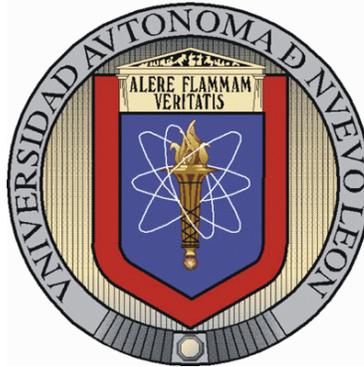


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



SULFIDACIÓN EN ALTA TEMPERATURA EN SUPERALEACIÓN HAYNES 230  
EMPLEADA EN ANILLOS SIN COSTURA DE TURBOREACTORES DE AVIONES

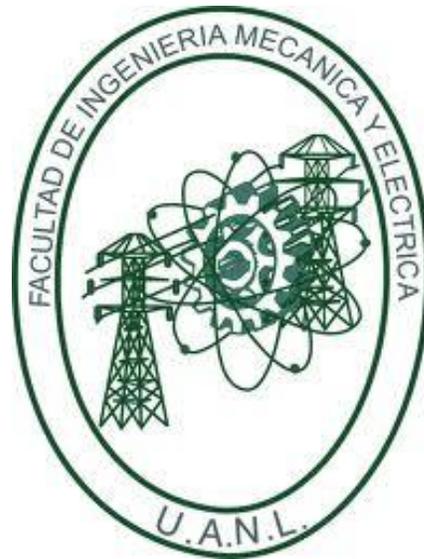
Por

MANUEL ALEJANDRO LIRA MARTÍNEZ

Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRÍA EN INGENIERÍA EN  
AERONÁUTICA con Orientación en Materiales

San Nicolás de los Garza, Ciudad Universitaria, Julio de 2015

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



SULFIDACIÓN EN ALTA TEMPERATURA EN SUPERALEACIÓN HAYNES 230  
EMPLEADA EN ANILLOS SIN COSTURA DE TURBOREACTORES DE AVIONES

Por

MANUEL ALEJANDRO LIRA MARTÍNEZ

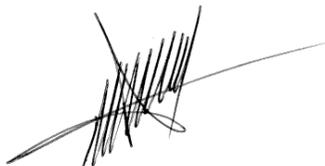
Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRÍA EN INGENIERÍA EN  
AERONÁUTICA con Orientación en Materiales

San Nicolás de los Garza, Ciudad Universitaria, Julio de 2015

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

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **“Sulfidación en alta temperatura en superaleación Haynes 230 empleada en anillos sin costura en turborreactores de aviones”**, realizada por el alumno Manuel Alejandro Lira Martínez, matrícula 1696247 sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ingeniería en Aeronáutica con orientación en Materiales.

El comité de Tesis



---

Dr. Facundo Almeraya Calderón  
Asesor



---

Dra. Citlalli Gaona Tiburcio  
Revisor



---

Dr. Francisco H. Estupiñán López  
Revisor

---

Vo. Bo.  
Dr. Simón Martínez Martínez  
División de Estudios de Postgrado

San Nicolás de los Garza, Ciudad Universitaria, Julio del 2015.

## DEDICATORIA

Dedico esta tesis a mis padres, Antonio Lira y Estela Martínez, por su gran apoyo a lo largo de la vida.

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Facundo Almeraya Calderón por su apoyo y tutoría a lo largo de la maestría.

A CONACyT por el sustento económico que me brindó a lo largo de la maestría.

A todo el equipo del CIIA por su ayuda y constante tutoría.

Al Dr. Alberto Martínez Villafañe, M.C. Juan Pablo Flores y a M.C. Gregorio Vázquez Olvera y a todo el personal de CIMAV por su apoyo en Chihuahua.

Al Dr. Hugo Huajaldo y M. I. Sergio Castellanos por su apoyo a través de FRISA Superalloys.

## CONTENIDO

Introducción .....	1
Hipótesis .....	6
Objetivo general.....	6
Objetivos específicos .....	6
CAPÍTULO 1: Marco teórico .....	7
1.1 Materiales aeronáuticos.....	7
1.2 Superaleaciones.....	9
1.2.1 Aleaciones basadas en hierro .....	12
1.2.2 Aleaciones base cobalto .....	12
1.2.3 Aleaciones base níquel.....	12
1.3 Propiedades metalúrgicas de níquel y sus aleaciones .....	13
1.4 Superaleación Haynes 230.....	15
1.4.1 Termofluencia y resistencia a la fatiga.....	17
1.4.2 Fatiga a bajos ciclos .....	19
1.5 Otros tipos de materiales resistentes a alta temperatura.....	20
1.5.1 Aceros al carbono.....	20
1.5.2 Aceros Carbono-Molibdeno y Carbono-Cromo- Molibdeno.....	20
1.5.3 Aceros inoxidable .....	20
1.6 Corrosión.....	20
1.6.1 Oxidación .....	21
1.6.1.1 Energía libre de formación de óxidos.....	22
1.6.1.2 Volatilidad de óxidos .....	24
1.6.1.3 Cinética de oxidación .....	25
1.6.2 Sulfidación .....	26

1.6.2.1 Energía libre de formación de sulfuros .....	27
1.7 Cámara de combustión.....	28
1.7.1 Proceso de Combustión.....	29
Capítulo 2: Metodología Experimental.....	32
2.1 Metalografía.....	32
2.1.1 Corte.....	32
2.1.2 Desbastado .....	33
2.2 Limpieza .....	33
2.3 Análisis Termogravimétrico .....	33
2.4 Microscopía Electrónica de Barrido .....	35
2.5 Difracción de Rayos X.....	37
CAPÍTULO 3. Resultados y Discusión .....	39
3.1 Microscopía de Superaleación Haynes 230 .....	39
3.2 Análisis Termogravimétrico .....	40
3.2.1 Curvas termogravimétricas .....	40
3.2.2 Estudio de la cinética de sulfidación.....	46
5.3 Microscopía Electrónica de Barrido .....	50
5.3.1 Superaleación Haynes 230 en 600°C .....	50
5.3.2 Superaleación Haynes 230 a 700°C .....	57
5.3.2 Superaleación Haynes 230 a 800°C .....	63
5.4 Difracción de Rayos X.....	71
CAPÍTULO 5. Conclusiones .....	73
Referencias.....	74

## CONTENIDO DE FIGURAS

Figura 1. Composición de Boeing 787 [36].....	8
Figura 2. Composición de Turboreactor Trent 800 [2].....	9
Figura 3. Estructura cristalina cúbica centrada en las caras de níquel [33] .....	13
Figura 4. Categoría de algunos elementos generalmente encontrados en superaleaciones base níquel y su respectiva posición en la tabla periódica [33] .....	14
Figura 5. Combustor de Rand DR-990 hecho de Haynes 230[19] .....	16
Figura 6. Resistencia para supercalentador hecho de Haynes 230 [19].....	16
Figura 7. Campana de expansión para alta temperatura hecha de Haynes 230 [19].....	16
Figura 8. Prueba de tensión para producir 1% de termofluencia a 1000 horas (láminas) [19] ....	17
Figura 9. Comparación de fatiga a bajos ciclos de diferentes materiales [19].....	19
Figura 10. Energía libre de formación de óxidos en función a la temperatura [41].....	22
Figura 11. Presiones de vapores de diferentes óxidos de metales refractarios a altas temperaturas [3].....	24
Figura 12. Diferentes cinéticas de oxidación [42] .....	26
Figura 13. Aleación 601 con ataque localizado de sulfidación [41] .....	27
Figura 14. Energía libre de formación de sulfuros en función a la temperatura [41] .....	28
Figura 15. Flujo de aire en combustor [2].....	31
Figura 16. Muestras Haynes 230 cortadas .....	32
Figura 17. Cortadora Leco VC-50 .....	32
Figura 18. Pulidora Buehlee Ecomet 6 .....	33
Figura 19. Limpiadora ultrasónica Branson 2510.....	33
Figura 20. Curva termogravimétrica [43] .....	34
Figura 21. Analizador TA Instruments Hi Res TGA 2950 .....	35
Figura 22. Muestra Haynes 230 sulfatada.....	35
Figura 23. Emisión de electrones, rayos X y de fotones por la interacción de un haz incidente de electrones con la muestra [45] .....	36

Figura 24. Diagrama del principio de la formación de imágenes en el SEM [46].....	36
Figura 25. MEB FEI Nova Nano SEM 200.....	37
Figura 26. Difractometro Panalytical X'pert Pro .....	38
Figura 27. Microestructura de Haynes 230 aumento 100X .....	39
Figura 28. Micrografía de tamaño de grano superaleación Haynes 230.....	40
Figura 29. Curvas termogravimétricas de Haynes 230 sulfatadas a 600°C por 24 horas .....	40
Figura 30. Etapas en curvas termogravimétricas de Haynes 230 sulfatadas a 600°C por 24 horas .....	40
Figura 31. Cambios de peso en etapas en curvas termogravimétricas de Haynes 230 sulfatadas a 600°C por 24 horas .....	42
Figura 32. Curvas termogravimétricas de Haynes 230 sulfatadas a 700°C por 24 horas .....	43
Figura 33. Etapas en curvas termogravimétricas de Haynes 230 sulfatadas a 700°C por 24 horas .....	43
Figura 34. Cambios de peso en etapas en termogravimétricas de Haynes 230 sulfatadas a 700°C por 24 horas.....	44
Figura 35. Curvas ganancia de peso vs tiempo de Haynes 230 sulfatadas a 800°C por 24 horas	45
Figura 36. Etapas en curvas ganancia de peso vs tiempo de Haynes 230 sulfatadas a 800°C por 24 horas.....	45
Figura 37. Curvas de ganancia de peso vs tiempo en la muestra Haynes 230 a 800°C por 24 horas.....	46
Figura 38 Gráfica factor de velocidad de reacción vs tiempo de Haynes 230 sulfatada a 600°C por 24 horas.....	48
Figura 39. Gráfica factor de velocidad de reacción vs tiempo de Haynes 230 sulfatada a 700°C por 24 horas.....	48
Figura 40. Gráfica factor de velocidad de reacción vs tiempo de Haynes 230 sulfatada a 800°C por 24 horas.....	49
Figura 41. Microestructura superaleación Haynes 230 expuesta a 600°C por 24 horas aumento 110X.....	50

Figura 42. Microestructura superaleación Haynes 230 expuesta a 600°C por 24 horas aumento 1400X.....	51
Figura 43. Microestructura y análisis elemental de superaleación Haynes 230 expuesta a 600°C por 24 horas aumento 1400X.....	52
Figura 44. Microestructura sección transversal superaleación Haynes 230 expuesta a 600°C por 24 horas en aumento 3400X.....	53
Figura 45. Microestructura superaleación Haynes 230 expuesta a 600°C por 48 horas aumento 100X.....	54
Figura 46. Microestructura de superaleación Haynes 230 expuesta a 600°C por 48 horas aumento 1400X.....	55
Figura 47. Microestructura y análisis elemental de superaleación Haynes 230 expuesta a 600°C por 48 horas en aumento 1400X.....	56
Figura 48. Microestructura sección transversal superaleación Haynes 230 expuesta a 600°C por 48 horas en aumento 3500X.....	56
Figura 49. Microestructura superaleación Haynes 230 expuesta a 700°C por 24 horas aumento 100X.....	58
Figura 50. Microestructura superaleación Haynes 230 expuesta a 700°C por 24 horas aumento 1400X.....	58
Figura 51. Micrografía y análisis elemental de superaleación Haynes 230 expuesta a 800°C por 24 horas aumento 1400X.....	59
Figura 52. Microestructura sección transversal superaleación Haynes 230 expuesta a 700°C por 24 horas en aumento 3500X.....	60
Figura 53. Microestructura superaleación Haynes 230 expuesta a 700°C por 48 horas aumento 100X.....	61
Figura 54. Microestructura superaleación Haynes 230 expuesta a 700°C por 48 horas aumento 1400X.....	61
Figura 55. Microestructura y análisis elemental de superaleación Haynes 230 expuesta a 700°C por 48 horas aumento 1400X.....	62
Figura 56. Microestructura sección transversal superaleación Haynes 230 expuesta a 700°C por 48 horas en aumento 3500X.....	63

Figura 57. Microestructura superaleación Haynes 230 expuesta a 800°C por 24 horas aumento 100X.....	64
Figura 58. Microestructura superaleación Haynes 230 expuesta a 800°C por 24 horas aumento 1400X.....	64
Figura 59. Microestructura y análisis elemental de muestra Haynes 230 expuesta a 800°C por 24 horas aumento 1400X .....	65
Figura 60. Sección transversal muestra Haynes 230 expuesta a 800°C por 24 horas en aumento 3500X.....	66
Figura 61. Microestructura superaleación Haynes 230 expuesta a 800°C por 48 horas aumento 100X.....	67
Figura 62. Microestructura superaleación Haynes 230 expuesta a 800°C por 48 horas aumento 1400X.....	67
Figura 63. Microestructura y análisis elemental de muestra Haynes 230 expuesta a 800°C por 48 horas aumento 1400X .....	68
Figura 64. Microestructura y sección transversal muestra Haynes 230 expuesta a 800°C por 48 horas en aumento 3500X .....	69
Figura 65. Análisis de difracción de rayos X de Haynes 230 a 600, 700 y 800°C por 24 horas .	72

## CONTENIDO DE TABLAS

Introducción .....	1
Tabla 1. Composiciones típicas de superaleaciones [32].....	11
Tabla 2. Propiedades de resistencia de las superaleaciones a temperatura ambiente y 870°C [32] .....	11
Tabla 3. Propiedades y aplicaciones típicas de superaleaciones en base de níquel seleccionadas a 870°C [34].....	13
Tabla 4. Composición química Haynes 230 [19].....	16
Tabla 5. Comparación de diferentes materiales contra Haynes 230 de resistencia a la ruptura por hora de barras y placas [19] .....	17
Tabla 6. Esfuerzo aproximado inicial en Ksi (Mpa) para producir termofluencia en láminas recocidas a 1232°C de Haynes 230 [19] .....	18
Tabla 7. Esfuerzo aproximado inicial en Ksi (Mpa) para producir ruptura en fundición al vacío de Haynes 230 [19] .....	18
Tabla 8. Esfuerzo aproximado inicial en Ksi (Mpa) para producir termofluencia en placas y barras recocidas a 1232°C de Haynes 230 [19] .....	19
Tabla 9. Puntos de fusión de diferentes óxidos comunes en superaleaciones [41].....	24
Tabla 10. Pérdida de peso de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a altas temperaturas en O <sub>2</sub> y Ar [3].....	25
Tabla 11. Cambios de peso en diferentes etapas de Haynes 230 sulfatada a 600°C por 24 horas	42
Tabla 12. Cambios de peso en diferentes etapas de Haynes 230 sulfatada a 700°C por 24 horas	44
Tabla 13. Cambios de peso en diferentes etapas de Haynes 230 sulfatada a 800°C por 24 horas	46
Tabla 14. Constantes de velocidad de reacción “k” en etapas de Haynes 230 sulfatada a 600°C por 24 horas.....	47
Tabla 15. Constantes de velocidad de reacción “k” en etapas de Haynes 230 sulfatada a 700°C por 24 horas.....	47
Tabla 16. Constantes de velocidad de reacción “k” en etapas de Haynes 230 sulfatada a 800°C por 24 horas.....	47
Tabla 17. Energía de activación “Q” en etapas de Haynes 230 sulfatada a 600°C por 24 horas	48

Tabla 18. Energía de activación “Q” en etapas de Haynes 230 sulfatada a 700°C por 24 horas 49

Tabla 19. Energía de activación “Q” en etapas de Haynes 230 sulfatada a 800°C por 24 horas 49

## Introducción

En ambientes gaseosos, la corrosión a alta temperatura se define como la corrosión que se genera en la máxima temperatura en la que los ácidos se condensan y da lugar al rocío. La mayoría de las reacciones de corrosión a alta temperatura toman lugar por arriba de 500°C [1].

En muchos procesos industriales, la combustión se relaciona con combustibles como la turbosina, que contienen baja concentración de contaminantes, entre ellos el azufre. En los turborreactores de los aviones en ocasiones se utiliza el exceso de aire para asegurar una combustión completa del combustible dando como resultado un producto de gases en el cual se encuentra el dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>). Aunque las aleaciones en estos ambientes se corroen debido al oxígeno, también da lugar a otros productos debido al producto de la combustión en conjunto con ciertos elementos en la aleación que, separados o en conjunto, pueden reaccionar y aumentar la velocidad de corrosión en forma de sulfidación, que es la reacción de un elemento en contacto con azufre [2].

La resistencia a corrosión en temperaturas elevadas es una propiedad asociada con la exposición a gases calientes y el desecho de metales debido a oxidación, ataque de gases mezclados y deposición de procesos de oxidación. Además de la degradación volumétrica del material, la corrosión a alta temperatura puede afectar gravemente las propiedades mecánicas del material incluso aun si no hay pérdida de volumen [3].

Como resultado de todos estos fenómenos, las superaleaciones se han estado mejorado para ser resistentes contra corrosión a alta temperatura sin sacrificar las propiedades mecánicas.

Las superaleaciones base cobalto no sufren tanto de la corrosión a alta temperatura debido a que tienen gran concentración de cromo en sus aleaciones; Las superaleaciones base hierro-níquel generalmente no operan a temperatura lo suficientemente altas como para la generación de sales fundidas, y si operan a dichas temperaturas, el tiempo de exposición no es muy largo. Pero las superaleaciones base níquel debido a su aplicación por sus propiedades mecánicas superiores a las base cobalto, son las más expuestas a corrosión a alta temperatura [4].

Los óxidos de aluminio y de cromo, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se utilizan para la protección contra la corrosión a alta temperatura, pero dicha protección está limitada al contenido de cromo y/ o aluminio en la superficie. Contenido excesivo de estos elementos son perjudiciales a las propiedades mecánicas y debe ser evitado. Además, la protección consume dichos elementos,

los óxidos expuestos al medio ambiente continuamente son deteriorados por el ambiente y se debe de reponer por difusión del material base [3].

Por lo tanto, la protección de la mayoría de las superaleaciones consiste en:

- La aleación está hecha de elementos resistentes a la oxidación
- Una capa protectora en la superficie del material.

Uno de los eventos que sucede en la formación de óxidos es que las capas protectoras de óxidos en las superaleaciones están susceptibles a escarapelarse debido a severos esfuerzos térmicos debido a los ciclos de temperatura a los que es sometido. En pruebas de laboratorio, las superaleaciones protegidas con óxidos de cromo o aluminio generalmente presentan ganancia de peso, pero en la práctica esto jamás ocurre, las superaleaciones pierden peso conforme sus átomos se oxidan y, eventualmente, se escarapelen [5].

Uno de los agentes corrosivos más agresivos a altas temperaturas, y que se presenta como impureza en el combustible y en el aire es el azufre. Se ha encontrado corrosión a alta temperatura en turborreactores de aviones donde depósitos de sulfatos proveen una fuente de azufre. El azufre puede penetrar capas de óxido y conllevar a corrosión intergranular, y su reacción incrementa si se forman sales de sulfatos [5].

En la literatura [6-18] se puede encontrar estudios de sulfidación-oxidación aleaciones binarias níquel-cromo y se demuestra su reacción en diferentes temperaturas a diferentes porcentajes, el problema es que en las superaleaciones existen diferentes elementos aleantes que modifican la cinética de la corrosión drásticamente. Una de estas superaleaciones es Haynes 230, el cual unos de sus aplicaciones es en cámaras de combustión en los turborreactores de los aviones [19], donde es un área con un ambiente corrosivo muy agresivo. Para este material se han realizado estudios de oxidación a altas temperaturas y de sales fundidas a altas temperaturas [20-27]:

Spengler [28] ha estudiado la cinética y mecanismos de corrosión de aleaciones de Ni-Cr en mezclas de  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  e indica que los principales productos de corrosión son NiO,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  y CrS. El azufre penetra las capas de óxido y forman compuestos eutécticos de Ni- $\text{Ni}_3\text{S}_2$ -NiO lo que resulta un gran daño a los granos de frontera del metal.

La velocidad de sulfidación generalmente es mayor que la de oxidación debido que estos tienen un grado no-estequiométrico (compuestos deficientes no bien definidos) en sulfuros y sus defectos de capas son mayores en comparación con los óxidos [9]. Estas deficiencias se producen en sulfuros porque se pueden crear defectos puntuales fácilmente en sus energías

reticulares. Los únicos materiales que presentan una resistencia superior contra sulfidación son los metales refractarios como Mo, Nb, Ta, W y V [3]. Es importante mencionar que los sulfuros se forman preferencialmente antes que los óxidos debido a que tienen una velocidad de reacción mayor, posteriormente, los sulfuros se disocian para formar óxidos a temperaturas elevadas [28]. Otro punto importante es que la formación de óxidos es gobernada por sus energías libres de formación. La energía libre de formación en sulfuros de níquel o en los elementos aleantes es mucho más alta que los correspondientes a los óxidos y por eso se crea una formación preferencial en sulfuros cuando las superaleaciones son expuestas en gases mixtos de oxígeno/azufre [13].

Las propiedades mecánicas de las superaleaciones y otros materiales se retienen por un periodo de diseño para formar capas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y/o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en sus superficies dependiendo de su composición química y métodos de manufactura, así como condiciones de servicio [30].  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se forma preferencialmente debido a que requiere para su formación una energía más negativa que la del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, la degradación de dichos materiales es mayor y afecta sus propiedades mecánicas significativamente cuando están expuestos a contaminantes derivados de azufre como dióxido de azufre al formar sulfuros.

Cuando la superaleación Haynes 230 es expuesto en aire a altas temperaturas, su concentración de cromo es lo suficiente para formar una capa continua de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , la cual es termodinámicamente estable y tiene alto punto de fusión, aunque su formación e uniformidad es relativamente lenta. Pero a temperaturas que exceden los  $950^\circ\text{C}$ , el cromo comienza a evaporarse y libera  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  volátil en lugar de formar la capa de óxido. Es por ello que en la aleación se le adhiere una pequeña cantidad de manganeso para la formación de pequeñas espinelas de Mn que retarda la volatilidad de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  hasta temperaturas de  $1000^\circ\text{C}$  [22]. Por debajo de  $950^\circ\text{C}$  en aleaciones binarias Ni-Cr, el contenido mínimo para generar una capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  es una concentración de cromo de 10-15%, ya que por debajo de esta concentración, la capa de óxido que se formará será de NiO [6]. La capa de óxido más abundante no es necesariamente la más estable termodinámicamente. De acuerdo con Fen-Ren [25-26], el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es termodinámicamente más estable que  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y menos propenso a evaporarse a altas temperaturas. Sin embargo,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tiene una menor adherencia al sustrato debido a la migración de iones, lo cual a diferencia con  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , es un problema.

Ambientes gaseosos industriales a alta temperatura se pueden dividir en 2 categorías: una atmósfera oxidante con azufre principalmente en forma de  $\text{SO}_2$ , y un ambiente reducido con azufre principalmente como  $\text{H}_2\text{S}$  [31]. La primera es típica en turborreactores y ambientes de

incineración con alto  $\text{PO}_2$  y bajo  $\text{PS}_2$ , mientras que el otro se encuentra en ambientes de gasificación de carbón. En ambientes  $\text{SO}_2+\text{O}_2$ , las fases termodinámicamente estables de Ni, Fe y Co suelen ser sus sulfatos, y se ha establecido que una capa delgada de sulfato en un material es sinónimo de que tiene una alta velocidad de corrosión, ya que promueve una rápida difusión de cationes.

### **Oxidación en alta temperatura**

Ya se han realizados estudios de oxidación en Haynes 230 [20-27] en rangos de 871- 1093°C (Fen-Ren [25]), a 650- 850°C (Li Jian [20]), 1100°C (Dongmei [22]), 850- 1000° (Hsiao- Ming Tung[23]), entre otros.

Li Jian [20] realizó un estudio de oxidación a temperaturas de 650, 750 y 850°C por 500 horas e indica que se encontraron capas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  y encontró 3 etapas de cinética de oxidación, de las cuales, todas presentaron un comportamiento parabólico. Estas etapas las describió como:

1. Baja velocidad con crecimiento de capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  controlada por la difusión de iones de Cr hacia dicha capa, su generación comienza de 0-260 hrs @ 650°C, 0-230 hrs @ 750°C, 0-200 hrs @ 850°C.
2. Alta velocidad debido a rápida difusión de iones de Mn integrándose a la capa formada en la etapa 1 para formar  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  encima de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , su generación comienza en 260-500 hrs @ 650°C, 230-400 hrs @ 750°C,
3. Baja velocidad  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (similar a la etapa 1) debido al agotamiento de Mn en la aleación.

La adición de Mn en la superaleación es para aumentar la temperatura de fusión del Cr, y además el Mn tiene una mejor difusión que el Cr, pero tiene una menor resistencia contra la oxidación. La formación de la segunda capa es proporcional al tiempo/ temperatura en la que se encuentra el material y también es una reflexión directa de la difusión de iones de Mn, de hecho, la generación de la tercera etapa es debido al agotamiento de Mn en la aleación.

La composición de Mn de la aleación de Li Jian es de 0.5% y de mi muestra es de 0.14%, por lo tanto la segunda etapa debe tener una duración menor si se genera.

LiuDongmei [22] realizó una prueba de oxidación a 1100°C y reporta tener una capa interna predominante de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y multicapas de  $(\text{Ni, Mn, Cr})_3\text{O}_4$ . Realizó un análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en ingles) y encontró pequeñas espinelas de  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  y capas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  con un tiempo de exposición de 20 horas. En un tiempo de exposición de 1

hora encontró evidencia de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ . Liu Dongmei reporta la existencia de las 3 etapas que concluyó Li Jian y añade que la capa de  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  puede retardar la volatilización de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  al evitar el contacto directo de este último con el recinto. También indica que al inicio de la oxidación, primero se oxidan los carburos ricos en W. Ni se difunde dentro de la aleación y Cr y Mn salen al exterior de la aleación.

Fen-Ren Chien [25] reporta que además de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , encontró capas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en pruebas de oxidación a 871, 982 y 1093°C. Menciona que a 871°C inicialmente se formó una capa de NiO y hasta 24 horas fue desprendida o fue remplazada por  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . También encontró  $\text{WO}_3$  inicialmente pero se evaporó el tungsteno debido a su alta volatilidad. Todos los trabajos en oxidación concuerdan con las 3 etapas presentadas por Li Jian, con algunas variantes.

El problema es que no se ha hecho un estudio específico del efecto de  $\text{SO}_2$  (el cual es el iniciador de las sales fundidas) y su crecimiento respecto al tiempo.

En el presente trabajo se expone el estudio de sulfidación de la superaleación Haynes 230 sin ninguna capa protectora en una mezcla de gas de 2600 ppm de  $\text{SO}_2\text{-N}_2$  a temperaturas fijas de 600, 700 y 800 °C. En el Capítulo 1: Marco Teórico se presentan conceptos básicos de superaleaciones, tipos de superaleaciones, corrosión, tipos de corrosión, así como la relación entre superaleaciones, corrosión y las cámaras de combustión de los turborreactores, la cual es la aplicación objetiva de este estudio. En el Capítulo 2: Metodología se detalla el procedimiento que se siguió para realizar las pruebas: parámetros y equipos que se utilizaron para corte, desbastado, limpieza, análisis termogravimétrico, microscopía y difracción. El Capítulo 3: Resultados y Análisis de Resultados consta de los datos obtenidos de los experimentos mencionados en el capítulo 2, así como su respectivo análisis: se presentan los resultados del análisis termogravimétrico, el estudio de ganancia de peso, cálculo de la energía activación y microscopía. Por último, en el Capítulo 4: Conclusiones, como su nombre lo indica, se describe los puntos a los que se llegó con esta investigación.

## **Hipótesis**

La superaleación Haynes 230, utilizada en anillos sin costura para turborreactores de aviones, expuesta en  $\text{SO}_2$  sin ninguna protección corrosiva en un intervalo de 600 a 800°C por 48 horas deberá presentar un comportamiento cinético del tipo parabólico con las mismas 3 etapas de oxidación a alta temperatura con comportamiento parabólico (600- 1100°C) pero a una mayor velocidad debido al azufre: a 800°C una primera capa dominante con baja velocidad de crecimiento de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , una segunda capa dominante con velocidad mayor de una mezcla entre  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  y por último el comienzo de una capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Inicialmente habrá gran cantidad de NiO e irá perdiendo la superficie conforme se vaya generando la capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Entre dichas capas se encontrará pequeñas cantidades de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{WO}_3$ . Habrá sulfidación intergranular principalmente de NiS y CrS.

Cuando este expuesto a 700°C sólo tendrá 2 etapas con comportamiento parabólico: Una primera dominante de NiO y una segunda de una combinación de un NiO dominante junto a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Pequeña cantidad de sulfuros de Ni y Cr habrá en la superficie y muy poco intergranularmente. Cuando la superaleación este expuesto a 600°C, solo tendrá una etapa parabólica de NiO dominante, el óxido de cromo apenas se está generando, poca cantidad de sulfuros de Ni en la superficie.

