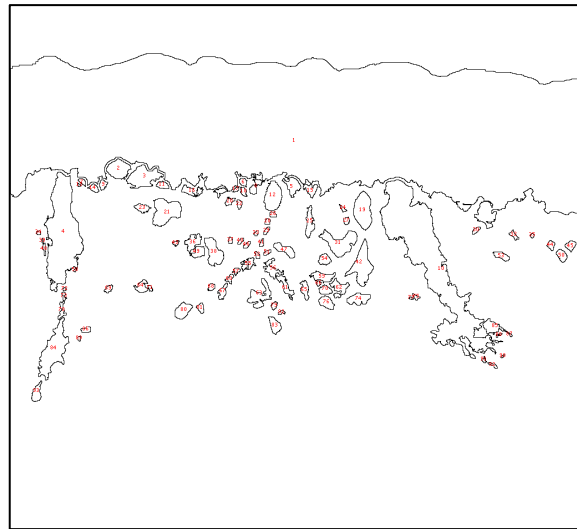


Figura D. 12 Análisis de imagen de la muestra oxidada a 900°C durante 150 horas.

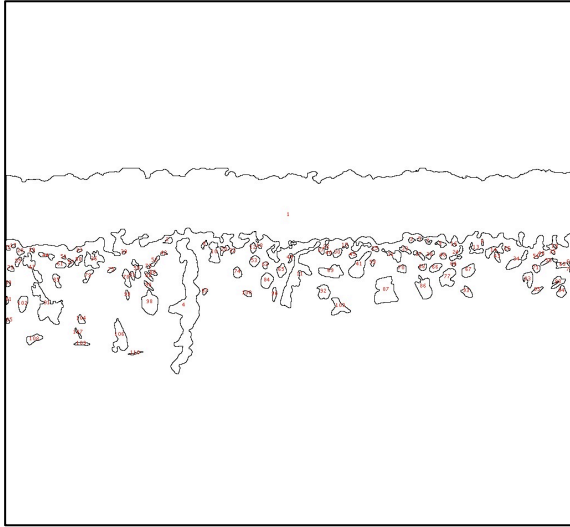


Figura D. 13 Análisis de imagen de la muestra oxidada a 1000°C durante 24 horas.

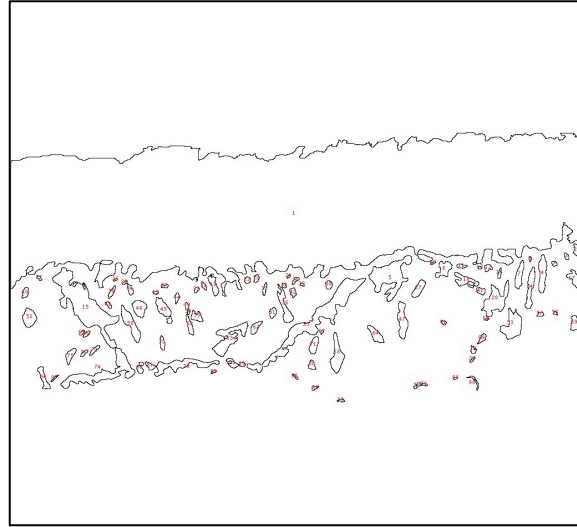


Figura D. 14 Análisis de imagen de la muestra oxidada a 1000°C durante 45 horas.

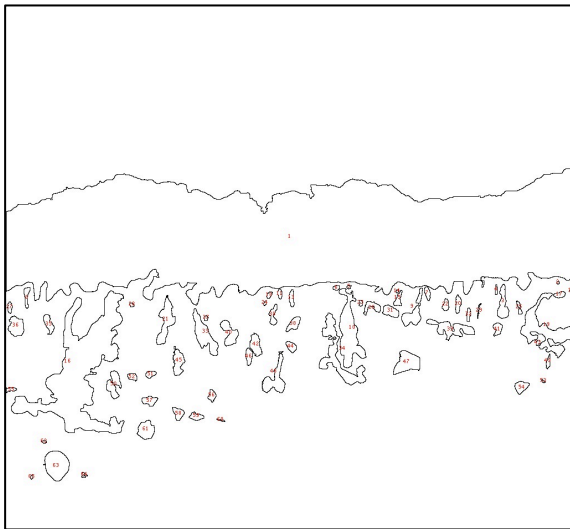


Figura D. 15 Análisis de imagen de la muestra oxidada a 1000°C durante 90 horas.

