



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS**

---

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**DESARROLLO DE ÓXIDOS EN ALTA TEMPERATURA DE  
ELEMENTOS PUROS Y ALEACIONES BASE NÍQUEL**

**T É S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE**

---

**MAESTRA EN CIENCIA DE MATERIALES**

---

**PRESENTA**

**ROSA ALICIA SAUCEDO ACUÑA**

**ASESOR**

**DR. ALBERTO MARTÍNEZ VILLAFAÑE**



**EGRESADA DEL PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES  
CON EL ACUERDO DE RECONOCIMIENTO DE VALIDEZ OFICIAL DE ESTUDIOS 964031**

**CHIHUAHUA, CHIH.**

**SEPT. 30, 2000**

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado,

Al Centro de Investigación en materiales Avanzados (CIMAV) por las facilidades otorgadas,

Al Departamento de Corrosión, especialmente al M. en C. Adan Borunda, y al M. en C. Víctor Orozco, por el apoyo brindado,

Al Ing. Jesús Roberto Castro del Rosal por la confianza depositada en mi persona y el apoyo brindado para continuar mi preparación académica,

A la M. C. Hilda Esparza, Ing. Armando Reyes, Ing. Daniel Lardizabal, e Ing. Pedro Castillo por las contribuciones para la realización del presente trabajo,

Al mi asesor el Dr. Alberto Martínez Villafañe por su orientación, sus enseñanzas y apoyo brindados,

A los sinodales:

Dra. Citlali Gaona Tiburcio

Dr. José Gpe. Chacón Nava

Dr. Enrique Ortega Rivas

A mis padres, hermanos, amigos y compañeros que me brindaron el cariño y la ayuda necesaria para salir adelante.

Con el más profundo amor dedico mi trabajo de tesis a  
mis tres pequeños:

Ana Cristina  
Miguel Angel  
Luis Enrique

## INTRODUCCIÓN

Oxidación en alta temperatura es la manera más común con la que se refiere a un tipo específico de corrosión que se presenta cuando un metal o aleación es expuesto a una atmósfera reactiva a elevadas temperaturas.

La corrosión metálica ocasiona que los metales salvo los nobles, regresen al estado elemental en el que se encuentran formando compuestos. A altas temperaturas existe una reactividad significativa, ya que, en general, la magnitud y rapidez de la reacción aumentan con la temperatura. Equipos industriales y procesos tales como hornos, intercambiadores de calor, máquinas de combustión interna, turbinas de gas, etc, sufren de este tipo de corrosión, y los altos costos que genera el deterioro de los mismos repercute directamente en el desarrollo de las principales industrias del país.

En el estudio de la oxidación en alta temperatura, cobra una vital importancia la capacidad de un metal o aleación para formar una capa de óxido protector. La evaluación de la morfología de los productos de corrosión y las variaciones microestructurales que experimentan los metales y aleaciones expuestos a una atmósfera oxidante a diferentes temperaturas, así como el conocimiento de su cinética de oxidación permite proponer mecanismos de reacción, y con ello, variaciones en la composición de la atmósfera agresiva, temperatura de operación o modificaciones en la composición de las aleaciones permitirá incrementar la resistencia a la oxidación en alta temperatura de los materiales.

## 1.1 CARACTERÍSTICAS DEL COSTRADO EN ALTAS TEMPERATURAS.

La formación del óxido inicia con la nucleación de una película superficial, cuyo crecimiento generalmente es muy rápido. Si la costra es un sólido no poroso y cubre totalmente la superficie del metal, la velocidad de reacción decrecerá cuando el espesor alcanzado sea del orden de unos miles de angstroms, y el transporte de especies reactivas a través de la película sea el que controle el proceso. La subsecuente velocidad de corrosión dependerá de mecanismos de transporte, los cuales pueden ser debidos a potenciales eléctricos o gradientes de concentración o a emigración a lo largo de trayectorias preferenciales, y de este modo pueden seguir una o varias leyes de velocidad de crecimiento.

Cuando un proceso de difusión controla dicha velocidad, la cinética usualmente sigue una ley de velocidad parabólica, la cuál decrece progresivamente con el tiempo, y se forma una capa compacta y continua. Cuando la costra es porosa o no cubre totalmente la superficie entonces se tiene una velocidad de reacción lineal. Dos tipos de conducta se observan entre los metales que producen óxidos estables: los alcalinos o alcalino térreos (Na, K, Mg, Ca, Ba, etc), que forman una película porosa, en cambio metales como el hierro, cromo, aluminio, níquel, etc. producen unas más densas [1].

El espesor y la velocidad de crecimiento de estas capas determina el grado de protección del óxido al metal cubierto por el mismo. La porosidad o no porosidad del óxido está determinada por la relación de Pilling-Bedworth, la cual es el cociente del volumen del óxido formado al volumen del metal que es consumido en la formación del óxido; valores iguales o mayores a uno corresponden a un óxido que cubre totalmente la superficie del metal, los cuales usualmente tienen un comportamiento protector.