## **Objetivo general**

Estudio cinética de corrosión en alta temperatura de superaleación base níquel Haynes 230 sin ninguna protección contra corrosión a 600, 700 y 800°C en una mezcla de 2496 ppm  $\text{SO}_2\text{-N}_2$  con un tiempo de exposición de 48 horas

## **Objetivos específicos**

- Se determinará la resistencia a la corrosión de la superaleación por análisis termogravimétrico en un intervalo de temperatura de 600, 700 y 800° C, expuesta en una atmosfera de  $\text{SO}_2\text{-N}_2$  con un tiempo de 48 horas.
- Por análisis termogravimétrico (TGA), se obtendrá la curva de ganancia en peso contra el tiempo y se determinará la cinética de corrosión.
- Con microscopía electrónica de barrido superficial y en sección transversal, se analizará la morfología de los productos de oxidación y se determinará la composición química por energía dispersiva de rayos X.
- Difractometría de rayos X con técnica de haz rasante para identificar las especies generadas en la superficie de las muestras.

### **1.1 Materiales Aeronáuticos**

Una de las principales razones por la cual es posible que los aviones que conocemos hoy en día “vuelen” es debido a las propiedades de los materiales con los que están fabricados. Un avión comercial, por ejemplo, vuela alrededor de 60,000 horas durante sus 30 años de vida alrededor de 20,000 vuelos [65]. Para mejorar su rendimiento, continuamente se está buscando materiales cada vez más livianos y más fuertes. Se ha estimado que la reducción de la densidad del material es de 3 a 5 veces más efectivo que incrementar sus propiedades mecánicas [66].

Durante los próximos 20 años, se ha estudiado que habrá un aumento significativo en la demanda para viajar por aire, especialmente debido a la gran población y crecimiento en Asia. Por tanto, se estima que se doblará la demanda para nuevos aviones incrementando de 13,500 a 17,000, que por año se estima entre 675 y 850 aviones nuevos, lo cual tiene un valor de aproximadamente 1.25 trillones de dólares [67].

La durabilidad del avión es una preocupación ya que la vida de diseño de varios aviones, tanto comerciales como militares, se extiende considerablemente, siendo más preocupante su utilización, como el bombardero B-52 cuyo primer vuelo fue en 1954 y después de 61 años se sigue utilizando [36]. Se ha estimado que el costo de mantenimiento de un avión de 30 años excede por 2 el precio original del avión [65].

En 1920, los aviones se construían solo de metal, principalmente de aluminio. Cuando se empezó a desarrollar materiales compuestos de alto rendimiento (primeras fibras de boro y carbono) entre 1960s y 1970s, el alto uso de metales en aviones empezó a disminuir al ser sustituidos por estos materiales compuestos y su principal aplicación fue en aviones militares [36]: Los empenajes, estabilizadores horizontales, timones, aletas verticales y parte de los frenos del F-15 se fabricaron de estos compuestos, teniendo una reducción de peso alrededor del 20%. A partir de esto, el uso de materiales compuestos en los aviones ha incrementado considerablemente tanto en aviones militares como en comerciales, de hecho, Airbus ha utilizado más compuestos que Boeing, principalmente en estabilizadores horizontales y aletas verticales, pero recientemente Boeing ha fabricado el 787 con un 50% de materiales compuestos incluyendo el ala y el fuselaje, como se puede ver en la figura 1[36].

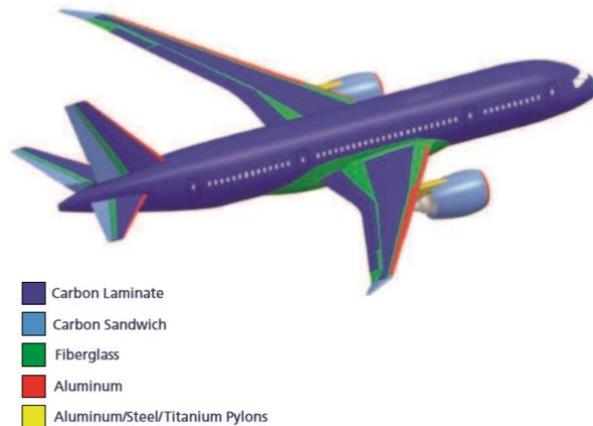


Figura 1. Composición de Boeing 787 [36]

Sin embargo, el aluminio aún es un elemento predominante en la composición de los aviones debido a que tiene un costo relativamente bajo (en comparación con los materiales compuestos), baja densidad, buena maleabilidad y puede aumentar su dureza mediante tratamientos térmicos. Las principales aleaciones de aluminio que se utilizan en el área de aeronáutica son las de aluminio-cobre (serie 2xxx) y aluminio-zinc (serie 7xxx) [36].

Otros materiales que se utilizan debido a su baja densidad son aleaciones de magnesio y berilio, pero tienen aplicaciones muy limitadas: aleaciones de magnesio y berilio tienen propiedades similares a las aleaciones de aluminio, pero con la ventaja de que tienen más baja densidad. El problema recae en que las aleaciones de magnesio tienen muy baja resistencia a la corrosión y las aleaciones de berilio son muy costosas debido a que su procesamiento es mediante pulvimetalurgia y además su polvo es tóxico [36].

Aun cuando el avión está compuesto su mayor parte por materiales “livianos”, también se utilizan materiales pesados cuyas propiedades por el momento son superiores que los mencionados anteriormente. Estos materiales son aceros y superaleaciones: los aceros se utilizan principalmente en el tren de aterrizaje debido a su gran rigidez y dureza y las superaleaciones en los turborreactores debido a sus propiedades a altas temperaturas. Debido a la gran densidad de estos 2 materiales, poco a poco se han ido sustituyendo ciertos componentes hechos de estos materiales por aleaciones de titanio (al igual como sucede en aluminio vs materiales compuestos).

Debido a su resistencia a la fatiga, propiedades a alta temperatura (cuando las aplicaciones exceden la temperatura a la que las aleaciones de aluminio pueden trabajar, se utilizan aleaciones de titanio) y resistencia a corrosión, el titanio cada vez se utiliza más [36]. 42% del peso estructural del F-22 es de titanio [68]. En aviones comerciales, el Boeing 747-100 contiene solo un 2.6% de titanio, mientras que el Boeing 777 contiene un 8.3% [69]. Nuevas aplicaciones en titanio (principalmente la aleación Ti-6Al-4V) incluye trenes de aterrizaje, ya que elimina el problema de fragilización por hidrógeno en el acero y además reduce su peso considerablemente y en los turborreactores se utiliza en partes de baja temperatura y en los alabes [36].

Pero existe una parte donde se presentan las condiciones de trabajo más extremas en la aeronave, y es la cámara de combustión de los turborreactores. En la sección de alta presión del compresor, la cámara de combustión y en la turbina del turborreactor, las superaleaciones se utilizan exclusivamente ya que por el momento no existe otro material capaz de soportar las condiciones de estas secciones, principalmente por la alta temperatura en la que se someten. En la figura 2 se presenta el turborreactor Trent 800 y su composición.

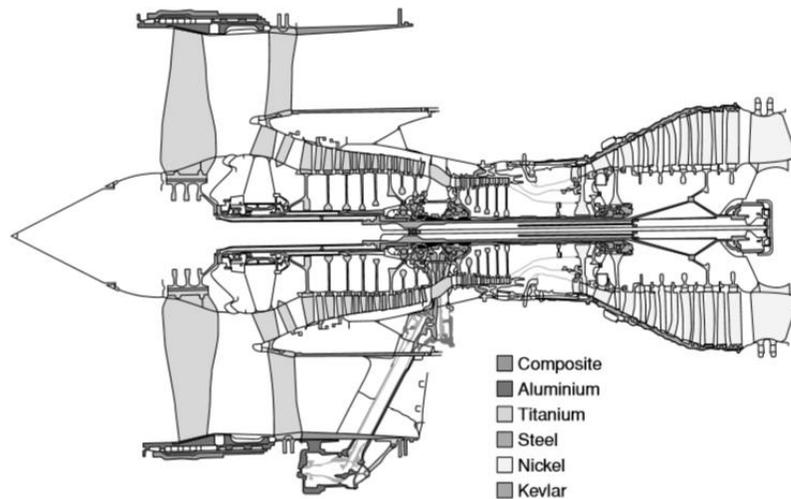


Figura 2. Composición de Turborreactor Trent 800 [2]

## 1.2 Superaleaciones

Las superaleaciones son un grupo de aleaciones de alto desempeño diseñadas para satisfacer requerimientos muy estrictos de resistencia mecánica y resistencia a la degradación superficial (corrosión y oxidación) a altas temperaturas de servicio. La resistencia convencional a

temperaturas ambiente no es usualmente el criterio importante para estos metales, y muchos de ellos tienen propiedades de resistencia a temperatura ambiente que son buenas, pero no sobresalientes. La distinción de las superaleaciones frente a las aleaciones convencionales reside en su desempeño a altas temperaturas, resistencia a la tensión, dureza en caliente, resistencia a la termofluencia, así como su resistencia a la corrosión a temperaturas muy elevadas [32].

Aleaciones ordinarias de acero o titanio, las cuales tienen propiedades mecánicas muy altas, al someterse a temperaturas arriba de 540 °C, sus propiedades comienzan a degradarse y además la vulnerabilidad contra corrosión aumenta. La estructura cristalina de las superaleaciones por lo general es cúbica centrada en caras austenítico (fcc) a altas temperaturas y a temperatura ambiente debido a la estabilidad de dicha fase como una de las principales propiedades del níquel [30].

Esta fase tiene muy buena solubilidad, excelente ductilidad y en el caso de superaleaciones base hierro-níquel y níquel, es muy favorable para fases de fortalecimiento en precipitados.

Sin embargo, la limitante de las superaleaciones no son las transformaciones de fase, sino la reducción de la temperatura de fusión y la disolución de sus propiedades mecánicas. La reducción de temperatura de fusión ocurre debido a que en algunas partes de la aleación cuando se solidifica no hay un equilibrio en la composición y ocurre con más fuerza en las superaleaciones base cobalto. La temperatura de fusión de hierro, níquel y cobalto es alrededor de 1537, 1453 y 1495 °C respectivamente. La reducción de la temperatura de fusión en superaleaciones base níquel puede disminuir hasta 1204 °C [30].

Cuando las temperaturas de trabajo son hasta de 1200- 1370 °C, y la dureza es importante, las superaleaciones base níquel son la mejor opción. A temperaturas más bajas, pero arriba de 540°C, y dependiendo de los esfuerzos mecánicos a los que va a ser sometidos, las superaleaciones hierro- níquel son muy buena opción y además por lo general son las más económicas[33].

En la tabla 1 se presenta la composición química de diferentes superaleaciones comunes y en la tabla 2 sus respectivas resistencias a la tensión a temperatura ambiente y a 870°C, cabe mencionar que pese a que sus propiedades decrecen considerablemente, son los únicos materiales que pueden resistir a estas temperaturas con semejantes propiedades mecánicas, pero esta diferencia posiblemente se irá reduciendo conforme avance la investigación científica.

Tabla 1. Composiciones típicas de superaleaciones [32]

Superaleación	Análisis químico, % <sup>a</sup>								
	Fe	Ni	Co	Cr	Mo	W	Nb	Ti	Otros <sup>b</sup>
<b>Basadas en el hierro</b>									
Incoloy 802	46	32		21				<1	<1
Haynes 556	29	20	20	22	3				6
<b>Basadas en el níquel</b>									
Incoloy 807	25	40	8	21		5			1
Inconel 718	18	53		19	3		5		1
Rene 41		55	11	19	1			3	2
Hastelloy S	1	67		16	15				1
Nimonic 75	3	76		20				<1	<1
<b>Basadas en el cobalto</b>									
Stellite 6B	3	3	53	30	2	5			4
Haynes 188	3	22	39	22		14			
L-605		10	53	20		15			2

Tabla 2. Propiedades de resistencia de las superaleaciones a temperatura ambiente y 870°C [32]

Superaleaciones	Resistencia a la tensión a temperatura ambiente		Resistencia a la tensión a 1600 °F (870 °C)	
	lb/pulg <sup>2</sup>	(MPa)	lb/pulg <sup>2</sup>	(MPa)
<b>Basadas en el hierro</b>				
Incoloy 802	100,000	(690)	28,000	(195)
Haynes 556	118,000	(815)	48,000	(330)
<b>Basadas en el níquel</b>				
Incoloy 807	95,000	(655)	32,000	(220)
Inconel 718	208,000	(1435)	49,000	(340)
Rene 41	206,000	(1420)	90,000	(620)
Hastelloy S	130,000	(845)	50,000	(340)
Nimonic 75	108,000	(745)	22,000	(150)
<b>Basadas en cobalto</b>				
Stellite 6B	146,000	(1010)	56,000	(385)
Haynes 188	139,000	(960)	61,000	(420)
L-605	146,000	(1005)	47,000	(325)

El fortalecimiento de las superaleaciones no solamente es debido a la matriz fcc y su composición química, sino además de la presencia de fases especiales usualmente precipitadas, procesos secundarios de fortalecimiento, técnicas de fundición, tratamientos térmicos [32].

Las aplicaciones principales de las superaleaciones se encuentran en los motores a chorro y en los turborreactores para aviones; otras aplicaciones son motores recíprocos, motores a reacción, en herramientas y dados para el trabajo en caliente de los metales, y en la industria nuclear, química y petroquímica [34].

Las superaleaciones se dividen normalmente en tres grupos, de acuerdo con su constituyente principal: hierro, níquel o cobalto. Las densidades de las superaleaciones base hierro-níquel, níquel y cobalto es por lo general de 7.9 a 8.3, 7.8 a 8.9 y 8.3 a 9.4 g/cm<sup>3</sup> respectivamente. Su densidad está influenciada en su composición química: elementos como aluminio, titanio y

cromo reducen la densidad, cuando tungsteno, renio y tantalio la incrementan [34]. A continuación se presentan las características principales de los 3 tipos de superaleaciones.

### **1.2.1 Aleaciones basadas en hierro**

Estas aleaciones tienen hierro como elemento principal, aunque en algunos casos el hierro está en una proporción menor al 50% de la composición. Los valores elevados de dureza, resistencia a la tracción y límite elástico suele ser debido a la precipitación, en los límites de grano, de carburos de fórmulas que van desde  $M_{23}C_6$  al  $M_6C$  y a la formación, dentro de los granos, de fases tales como sigma, mu, chi y la de Laves. El níquel, aluminio, titanio y niobio contribuyen a la precipitación de las citadas fases, de composición química más bien definida, de gran dureza y poca tenacidad. Las aleaciones comunes de este grupo son las correspondientes a la serie Incoloy [30-34].

### **1.2.2 Aleaciones base cobalto**

Los elementos principales en estas aleaciones son el cobalto, cromo, níquel, molibdeno y tungsteno. Ninguna superaleación base cobalto es monofásica, pues en la microestructura de todas ellas se aprecian carburos precipitados ( $M_6C$ ,  $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$  o  $MC$ ) o compuestos intermetálicos. Todos estos compuestos y carburos actúan sobre el conjunto de modo que endurecen y disminuyen la ductilidad del metal. Estas superaleaciones no son tan resistentes como las superaleaciones basen níquel, pero conservan su resistencia a temperaturas más elevadas [30-34].

### **1.2.3 Aleaciones base níquel**

Estas aleaciones tienen por lo general mejor resistencia a las temperaturas que los aceros aleados y también presentan mayor resistencia a la corrosión a alta temperatura que los aceros inoxidable. El níquel es el metal base. Los principales elementos aleantes son el cromo y el cobalto, elementos menores son el aluminio, titanio, molibdeno, niobio y hierro. Las superaleaciones más comunes se pueden ver en la figura 3, donde los grupos más comunes son las series Hastelloy, Inconel, Nimonic, René, Udimet, Astroloy y Waspaloy, en la figura 3 se presentan varias superaleaciones base níquel junto con sus aplicaciones y propiedades mecánicas a 870°C [30-34].

Tabla 3. Propiedades y aplicaciones típicas de superaleaciones en base de níquel seleccionadas a 870°C [34]

Aleación	Estado	Resistencia		Elongación en 50 mm (%)	Aplicaciones típicas
		tensil máxima (MPa)	Resistencia a la cedencia (MPa)		
Astroloy	Forjado	770	690	25	Forjas para alta temperatura
Hastelloy X	Forjado	255	180	50	Partes de lámina para motores a chorro
IN-100	Fundido	885	695	6	Alabe y ruedas de motor a chorro
IN-102	Forjado	215	200	110	Partes para sobrecalentador y motor a chorro
Inconel 625	Forjado	285	275	125	Motores y estructuras para aeronaves, equipo de proceso químico
Inconel 718	Forjado	340	330	88	Piezas para motores a chorro y a reacción
MAR-M 200	Fundido	840	760	4	Alabe de motores a chorro
MAR-M 432	Fundido	730	605	8	Rodajas de turbina fundidas integralmente
René 41	Forjado	620	550	19	Piezas para motor a chorro
Udimet 700	Forjado	690	635	27	Piezas para motor a chorro
Waspaloy	Forjado	525	515	35	Piezas para motor a chorro.

### 1.3 Propiedades metalúrgicas de níquel y sus aleaciones

Níquel es el quinto elemento más abundante del planeta. Su número atómico es el número 28 y está localizada en la primera columna del bloque “d” de los metales de transición, junto con hierro y cobalto. Su peso atómico es de 58.71, el peso promedio de los 5 isótopos estables es 58, 60, 61, 62 y 64, los cuales se encuentran con probabilidades de 67.7%, 26.2%, 1.25%, 3.66% y 1.16% respectivamente. Su estructura cristalina es cúbica centrada en las caras estable (fcc) desde su temperatura ambiente hasta su punto de fusión, 1455°C, lo cual representa un límite para las superaleaciones base níquel [33,35].

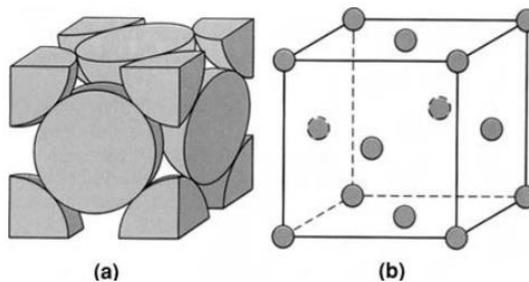


Figura 3. Estructura cristalina cúbica centrada en las caras de níquel [33]

Su densidad bajo temperatura ambiente es de 8907 kg/m<sup>3</sup>. Por lo tanto, al compararlo con otros metales de uso aeroespacial, por ejemplo, el titanio (4508 kg/m<sup>3</sup>) y aluminio (2698 kg/m<sup>3</sup>), níquel es muy denso. Esto es una consecuencia de una pequeña distancia interatómica, sumergiendo desde la cohesión más fuerte proporcionada por los electrones “d”, una característica de los metales de transición [36].

La mayoría de los elementos aleantes son tomados del bloque “d” de los metales de transición, debido a que su comportamiento y su influencia en la estabilidad de las fases dependen significativamente de la posición de la tabla periódica [33].

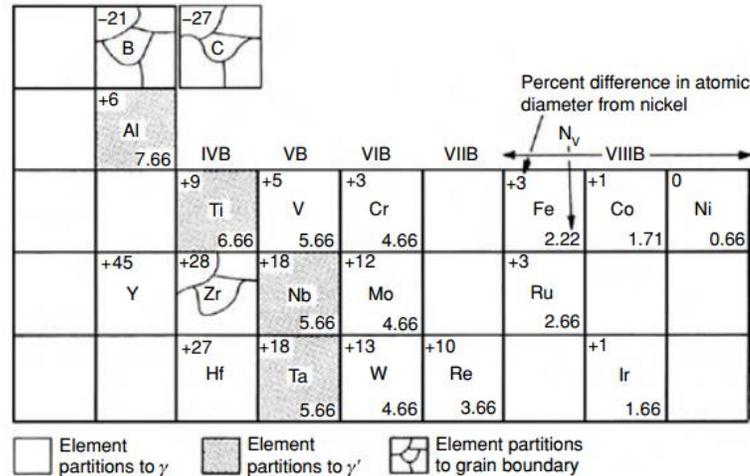


Figura 4. Categoría de algunos elementos generalmente encontrados en superaleaciones base níquel y su respectiva posición en la tabla periódica [33]

La primera clase de elementos incluye níquel, cobalto, hierro, cromo, rutenio, molibdeno, renio y tungsteno; esto debido a que contienen una partición austenítica gamma ( $\gamma$ ) y también ayudan a estabilizarla. Su radio atómico no es muy diferente al del níquel. El segundo grupo de elementos: aluminio, titanio, niobio y tantalio tienen un radio atómico más grande y promueven la formación de fases ordenadas como el compuesto  $Ni_3(Al, Ta, Ti)$ , conocido como fases gamma prima ( $\gamma'$ ). La tercera clase está constituida por boro, carbono y zirconio, los cuales tienden a segregar en la frontera de granos de fase  $\gamma$  debido a su tamaño atómico, se puede promover carburos y boruros. Cromo, molibdeno, tungsteno, niobio, tantalio y titanio son muy propensos a la formación de carburos, cromo y molibdeno promueven la formación de boruros [33].

La microestructura de una superaleación típica consiste en 5 partes [33, 37, 38]:

1. La fase gamma  $\gamma$ . Exhibe una estructura FCC, y casi en todos los casos forma una fase matriz continua, que es donde las demás fases residen. Contienen concentraciones significativas de cobalto, cromo, molibdeno, rutenio y renio, estos prefieren residir en esta fase.
2. La fase gamma prima  $\gamma'$ . Esta fase se forma como una fase precipitada, en conjunto con la matriz  $\gamma$ , y es rica en elementos como aluminio, titanio y tantalio. En superaleaciones

níquel- hierro, se utiliza una fase ordenada  $\gamma''$ , rica en niobio, en lugar de  $\gamma'$ . Los principales elementos que se utilizan para formar  $\gamma'$  son Al, Ti, Nb y Ta

3. Carburos y boruros. Por lo general en las superaleaciones se presenta una concentración de 0.2% de carbono combinado con un elemento reactivo como Ti, Cr, Ti, Mo, W, Nb, Ta o Hf para formar carburos. Durante procesado o servicio, esto puede descompensar otras especies como  $M_{23}C_6$  y  $M_6C$ , los cuales prefieren residir en las fronteras de grano de  $\gamma$ , y los cuales son ricos en cromo y tungsteno. Boro se puede combinar con elementos como cromo o molibdeno para formar boruros, los cuales también residen en las fronteras de grano  $\gamma$ .
4. Formadores de capas de óxido: Los principales elementos que se utilizan para formar capas protectoras contra corrosión son Cr y Al para formar  $Cr_2O_3$  y  $Al_2O_3$
5. Fortalecimiento de frontera de granos. Se utilizan elementos como B, Zr, C y Hf.

Otras fases se pueden encontrar en ciertas superaleaciones, particularmente en servicio o en añejado, por ejemplo, topologically close packed (TCP) fase,  $\mu$ ,  $\sigma$ , laves, etc. Sin embargo, estas fases se tienen que evitar, en vez de promover [33].

#### **1.4 Superaleación Haynes 230**

Haynes International es una empresa americana situada en Kokomo, Indiana, Estados Unidos dedicada a desarrollo y producción de superaleaciones base níquel y base cobalto para diferentes tipos de usos, entre ellos, para aplicaciones aeronáuticas. La superaleación Haynes 230 es uno de sus productos y algunas de sus características destacables son excelente propiedades mecánicas a temperaturas hasta 1149°C capaz de resistir oxidación, carburación y nitruración. Tiene buenas propiedades para ser fundido, forjado y soldado y algunas de sus aplicaciones en aeronáutica son cámaras de combustión, ductos de transición, termopares, anillos de junta de cámara de combustión- entrada de turbina, termocoples, intercambiadores de calor de alta temperatura, fuelles de alta temperatura, etc. [19]



Figura 5. Combustor de Rand DR-990 hecho de Haynes 230[19]

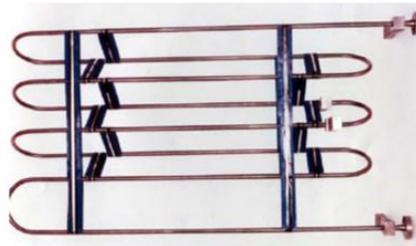


Figura 6. Resistencia para supercalentador hecho de Haynes 230 [19]



Figura 7. Campana de expansión para alta temperatura hecha de Haynes 230 [19]

Su composición química de acuerdo con Haynes se presenta en la tabla 4.

Tabla 4. Composición química Haynes 230 [19]

Ni	Cr	W	Mo	Fe	Co	Mn	Si	Al	C	La	B
57 <sup>a</sup>	22	14	2	3*	5*	0.5	0.4	0.3	0.1	0.02	0.015

### 1.4.1 Termofluencia y resistencia a la fatiga

Haynes 230 es una aleación endurecida por solución sólida que combina excelentes propiedades mecánicas con buena maneabilidad a temperatura ambiente. Es particularmente efectivo para aplicaciones a largo plazo a una temperatura de 649°C o es capaz de sobrepasar aceros inoxidable y aleaciones de níquel, dependiendo de la temperatura de trabajo. A continuación se presentan diferentes tablas y figuras de resistencia a la termofluencia.