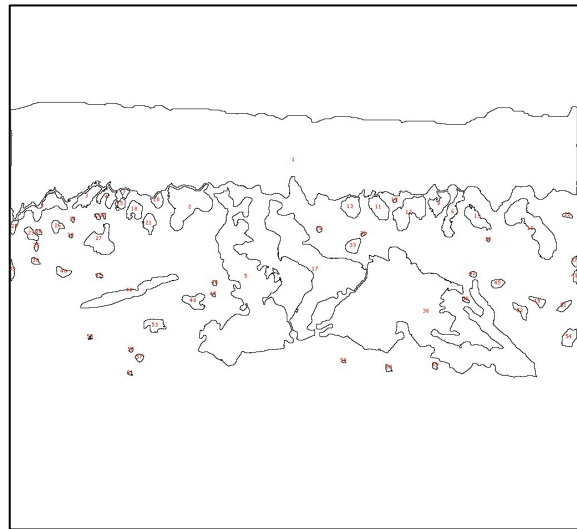


Figura D. 16 Análisis de imagen de la muestra oxidada a 1000°C durante 150 horas.

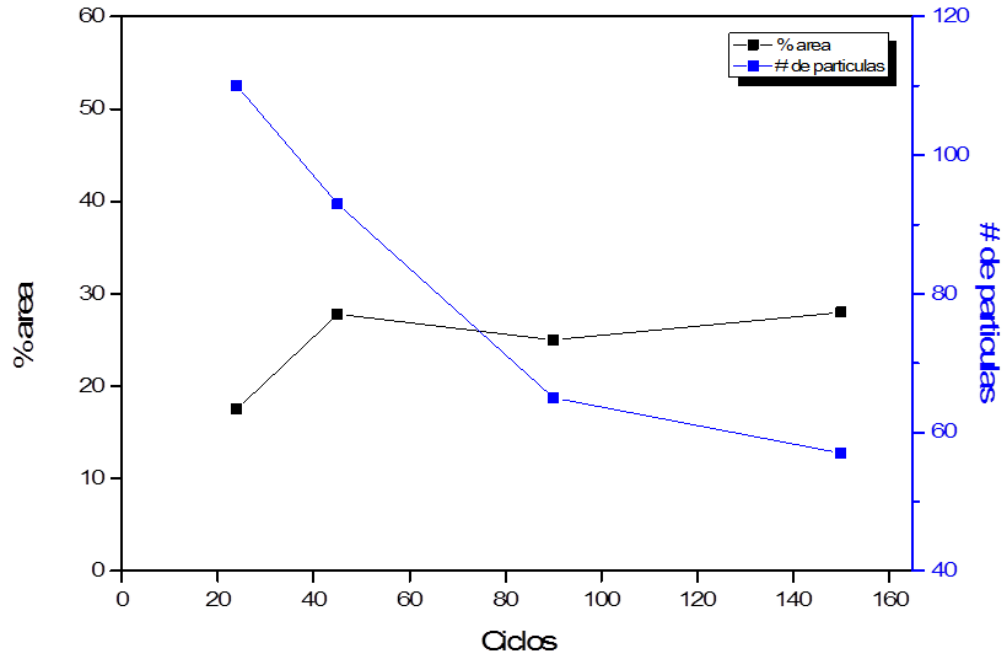


Figura D. 17 Resultados del análisis de las imágenes de muestras oxidadas a 1000°C. Sección transversal.

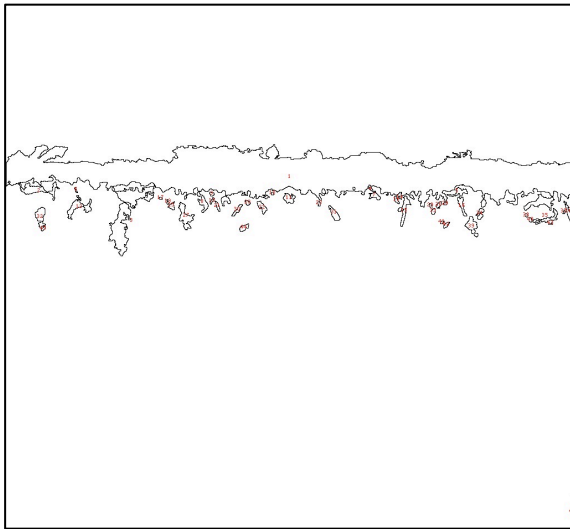


Figura D. 18 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición CSA durante un ciclo.

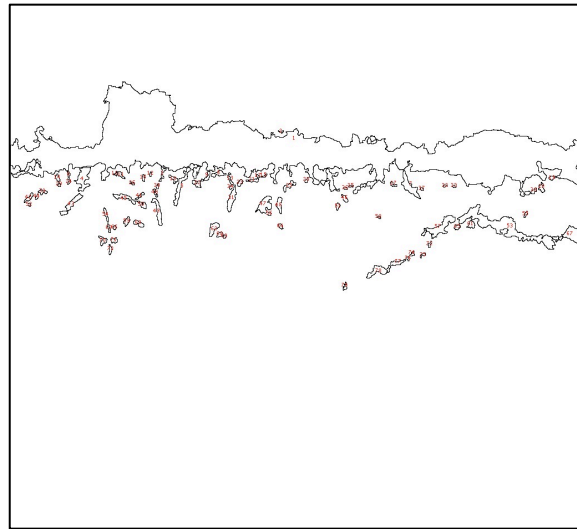


Figura D. 19 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición CSA durante 5 ciclos.

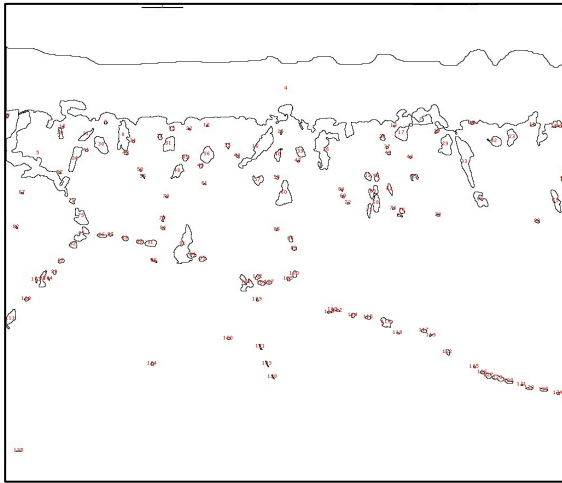


Figura D. 20 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición CSA durante 10 ciclos

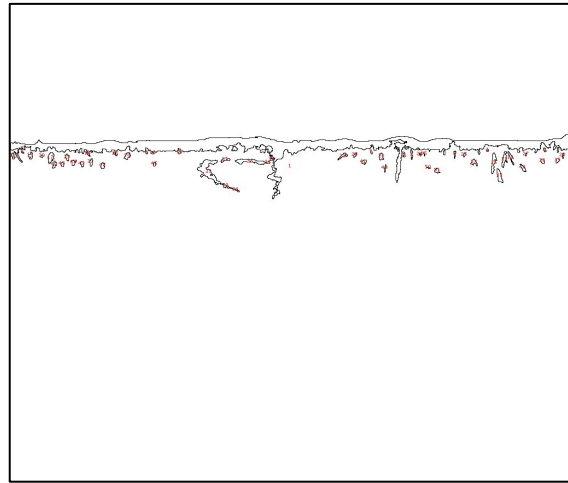


Figura D. 21 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición SSA durante un ciclo.

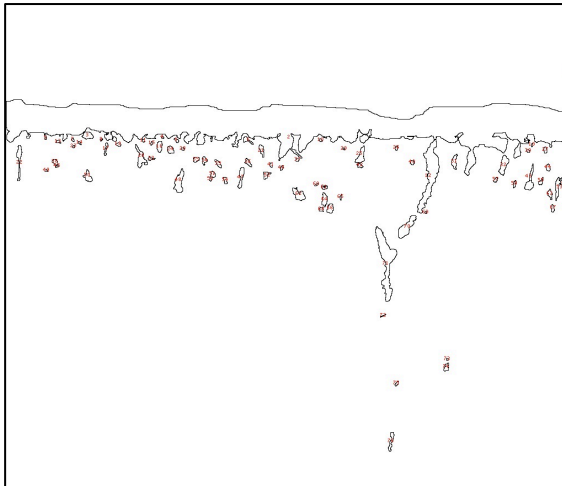


Figura D. 22 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición SSA durante 5 ciclos.

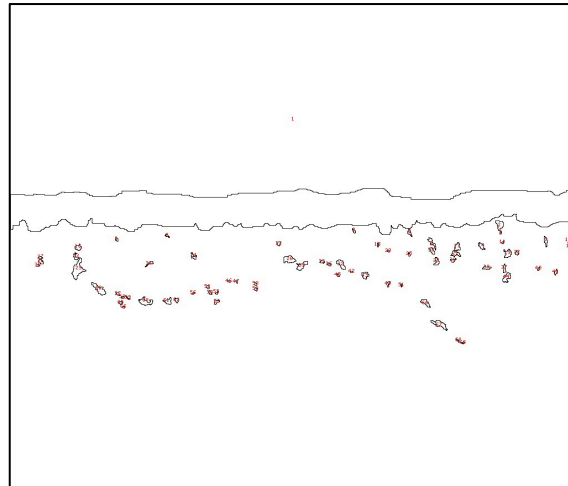


Figura D. 23 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición SSA durante 10 ciclos.

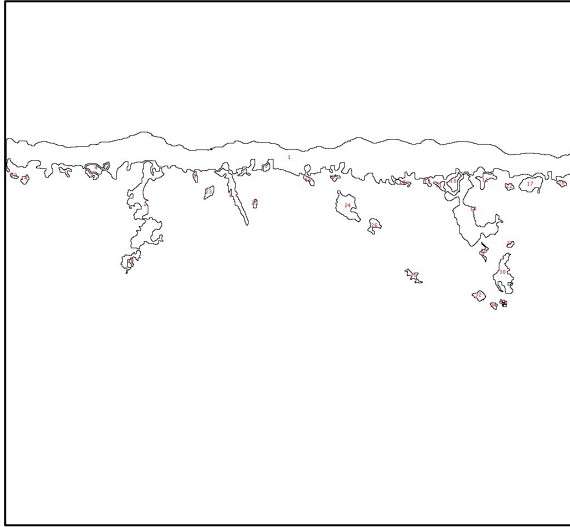


Figura D. 24 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición CSVA durante un ciclo.