Tabla 5. Comparación de diferentes materiales contra Haynes 230 de resistencia a la ruptura por hora de barras y placas [19]

Alloy	1400°F/15.0 Ksi (760°C/103 MPa)	1600°F/4.5 Ksi (871°C/31 MPa)	1800°F/2.0 Ksi (982°C/14 MPa)
<b>230<sup>o</sup> alloy</b>	<b>8,200</b>	<b>65,000</b>	<b>5,000</b>
625 alloy	19,000	14,000	2,400
X alloy	900	5,000	2,100
Alloy 800H	130	1,200	920
INCONEL <sup>®</sup> alloy 601	50	1,200	1,000
253 MA <sup>®</sup> alloy	140	900	720
Alloy 600	15	280	580
Type 316 Stainless Steel	100	240	130
RA330 <sup>®</sup> alloy	30	230	130
Type 304 Stainless Steel	10	100	72

\*Based upon Larson-Miller extrapolation

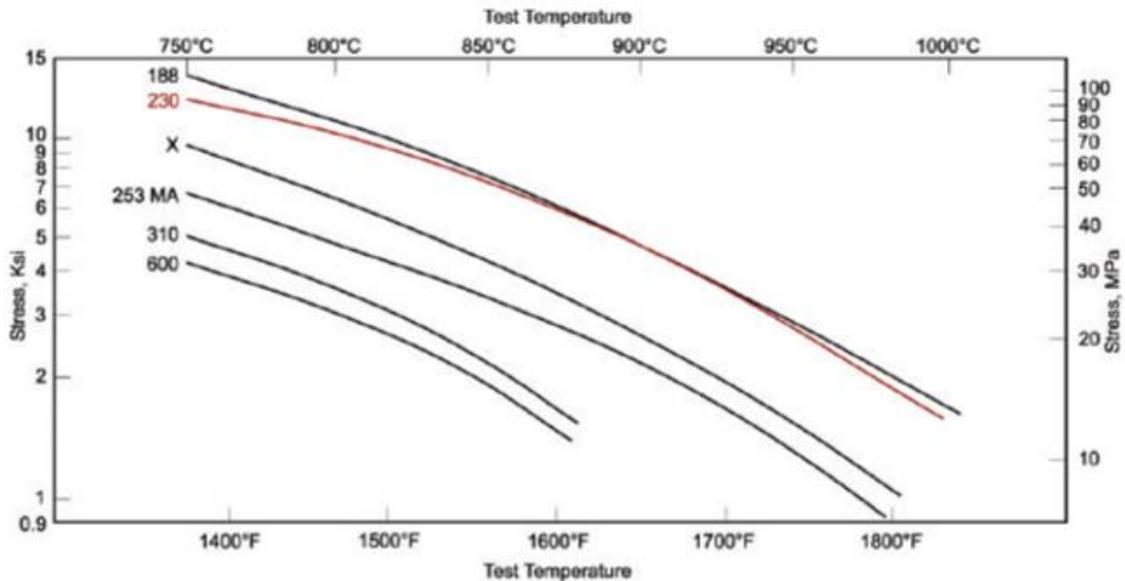


Figura 8. Prueba de tensión para producir 1% de termofluencia a 1000 horas (láminas) [19]

Tabla 6. Esfuerzo aproximado inicial en Ksi (Mpa) para producir termofluencia en láminas recocidas a 1232°C de Haynes 230 [19]

Test Temperature °F (°C)	Creep, Percent	Approximate Initial Stress, Ksi (MPa) to Produce Specified Creep in:			
		10 Hours	100 Hours	1,000 Hours	10,000 Hours*
1200 (649)	0.5	48.0 (330)	32.0 (220)	22.0 (150)	----
	1.0	51.0 (350)	36.0 (250)	25.0 (170)	----
	Rupture	67.0 (460)	48.0 (330)	36.0 (250)	27.0 (185)
1300 (704)	0.5	31.0 (215)	21.3 (145)	14.5 (100)	----
	1.0	34.0 (235)	24.0 (165)	16.5 (115)	----
	Rupture	47.0 (325)	34.0 (235)	25.0 (170)	18.5 (130)
1400 (760)	0.5	17.2 (120)	13.7 (95)	10.8 (75)	----
	1.0	20.0 (140)	14.8 (100)	11.7 (81)	----
	Rupture	32.0 (220)	24.5 (170)	18.2 (125)	13.2 (91)
1500 (816)	0.5	13.1 (90)	10.3 (71)	7.8 (54)	----
	1.0	14.1 (97)	11.2 (77)	8.6 (59)	----
	Rupture	23.3 (160)	17.5 (120)	12.5 (86)	8.4 (58)
1600 (871)	0.5	10.0 (69)	7.6 (52)	5.5 (38)	----
	1.0	11.0 (76)	8.4 (58)	5.8 (40)	----
	Rupture	17.0 (115)	12.1 (83)	8.2 (57)	5.6 (39)
1700 (927)	0.5	7.5 (52)	5.4 (37)	3.4 (23)	----
	1.0	8.3 (57)	5.7 (39)	3.6 (25)	----
	Rupture	12.0 (83)	8.0 (55)	4.9 (34)	3.2 (22)
1800 (982)	0.5	5.4 (37)	3.4 (23)	1.7 (12)	----
	1.0	5.7 (39)	3.6 (25)	1.9 (13)	----
	Rupture	8.0 (55)	4.9 (34)	2.6 (18)	1.1 (7.6)
1900 (1038)	0.5	----	----	----	----
	1.0	----	----	----	----
	Rupture	7.5 (52)	3.5 (24)	1.6 (11)	----

\*Significant Extrapolation of Data

Tabla 7. Esfuerzo aproximado inicial en Ksi (Mpa) para producir ruptura en fundición al vacío de Haynes 230 [19]

Test Temperature °F (°C)	10 Hours	100 Hours	1,000 Hours	10,000 Hours*
1400 (760)	32.0 (220)	23.8 (165)	18.3 (125)	13.9 (96)
1500 (816)	23.0 (160)	17.4 (120)	13.0 (90)	9.8 (68)
1600 (871)	17.0 (115)	12.5 (86)	9.3 (64)	6.7 (46)
1700 (927)	12.5 (86)	9.0 (62)	6.4 (44)	4.5 (31)
1800 (982)	9.0 (62)	6.4 (44)	4.4 (30)	2.9 (20)
1900 (1038)	6.5 (45)	4.5 (31)	2.9 (20)	1.7 (12)
2000 (1093)	4.7 (32)	3.0 (21)	1.8 (12)	----
2100 (1149)	3.2 (22)	1.9 (13)	0.9 (6.2)	----

\*Significant Extrapolation of Data

Tabla 8. Esfuerzo aproximado inicial en Ksi (Mpa) para producir termofluencia en placas y barras recocidas a 1232°C de Haynes 230 [19]

Test Temperature °F (°C)	Creep, Percent	Approximate Initial Stress, Ksi (MPa) to Produce Specified Creep in:			
		10 Hours	100 Hours	1,000 Hours	10,000 Hours*
1200 (649)	0.5	59.0 (405)	34.0 (235)	23.0 (160)	---
	1.0	60.0 (415)	39.0 (270)	26.4 (180)	17.5 (120)
	Rupture	---	56.0 (385)	42.5 (295)	29.0 (200)
1300 (704)	0.5	30.0 (205)	20.5 (140)	15.0 (105)	---
	1.0	35.0 (240)	23.5 (160)	18.0 (125)	12.3 (85)
	Rupture	52.0 (360)	39.0 (270)	29.0 (200)	21.0 (145)
1400 (760)	0.5	19.0 (130)	14.0 (97)	11.0 (76)	---
	1.0	21.5 (150)	15.9 (110)	11.5 (79)	8.0 (55)
	Rupture	37.0 (255)	27.0 (185)	20.0 (140)	14.2 (98)
1500 (816)	0.5	13.4 (92)	10.6 (73)	8.2 (57)	---
	1.0	15.0 (105)	12.0 (83)	9.2 (63)	6.5 (45)
	Rupture	26.0 (180)	19.0 (130)	14.0 (97)	9.8 (68)
1600 (871)	0.5	10.3 (71)	8.0 (55)	5.6 (39)	---
	1.0	11.7 (81)	9.0 (62)	6.0 (41)	4.4 (30)
	Rupture	18.8 (130)	13.7 (95)	9.5 (66)	6.2 (43)
1700 (927)	0.5	7.8 (54)	5.5 (38)	3.4 (23)	---
	1.0	8.8 (61)	6.3 (43)	4.0 (28)	2.6 (18)
	Rupture	13.4 (92)	9.4 (65)	6.0 (41)	3.5 (24)
1800 (982)	0.5	5.5 (38)	3.4 (23)	1.6 (11)	---
	1.0	6.3 (43)	3.8 (26)	2.0 (14)	1.1 (7.6)
	Rupture	9.4 (65)	6.0 (41)	3.0 (21)	1.6 (11)
1900(1038)*	0.5	---	---	---	---
	1.0	4.4 (30)	2.0 (14)	0.9 (6.2)	---
	Rupture	7.0 (48)	3.5 (24)	1.8 (12)	---
2000(1093)*	0.5	---	---	---	---
	1.0	2.3 (16)	0.8 (5.5)	---	---
	Rupture	4.2 (29)	2.1 (14)	1.0 (6.9)	---
2100(1149)*	0.5	---	---	---	---
	1.0	1.1 (7.6)	0.4 (2.8)	---	---
	Rupture	2.3 (16)	1.2 (8.3)	0.6 (4.1)	---

\*Based upon limited data

#### 1.4.2 Fatiga a bajos ciclos

Haynes 230 exhibe excelentes propiedades en fatiga a bajos ciclos en alta temperatura. Los siguientes resultados son de pruebas de deformación controlada en un rango de temperatura de 427 a 982°C. Las muestras fueron maquinadas para formar placas, la prueba se realizó con una deformación inversa (R=-1) con una frecuencia de 20 cpm.

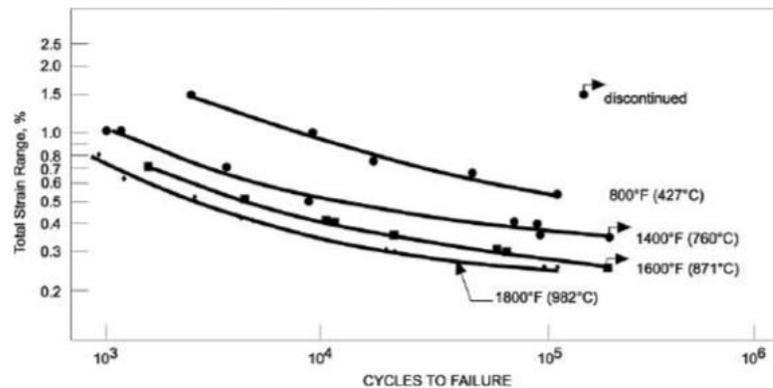


Figura 9. Comparación de fatiga a bajos ciclos de diferentes materiales [19]

## **1.5 Otros tipos de materiales resistentes a alta temperatura**

Además de las superaleaciones, se utilizan diferentes tipos de aceros para tareas a altas temperaturas, estos son:

### **1.5.1 Aceros al carbono**

Son adecuados cuando la corrosión a la oxidación no es severa. Se utilizan en condensadores, intercambiadores de calor o calderas. Predominan en el mercado por su bajo costo, propiedades mecánicas versátiles, amplia disponibilidad de formas y buena soldabilidad. El acero de menor contenido de carbono contiene nominalmente 0.15% C y se utiliza para varias aplicaciones en tuberías. Los aceros de medio contenido de carbono poseen 0.35% C (máx.) con manganeso desde 0.3 a 1.06%. Éstos se utilizan en tuberías, caños, en condición de forjados y fundidos [39].

### **1.5.2 Aceros Carbono-Molibdeno y Carbono-Cromo- Molibdeno**

Los aceros al C-Mo (Mo < 0.5%) y C-Cr-Mo (Mo entre 0.5 y 1% y Cr de 0.5 a 9%) tienen en general bajo contenido de carbono (0.15% máximo) y se emplean en tubos de caldera y en tuberías en plantas químicas y petroquímicas. Tienen estructura ferrítico-perlítica producto de los tratamientos térmicos de normalizado o de temple bainítico y revenido. En base a las relaciones de costo-comportamiento mecánico, los aceros al C se utilizan frecuentemente hasta 440°C, entre 440 y 540°C se utilizan los aceros al C-Mo mientras que entre 540 y 650°C se usan los aceros C-Cr-Mo [39].

### **1.5.3 Aceros inoxidables**

Los aceros inoxidables para aplicaciones de altas temperaturas incluyen los grados ferríticos, martensíticos, austeníticos y endurecibles por precipitación (PH, precipitation hardening). Cercanos a las superaleaciones, estos aceros proveen la mejor combinación de resistencia a la corrosión y resistencia mecánica a altas temperaturas para cualquier grupo de aleaciones. Pueden utilizarse en la condición de trabajado o fundido [39].

## **1.6 Corrosión**

La corrosión es la degradación de un material a causa de la acción del ambiente en que está inmerso debido a la interacción del material y el ambiente bajo condiciones de exposición determinadas [40]. Por lo general, cuando existe corrosión en ambientes específicos, por ejemplo en alto contenido de oxígeno, nitrógeno, carbono o azufre, recibe el nombre de oxidación, nitruración, carburación y sulfidación respectivamente.

### 1.6.1 Oxidación

Es la interacción de uno o más iones/ átomos de un metal con uno o más iones/ átomos para crear óxidos. Algunos metales pueden formar más de un óxido, lo cual sucede en la superlación debida a los elementos que lo compone. Existen 3 principales formas de oxidación.

- Oxidación general o uniforme (localizada en la superficie)
- Oxidación interna (localizada debajo de la superficie, pero no en las fronteras de grano)
- Oxidación intergranular (localizada en las fronteras de grano) [3]

Los principales óxidos que se pueden formar en una superlación son aquellos que presentan una mejoría en la resistencia contra la oxidación, los cuales son [3]:

- Óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )
- Óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
- Óxido de níquel ( $\text{NiO}$ )
- Óxido de cobalto ( $\text{CoO}$ )
- Espinelas ( $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3$ )

La resistencia de estos óxidos difiere una de otra, pero debido a su baja velocidad de crecimiento,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  son los más protectores. La protección de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  es eficaz hasta  $870^\circ\text{C}$ , mientras que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es protector hasta los puntos de fusión de las superaleaciones [3].

La forma en la que la naturaleza promueve la oxidación es mediante la oxidación selectiva por ciertas especies átomos/ iones de metal en la superficie de la superaleación. Durante la etapa inicial de oxidación, en teoría todos los óxidos que son estables termodinámicamente se formarán. Aunque múltiples óxidos se puedan formar en este proceso, solo uno será el dominante. Mientras que  $\text{NiO}$  (y otros óxidos de otros elementos de la aleación) se puede formar inicialmente en varias regiones de la superficie donde las condiciones de oxidación se presenten, solo un óxido se esparcirá en toda la superficie. Ese óxido será el dominante, que en el caso de superaleaciones, puede ser  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , dependiendo de la composición química de la aleación [41].

La mayoría de los ambientes industriales contienen suficiente actividad de oxígeno para producir oxidación y participar en el conjunto de corrosión a alta temperatura, aunque no sea el predominante. De hecho, las aleaciones hacen uso de la oxidación para realizar una capa de óxido resistente a ataques corrosivos, como sulfidación, carburación, nitrificación, sales fundidas, etc [41].

Termodinámicamente, un óxido se forma en la superficie del metal cuando el potencial de oxígeno ( $P_{O_2}$ ) es mayor que la presión parcial del oxígeno en equilibrio con el óxido [41].

### 1.6.1.1 Energía libre de formación de óxidos

La energía liberada de formación de óxidos selectos como función de la temperatura está graficado en la figura 10.

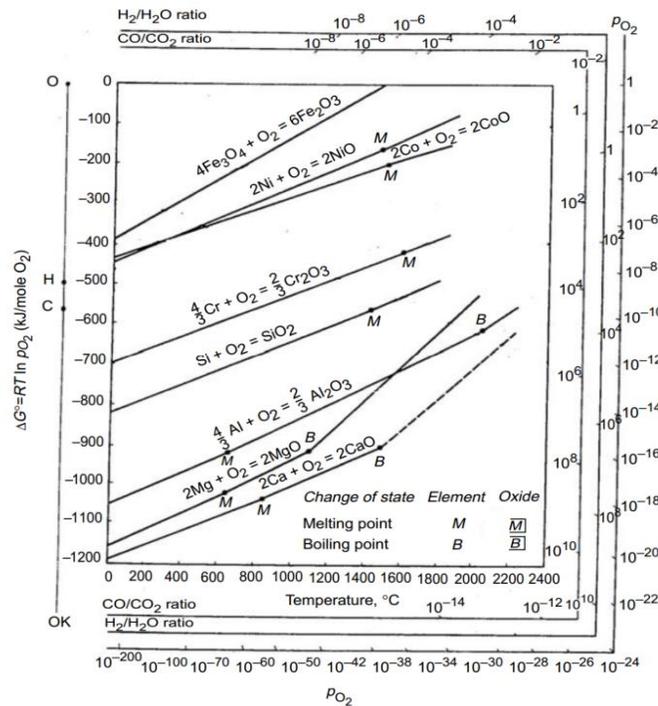


Figura 10. Energía libre de formación de óxidos en función a la temperatura [41]

La figura 10 también permite una determinación rápida de la  $P_{O_2}$  en equilibrio con el óxido. Para ello se traza una línea desde el punto “O” en el eje vertical hasta la línea de energía libre del óxido de interés cuando intersecta el punto de temperatura de interés. Esta línea se extiende hasta que intersecte a la vertical de la izquierda con las escalas de  $P_{O_2}$ . Si la presión parcial de oxígeno en el ambiente es más grande que la presión parcial de oxígeno en equilibrio con el óxido, entonces el óxido se formará en la superficie del metal, pero puede que el óxido no se forme. Por ejemplo, la presión parcial del oxígeno en equilibrio con el  $Cr_2O_3$  a 1000 °C, es de aprox.  $10^{-21}$  atm. Esto implica que la formación de  $Cr_2O_3$  es favorable termodinámicamente a 1000°C en ambientes con potencial de oxígeno es mayor que  $10^{-21}$  atm.

La oxidación también puede tener lugar en un ambiente con bajo contenido de oxígeno. Cuando la combustión se produce en condiciones estequiométricas o subestequiométricas, el ambiente

resultante se transforma en un ambiente reducido en oxígeno. Este tipo de ambientes generalmente son caracterizados como de bajo potencial de oxígeno. Bajo estas condiciones, el potencial de oxígeno del ambiente es controlado típicamente por cantidad de  $\text{PH}_2/\text{PH}_2\text{O}$  o  $\text{PCO}/\text{PCO}_2$  y la cinética de oxidación es generalmente baja. La producción de una capa protectora de óxido puede generarse muy lento. Debido a esto, el efecto de contaminantes corrosivos puede volverse más pronunciado, dando lugar a otros tipos de corrosión a alta temperatura. Por ejemplo, si el nivel de sulfuro que existe en el ambiente es alto, sulfidación será el tipo de corrosión predominante, aun cuando también exista oxidación. Por tanto, la mayoría de los problemas de corrosión a alta temperatura son causados por diferentes agentes diferentes al oxígeno [41].

El potencial de oxígeno necesario para formar un determinado óxido en ambientes reducidos puede determinarse en función de  $\text{PH}_2/\text{PH}_2\text{O}$  o  $\text{PCO}/\text{PCO}_2$  también mediante la figura 3, a excepción que la línea va a empezar desde el punto “H” y el valor de la relación  $\text{PH}_2/\text{PH}_2\text{O}$  se determinará de la escala  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ . Por ejemplo, el potencial de oxígeno en términos de  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ , en equilibrio con  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a  $1000^\circ\text{C}$  es de  $5 \times 10^3$  de acuerdo a la figura 10. Entonces, se formará  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a  $1000^\circ\text{C}$  cuando la relación de  $\text{PH}_2/\text{PH}_2\text{O}$  sea menor de  $5 \times 10^3$  [41]

La figura 10 también ilustra la estabilidad relativa de varios óxidos. El óxido más estable tiene el valor más negativo de  $\Delta G^\circ$ , o el de menor valor de  $\text{PO}_2$  o el que tenga el mayor valor de  $\text{PH}_2/\text{PH}_2\text{O}$  y  $\text{PCO}/\text{PCO}_2$ .

También se puede apreciar de la figura 8 que los óxidos menos inestables son los elementos base de la superaleaciones, níquel, cobalto y hierro. A la vez se puede apreciar que los más estables son los óxidos de cromo y de aluminio. Cuando uno de estos últimos elementos se utiliza como recubrimiento en hierro, níquel o cobalto, puede ocurrir corrosión interna si la concentración es relativamente baja. Conforme la concentración del soluto aumente, la oxidación del soluto cambiará de oxidación interna a externa, resultando una capa de óxido protectora. Este proceso se le conoce como “Oxidación selectiva”.

La mayoría de los óxidos tienen un punto de fusión muy alto, ya que de presentar un punto de fusión menor que su temperatura de trabajo, puede ocurrir oxidación catastrófica. En la tabla 8 se presentan los puntos de fusión de los óxidos más comunes, en el cual se puede apreciar que dichos puntos son relativamente bajos para el molibdeno y el vanadio, los cuales se utilizan en superaleaciones para la formación de carburos.

Tabla 9. Puntos de fusión de diferentes óxidos comunes en superaleaciones [41]

Oxide	Melting point, °C (°F)
$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	2015 (3659)
CoO	1935 (3515)
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	2435 (4415)
FeO	1420 (2588)
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	1705 (3101)
$\text{MoO}_3$	795 (1463)
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	1460 (2660)
NiO	1990 (3614)
$\text{SiO}_2$	1713 (3115)
$\text{TiO}_2$	1830 (3326)
$\text{V}_2\text{O}_5$	690 (1274)
$\text{WO}_3$	1473 (2683)

Sin embargo, el molibdeno es un elemento muy resistente a corrosión acuosa. Por tanto, en las superaleaciones el molibdeno se puede utilizar para aumentar la resistencia contra corrosión acuosa y/o formación de carburos para endurecimiento por solución sólida. Cada óxido es resistente y vulnerable a diferentes tipos de ambientes, lo cual conlleva a que su selección sea acorde al uso final que se le va a dar a la aleación [41].

### 1.6.1.2 Volatilidad de óxidos

El vapor de algunos óxidos exhibe altas presiones a altas temperaturas (arriba de 1000°C). Las capas de óxidos se vuelven menos protectoras cuando su presión aumenta. La figura 11 muestra las presiones de vapores en diferentes óxidos de metales refractarios a temperaturas arriba de 1000°C.

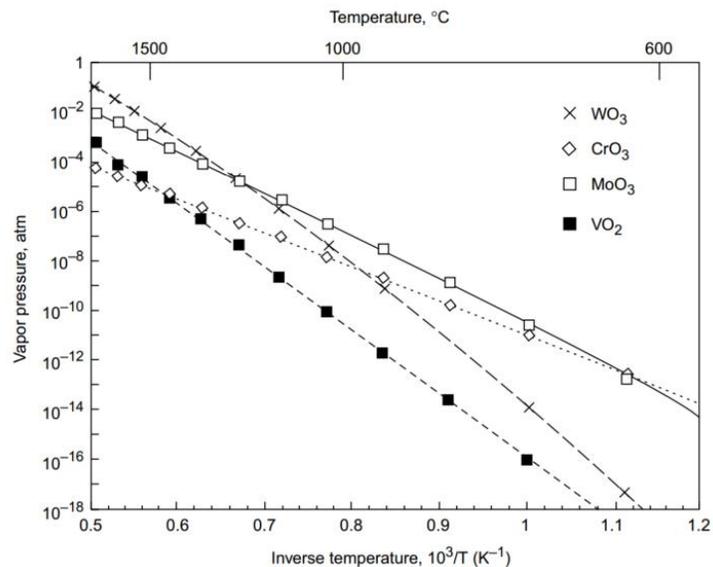


Figura 11. Presiones de vapores de diferentes óxidos de metales refractarios a altas temperaturas [3]

El vanadio se utiliza mucho en pequeñas cantidades como formador de carburos y debido a eso por lo general no es un problema respecto a la oxidación, pero Mo y W, que se utilizan en grandes cantidades en las superaleaciones, en determinadas condiciones se puede presentar la formación de  $WO_3$  y  $MoO_3$  particularmente si existe muy poco contenido de Cr [3].

La mayoría de las superaleaciones son protegidas por capas de  $Cr_2O_3$ . Cuando se calienta a altas temperaturas, este óxido puede reaccionar con  $O_2$  para formar  $CrO_3$ , el cual es volátil. La tabla 9 muestra la pérdida de masa de paletas de  $Cr_2O_3$  calentadas de  $1100^\circ C$  y  $1200^\circ C$  en  $O_2$  seco para la formación de  $CrO_3$  gaseoso.

Tabla 10. Pérdida de peso de  $Cr_2O_3$  a altas temperaturas en  $O_2$  y Ar [3]

Run	Temperature, °C (°F)	Time, h	Gas	Gas flow, mL/min	Weight loss, mg
1	1100 (2010)	20	Dry $O_2$	200	0.6
2	1200 (2190)	20	Dry $O_2$	10	2.1
3	1200 (2190)	20	Dry $O_2$	10	1.3
4	1200 (2190)	20	Dry $O_2$	20	1.8
5	1200 (2190)	20	Dry $O_2$	200	2.3
6	1200 (2190)	20	Dry $O_2$	200	2.6
7	1200 (2190)	42	Dry $O_2$	200	8.0
8	1200 (2190)	66	Dry Ar	200	0
9	1200 (2190)	115	Dry Ar	192	0

### 1.6.1.3 Cinética de oxidación

La velocidad de la reacción de oxidación constituye un aspecto muy importante de la oxidación metálica. Normalmente la velocidad de reacción se determina midiendo el incremento de peso por unidad de área en función del tiempo, puesto que la capa de óxido producida por la reacción suele permanecer en la superficie [3].

La velocidad de corrosión está controlada por difusión iónica cuando en la superficie metálica se forman óxidos no porosos y adherentes. En estas condiciones se establece una relación parabólica entre el incremento de peso por unidad de área ( $W$ ) y el tiempo ( $t$ ), siendo:

$$W^2 = K_1 t + K_2 \quad \text{Ec. 1 [42]}$$

Donde  $K_1$  y  $K_2$  son constantes independientes del tiempo a una temperatura dada.

La velocidad de oxidación de metales que forman óxidos porosos o exfoliables tiene un comportamiento lineal, esto es:

$$W = K_3 t \quad \text{Ec. 2 [42]}$$

Donde  $K_3$  es una constante. En estas condiciones, el oxígeno reacciona continuamente con una superficie metálica sin proteger, ya que el óxido no actúa como barrera. Este comportamiento por lo general lo tiene el sodio, el potasio y el tántalo.

En las películas de óxido muy delgado (menor a 100 nm) que se forman a temperaturas relativamente bajas, se observa que cumplen con un comportamiento logarítmico, es decir, cumple con la siguiente función.

$$W = K_4 \log(K_5 t + K_6) \quad \text{Ec. 3 [42]}$$

Donde  $K_5$  y  $K_6$  son constantes independientes del tiempo a una temperatura dada. Este comportamiento de oxidación se puede apreciar en aluminio, hierro y cobre a temperatura ambiental.

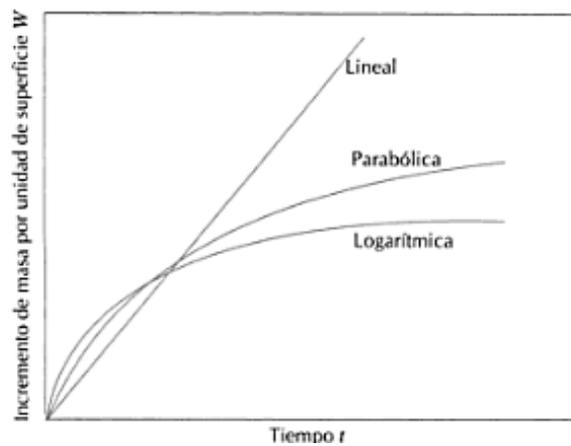


Figura 12. Diferentes cinéticas de oxidación [42]

### 1.6.2 Sulfidación

Azufre es uno de los contaminantes corrosivos más comunes a alta temperatura. Generalmente se presenta en combustibles o en brisas, en combustible puede contener una fracción de 1 a 3% [1].

Cuando se efectúa la corrosión con exceso de aire para asegurar una combustión completa, el azufre reacciona con el oxígeno y forma  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$ . Ambientes con alto contenido de oxígeno por lo general son mucho menos corrosivos que ambientes con bajo contenido de oxígeno, donde se forma ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Sin embargo, la sulfidación tanto en ambientes con alto contenido y bajo contenido de oxígeno por lo general se acelera por otras impurezas, como sodio, potasio y cloro, los cuales reaccionan con el azufre para formar vapor de sales. Estos vapores pueden condensarse en bajas temperaturas y depositarse en la superficie de los metales,

dando resultado a la aceleración del ataque de sulfidación, A esto se le conoce como “hot corrosion” o sales fundidas [3].

Como ya se había mencionado antes, las aleaciones utilizan capas de óxidos para protección contra corrosión, y en este caso contra sulfidación; la mayoría de las superaleaciones utilizan  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  para esto. En ambientes con alto contenido de oxígeno, las capas de óxido se forman fácilmente, por tanto, la oxidación domina la reacción de corrosión. Cuando el ambiente tiene bajo contenido de oxígeno, la reacción de corrosión se vuelve una competencia entre oxidación y sulfidación [41]. Por tanto, un ambiente con bajo contenido de oxígeno tiende a aumentar la sulfidación.

En la figura 13 se muestra una aleación con alto contenido de níquel que sufrió ataque de sulfidación a  $930^\circ\text{C}$  en un horno para hacer cerámicos. La sección transversal del área corroída muestra sulfuros. El desgaste de la capa de óxido protectora ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) usualmente va acompañado a un aumento muy drástico de la velocidad de corrosión.

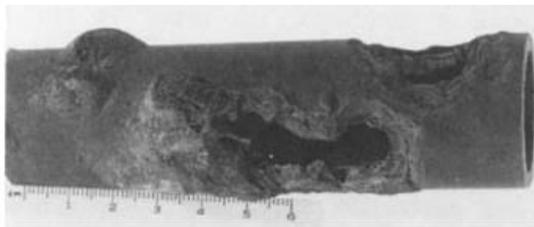


Figura 13. Aleación 601 con ataque localizado de sulfidación [41]

#### 1.6.2.1 Energía libre de formación de sulfuros

Cuando el potencial de azufre es muy alto, sulfuros de níquel, cobalto o hierro (dependiendo del metal base de la superaleación) y de cromo se forma en un ataque de sulfidación. El diagrama de la figura 14 nos indica la energía libre de formación necesaria en función con la temperatura para la formación de sulfuros específicos. Similar al diagrama de energía libre de óxidos, el potencial de sulfuro se representa por la presión parcial del azufre ( $\text{PS}_2$ ) o  $\text{PH}_2\text{S}/\text{PH}_2$ . La  $\text{PS}_2$  en equilibrio con un sulfuro se puede leer en el diagrama al dibujar una línea desde el punto “S” hacia la línea de energía libre del sulfuro a la temperatura de interés, e intersectando la escala  $\text{PS}_2$ . Esto nos da la presión parcial del azufre en equilibrio con el sulfuro [41].