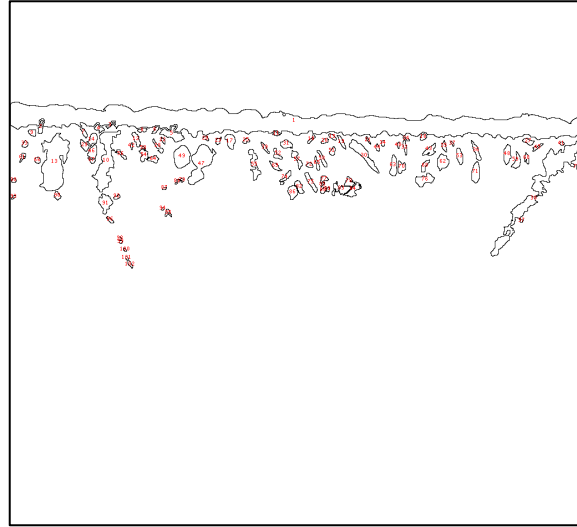


Figura D. 25 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición CSVA durante 5 ciclos.

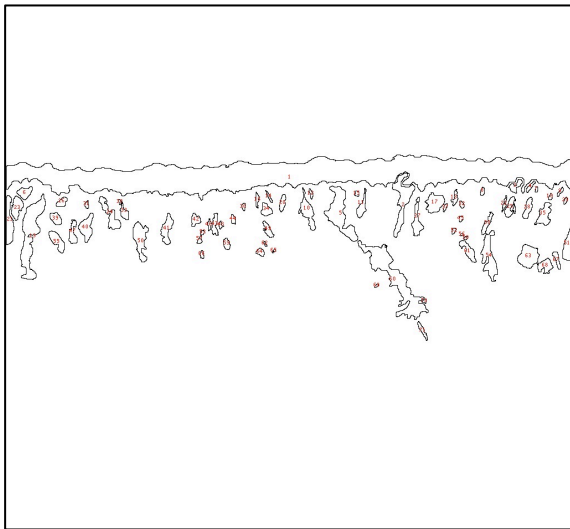


Figura D. 26 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición CSVA durante 10 ciclos.

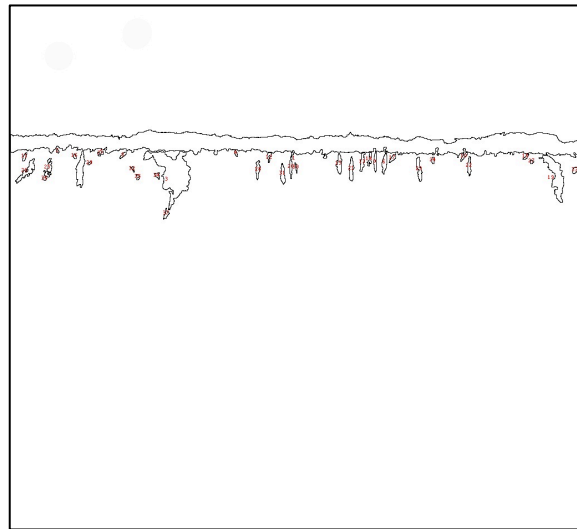


Figura D. 27 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición SSVA durante un ciclo.

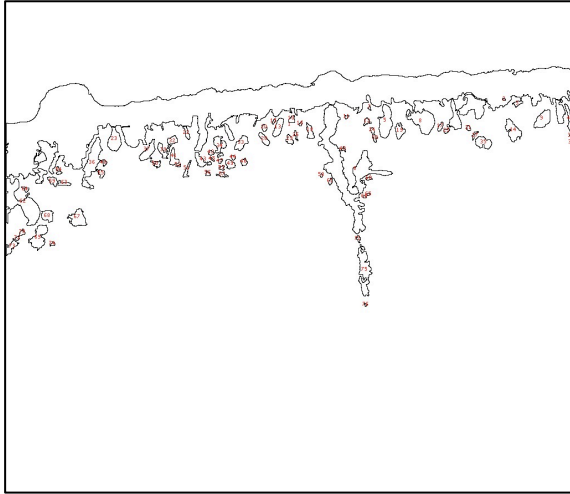


Figura D. 28 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición SSVA durante 5 ciclos.



Figura D. 29 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición SSVA durante 10 ciclos.

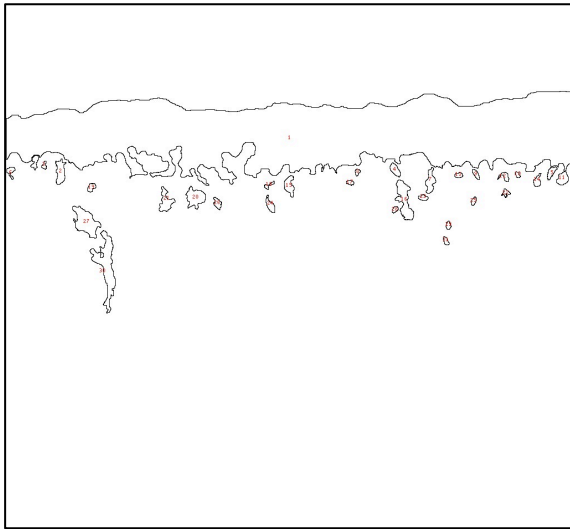


Figura D. 30 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición CSCO<sub>2</sub> durante un ciclo.

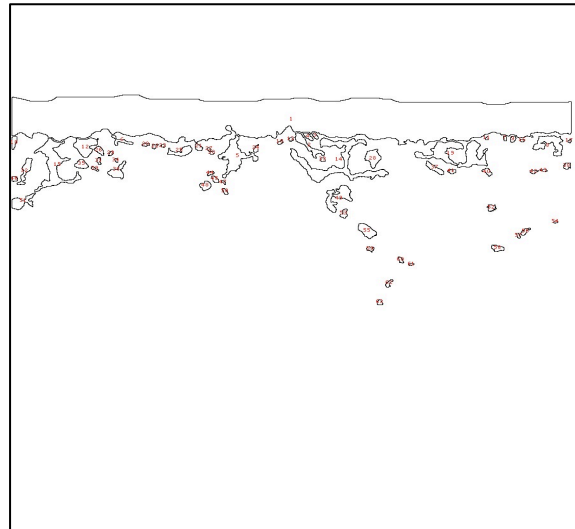


Figura D. 31 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición CSCO<sub>2</sub> durante 5 ciclos.

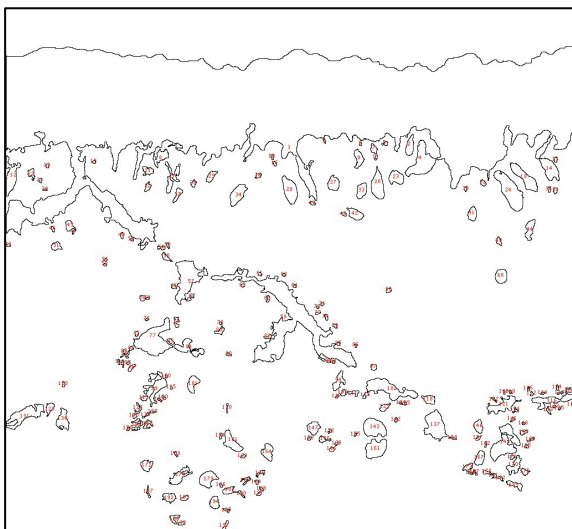


Figura D. 32 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición  $CSCO_2$  durante 10 ciclos.

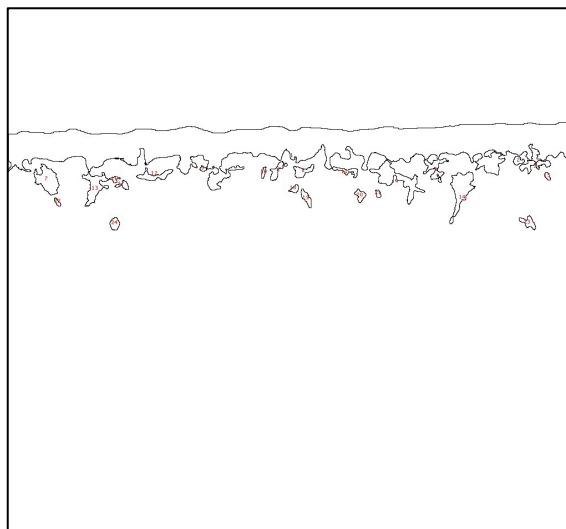


Figura D. 33 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición  $SSCO_2$  durante un ciclo.

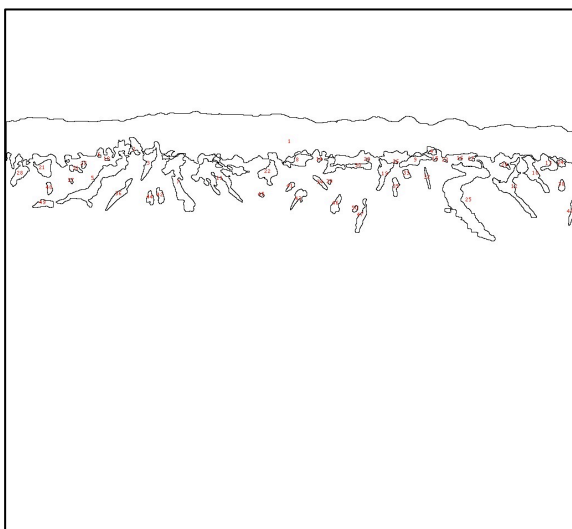


Figura D. 34 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición  $SSCO_2$  durante 5 ciclos.