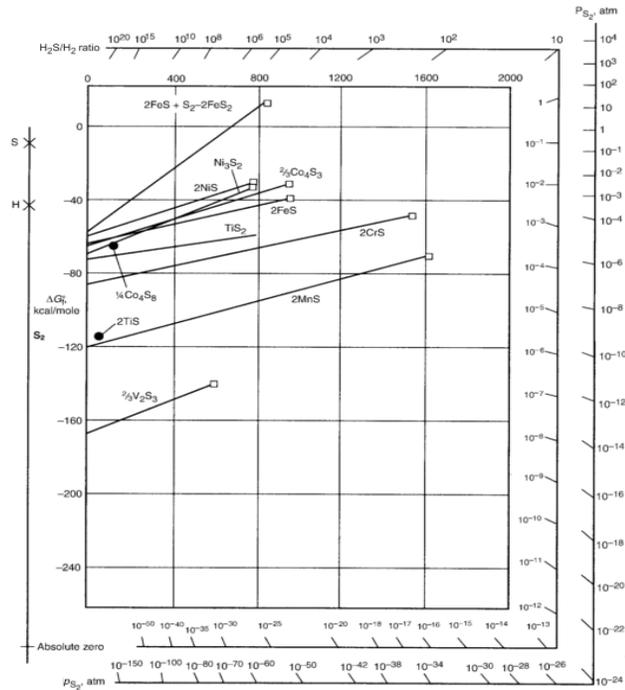


Figura 14. Energía libre de formación de sulfuros en función a la temperatura [41]

El valor  $\text{PH}_2\text{S}/\text{PH}_2$  en equilibrio con un sulfuro se puede obtener de la misma manera trazando la línea en el punto “H” en vez de “S” [41].

### 1.7 Cámara de combustión

En los turborreactores de los aviones, el elemento más propenso a oxidación-sulfidación a alta temperaturas es la cámara de combustión o combustor. El combustor recibe aire del compresor y lo entrega a una alta temperatura a la turbina. Por tanto, el combustor es un calentador de aire de combustión directa en el cual el combustible es quemado casi estequiométricamente con 1/3 o menos de la descarga de aire del compresor. El producto de la combustión se mezcla con el aire restante para llegar a una temperatura sutil a la turbina. Independientemente de las diferencias de diseño, todas las cámaras de combustión interna de las turbinas tienen 3 zonas: 1. Zona de recirculación, Zona de quemado (con una zona de recirculación que se extiende a la región de dilución), y 3. Zona de dilución [2].

La función de la zona de recirculación es de evaporar, en parte quemar, y preparar el combustible de una combustión rápida en lo que queda de la zona de quemado. Idealmente, al fin de la zona de quemado, todo el combustible debería de estar quemado para que la función de la zona de dilución sea exclusivamente mezclar el gas caliente con el aire de dilución. La mezcla que deja la cámara debería de tener la temperatura y velocidad de distribución aceptable

para las guías y la turbina. Generalmente, la adición de aire para disolución es tan brusca que la combustión no se completa al final de la zona de quemado, ocurriendo enfriamiento y previniendo así la complexión. Sin embargo, hay evidencia que con algunas cámaras que si la zona de quemado se sobre enriquecer, puede ocurrir combustión en la región de dilución [2].

La temperatura del aire de entrada del combustor depende de la relación de compresión, carga y tipo de turbina, y si la turbina es o no regenerativa especialmente a bajas relaciones de compresión. Las nuevas turbinas están trabajando en relaciones de presión entre 17:1 y 35:1, lo que significa que la entrada de temperatura estaría en un rango entre 454°C y 649°C [2].

Turbinas regenerativas tienen entradas de temperatura en el combustor de 371°C a 593 °C. La presión de combustor al 100% de operación varía de 45 psia (3.1 Bar) en turbinas pequeñas a 588 psia (40.5 Bar) en turbinas complejas [2].

En caso de una buena mezcla de combustible/ aire, la tendencia de las moléculas de carbono para formar depósitos se incrementa debido a que el oxígeno disponible es insuficiente para completar una buena combustión. Cambiando la relación combustible/ aire puede cambiar la ubicación en la que el carbono se pueda depositar [2].

Los depósitos también dependen de la calidad de combustible en la que puede variar entre aeropuertos [2].

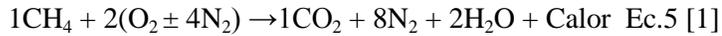
### **1.7.1 Proceso de Combustión**

En la forma más simple, la combustión es un proceso en la que el combustible es quemado. La combustión de gas natural es una reacción química que ocurre entre carbono o hidrogeno y oxígeno. El calor se genera cuando se realiza la reacción. El producto de la combustión es dióxido de carbono y agua. La reacción es:



Cuatro partes de oxígeno se requieren para quemar una parte de metano (CH<sub>4</sub>). El producto de la combustión es una parte dióxido de carbono y 2 partes de agua. 1 pie cúbico de metano producirá 1 pie cúbico de dióxido de carbono.

La composición química del aire es de aproximadamente 21% de oxígeno y 79% de nitrógeno, es decir, por cada pie cúbico de oxígeno que exista en el aire, cerca de 4 pies cúbicos de nitrógeno habrá en el resto. Por tanto, siendo que 1 parte (o molécula) de metano requiere 4 partes de oxígeno para completar la combustión, y debido a que la molécula de oxígeno contiene 2 átomos, la relación volumétrica del metano y el oxígeno serán:



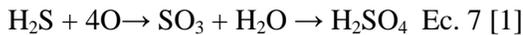
La ecuación 5 es la ecuación real del proceso químico de combustión. 1 pie cúbico de metano en realidad necesita 2 metros cúbicos de oxígeno en la combustión.

Desafortunadamente, además de lo expuesto, suceden otras reacciones muy perjudicantes. La reacción química que ocurre en la formación de ácido nítrico durante la el proceso de combustión es:



El agua requerida en esta reacción proviene del agua formada de la combustión. Esta reacción sucede después de la combustión, cuando el óxido nítrico se oxida y generar dióxido de nitrógeno y enfriarse. Consecuentemente, es necesario controlar la formación de óxido nítrico durante la combustión para prevenir la conversión a ácido nítrico. La formación de óxido nítrico durante la combustión se puede retardar al reducir la temperatura en la que la combustión ocurre. La temperatura de combustión normal tiene un rango entre 1870- 1927°C. A esta temperatura, el volumen de óxido nítrico es de 0.01%, pero si la temperatura se reduce aún más (1538°C), el volumen de óxido nítrico se puede reducir hasta un 0.002%

Ácido sulfúrico también se produce debido a la combustión. Su reacción es:



La formación del ácido sulfúrico no puede ser retardada en el proceso de combustión. La mejor forma de eliminar el ácido sulfúrico como un producto de combustión es removiendo el azufre del combustible. Se utilizan 2 filtros suavizadores para remover el azufre [2].

La temperatura de los gases de salida de la cámara de combustión, generalizando, puede llegar a una temperatura de hasta 2000°C, lo cual es demasiado caliente para la entrada de las guías de viento de la turbina. El aire no utilizado en la combustión, la cual (de nuevo generalizando) es casi un 60% del aire de entrada, se introduce progresivamente en la flama (una tercera parte), donde una de las finalidades de esto es reducir la temperatura del gas en la zona de dilución antes de entrar a la turbina y el resto del aire se utiliza para enfriar las paredes de la cámara [2].

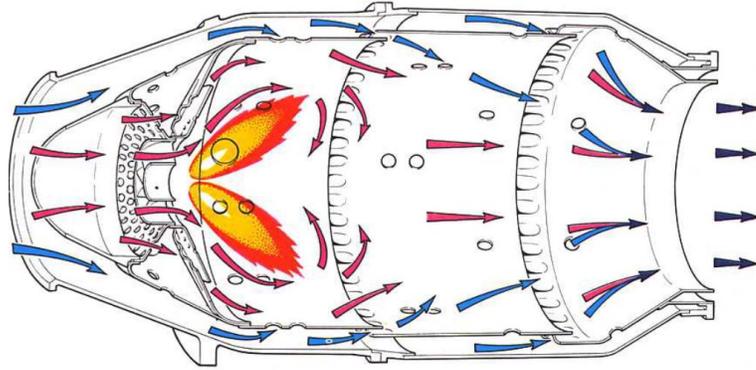


Figura 15. Flujo de aire en combustor [2]

La combustión debe de completarse antes de que el aire de dilución entre al túnel de la flama, ya que de otro modo el aire enfriará la flama y la combustión será incompleta.

Los materiales para la cámara de combustión debe ser capaces de resistir gases a muy altas temperaturas en la zona primaria. Esto se logra utilizando los mejores materiales resistentes contra la temperatura, el uso de recubrimientos resistentes a alta temperatura y enfriando las paredes internas. También es necesario que los materiales sean resistentes contra la corrosión debido a los productos de combustión, resistencia a la termofluencia y fatiga debido a esfuerzos vibratorios.

---

## Capítulo 2: Metodología Experimental

---

Se realizaron las pruebas de sulfidación en la superaleación Haynes 230 en temperaturas a 600, 700 y 800°C, en un TGA bajo una mezcla de 2496  $\mu\text{mol/mol}$  de  $\text{SO}_2\text{-N}_2$ , los pasos que se siguieron son:

- Metalografía:
  - o Corte
  - o Desbaste
- Limpieza
- Análisis termogravimétrico
- Microscopía Óptica y Electrónica de Barrido
- Difracción de Rayos X

### 2.1 Metalografía

A continuación se presenta el procedimiento en corte y desbaste.

#### 2.1.1 Corte

Las muestras fueron cortadas con un disco de diamante 5" x 0.014" x 1/2" en una cortadora Leco VC-50 a una velocidad de 100 mm/min, el tamaño de las muestra 4 x 4 x 2.5 mm.



Figura 16. Muestras Haynes 230 cortadas



Figura 17. Cortadora Leco VC-50

### 2.1.2 Desbastado

Las muestras fueron desbastadas con lijas de carburos de silicio hasta un acabado de 800 GRIT en una pulidora Buehlee Ecomet 6.



Figura 18. Pulidora Buehlee Ecomet 6

### 2.2 Limpieza

Las muestras fueron limpiadas en una limpiadora ultrasónica Branson 2510 en una capsula llena de acetona. Se realizaron 3 limpiezas por muestra en un lapso de 15 minutos cada una. Posteriormente la muestra fue secada en un horno a 90°C por 30 minutos.



Figura 19. Limpiadora ultrasónica Branson 2510

### 2.3 Análisis Termogravimétrico

Es una técnica de análisis térmico en la que se determina la pérdida o ganancia de masa de una muestra en función de la temperatura y el ambiente en el que se encuentre. Existen 3 tipos de análisis termogravimétricos [43]:

- Análisis termogravimétrico isotérmico, en el que se mantiene la temperatura constante mientras se registran los cambios de masa.

- Análisis termogravimétrico cuasi isotérmico, en el que la muestra a analizar se calienta mientras la masa es constante y se estabiliza la temperatura mientras se van produciendo los cambios de masa.
- Análisis termogravimétrico dinámico, en el que la muestra se calienta en una atmósfera controlada con una rampa de temperatura previamente fijada.

En la figura 20 se muestra un termograma, o curva termogravimétrica o curva de descomposición térmica. Como se puede observar, en este tipo de gráfica se representa la variación de la masa (generalmente en porcentaje de pérdida de peso) en función de la temperatura o el tiempo. Para una muestra dada, la variación de la masa en función de la temperatura suministra información sobre la estabilidad térmica y composición de la misma, la estabilidad térmica y composición de los intermedios que puedan formarse durante el análisis y de la composición del residuo que queda al final del mismo.

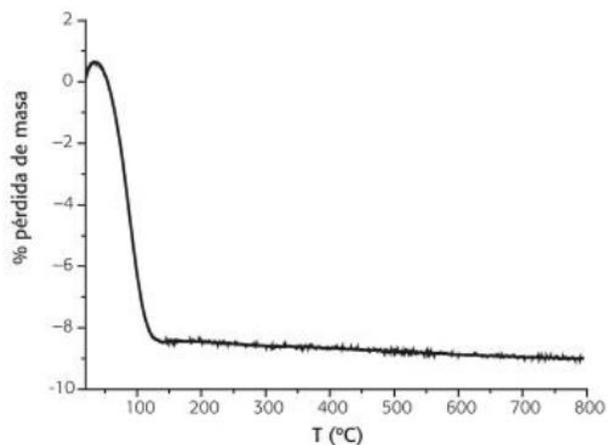


Figura 20. Curva termogravimétrica [43]

Existen diversos factores que afectan a la naturaleza, precisión y optimización de las medidas. Entre los más importantes destacan los factores instrumentales y los factores que dependen de la muestra [44].

Dentro los factores instrumentales se pueden mencionar la velocidad de calentamiento de la muestra, el tipo de atmósfera empleada para realizar el análisis y la sensibilidad de la termobalanza. Factores dependientes de la muestra son sus propiedades físicas, tamaño, empaquetado o densidad [44].

Se realizó el análisis termogravimétrico en un analizador TA Instruments Hi Res TGA 2950 a 600, 700 y 800°C por 72 horas. En cada etapa pronunciada de dichos análisis se repitió hasta llegar a ella con la finalidad de poder analizar la pieza en esta etapa. Se utilizó una mezcla de 2496 ppm de  $\text{SO}_2\text{-N}_2$ . El flujo de la mezcla fue de 75 ml/min



Figura 21. Analizador TA Instruments Hi Res TGA 2950



Figura 22. Muestra Haynes 230 sulfatada

## 2.4 Microscopía Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) permite generar imágenes y contrastes aprovechando la emisión de electrones (electrones secundarios) de una muestra, cuando sobre ella incide un haz enfocado de electrones de alta energía. La muestra también emite rayos X, lo cual permite determinar la presencia cualitativa y/o cuantitativa de elementos en detalles microscópicos. Cada señal obtenida del SEM es captada por un detector apropiado [45].

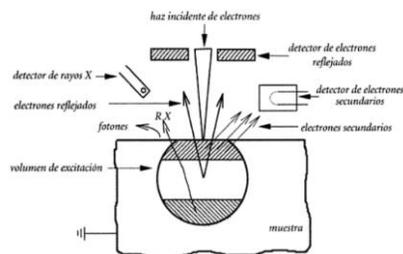


Figura 23. Emisión de electrones, rayos X y de fotones por la interacción de un haz incidente de electrones con la muestra [45]

Los electrones emitidos por la interacción del haz incidente y la muestra son colectados por los correspondientes detectores para producir señales eléctricas, las cuales se utilizan para modular la intensidad de un haz de electrones que incide en la pantalla de un tubo de rayos catódicos TRC, de manera que mediante un barrido sincronizado del haz incidente en la superficie de una muestra y del incidente en la pantalla del TRC, se produce en ésta una imagen de la muestra [45].

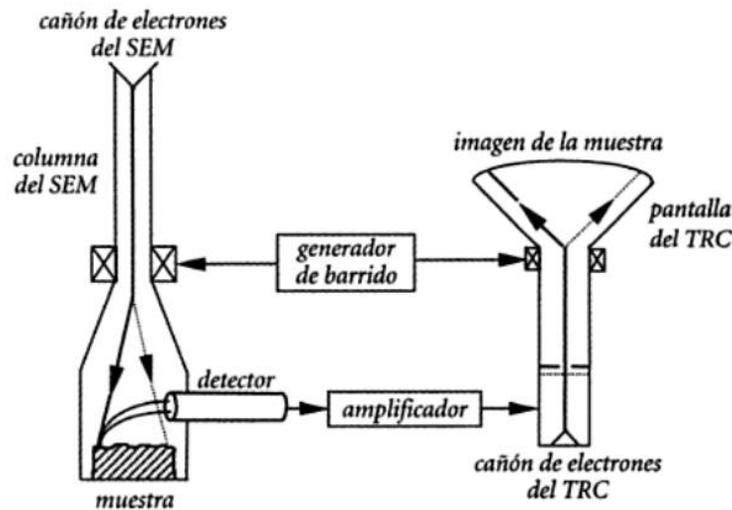


Figura 24. Diagrama del principio de la formación de imágenes en el SEM [46]

La emisión de electrones y de rayos X de la muestra se origina por las colisiones de electrones del haz incidente con electrones de los átomos del material de la probeta. Algunas colisiones son elásticas de modo que algunos electrones del haz primario pueden salir de la superficie de la muestra sin una significativa pérdida de energía, estos se llaman electrones reflejados. Pero la mayoría de las colisiones son inelásticas y, entre otros efectos, originan emisión de electrones de baja energía conocidos como electrones secundarios. Uno de los usos más comunes del SEM es el estudio topográfico de las superficies, para lo cual se usan los electrones secundarios como señal debido a que su emisión varía significativamente con la inclinación local de una superficie con respecto al haz incidente, lo que permite crear contraste topográfico en la pantalla del TRC [46].

Posterior a la sulfidación-oxidación, la muestra fue analizada en un MEB FEI Nova Nano SEM 200 para analizar su morfología y análisis elemental por EDS. Cada muestra se analizó en las

secciones más pronunciadas, al igual de donde hubo ruptura de la capa. Posteriormente esa muestra se encapsuló y se desbastó para analizar la sección transversal y buscar sulfidación intergranular.



Figura 25. MEB FEI Nova Nano SEM 200

## 2.5 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X se produce al bombardear un metal con electrones de alta energía. Cuando los electrones penetran en el metal se desaceleran y emiten radiación en un intervalo de longitudes de onda, denominándose esta radiación continua Bremsstrahlung. Sobre esta aparecen superpuestos picos agudos de alta intensidad. Estos picos tienen origen en la interacción de electrones incidentes con los electrones de las capas internas de los átomos: una colisión expulsa un electrón y un electrón de mayor energía desciende a la vacante, emitiendo el exceso de energía como un fotón de rayos X [30].

Esta técnica nos proporciona intensidades de la figuras de difracción, siendo posible construir un esquema detallado de los entornos de los átomos. Los métodos de difracción de rayos X constituyen un instrumento muy útil del que se dispone para el estudio de la estructura interna de las moléculas cristalinas, otorgando resultados de compuestos estructurales [31].

Se utilizó un difractómetro de rayos X Panalytical X'pert Pro para la identificación de los compuestos o fases de los elementos que se generaron en la superficie de las muestras. Se utilizó un rango de barrido  $2\theta$  de 10 a 100 y una posición Omega de 0.5 en cuna de Euler.



Figura 26. Difractometro Panalytical X'pert Pro

## CAPÍTULO 3. Resultados y Discusión

### 3.1 Microscopía de Superalación Haynes 230

Para conocer la condición inicial se realizó microscopía óptica y electrónica de barrido de la superaleación Haynes 230 extraída de lingote, el análisis elemental al igual que la microestructura con un aumento 100x se puede observar en la figura 27.

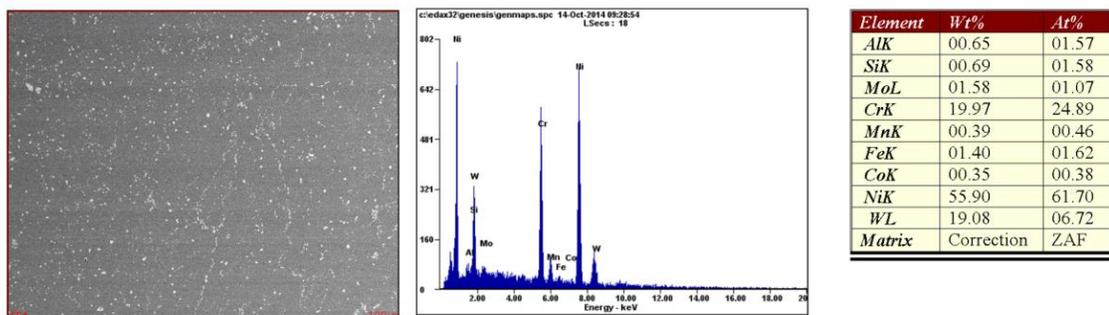


Figura 27. Microestructura de Haynes 230 aumento 100X

En la figura 28 se observa la microestructura de la superaleación Haynes 230, muestra una matriz austenítica (gamma  $\gamma$ ) con precipitados intermetálicos de gamma prima ( $\gamma'$ ), precipitados en forma de carburos y algunos boruros. Para el ataque metalográfico se utilizó el agente químico Kallings 2 [52], el cual está compuesto por 50 ml de metanol, 100 ml de HCl y 4 gr de  $\text{CuCl}_2$ .

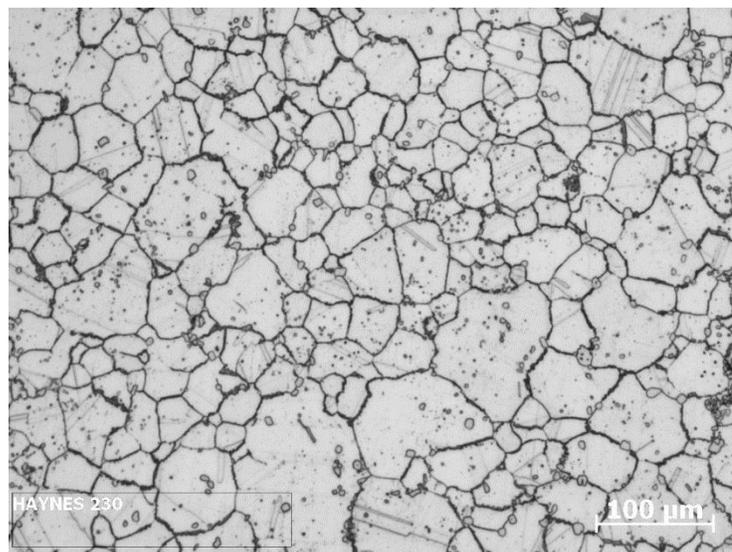


Figura 28. Micrografía de tamaño de grano superaleación Haynes 230

### 3.2 Análisis Termogravimétrico

#### 3.2.1 Curvas termogravimétricas

A continuación se presentan los estudios de la cinética de corrosión de las muestras a 24 horas. Debido a que las 3 muestras presentaron muchas fluctuaciones o etapas, para agilizar el análisis se identificó cada etapa con una letra.

Las curvas termogravimétricas de la superaleación Haynes 230 a 600°C por 24 horas se presenta en la figura 29, y su respectiva identificación de etapas se presenta en la figura 30.

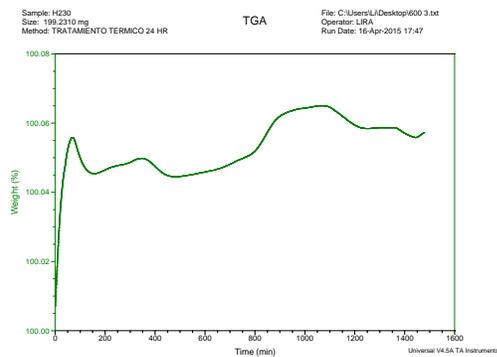


Figura 29. Curvas termogravimétricas de Haynes 230 sulfatadas a 600°C por 24 horas

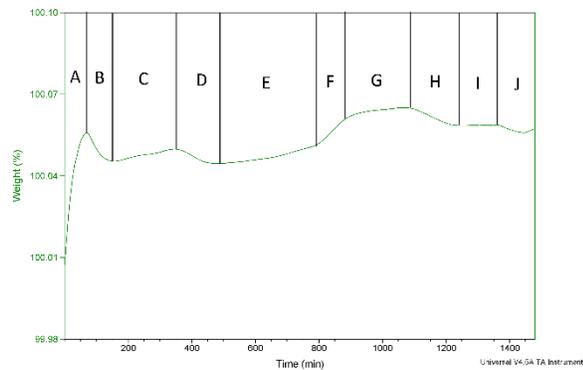


Figura 30. Etapas en curvas termogravimétricas de Haynes 230 sulfatadas a 600°C por 24 horas

En la muestra a 600°C a 24 horas se identificaron 10 etapas de cinética de corrosión cuyos cambios de peso se pueden observar en la figura 31, Empezando por una etapa de transición con un comportamiento lineal, “A”, la cual tiene un pico muy elevado, aquí la temperatura del equipo se comienza a estabilizar mientras está en contacto con el flujo, SO<sub>2</sub>, se tiene una

ganancia de un 0.05%, lo cual indica que el gas está reaccionando con la superficie del material y se esté almacenando posiblemente S.

En la etapa B hay una gran pérdida de peso de 0.01%, la superficie está siendo sulfatada debido a su composición química hasta llegar a la etapa C, donde las condiciones dejadas por la etapa B permiten la formación de una nueva etapa o costra muy pequeña con tendencia lineal y con tan solo un 0.004% de ganancia de peso y de nuevo esta costra llega a un punto intermedio donde tanto el material como el gas están en equilibrio y después ya no hay estabilidad en ese ambiente material-gas y vuelve a sulfatarse en la etapa "D" con una pérdida de peso del 0.005%, es decir, en la etapa "D" se degrada la etapa "C" y una parte de la etapa "A". A partir de la etapa "D" se presentan 3 tipos de cinéticas diferentes, "E, F y G", con una ganancia de 0.008, 0.008 y 0.002% respectivamente. En la etapa E existe una tendencia lineal seguida de un comportamiento logarítmico en F y G.

A partir de la etapa "G", comienza la etapa "H", la cual conlleva una degradación de 0.006% que elimina la etapa "G" seguido de una porción de la etapa "F", donde parte de esta etapa "F" se estabiliza por 130 minutos, llamada etapa "I", y finalmente en la etapa "J" hay una degradación de 0.002% que degrada la etapa "F" y termina el experimento. Aparentemente existe el crecimiento de una capa protectora muy estable en las etapas "E" y "F".

Todas estas variaciones que existen es debido a que no se está generando una capa protectora, ya que podemos observar un comportamiento lineal en las primeras etapas, lo cual indica que el material está siendo atacado por el gas sin ninguna protección, lo cual trae como consecuencia esta cinética.

El estudio de la cinética de sulfidación de Haynes 230 a 600°C por 24 horas se presenta en la tabla 11.

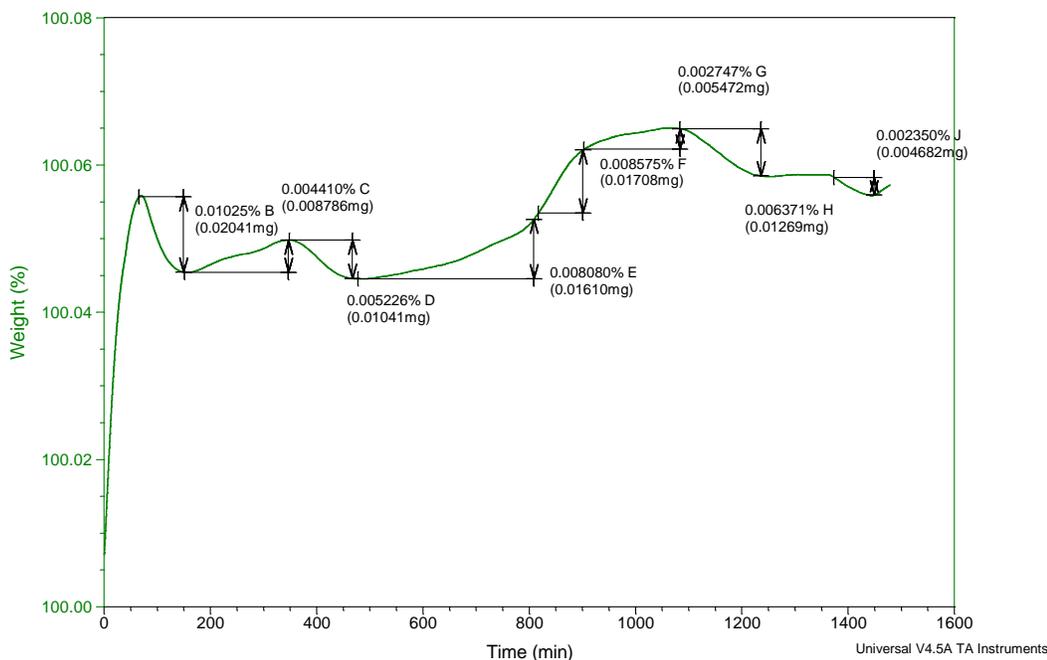


Figura 31. Cambios de peso en etapas en curvas termogravimétricas de Haynes 230 sulfatadas a 600°C por 24 horas

Tabla 11. Cambios de peso en diferentes etapas de Haynes 230 sulfatada a 600°C por 24 horas

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Cambio de peso (%)	+0.053	-0.0102	+0.0041	-0.0052	+0.008	+0.0085	+0.0027	-0.0063	-0.0023	+0.0013
Cambio de peso (mg)	+0.1055	-0.0204	+0.0087	-0.0104	+0.0161	+0.017	+0.0054	-0.0126	-0.0046	+0.0027
Tiempo de etapa (min)	70	75	198	117	336	100	194	150	130	70
Cambio de peso por año (mg/año)	+794.58056	-143.4537	+23.3228	-46.7649	+25.185	+89.7724	+14.8251	- 44.4657	- 18.92968	+20.8888

La curva de ganancia de peso vs tiempo de la superaleación Haynes 230 a 700°C por 24 horas se presenta en la figura 32, y su respectiva identificación de etapas se presenta en la figura 31. Se identificaron 8 etapas, las cuales, no tienen cambios tan radicales como las que se tuvo la muestra a 600°C, esto probablemente a que 600°C es la temperatura con mayor actividad en azufre, a partir de esta temperatura, se esperan resultados menos drásticos.