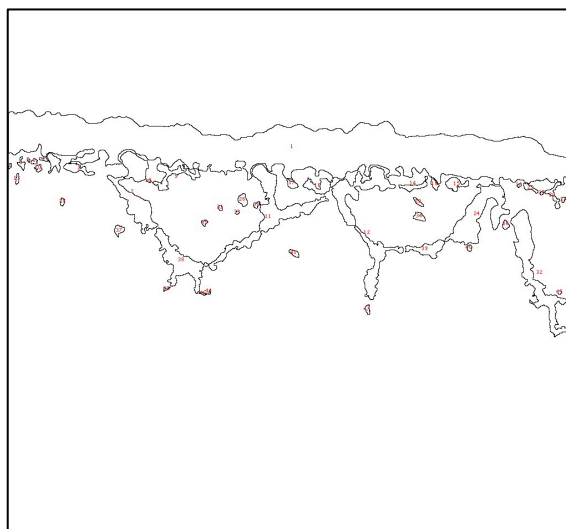


Figura D. 35 Análisis de imagen de la muestra oxidada bajo la condición  $SSCO_2$  durante 10 ciclos.

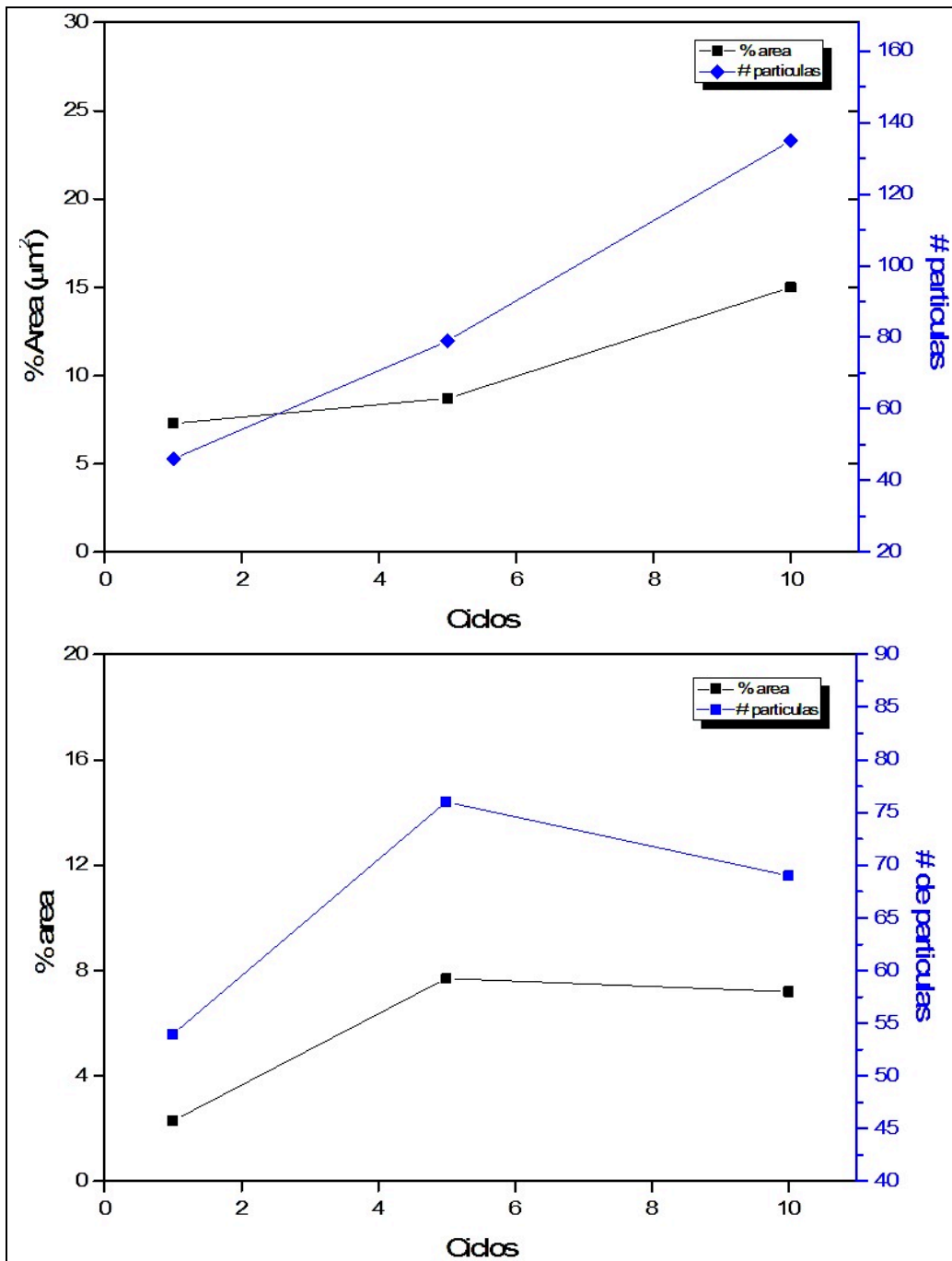


Figura D. 36 Resultados obtenidos del análisis de imágenes de la sección transversal de las muestras oxidadas bajo las condiciones CSA (parte superior) y SSA (parte inferior).

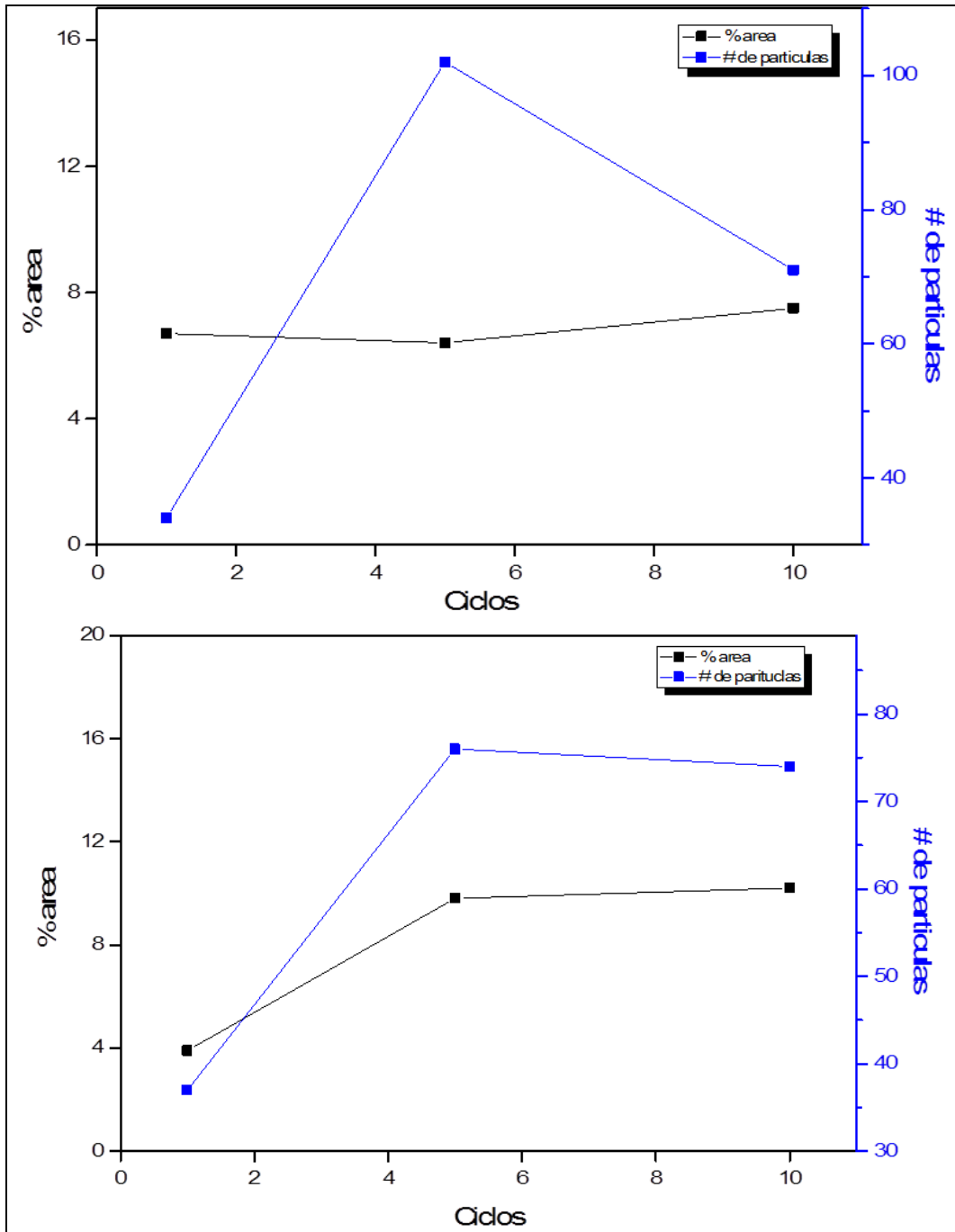


Figura D. 37 Resultados obtenidos del análisis de imágenes de la sección transversal de las muestras oxidadas bajo las condiciones CSVA (parte superior) y SSVA (parte inferior).