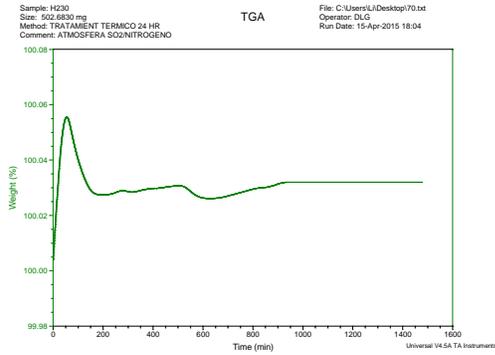


Figura 32. Curvas termogravimétricas de Haynes 230 sulfatadas a 700°C por 24 horas

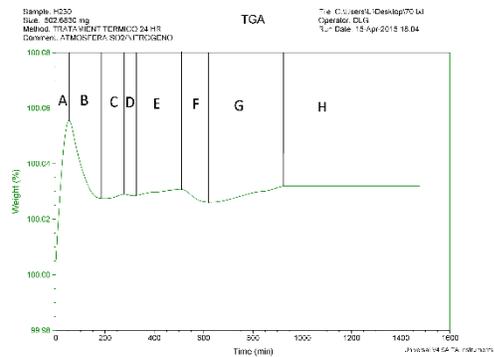


Figura 33. Etapas en curvas termogravimétricas de Haynes 230 sulfatadas a 700°C por 24 horas

Tomando en cuenta la figura 33, se encuentra un inicio de nucleación en la etapa “A” con un comportamiento lineal, con una gran ganancia de peso de 0.05%, seguida de la etapa “B”, con un posible desprendimiento de la etapa “A” con una degradación de un 0.027%, un poco más de la mitad de la etapa “A” se degrado.

Posteriormente se presenta en la etapa “C” una posible generación de costra de tendencia lineal con una pequeña ganancia de 0.0009% de peso, es posible que la etapa “A” quiera regenerarse, pero debido a las condiciones, en la etapa “D” vuelve a tener una degradación de 0.0005% que se lleva un poco más de la mitad de la etapa “C”.

Después de esta degradación, al parecer se crean las condiciones para una nueva etapa con comportamiento lineal, “E”, en la cual se presenta la iniciación de 2 costras diferentes, pero debido a su tamaño, se identificó como una sola, la ganancia de peso de la etapa “E” fue de 0.0018%. A partir de este punto, la etapa F, el material sufre una gran degradación de 0.0044%, la cual degrada completamente la etapa “E” y “C”, quedando de nuevo solo la etapa “A”.

Por último se genera la etapa “G” con tendencia lineal y un crecimiento de 0.005% seguida de un estado de estabilidad.

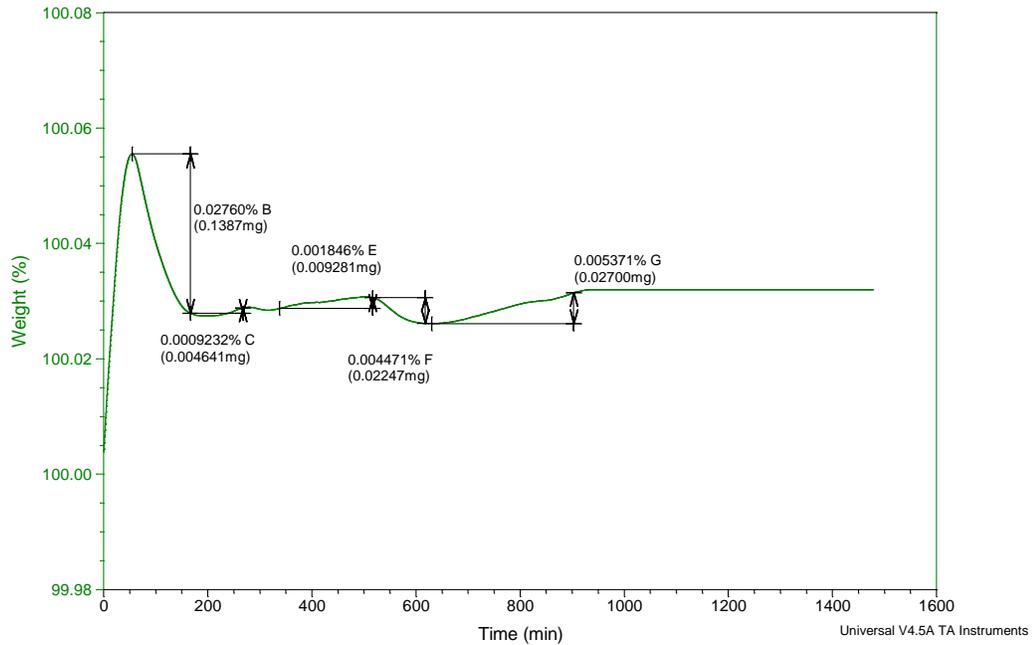


Figura 34. Cambios de peso en etapas en termogravimétricas de Haynes 230 sulfatadas a 700°C por 24 horas

Tabla 12. Cambios de peso en diferentes etapas de Haynes 230 sulfatada a 700°C por 24 horas

	A	B	C	D	E	F	G	H
Cambio de peso (%)	+0.053	-0.0276	+0.0009	-0.0009	+0.0018	-0.0044	+0.0053	+0.0063
Cambio de peso (mg)	+0.1055	-0.1387	+0.0046	-0.0004	+0.0092	-0.02247	+0.027	+0.0126
Tiempo de etapa (min)	57	127	87	67	174	109	290	529
Cambio de peso por año (mg/año)	+973.1345	-574.02141	+28.038	-3.7262	+28.0350	-108.3507	+48.9351	+12.6084

La curva de ganancia de peso vs tiempo de la superaleación Haynes 230 a 800°C por 24 horas se presenta en la figura 35, y su respectiva identificación de etapas se presenta en la figura 36. A 800°C, se presenta la curva con más variación de peso de todas las muestras.

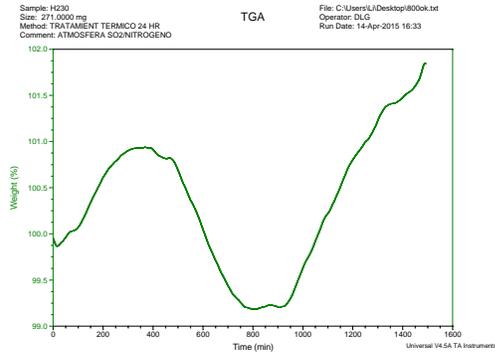


Figura 35. Curvas ganancia de peso vs tiempo de Haynes 230 sulfatadas a 800°C por 24 horas

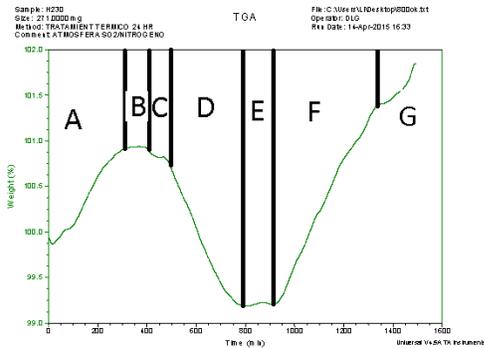


Figura 36. Etapas en curvas ganancia de peso vs tiempo de Haynes 230 sulfatadas a 800°C por 24 horas

De acuerdo con la figura 36, la etapa A consiste en un comportamiento lineal con una ganancia de peso de 0.97% en 270 minutos, lo cual es bastante, seguido de aparentemente la generación de una nueva costra de comportamiento parabólico en la etapa B con menor velocidad de crecimiento y con una ganancia de 0.077%.

Posteriormente a la etapa generada en B se genera una pérdida de tiempo con 2 etapas: C y D. En la etapa C tenemos una pérdida de 0.11%, eliminando la etapa B, pero después al parecer esto crea una superficie muy sensible contra el ambiente, lo cual trae como consecuencia la etapa D con una pérdida de peso de 1.61%, eliminando la capa que se generó en A y por tanto comienza a haber pérdida en la superaleación hasta que la superficie está en equilibrio con el ambiente en la etapa E, seguido de una ganancia muy grande de peso de 2.12% con comportamiento lineal en la etapa F y 0.44% en la etapa G. Debido a esto, se espera costras con alto contenido de azufre en la microestructura.

Sample: H230  
 Size: 271.0000 mg  
 Method: TRATAMIENTO TERMICO 24 HR  
 Comment: ATMOSFERA SO2/NITROGENO

TGA

File: C:\Users\LI\Desktop\800ok.txt  
 Operator: DLG  
 Run Date: 14-Apr-2015 16:33

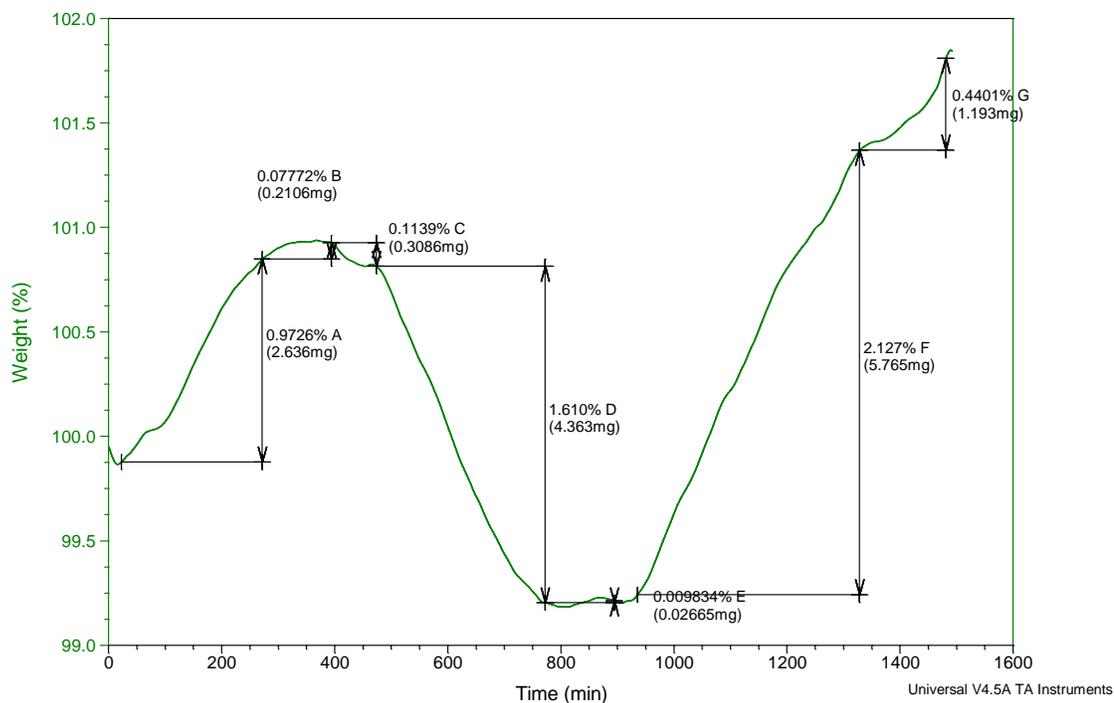


Figura 37. Curvas de ganancia de peso vs tiempo en la muestra Haynes 230 a 800°C por 24 horas

Tabla 13. Cambios de peso en diferentes etapas de Haynes 230 sulfatada a 800°C por 24 horas

	A	B	C	D	E	F	G
Cambio de peso (%)	+0.9726	+0.0777	-0.1139	-1.61	+0.0098	+2.127	+0.4401
Cambio de peso (mg)	+2.636	0.2106	0.3086	4.363	0.0266	0.4401	1.193
Tiempo de etapa (min)	270	122	80	305	104	442	117
Cambio de peso por año (mg/año)	+5131.4133	907.3062	2027.502	7518.6649	134.685	523.3406	5359.323

### 3.2.2 Estudio de la cinética de sulfidación

Como se observó en las figuras anteriores, la cinética de sulfidación en la superaleación Haynes 230 presenta varias etapas de evolución de capas. Debido a esto, el estudio de la cinética de sulfidación para cada muestra se realizará por cada etapa, identificando

Para determinar la energía de activación, la cual es la cantidad de energía que se requiere para que 2 compuestos puedan modificar su composiciones [48], necesario calcular la constante de velocidad K [23, 47-51], que se describe como:

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k * t \text{ Ec. 8 [23]}$$

Donde:

$\Delta m$ : cambio de peso en g

A: área de la muestra en  $\text{cm}^2$

t: tiempo de sulfidación en segundos.

El área de la superficie de las muestras es de  $0.16\text{cm}^2$ . Para simplificar el cálculo de k, se puede recalculer con los datos anteriores las gráficas del apartado anterior para generar una nueva grafica de  $\Delta m/A$  vs  $1/t$  y calcular su pendiente [23,47- 51], está pendiente será el valor de k, las gráficas recalculadas son las siguientes:

Tabla 14. Constantes de velocidad de reacción “k” en etapas de Haynes 230 sulfatada a 600°C por 24 horas

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
9.3471E-11	-2.7847E-11	4.8166E-12	-1.1686E-11	4.7857E-12	2.6334E-11	3.4043E-12	-1.4608E-11	5.8039E-13	-7.6580E-12

Tabla 15. Constantes de velocidad de reacción “k” en etapas de Haynes 230 sulfatada a 700°C por 24 horas

A	B	C	D	E	F	G	H
0.0011	-2.5785E-4	1.5141E-5	-1.0643E-5	8.6319E-6	-1.8330E-5	1.6745E-5	4.7713E-32

Tabla 16. Constantes de velocidad de reacción “k” en etapas de Haynes 230 sulfatada a 800°C por 24 horas

A	B	C	D	E	F	G
0.0114	2.4208E-4	-0.0031	-0.0151	0.0011	0.0127	0.0078

Una vez calculado la constante de velocidad de reacción, se puede relacionar con la ecuación de Arrhenius para calcular la energía de activación:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \text{ Ec. 9 [50]}$$

Donde  $k_0$  es el factor pre-exponencial,  $Q$  es la energía de activación,  $R$  es la constante de gases ideales y  $T$  es la temperatura en K. La energía de activación se puede calcular de la misma manera que  $k$  al agregar logaritmo en ambos lados y para poder eliminar el exponente, dando como resultado:

$$\log k = \log k_0 - \left(\frac{Q}{2.303r}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{Ec. 10}$$

Debido a que los diferentes valores del factor de velocidad de reacción no dependen de la temperatura, sino del tiempo, se puede calcular la energía de activación como la pendiente de la gráfica de factor de velocidad de reacción vs tiempo [23, 49, 51], las gráficas obtenidas fueron las siguientes:

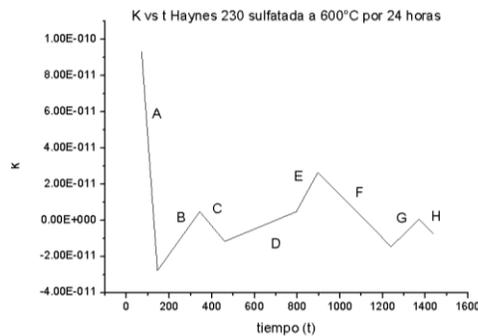


Figura 38 Gráfica factor de velocidad de reacción vs tiempo de Haynes 230 sulfatada a 600°C por 24 horas

Tabla 17. Energía de activación “Q” en etapas de Haynes 230 sulfatada a 600°C por 24 horas

A	B	C	D	E	F	G	H
-1.62E-12	1.65E-13	-1.41E-13	4.90E-14	2.15E-13	-1.19E-13	1.17E-13	-1.18E-13

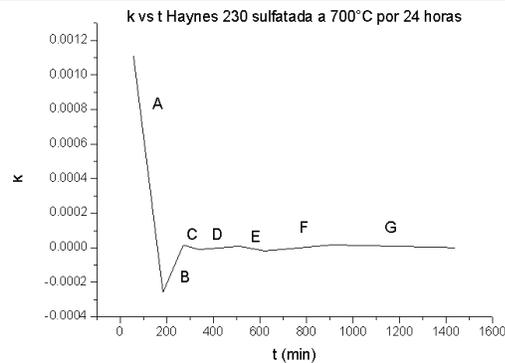


Figura 39. Gráfica factor de velocidad de reacción vs tiempo de Haynes 230 sulfatada a 700°C por 24 horas

Tabla 18. Energía de activación "Q" en etapas de Haynes 230 sulfatada a 700°C por 24 horas

A	B	C	D	E	F	G
-1.08E-05	-3.17E-08	1.21E-07	-2.47E-07	1.11E-07	-3.85E-07	3.14E-06

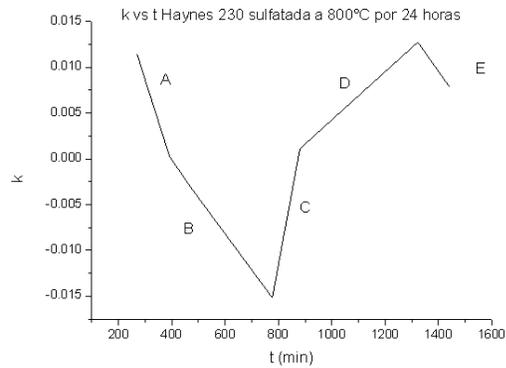


Figura 40. Gráfica factor de velocidad de reacción vs tiempo de Haynes 230 sulfatada a 800°C por 24 horas

Tabla 19. Energía de activación "Q" en etapas de Haynes 230 sulfatada a 800°C por 24 horas

A	B	C	D	E
-9.15E-05	-3.99E-05	1.57E-04	2.63E-05	-4.14E-05

### 5.3 Microscopía Electrónica de Barrido

#### 5.3.1 Superaleación Haynes 230 en 600°C

En la figura 41 se observa la superaleación Haynes 230 en un tiempo de 24 horas a un aumento de 110X, se observa que existe una pequeña generación de costras y tiene preferencia en los defectos del material, en este caso, en las raspaduras, por lo tanto existe corrosión por agrietamiento. En la figura 42 se puede observar estas pequeñas costras y como están depositadas dentro de los defectos. También se presenta un contenido muy alto de Cr y S, seguido de W, pero existe muy poca concentración de oxígeno. En la figura 43 se presenta el análisis elemental de la figura 39, donde se encuentra alto contenido Cr, S y W en toda la superficie, las pequeñas costras tienen alta concentración de Cr y S y es posible que se esté generando sulfatos de cromo. Estas costras está cubriendo el elemento matriz (Ni) al igual que los precipitados de W. También se encuentra Al y Mn, posiblemente debajo del posible sulfato de Cr. En la figura 44 se muestra la sección transversal de la muestra con un aumento de 3400X, ya que el espesor de la costra es de apenas 0.400  $\mu\text{m}$ . Se aprecia que en efecto la costra se constituye de Cr y S y al final de una de las esquinas se aprecia una costra considerablemente grande con los mismos componentes

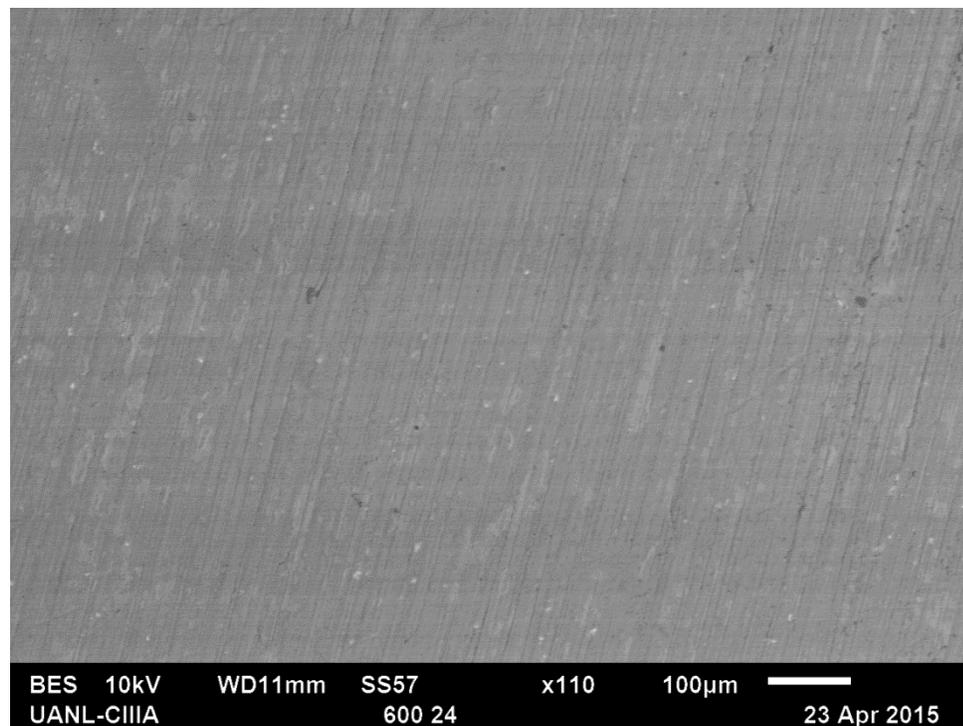


Figura 41. Microestructura superaleación Haynes 230 expuesta a 600°C por 24 horas aumento 110X

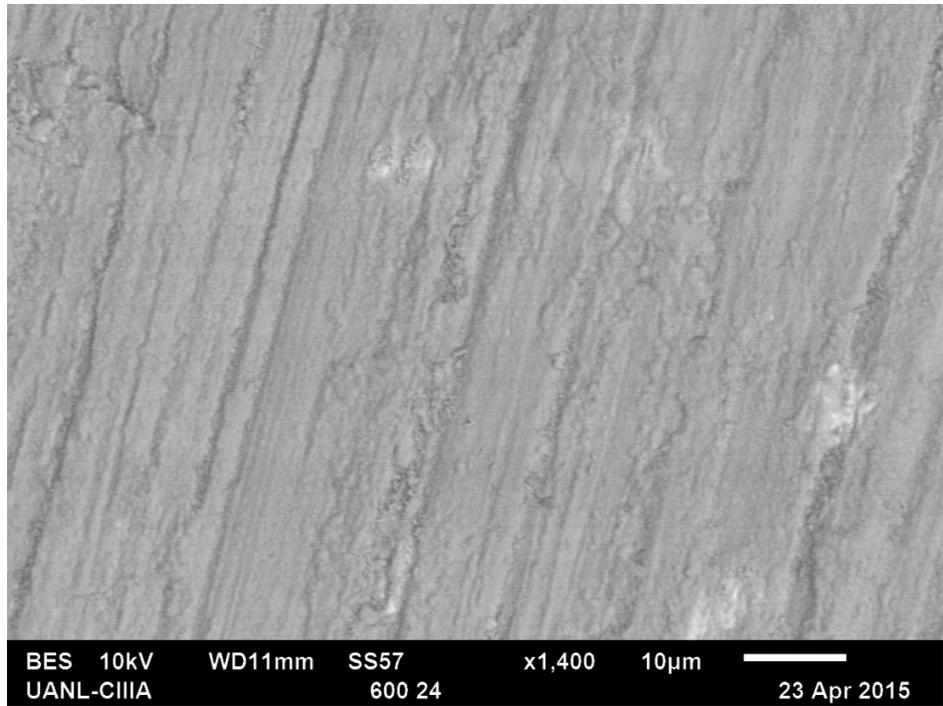
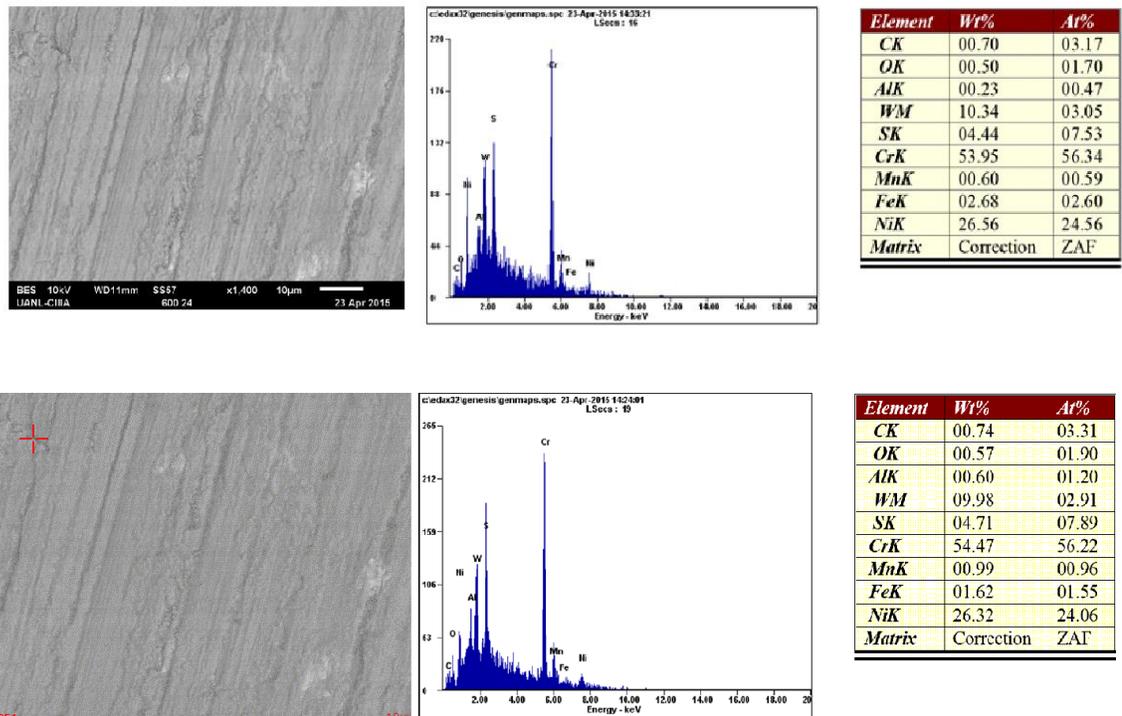


Figura 42. Microestructura superaleación Haynes 230 expuesta a 600°C por 24 horas aumento 1400X



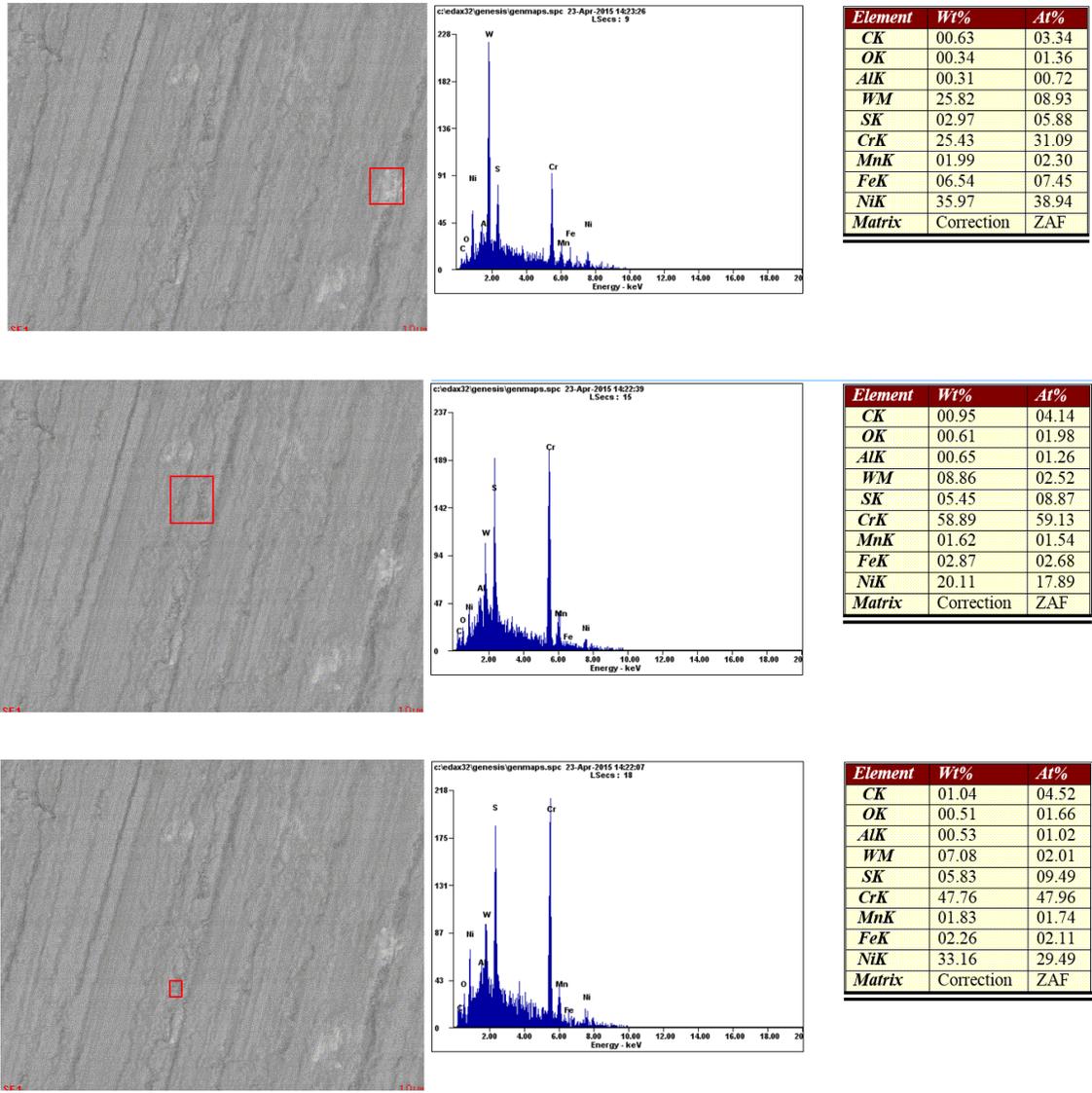


Figura 43. Microestructura y análisis elemental de superaleación Haynes 230 expuesta a 600°C por 24 horas aumento 1400X

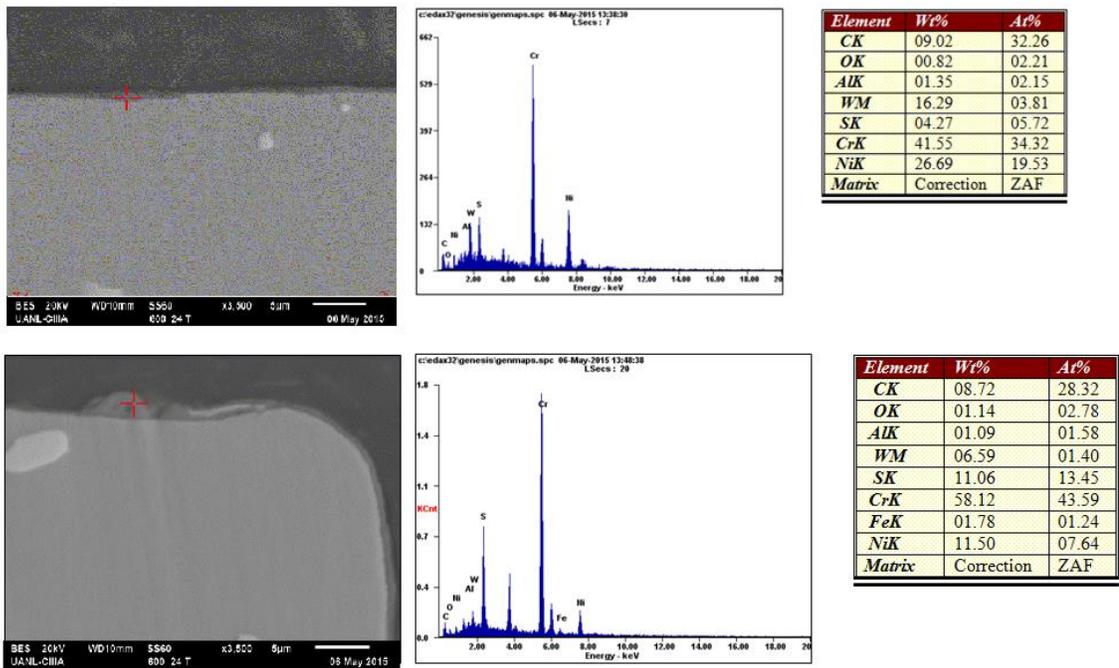


Figura 44. Microestructura sección transversal superaleación Haynes 230 expuesta a 600°C por 24 horas en aumento 3400X

En la figura 45 se observa la superaleación Haynes 230 en un tiempo de 48 horas que existe una mayor generación de costras en comparación con la misma prueba pero a 24 horas y también existe una preferencia en la generación en las raspaduras del material debido al desbastado, por lo que existe corrosión por agrietamiento. En la figura 46 se observa estas costras y como están depositadas dentro de los defectos y también como es que no cubren los precipitados de W. En la figura 47 se presenta el análisis elemental, donde en efecto hay alto contenido en Cr, W y Ni. Las costras más grandes tienen un contenido de Cr y Mn, existe mayor contenido de Mo que de Mn en la superficie. Existe muy poca concentración de S y de hecho, en ciertos análisis puntuales no existe concentración de S. La concentración de O es similar a 24 horas. Existe mayor concentración de Mo que de Mn en la superficie. En la muestra a 24 horas no se encontró Mo y concentración de Mo es similar a la de 48 horas. En la sección transversal de la figura 48 se puede observar mediante el análisis elemental que las costras tienen alto contenido de Cr y Mn, pero no se encontró Mo.