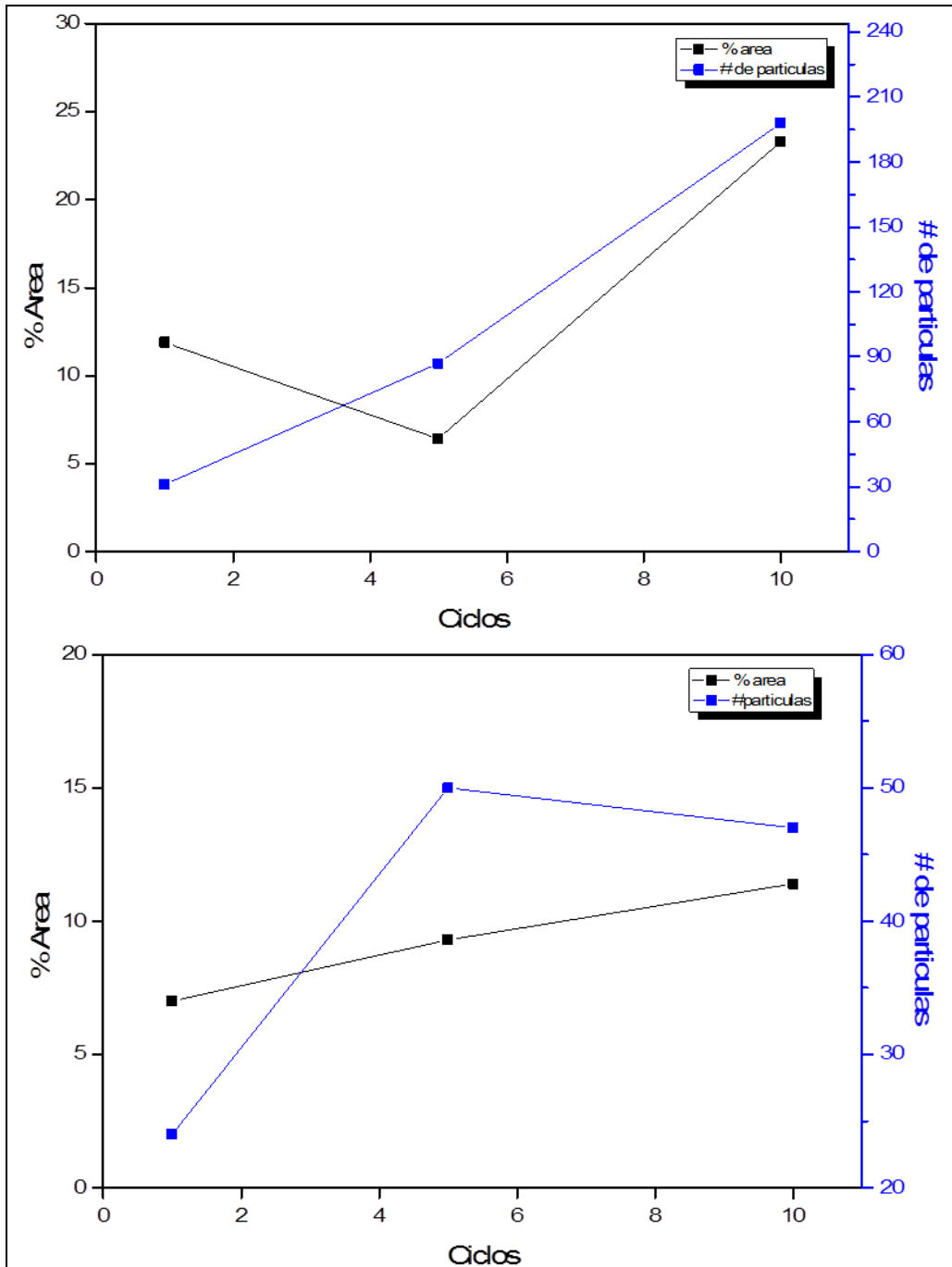


Figura D. 38 Resultados obtenidos del análisis de imágenes de la sección transversal de las muestras oxidadas bajo las condiciones CSCO<sub>2</sub> (parte superior) y SSCO<sub>2</sub> (parte inferior).

# RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

---

## **M.C. Francisco Aurelio Pérez González**

Candidato al Grado de Doctor en Ingeniería de materiales.

Tesis: “Oxidación a alta temperatura y bajo diferentes ambientes de una superaleación base níquel”

El M.C. Francisco Aurelio Pérez González nació el 4 de Octubre de 1983, es hijo del Sr. Luis Lauro Pérez Salazar † y de la Sra. María del Rosario González Salinas. En el año del 2007 finalizó sus estudios de licenciatura en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) de la Universidad Autónoma de Nuevo León, obteniendo el grado de Ingeniero Mecánico Administrador.

Posteriormente en el año 2008 inicia sus estudios de Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales en la FIME trabajando en la mejora de propiedades mecánicas de ánodos base plomo para beneficio del cobre, bajo la supervisión del Dr. Rafael Colás, dicho el proyecto de tesis fue en convenio con la Universidad de Concepción, Chile; bajo la tutela del Dr. Carlos Camurri, obteniendo el grado en el año 2010.

Del 2010 a la fecha el M.C. Francisco ha sido parte del grupo de trabajo de investigación sobre procesos de deformado a alta temperatura, dirigido por el Dr. Rafael Colás y Dr. Nelson F. Garza Montes de Oca. Además desarrollando trabajos de investigación en colaboración con el Dr. Uwe Glatzel de la Universidad de Bayreuth, Alemania.