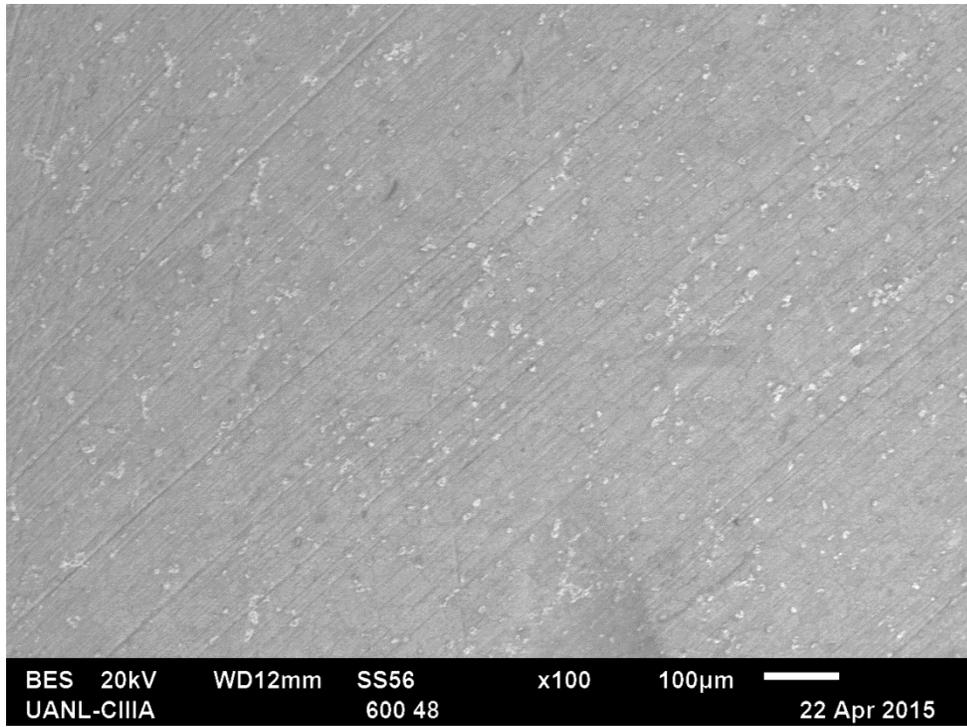


Figura 45. Microestructura superaleación Haynes 230 expuesta a 600°C por 48 horas aumento 100X

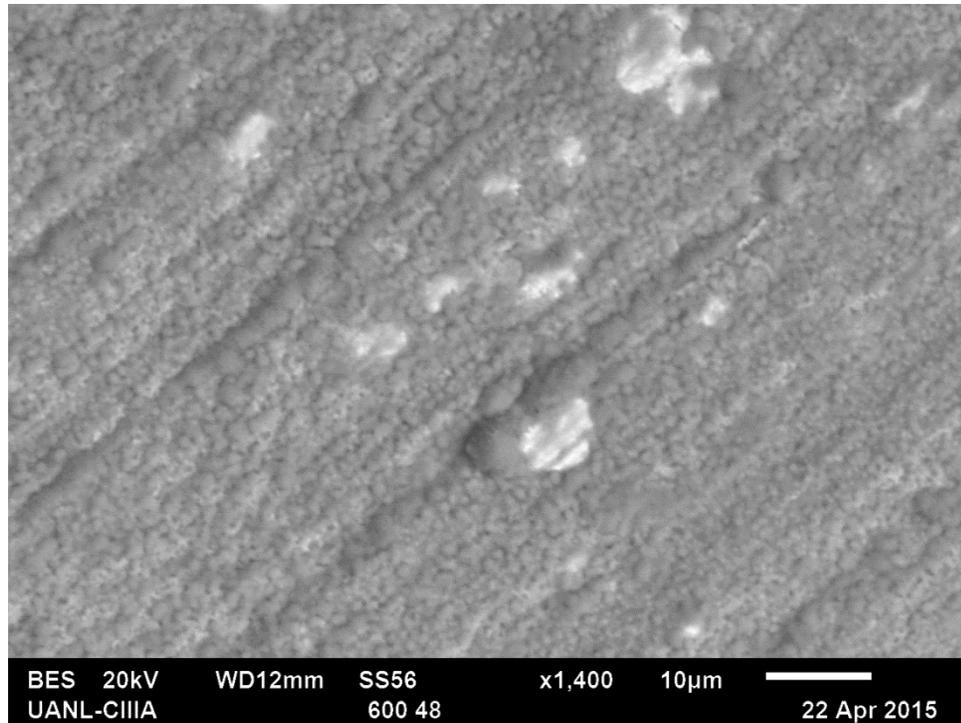
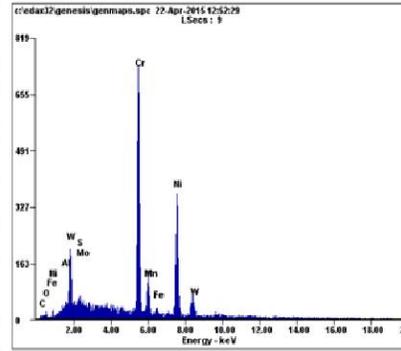
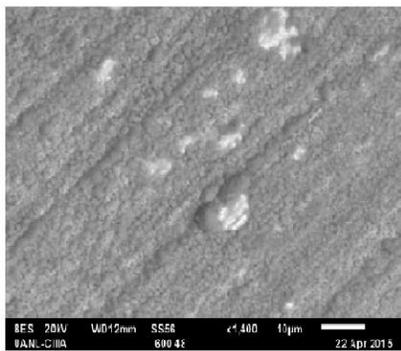
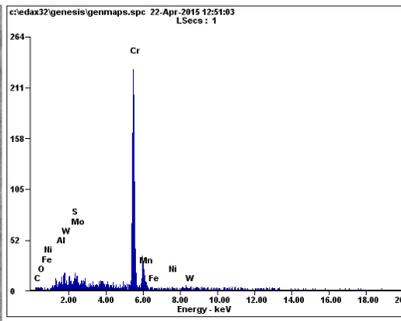
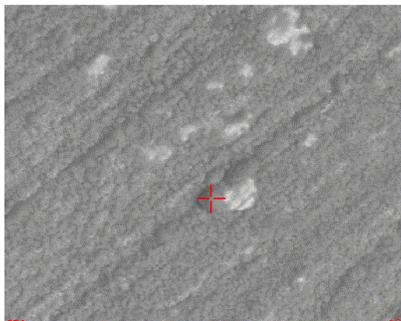


Figura 46. Microestructura de superaleación Haynes 230 expuesta a 600°C por 48 horas aumento 1400X



Element	Wt%	At%
CK	01.32	06.47
OK	00.69	02.52
AlK	00.64	01.39
MoL	02.43	01.49
SK	00.00	00.00
CrK	35.65	40.29
MnK	01.37	01.47
FeK	01.43	01.50
NiK	39.37	39.41
WL	17.10	05.47
Matrix	Correction	ZAF



Element	Wt%	At%
CK	00.56	02.46
OK	00.72	02.35
AlK	01.41	02.74
MoL	08.16	04.45
SK	00.00	00.00
CrK	83.65	84.19
MnK	00.33	00.31
FeK	00.59	00.55
NiK	02.71	02.41
WL	01.88	00.54
Matrix	Correction	ZAF

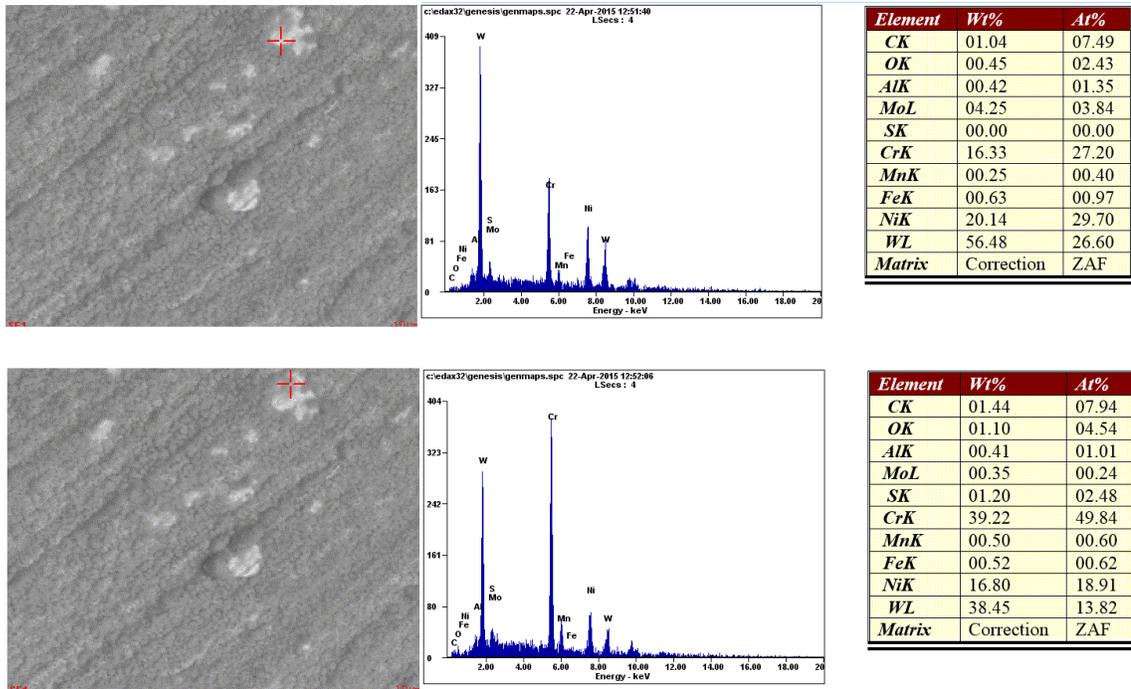


Figura 47. Microestructura y análisis elemental de superaleación Haynes 230 expuesta a 600°C por 48 horas en aumento 1400X

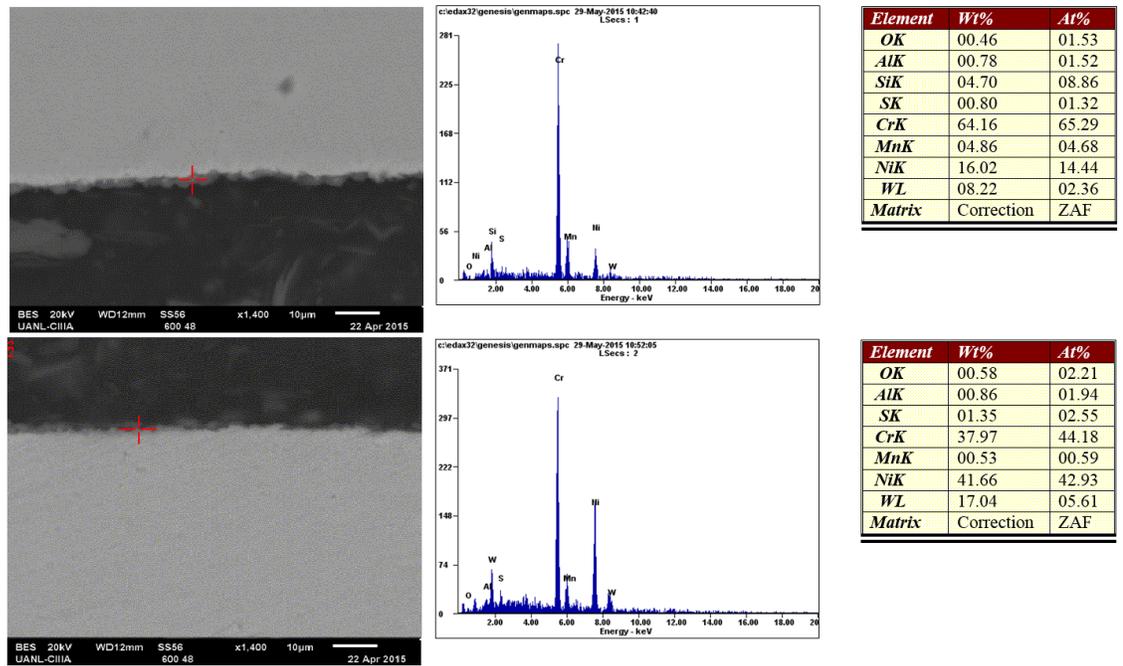


Figura 48. Microestructura sección transversal superaleación Haynes 230 expuesta a 600°C por 48 horas en aumento 3500X

En la superaleación Haynes 230 a 600°C se encontró corrosión por agrietamiento con muy poco contenido de O y debido a que la superficie se cubrió principalmente de Cr, no se tuvo las condiciones para la formación de NiO y mediante el análisis elemental en sección transversal, no se encontraron evidencias de NiS ni CrS intergranularmente, como se planteó en la hipótesis. Sin embargo, se generaron costras de Cr con alto contenido de S, por lo que es posible que en la superficie se haya formado o comenzado la reacción de CrS y en ciertos espacios hasta NiS. Se encontró contenido de Mn y Mo. A 24 horas, la generación de las costras es en las ralladuras que tiene la superficie. A 48 horas existe una dispersión muy uniforme de costras principalmente de Cr.

### **5.3.2 Superaleación Haynes 230 a 700°C**

En la figura 49 se observa la superaleación Haynes 230 a 24 horas en un aumento 100X expuesta a 700°C, se puede notar que la población de costras es menor que a 600°C. En la figura 50, sin embargo, se observa que las costras generadas son mayores que a 600°C al igual de como dichas costras quieren cubrir los precipitados de W. Se observa que hay mucha concentración Cr, S, Al y Mn, seguida de Ni y W. Ni esta debajo de las costras, pero los precipitados de W están demasiado descubiertos en comparación a 600°C. En el análisis elemental de la figura 51 se observa un decremento considerable de S a comparación con la muestra a 600°C, lo cual concuerda con la literatura, y un aumento de W, Cr y Mn, hay muy poco contenido de O. En la figura 52 se observa la sección transversal de la costra, el contenido de S no es uniforme, en algunas zonas se encontró S y en otras no.

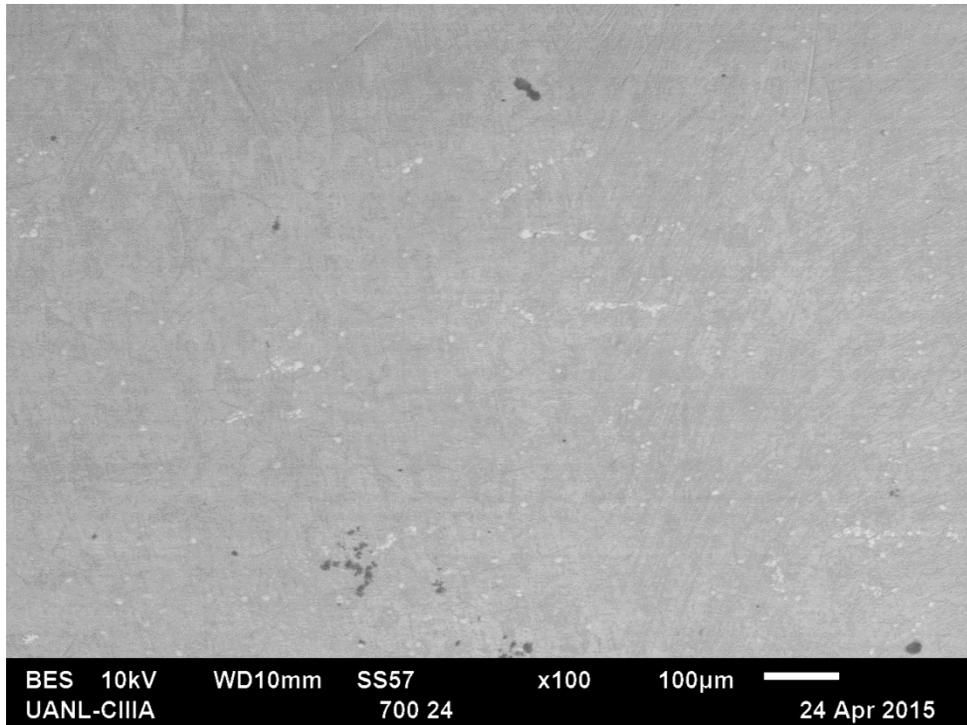


Figura 49. Microestructura superaleación Haynes 230 expuesta a 700°C por 24 horas aumento 100X

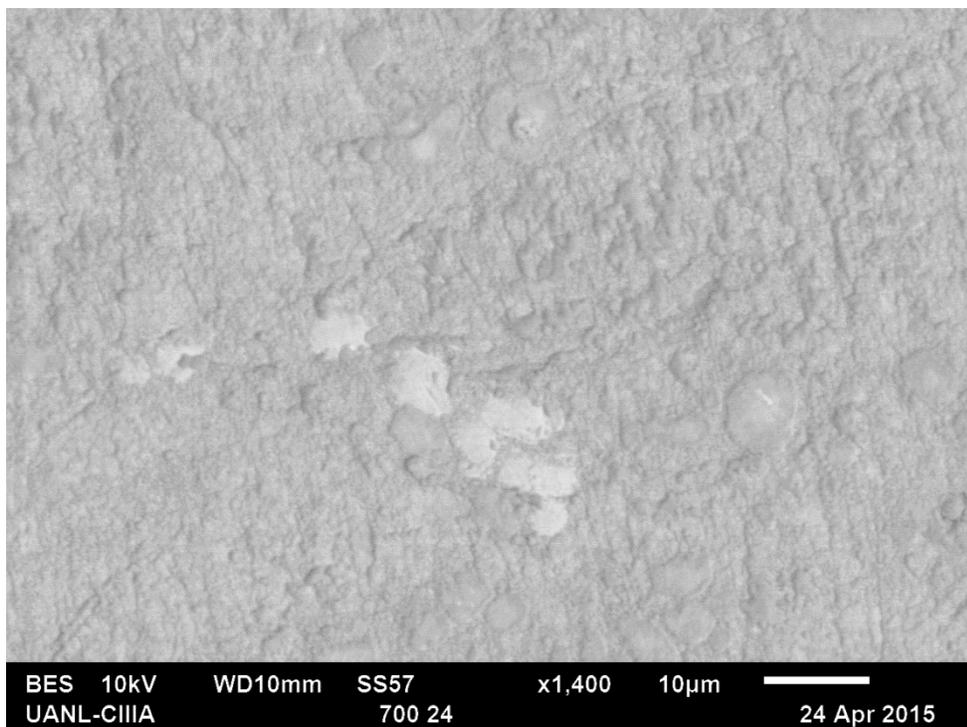
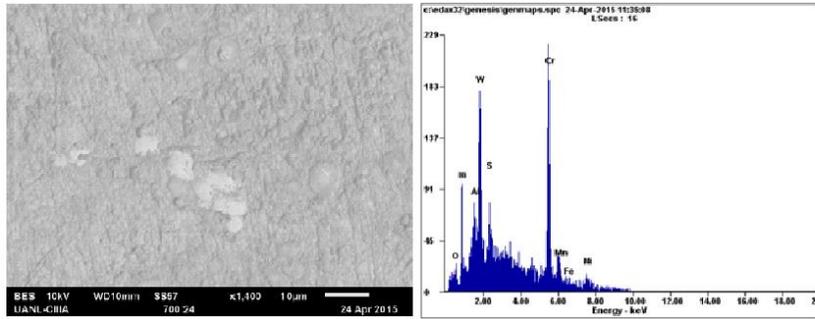
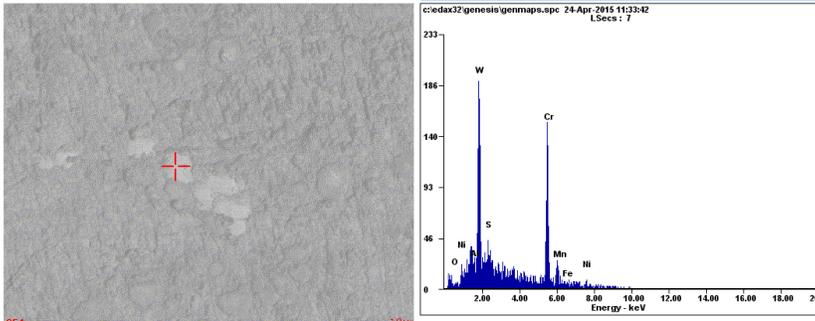


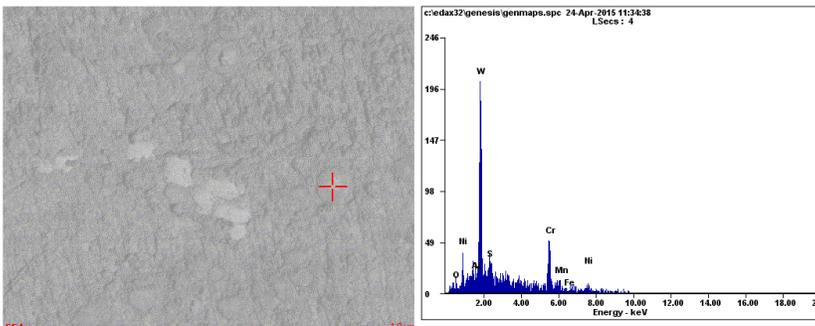
Figura 50. Microestructura superaleación Haynes 230 expuesta a 700°C por 24 horas aumento 1400X



Element	Wt%	At%
<i>OK</i>	00.29	01.05
<i>AlK</i>	01.00	02.19
<i>WM</i>	14.89	04.76
<i>SK</i>	01.59	02.92
<i>CrK</i>	48.85	55.27
<i>MnK</i>	02.54	02.72
<i>FeK</i>	03.71	03.91
<i>NiK</i>	27.13	27.19
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

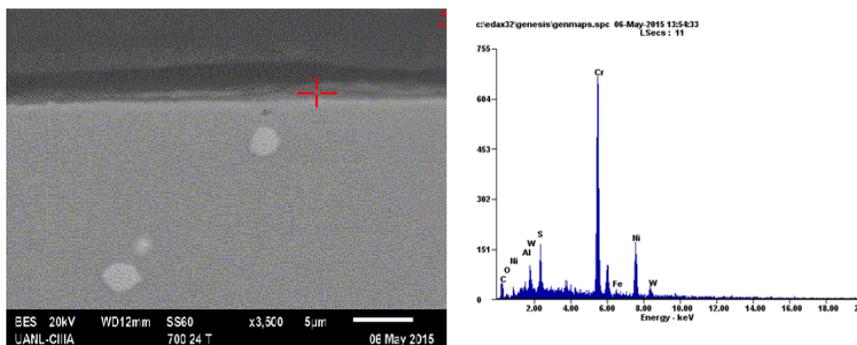


Element	Wt%	At%
<i>OK</i>	00.15	00.60
<i>AlK</i>	00.19	00.46
<i>WM</i>	27.89	09.97
<i>SK</i>	01.11	02.27
<i>CrK</i>	50.78	64.18
<i>MnK</i>	01.41	01.68
<i>FeK</i>	02.80	03.30
<i>NiK</i>	15.68	17.55
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF



Element	Wt%	At%
<i>OK</i>	00.59	02.85
<i>AlK</i>	00.39	01.10
<i>WM</i>	45.37	19.07
<i>SK</i>	01.68	04.04
<i>CrK</i>	25.81	38.36
<i>MnK</i>	01.35	01.90
<i>FeK</i>	00.00	00.00
<i>NiK</i>	24.82	32.67
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura 51. Micrografía y análisis elemental de superaleación Haynes 230 expuesta a 800°C por 24 horas aumento 1400X



Element	Wt%	At%
<i>CK</i>	09.00	31.02
<i>OK</i>	00.80	02.07
<i>AlK</i>	01.25	01.91
<i>SK</i>	04.40	05.67
<i>CrK</i>	49.08	39.06
<i>FeK</i>	01.01	00.75
<i>NiK</i>	24.55	17.30
<i>WL</i>	09.91	02.23
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

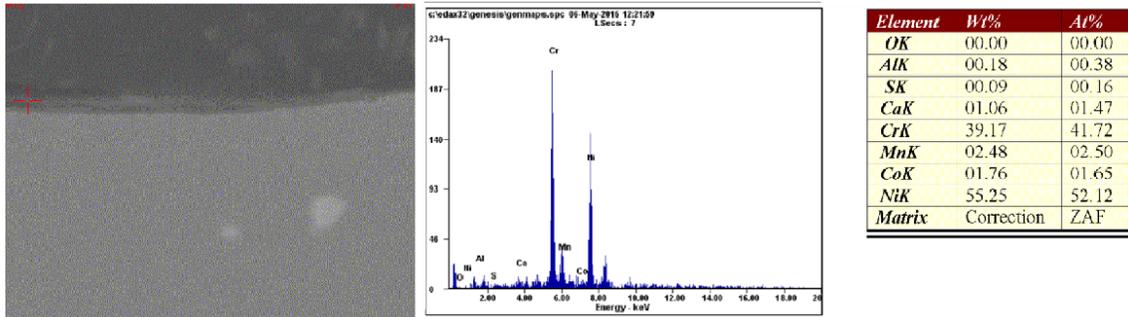


Figura 52. Microestructura sección transversal superaleación Haynes 230 expuesta a 700°C por 24 horas en aumento 3500X

En la figura 53 se expone la superaleación Haynes 230 expuesta a 48 horas. Se puede observar que existe un progreso considerable en el crecimiento de las costras respecto a la muestra a 24 horas. Los precipitados de W están cubiertos por costras con contenido principalmente de Cr, seguido de Mn, Al y S, de acuerdo al análisis elemental de la figura 37, que a diferencia de la muestra en el mismo lapso de tiempo pero a 600°C, aquí si existe presencia de S, similar concentración que a la muestra a 24 horas al igual que concentración de O. En la figura 53 se puede observar ralladuras debido al desgaste pero curiosamente existen ralladuras donde no se aprecia una preferencia en crecimiento de costra, a diferencia de las muestra a 600°C, por lo que no es tan pronunciada la corrosión por agrietamiento. En la figura 56 en la sección transversal se encontró contenido considerable de Mn, Al y S, al igual que un contaminante debido a la manipulación de la muestra, Ca.

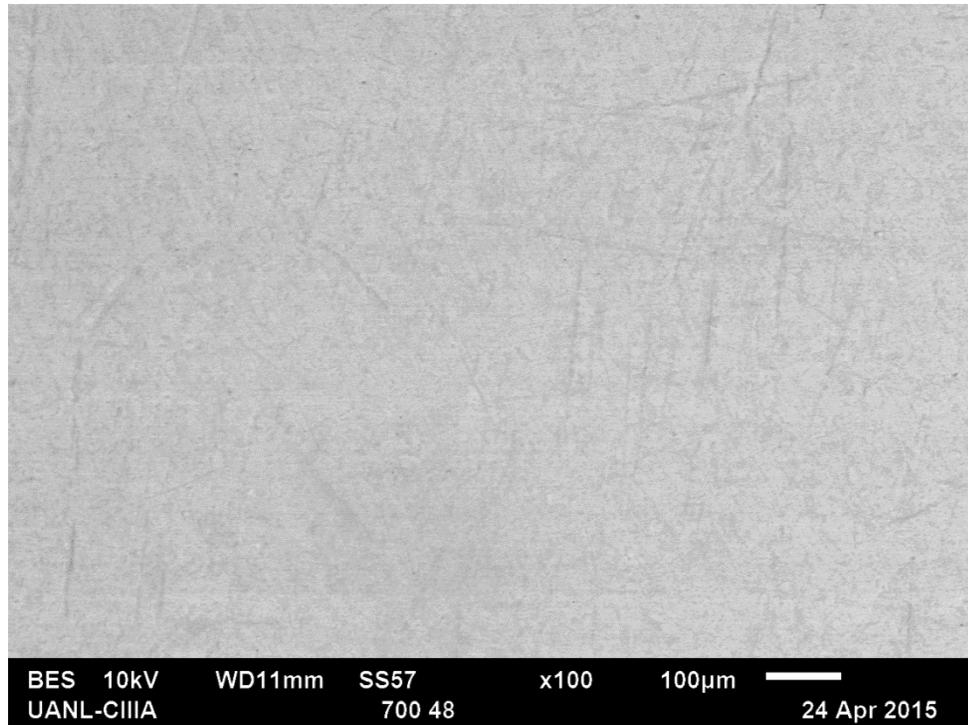


Figura 53. Microestructura superaleación Haynes 230 expuesta a 700°C por 48 horas aumento 100X

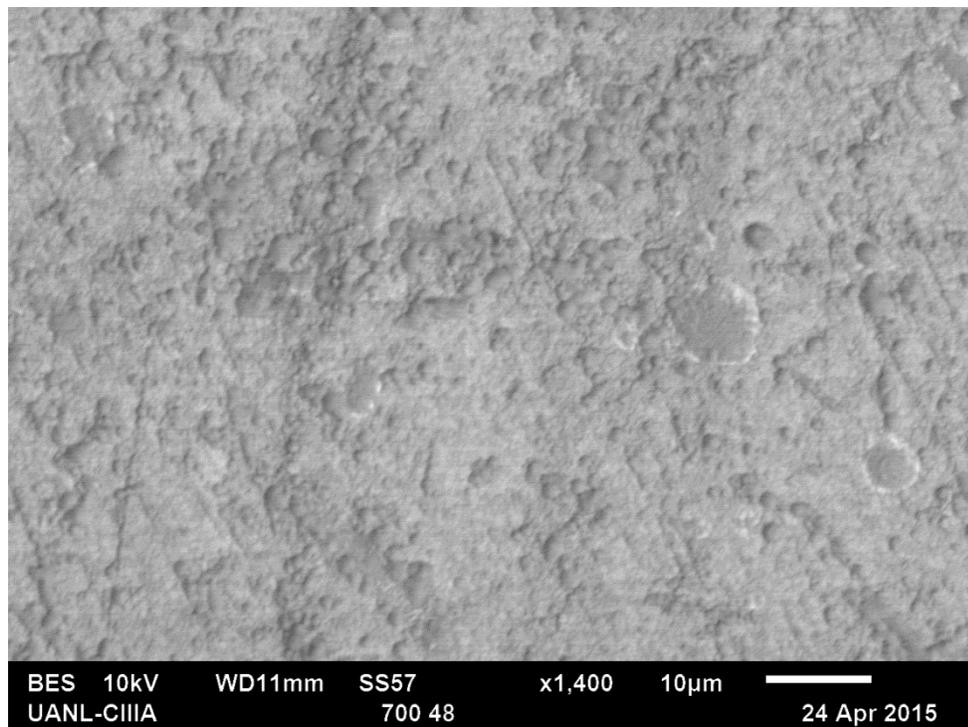
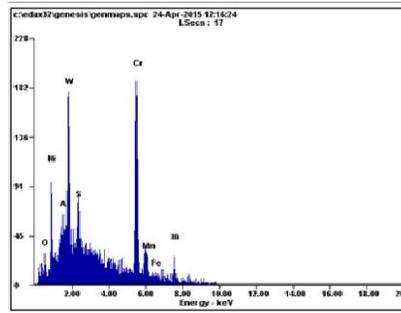
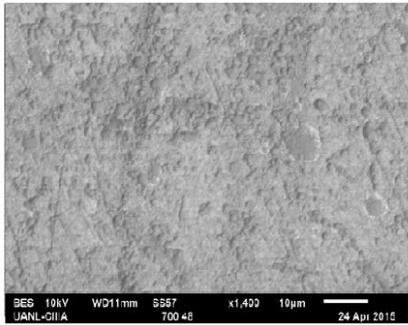
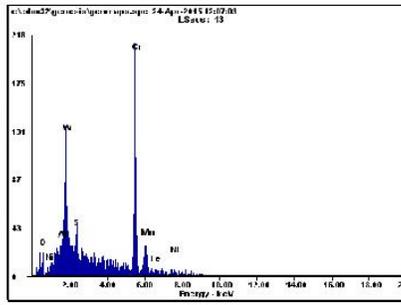
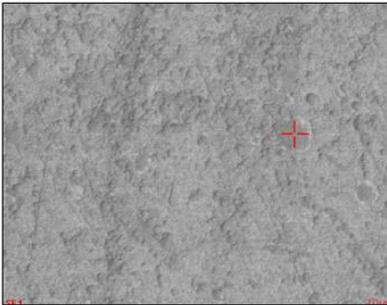


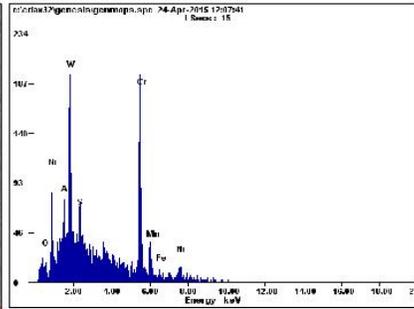
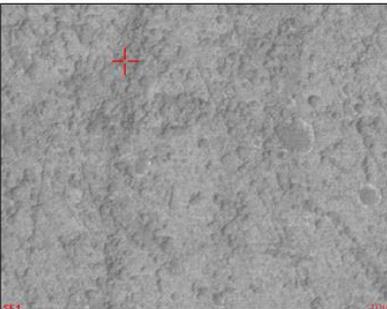
Figura 54. Microestructura superaleación Haynes 230 expuesta a 700°C por 48 horas aumento 1400X



Element	Wt%	At%
OK	00.51	01.92
AlK	01.14	02.54
WM	18.74	06.11
SK	01.91	03.56
CrK	47.89	55.24
MnK	01.35	01.48
FeK	01.36	01.46
NiK	27.11	27.70
Matrix	Correction	ZAF

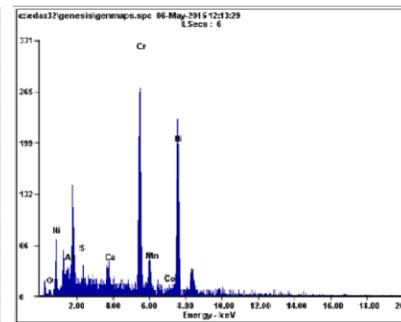


Element	Wt%	At%
OK	00.58	02.13
AlK	00.00	00.00
WM	13.54	04.36
SK	00.96	01.77
CrK	45.26	51.51
MnK	02.01	02.16
FeK	02.43	02.58
NiK	35.22	35.50
Matrix	Correction	ZAF



Element	Wt%	At%
OK	00.68	02.42
AlK	00.19	00.40
WM	13.40	04.14
SK	01.34	02.37
CrK	69.50	75.95
MnK	02.00	02.07
FeK	03.47	03.53
NiK	09.42	09.12
Matrix	Correction	ZAF

Figura 55. Microestructura y análisis elemental de superaleación Haynes 230 expuesta a 700°C por 48 horas aumento 1400X



Element	Wt%	At%
OK	00.28	00.92
AlK	02.41	04.73
SK	01.78	02.94
CaK	02.55	03.37
CrK	34.74	35.41
MnK	01.17	01.12
CoK	00.94	00.84
NiK	56.14	50.67
Matrix	Correction	ZAF

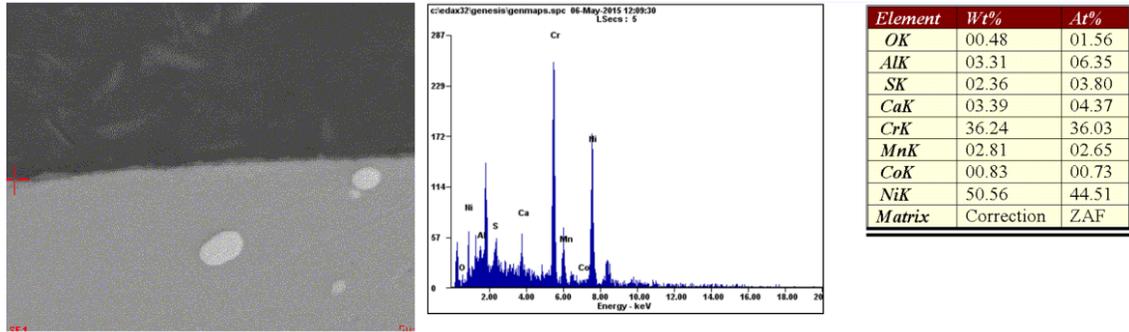


Figura 56. Microestructura sección transversal superaleación Haynes 230 expuesta a 700°C por 48 horas en aumento 3500X

A 700°C disminuyó la concentración superficial de S, pero la concentración de O siguió siendo baja. Aumentó la concentración superficial de Mn y no se encontró Mo. Por tanto no se dieron las condiciones para la generación de NiO debido a que la superficie está cubierta de Cr, y debido a esto, es posible la iniciación de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las costras de Cr tenían concentración de S, por lo que también es posible la iniciación de sulfuros. En las imágenes tomadas con el SEM se ve un incremento considerable en el tamaño y esparcimiento de las costras a 700°C a diferencia de la muestra a 600°C, pero a 48 horas, existe una dispersión no uniforme de capas de Cr, a diferencia con la muestra a 600°C.

### 5.3.2 Superaleación Haynes 230 a 800°C

En la figura 57 y 58 se aprecia una preferencia en el crecimiento de costra en las fronteras de grano y al parecer los precipitados de W han sido recubiertos. En la figura 58 demuestra un decremento de S, con picos altos de Cr, W y Ni, Mn incrementó también. Se realizó un análisis puntual en las costras en las fronteras de grano y tiene alto contenido de Cr y Mn, es posible que estén reaccionando juntos debido a la alta temperatura. Los picos de W y Al es posible a que sea debido que debajo de la costra de Cr- Mn se haya cubierto los precipitados de W y se esté generando una sub costra de Al. En la figura 60 se observa la sección transversal de la muestra y el espesor de la costra con un aumento de 3500X. Mediante un análisis puntual elemental se observa que en efecto la costra que se está generando es probablemente de Cr y Mn.

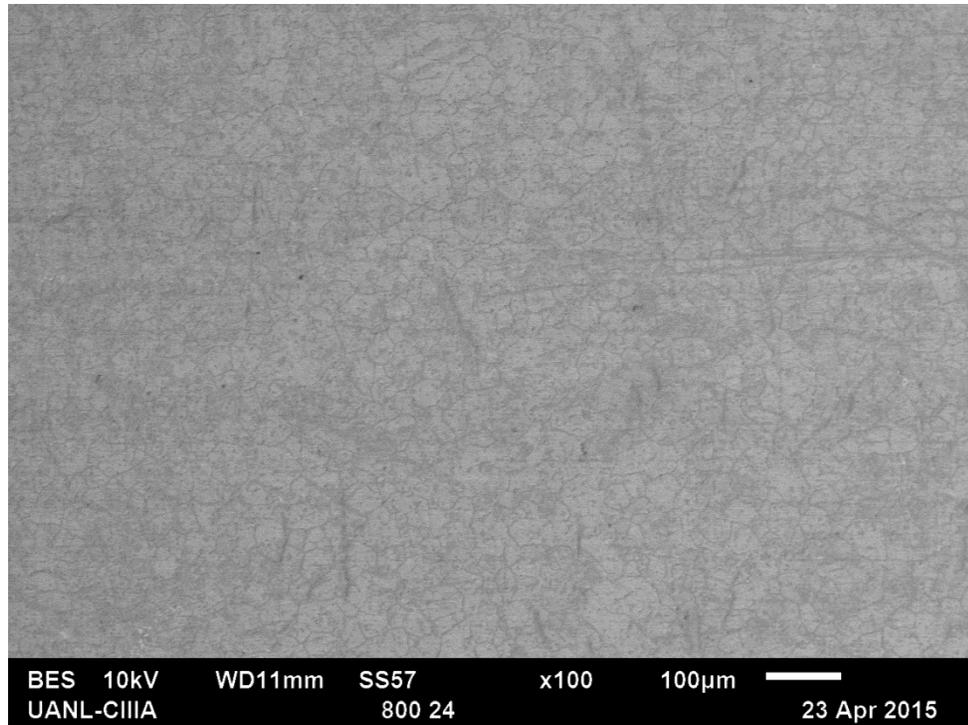


Figura 57. Microestructura superaleación Haynes 230 expuesta a 800°C por 24 horas aumento 100X

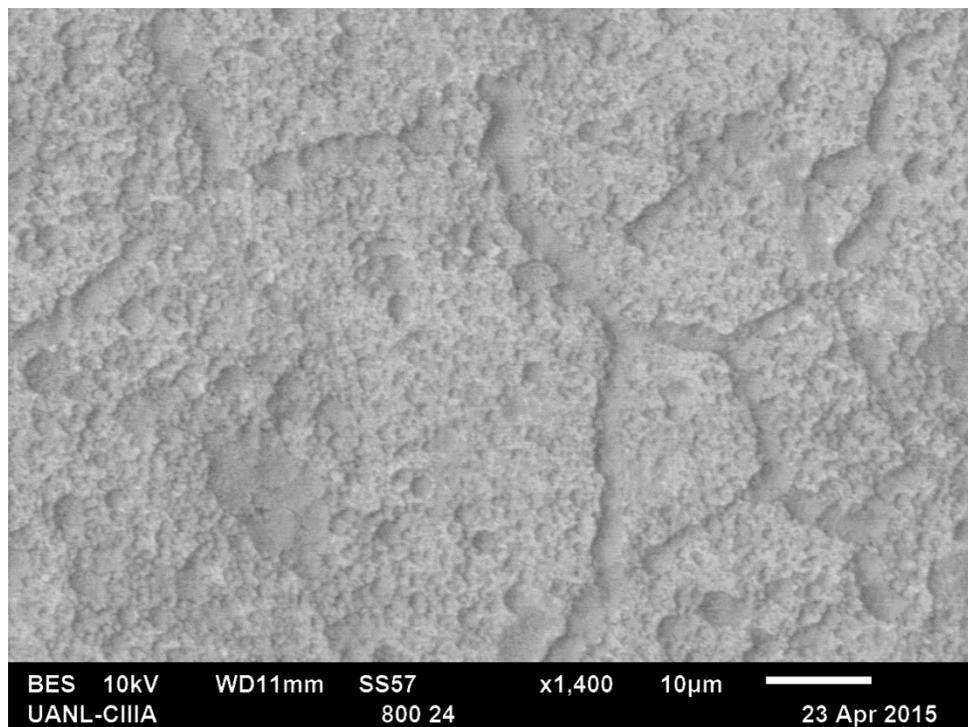
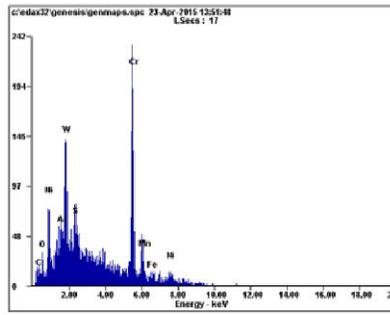
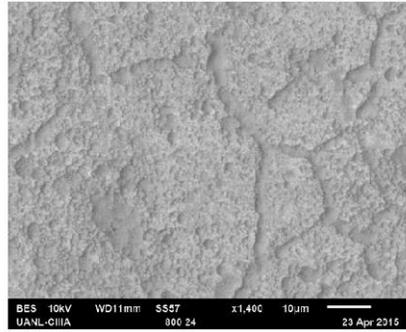
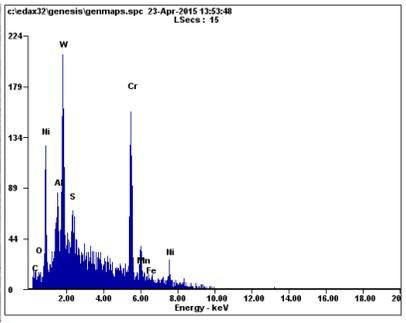
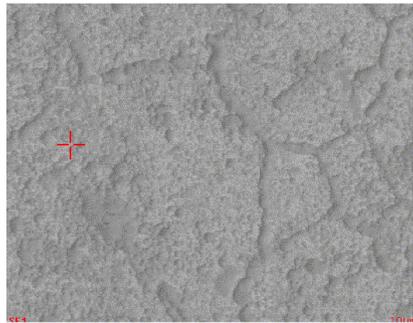


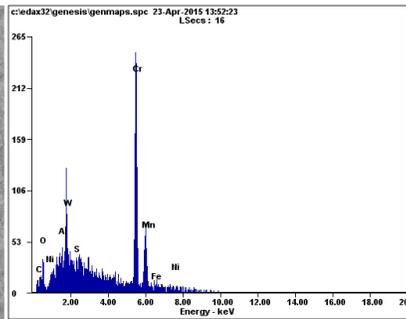
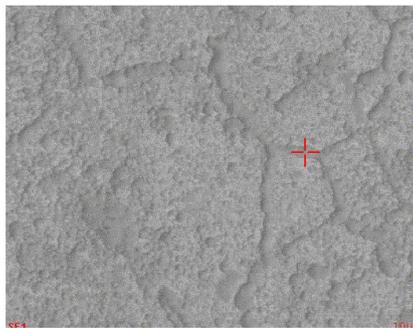
Figura 58. Microestructura superaleación Haynes 230 expuesta a 800°C por 24 horas aumento 1400X



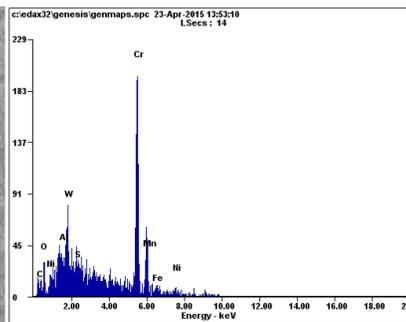
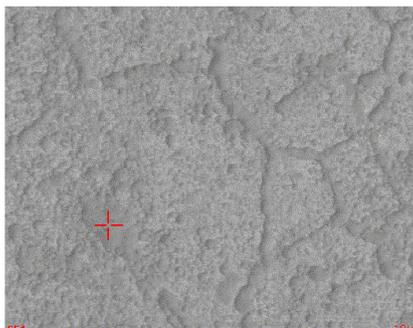
Element	Wt%	At%
CK	00.68	03.23
OK	00.43	01.53
AlK	00.94	01.98
WM	13.81	04.27
SK	01.33	02.36
CrK	48.74	53.25
MnK	04.60	04.76
FeK	02.36	02.40
NiK	27.10	26.22
Matrix	Correction	ZAF



Element	Wt%	At%
CK	00.57	02.79
OK	00.32	01.19
AlK	00.89	01.95
WM	15.32	04.93
SK	01.25	02.30
CrK	32.10	36.53
MnK	02.44	02.62
FeK	04.04	04.28
NiK	43.07	43.40
Matrix	Correction	ZAF



Element	Wt%	At%
CK	00.59	02.67
OK	00.69	02.34
AlK	00.94	01.89
WM	09.08	02.67
SK	00.65	01.09
CrK	61.11	63.50
MnK	14.49	14.25
FeK	03.30	03.19
NiK	09.15	08.42
Matrix	Correction	ZAF



Element	Wt%	At%
CK	00.82	03.62
OK	00.62	02.05
AlK	00.95	01.85
WM	06.84	01.96
SK	00.79	01.29
CrK	65.96	66.90
MnK	09.93	09.53
FeK	02.92	02.76
NiK	11.16	10.02
Matrix	Correction	ZAF

Figura 59. Microestructura y análisis elemental de muestra Haynes 230 expuesta a 800°C por 24 horas aumento 1400X

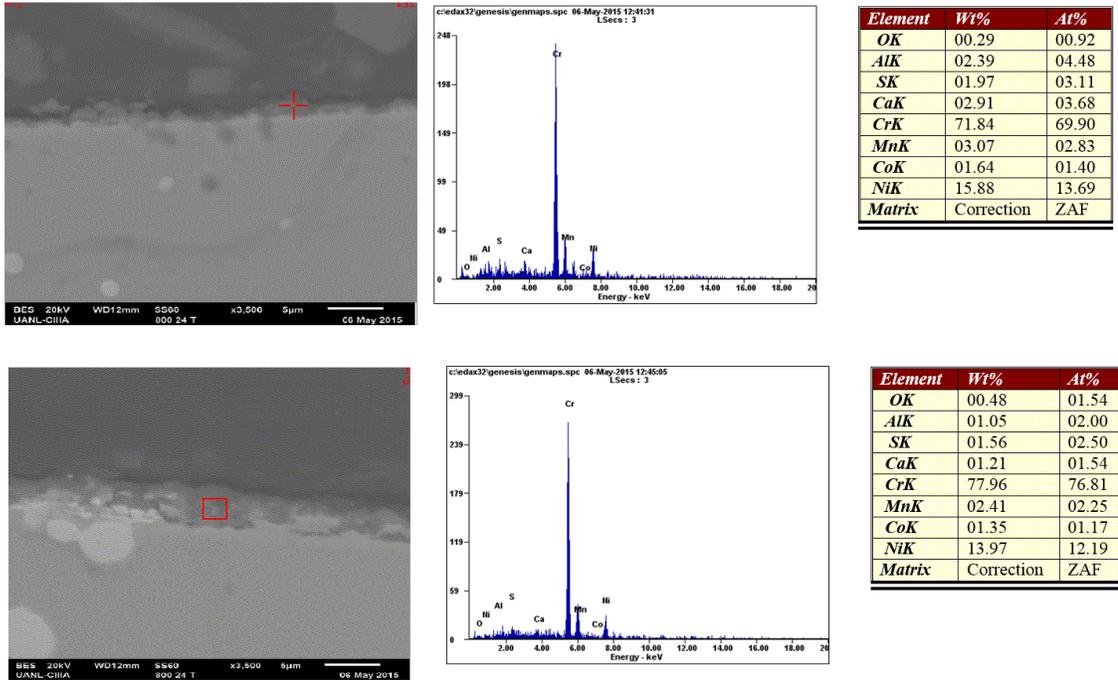


Figura 60. Sección transversal muestra Haynes 230 expuesta a 800°C por 24 horas en aumento 3500X

La figura 61 muestra la superaleación Haynes 230 sulfatada en un tiempo de 48 horas, y se observa muy poca actividad, de hecho, es muy diferente la cinética de corrosión respecto a 24 horas. En la figura 62 se muestra como la generación de costra es preferente en las ralladuras hechas por el desbastado, pero es mínimo en comparación con las otras muestras. Se presentan granos muy grandes de W cubiertos por pequeños rastros de Cr. Existe contenido de Mo y picos considerables de S. Pese a las diferentes cinéticas de la muestra a 24 horas y a 48 horas, los contenidos elementales de Cr, W, Mn, S y Al son similares, cuya diferencia notable a 48 horas es la aparición de Mo, como se muestra en la figura 63. En la figura 64 se presenta la sección transversal, donde se realiza un análisis elemental en la costra y no se encontró concentración de Mo, sólo Cr, Mn y S.

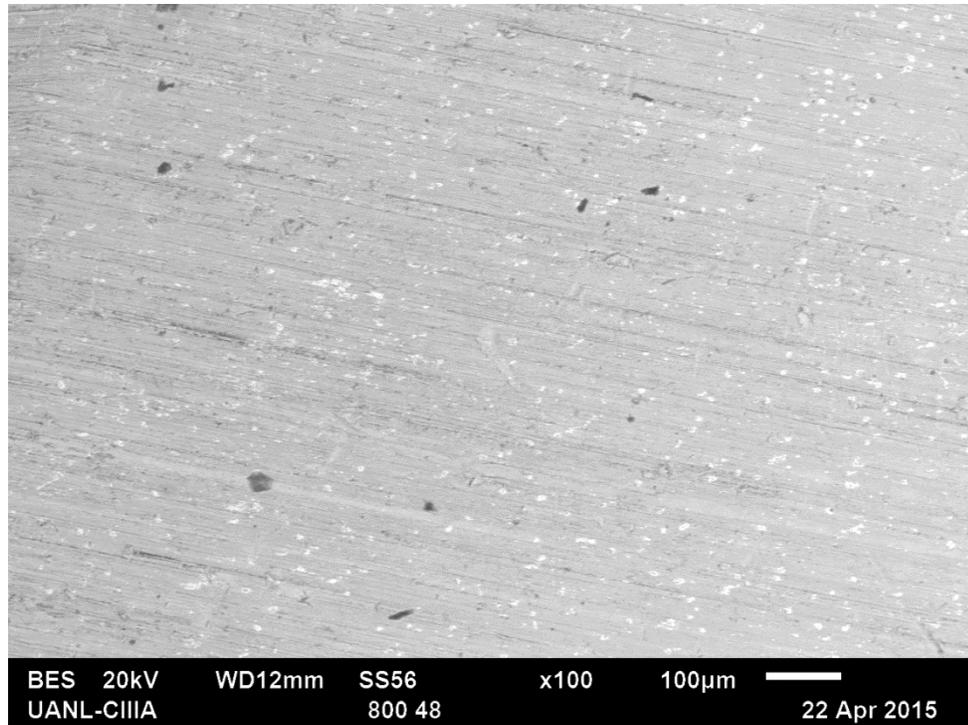


Figura 61. Microestructura superaleación Haynes 230 expuesta a 800°C por 48 horas aumento 100X

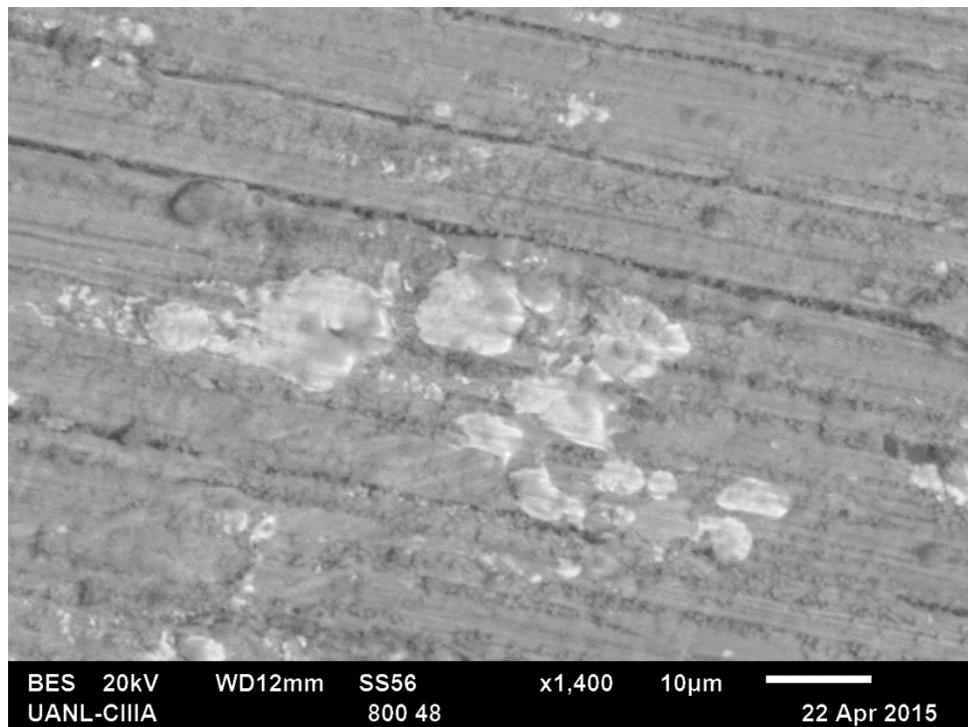
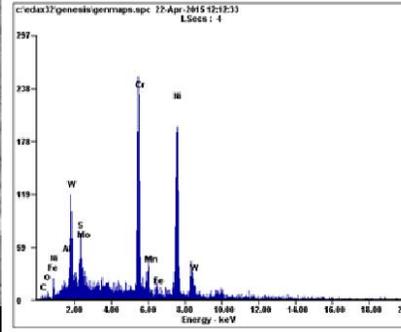
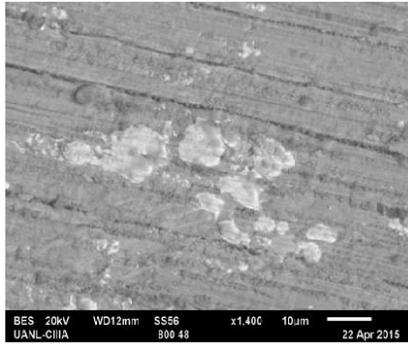
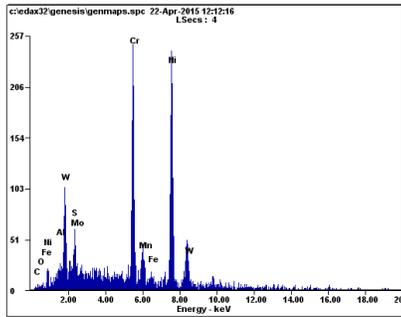
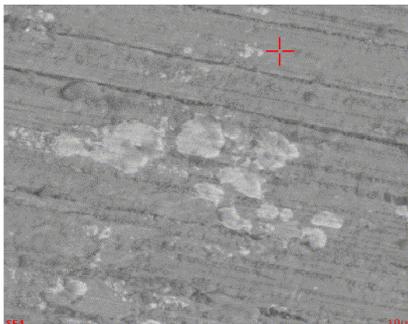


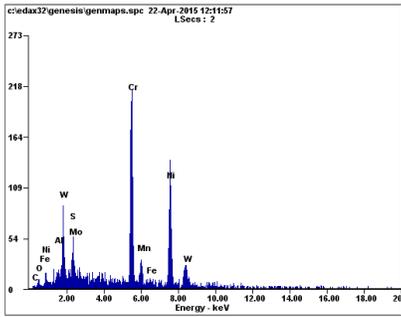
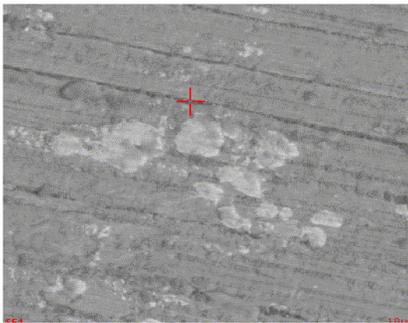
Figura 62. Microestructura superaleación Haynes 230 expuesta a 800°C por 48 horas aumento 1400X



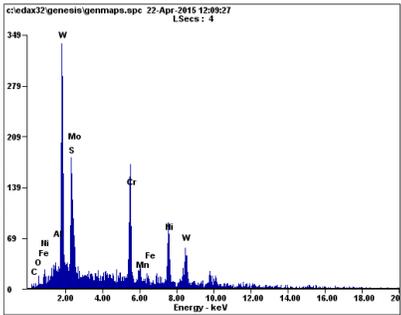
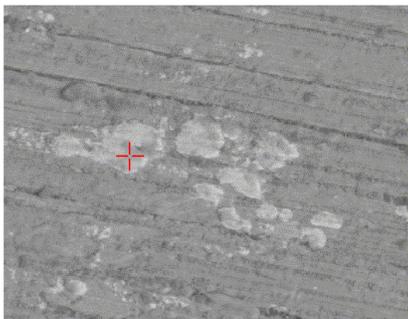
Element	Wt%	At%
CK	01.42	07.28
OK	00.32	01.24
AlK	00.46	01.05
MoL	04.79	03.08
SK	00.49	00.93
CrK	26.08	30.92
MnK	00.45	00.51
FeK	01.19	01.32
NiK	44.71	46.94
WL	20.09	06.73
Matrix	Correction	ZAF



Element	Wt%	At%
CK	00.87	04.49
OK	00.40	01.56
AlK	00.99	02.27
MoL	05.00	03.23
SK	00.16	00.31
CrK	23.27	27.76
MnK	01.18	01.33
FeK	01.24	01.38
NiK	48.81	51.57
WL	18.09	06.10
Matrix	Correction	ZAF



Element	Wt%	At%
CK	00.62	03.20
OK	00.53	02.04
AlK	01.16	02.66
MoL	04.16	02.69
SK	01.14	02.20
CrK	31.84	37.99
MnK	00.27	00.31
FeK	01.74	01.93
NiK	37.84	39.99
WL	20.72	06.99
Matrix	Correction	ZAF



Element	Wt%	At%
CK	01.10	07.28
OK	01.02	05.08
AlK	00.59	01.74
MoL	23.59	19.58
SK	00.00	00.00
CrK	16.02	24.53
MnK	00.71	01.03
FeK	01.21	01.72
NiK	16.13	21.87
WL	39.63	17.16
Matrix	Correction	ZAF

Figura 63. Microestructura y análisis elemental de muestra Haynes 230 expuesta a 800°C por 48 horas aumento 1400X

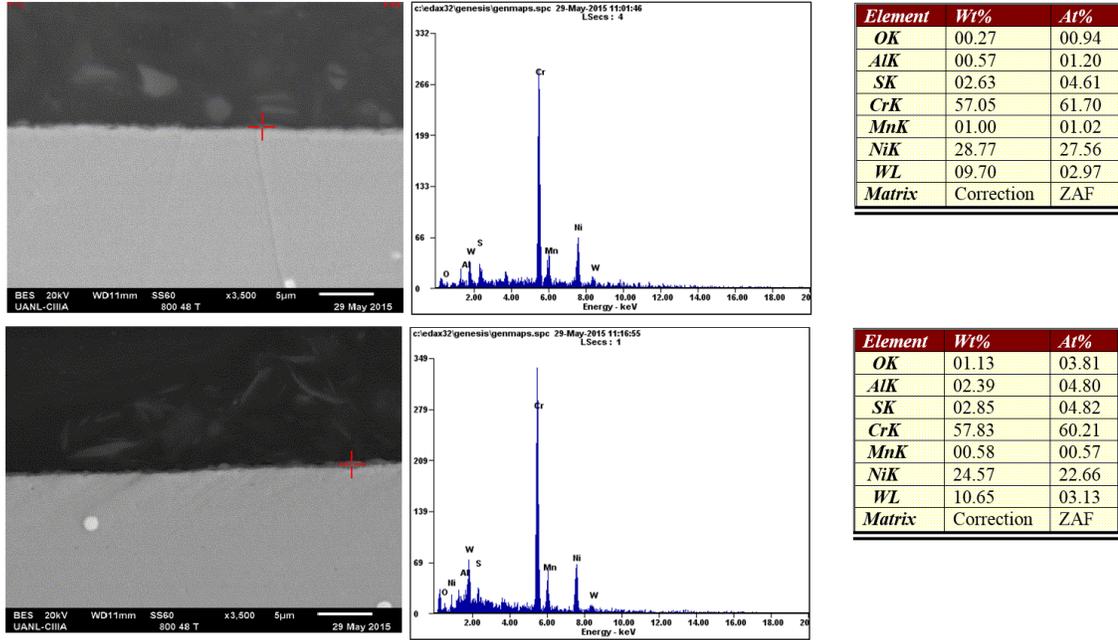


Figura 64. Microestructura y sección transversal muestra Haynes 230 expuesta a 800°C por 48 horas en aumento 3500X

En la superaleación Haynes 230 sulfatada a 800°C se encontró menos concentración de S y Mn, pero mayor contenido de Mo y una concentración de O similar a las muestras anteriores. Las cinéticas de corrosión a 24 y a 48 son muy diferentes una de otra. Es posible que se haya generado pequeñas cantidades de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pero debido a que hay poca concentración de O y debido al alto contenido de Cr y W, se propone que gran parte de O reaccionó para formar  $\text{CrO}_3$  y  $\text{WO}_3$  y no solamente en esta muestra, sino en todos los eventos.

Las 6 muestras tuvieron un incremento notorio en Cr y S en la superficie, a excepción de la muestra de 600°C a 48 horas, donde el contenido de S es muy escaso y en ciertas zonas el análisis elemental no encontró contenido. Por otra parte, hubo muy poca concentración de O en general, lo cual fue muy extraño ya que el gas que se aplicó es  $\text{SO}_2$ , lo cual indica que debería haber el doble de O que de S. Debido al alto contenido de W y Cr, es posible que O haya reaccionado con W para formar  $\text{WO}_3$  y con Cr para formar  $\text{CrO}_3$ , los cuales son muy volátiles de acuerdo a la literatura, sin embargo, debido a que no se realizó un estudio de cromatografía de gases, esto queda como una propuesta.

Se encontró poco contenido de Al en las costras, cuyo concentración no vario considerablemente en las muestras. Según la literatura, uno de los usos de Al en poca concentración en la aleación es protección intergranular contra corrosión al generarse una capa interna de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Debido a la

poca concentración que se encontró de O, es posible una preferencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las costras de Cr, mientras Cr reaccionaba principalmente con S.

La presencia de Mn en las muestras es debido a que reacciona con Cr para aumentar su punto de fusión. Hsiao- Ming [53] indica que NiO no es termodinámicamente estable en ambientes reducidos de oxígeno, pero  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  si son, ya que al estudiar los análisis elementales de las microestructuras se puede decir que el ambiente es reducido. Vineberg [54] indica que a ambientes reducidos, tanto  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no son buenos protectores contra sulfidación debido a que no pueden regenerarse, por tanto a esto tuvimos tantas variaciones en las curvas termogravimétricas. Sheybany [12] realizó un estudio de vapor de azufre a una aleación Ni-30 Cr y otra con una capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , indica que hubo más sulfidación en la muestra con la capa de óxido ya que esta se desprendió de la superficie y agravó la sulfidación.

Se pudo comprobar de acuerdo con Mrowec [14] mediante el análisis elemental que conforme aumenta la temperatura (descartando la muestra de  $600^\circ\text{C}$  a 48 horas) el contenido de S decrece, y conforme aumenta el tiempo, aumenta el tamaño de las capas protectoras, principalmente compuestas de Cr, recubriendo de una forma uniforme y dejando por debajo Ni. En las capas de Cr se encontró S, posiblemente se esté comenzando a generar sulfuros de Cr.

Zhu Rizhang [6] menciona que en sales fundidas, S tiene 2 etapas: la primera se reduce de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y reacciona con elementos de la aleación para formar sulfuros, los cuales constituyen un líquido eutéctico en el metal. La segunda es que los sulfuros metal-metal se oxidan por moléculas de  $\text{O}_2$ , liberando sulfuros de metales que reaccionan con el metal matriz. Esto pudo tener una etapa de iniciación en las muestras si se consideramos la siguiente suposición. Si tomamos en cuenta que el mayor contenido de O reaccionó con  $\text{WO}_3$  y  $\text{CrO}_3$ , el poco contenido de O que se encontró en el análisis elemental es posible que estuviera en un proceso de iniciación de descomposición de los también posibles sulfuros que se estuviesen generando, principalmente de Cr, ya que donde se encontró, en la mayoría de los casos se encontró también S y O en una concentración muy mínima.

Spengler [28] propone que el azufre reacciona en la aleación para formar  $\text{Cr}_3\text{S}_4$ , la cual al oxidarse libera azufre libre para después volver a formar otro sulfuro, y así el sulfuro avanzará internamente. Sin embargo en los análisis elementales en sección transversal no se encontró S en el interior del material, pero cabe mencionar que esto es debido principalmente al poco tiempo de exposición.

D. J. Young [13] realizó un experimento en una aleación Ni-Cr-Mo para analizar como el Mo reacciona ante sulfidación, concluyó que la presencia de Mo desestabiliza  $\text{Cr}_3\text{S}_4$  al aumentar su presión de disociación. Menciona que una adición de 10% de Mo es suficiente para generar una capa externa de  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  lo que protege a la aleación de sulfidación interna. Entre Cr, Ni y Mo,  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  es el producto estable de acuerdo al sistema cuaternario y su extrema lenta velocidad de reacción es explicada por su baja difusión. Indica que con al menos 5% de Mo disminuye la difusión interna del azufre en la aleación. Además reduce el rango de formación de sulfuros líquidos y con un 10% elimina esto.  $\text{MoS}_2$  coexiste con  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  y reduce su velocidad de difusión. Con un porcentaje de 2% de Mo, Mo se disuelve en  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  y reduce la velocidad de difusión externa del metal. La superaleación contiene un 2% de Mo. Douglas [7] menciona que  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  es un sulfuro de difusión lenta y por ello es una capa muy protectora en comparación a otros sulfuros, por tanto, realiza experimentos de adición de Mo a aleaciones binarias de Ni-Cr en vapor de azufre a  $700^\circ\text{C}$  por 12 horas. Concluyó que con una concentración de hasta 20% de Mo, no se logró formar con una  $P_{\text{SO}_2}$  de  $4 \times 10^{-3}$  y que no hubo gran diferencia en resistencia a la sulfidación entre una aleación binaria Ni-Cr y Ni-Cr-Mo, sin embargo menciona que Young [13] logró una capa protectora de  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  y tuvo resultados satisfactorios bajo las mismas condiciones, pero con un aumento de  $P_{\text{SO}_2}$  de  $6 \times 10^{-5}$ .

En las muestras a 48 horas se encontró en la superficie contenido de Mo, y donde se encontró mayor contenido fue a  $800^\circ\text{C}$ . El párrafo anterior puede explicar por qué se encontró Mo, principalmente en las costras con alto contenido de Cr.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  es una capa que puede proteger contra S, pero Cr solamente no es buen protector contra S. Es posible que debido a esto Mo esté presente en todas las costras con muy posiblemente sulfuros de Cr.

#### **5.4 Difracción de Rayos X**

Se realizó difracción de rayos X con la técnica de haz rasante para analizar la composición química de la superficie. De acuerdo a la sección de microestructuras, las costras de sulfuros y óxidos que se formaron no son uniformes y en el caso de las costras de sulfuros tienen un espesor de hasta  $0.5 \mu\text{m}$ , por lo que se optó por realizar el análisis solo a las muestras a 24 horas, el resultado se puede observar en la figura 65.

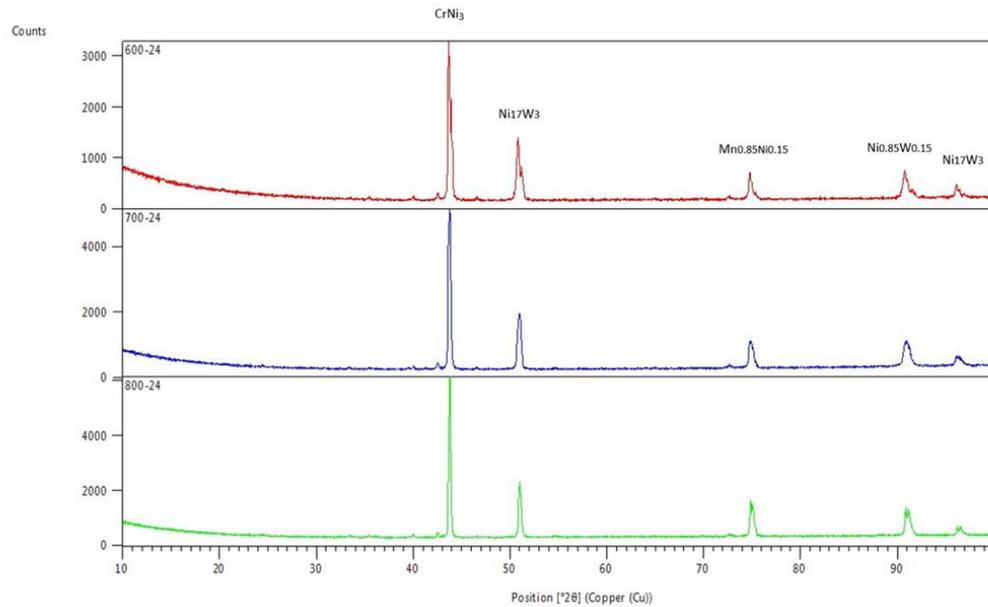


Figura 65. Análisis de difracción de rayos X de Haynes 230 a 600, 700 y 800°C por 24 horas

Se puede observar que en el espectro de rayos X **que** se encontraron 4 especies:  $\text{CrNi}_3$ ,  $\text{Ni}_{17}\text{W}_3$ ,  $\text{Mn}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}$  y  $\text{Ni}_{0.85}\text{W}_{0.15}$ , de las cuales todas pertenecen a los elementos de la superaleación, lo que no se observan son especies de sulfuros y poca presencia de óxidos, de los cuales, no son los que se esperaban de acuerdo a la sección de micrografía.

---

## CAPÍTULO 5. Conclusiones

---

- La superaleación Haynes 230 utilizada en anillos para turborreactores de aviones, sin capa de óxido protectora es muy vulnerable a  $\text{SO}_2$  a las temperaturas de 600, 700 y 800°C en un tiempo de exposición de 24 y 48 horas.
- La microestructura de la superaleación Haynes 230, muestra una matriz austenítica ( $\gamma$ ) con precipitados intermetálicos de gamma prima ( $\gamma'$ ), precipitados en forma de carburos y algunos boruros.
- El análisis termogravimétrico a las temperaturas ensayadas presenta un comportamiento muy aleatorio, predominando ganancias de pesos con un comportamiento lineal ya que no existe capas protectoras predominantes como es el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lo cual trae como consecuencia una exposición directa del ambiente con el material y a su vez pérdidas muy pronunciadas en las curvas termogravimétricas.
- Por microscopía electrónica de barrido, se encontró muy poco contenido de  $\text{O}_2$  y mucho contenido de S, por lo cual no hay las condiciones para formar una capa protectora. Y en sección transversal la micrografía no presenta corrosión intergranular.
- La superaleación presenta una iniciación de sulfidación en las muestras, donde la mayor actividad de azufre es a 600°C, pero conforme aumentaba la temperatura, el ataque corrosivo es más severo. Al aumentar el tiempo de exposición, en este caso de 24 horas a 48 horas, elementos protectores contra alta temperatura y sulfidación como Mn y Mo comienzan a difundir.
- En difracción de rayos X se encontraron especies de  $\text{CrNi}_3$ ,  $\text{Ni}_{17}\text{W}_3$ ,  $\text{Mn}_{0.85}\text{NiO}_{0.15}$  y  $\text{NiO}_{0.85}\text{W}_{0.15}$ .

## Referencias

1. Hunecke, K. "Jet engines: Fundamentals of theory, design and operation" Motorbooks international (2003)
2. Royce, R. "The jet engine" Rolls-Royce plc (1986)
3. Khanna A. "High temperature oxidation and corrosion" ASM International (2000)
4. Roger, C. "The superalloys: Fundamentals and applications" University of Cambridge (2006)
5. Lai, G. "High temperature corrosion and materials applications" ASM International (2007)
6. Rizhang, Z. "A study of the mechanism of internal sulfidation- internal oxidation during hot corrosion of Ni-Base alloys" Oxidation of metals 27 (1987) 253-266
7. Douglass, D. "Sulfidation Behavior of Ni-Cr-Mo Alloys at 700°C" Oxidation of Metals 22 (1984)
8. Chen, M. "Effect of some ternary additions on the sulfidation of Ni-Mo Alloys" Oxidation of Metals 33 (1990)
9. Ohla, K. "The effect of Preoxidation on the Sulfidation of Ni-20Cr (2-5) Al Alloys" Oxidation of Metals 36 (1991)
10. Lee, W. "Oxidation and sulfidation of Ni<sub>3</sub>Al" Materials Chemistry and Physics 76 (2002)
11. Danielewski M. "Oxidation- sulfidation behavior of Iron- Chromium- Nickel alloys" Oxidation of 2metals 12 (1977)
12. Sheybany, S. "The effect of peroxidation of some Ni, Fe and Co-base alloys on subsequent sulfidation at 982°C in sulfur vapor" Oxidation of Metals 30 (1988)
13. Young, D. "Sulfidation behavior of Ni-Cr-Mo alloys" Oxidation of metals 7 (1972)
14. Mrowec, S. "Transport properties of sulfide scales and sulfidation of metals and alloys" Oxidation of Metals 23 (1985)
15. Vineberg E. "Effect of Yttrium of the sulfidatio behavior of Ni-Cr-Al Alloys at 700°C" Oxidation of metals 25 (1986)
16. Spengler, C. "Effect of sequential sulfidation and oxidation on the propagation of sulfur in an 85-Ni 15-Cr alloy" Metallurgical transactions (1972)
17. Cheng, F. "Sulfidation Mechanism of Ni-20 Cr and Ni-13.5Co-20Cr alloys at 873 K under low sulfur pressure in H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub> atmospheres" Oxidation of metals 54 (2000)
18. Chevuru, N. "Cyclic Oxidation Behavior and Microstructure of Nanocrystalline Ni-20Cr-4Al coating" Oxidation of metals 73 (2010)

19. Haynes International “Haynes 230 Alloy” USA, extraído el 03/02/2015, de: <http://www.haynesintl.com/pdf/h3000.pdf>
20. Jian L, “Oxidation kinetics of Haynes 230 alloy in air at temperatures between 650 and 850°C”, *Journal of Power Sources* 159 (2006)
21. Pop, D. “Surface segregation in Haynes 230 alloy” *Applied Surface Science* 253 (2006)
22. Dongmei, L. “Isothermal oxidation behavior of Haynes 230 alloy in air at 1100°C”, *Rare Materials and Engineering* 37 (2008)
23. Hsiao-Ming, T. “Incipient oxidation kinetics and residual stress of the oxide scale grown on Haynes 230 at high temperatures” *Materials Science and Engineering* 538 (2012)
24. Tylczak J. “Erosion- corrosion of iron and nickel alloys at elevated temperature in a combustion gas environment” *Wear* 302 (2013)
25. Fen-Ren, C. “Cyclic oxidation of Haynes 230” *Journal of materials science* 27 (1992)
26. Fen- Ren, C. “Cyclic hot corrosion of Haynes 230 alloy”, *Journal of materials science* 27 (1992)
27. Liu, C. "Initial hot corrosion of Haynes 230", *Journal of materials* 19 (1987)
28. Spengler, C. “Effect of sequential sulfidation and oxidation on the propagation of sulfur in an 85-Ni 15-Cr alloy” *Metallurgical transactions* (1972)
29. Gurrappa, “Sulfidation characteristics of an advanced superalloy and comparison with other superalloys intended for gas turbine use”, *Metallurgical and materials transactions* 44 (2013),
30. Roger, C. “The superalloys: Fundamentals and applications” University of Cambridge (2006)
31. Hocking, P. “Sulfidation-Oxidation Behavior of alloy 800H in SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-CO-CO<sub>2</sub> atmosphere”, *Oxidation of Metals* 41 (1994)
32. Groover, M. P. “Fundamentos de manufactura moderna” Prentice Hall (2005)
33. Donachie M. “Superalloys, a technical guide”, ASM International (2002)
34. Kalpakjian “Manufactura: Ingeniería y tecnología” Prentice Hall (2002)
35. Roger, C. “The superalloys: Fundamentals and applications” University of Cambridge (2006)
36. Campbell, F. “Manufacturing technology for aerospace structural materials” Elsevier (2006)
37. Smallman R. “Physical Metallurgy and Advanced Materials “, Elsevier (2007)
38. Cemal, M. “Allvac718 plus superalloy for aircraft engine applications” InTech (2012)

39. UNLP “Aceros y superaleaciones termoresistentes” Facultad de Ingeniería UNLP (2010)
40. Bilurbina, L. “Corrosión y protección” Editorial UPC (2003)
41. Lai, G. “High temperature corrosion and materials applications” ASM International (2007)
42. Callister, W. “Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales 2”, Editorial Reverté (2007)
43. Sierra I. “Análisis Instrumental” Netbiblo (2010)
44. Laitinen, H. “Análisis Químico” Reberté (1982)
45. Hernández H. “Mecánica de fractura y análisis de falla” Universidad Nacional de Colombia (2002)
46. Vázquez, G. “Introducción a la microscopía electronica aplicada a las ciencias biológicas” UNAM (2000)
47. ASTM “ E1877: Standard practice for calculating thermal endurance of materials from thermogravimetric decomposition data” ASTM International (2005)
48. ASTM “E1641: Standard test method for decomposition kinetics by thermogravimetry” ASTM International (2006)
49. Yongjiang, X. “Kinetics of isothermal and non-isothermal pyrolysis of oil shale” Oil Shale 28 (2011)
50. TA Instruments “A review of DSC kinetics methods” TA Instruments 73 (2010)
51. Chen, F. “The oxidation of heavy oil: Thermogravimetric analysis and non-isothermal kinetics using the distributed activation energy model” Fuel processing technology 119 (2014)
52. ASTM “ E407: Standard practice for microetching metals and alloys” ASTM International (2006)
53. Hsiao-Ming, T. “Incipient corrosion behavior of Haynes 230 under a controlled reducing atmosphere at high temperature”, Journal of Nuclear Materials 427 (2012)
54. Vineberg E. “Effect of Yttrium of the sulfidatio behavior of Ni-Cr-Al Alloys at 700°C” Oxidation of metals 25 (1986)
55. Garret, P. “Creep deformation and mechanism in Haynes 230 at 800°C and 900°C”, Journal of Nuclear Materials 443 (2013)
56. Garret P. “High temperature fatigue crack growth of Haynes 230” Materials characterization 75 (2015)

57. Prescott, R. "Investigations of the degradation of high temperature alloys in a potentially oxidizing-chloridizing gas mixture" *Oxidation of metals* 3 (1989)
58. Coyle, R. "Exploratory corrosion tests on alloys in molten salts at 900°C" *Materials for energy system* 7 (1986)
59. Chevuru, N. "Cyclic Oxidation Behavior and Microstructure of Nanocrystalline Ni-20Cr-4Al coating" *Oxidation of metals* 73 (2010)
60. Meyer, F. "The thermal fatigue behavior of the combustor alloys IN 617 and Haynes 230 before and after welding" *Metallurgical and materials transactions* 30 (1999)
61. Kawahara, Y. "Application of high temperature corrosion-resistant materials and coatings under severe corrosive environments in waste-to-energy boilers" *Journey of Thermal Spray Technology* 16 (2007)
62. Olivares, R. "Thermogravimetric study of oxidation-resistant alloys for high temperature solar receivers" *Journal of Materials* 65 (2013)
63. Atkins, "Principios de Química" Editoria Médica Panamericana (2012)
64. Billmeyer, F "Ciencia de los polímeros" Reverté (2004)
65. Peel, C. "Design Requirements for Aerospace Structural Materials" Prentice Hall (1995)
66. ASTM. "STP 761: Design of Fatigue and Fracture Resistant Structures" ASTM International (1982)
67. Barrington, N. "Aerospace Materials and Manufacturing Processes at the Millenium" Institute of Physics Publishing (2002)
68. Cotton, J. "Titanium alloys on the F-22 Fighter Aircraft" *Advanced Materials & Processes* (2002)
69. William J. "Progress in structural materials for aerospace systems" *Acta Materialia* 51 (2003)