**Tabla 1.1** Relación de Pilling – Bedworth (RBP) [1].

Oxido	V óxido / V metal
K <sub>2</sub> O	0.43 a 0.45
Na <sub>2</sub> O	0.57
CaO	0.64
MgO	0.80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.26 a 1.28
NiO	1.60 a 1.65
Cu <sub>2</sub> O	1.56 a 1.60
FeO	1.68
TiO <sub>2</sub>	1.70 a 1.80
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (en $\alpha$ – Fe)	2.15

En altas temperaturas, el crecimiento de los óxidos protectores puede ser tan rápido, que los esfuerzos compresivos resultantes de una relación Pilling-Bedworth mayores a 1, resulten lo suficientemente grandes tal que la costra o aleación se deforme y posiblemente se rompa como un mecanismo de alivio (proceso denominado astillado); en algunos casos la protección ofrecida por tales costras puede ser baja.

Las características deseadas para una costra de un óxido protector son:

- Alta estabilidad termodinámica (energías libres de formación de Gibbs altamente negativas), de manera que integre perfectamente otro posible producto de reacción.
- Baja presión de vapor de manera que el óxido se forme como un sólido y no se evapore dentro de la atmósfera.

- Una relación Pilling-Bedworth mayor que 1.0 de modo que el óxido cubra completamente la superficie metálica.
- Bajo coeficiente de difusión de las especies reactantes (cationes metálicos y aniones del corrodente) de manera que la costra tenga una velocidad de crecimiento lento.
- Alta temperatura de fusión.
- Buena adherencia al metal base; la cual usualmente involucra un coeficiente de expansión térmica cercano al del metal, y suficiente plasticidad en alta temperatura para resistir una fractura con los esfuerzos de expansión térmica diferencial.

## 1.2 TERMODINÁMICA DE LA OXIDACIÓN.

A través de la termodinámica se conoce el calor generado o consumido debido a cambios químicos y físicos. En base a estas mediciones, es posible prever el comportamiento de un determinado material en un ambiente dado ayudándose de los datos que aporta la termodinámica.

Los metales en general, salvo los metales nobles, se encuentran en estado natural combinados con otros elementos químicos formando los minerales como óxidos (carbonatos, sulfuros, etc.). La tendencia de los metales a volver a su estado original de óxido metálico es más fuerte, en cuanto la energía necesaria para extraer el metal del mineral es mayor. Si se desea conocer la posibilidad de que una reacción ocurra espontáneamente bajo ciertas condiciones reales dadas, se tendrá forzosamente que estudiar primeramente los cambios energéticos asociados a dicha reacción.

Al oxidarse un metal el cambio que se produce en la energía libre,  $G$ , es igual al trabajo que se realiza o se absorbe durante el proceso, por lo que es máximo cuando el proceso es reversible, el cambio en la energía libre del sistema es la fuerza motora de la reacción y representa la máxima fracción de energía que puede convertirse en trabajo, acompañado por una disminución en la energía libre del sistema ( $\Delta G$ ), ya que de lo contrario, la reacción no tendría lugar [2, 3].

El cambio de la energía libre,  $\Delta G$ , está representado por :

$$\Delta G = G_{\text{productos}} - G_{\text{reactantes}} \quad (1.2.1)$$

Mientras que los metales no son termodinámicamente estables, los óxidos lo son en atmósferas de oxígeno, por lo que el cambio en la energía libre estándar de casi todos los óxidos metálicos es negativo, de esta manera se tiende a producir la oxidación de acuerdo a la siguiente reacción:



donde de acuerdo a la ley de acción de masas, la constante de equilibrio  $K$ , es:

$$K = \frac{a_{\text{Me}_x\text{O}_2}}{a_{\text{Me}}^x P_{\text{O}_2}} \quad (1.2.3)$$

donde:

$a_{\text{Me}_x\text{O}_2}$  representa la actividad del óxido

$a_{\text{Me}}^x$  la actividad del metal sólido.

$P_{\text{O}_2}$  representa la presión parcial de oxígeno en condiciones de equilibrio.

Estas actividades son iguales a la unidad para fases condensadas puras. Si la presión de oxígeno es la atmosférica, se tiene una simple reacción de oxidación:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_p \quad (1.2.4)$$



donde:

$\Delta G^\circ$  define el cambio de energía libre estándar de la reacción

R la constante de los gases ideales

T la temperatura absoluta

Kp la constante de la ley de acción de masas

En el transcurso de una reacción química, las masas de las sustancias reaccionantes y el producto de la reacción disminuyen y se incrementan respectivamente. Puesto que la energía interna de las sustancias disminuirá y la de los productos de la reacción aumentará, el término potencial químico,  $\mu$ , se utiliza para indicar el cambio de energía libre al cambiar el número de moles, n, de una sustancia en una reacción en la que se mantienen constantes la temperatura, la presión y el número de moles de las demás sustancias. Así :

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln a_1 \quad (1.2.5)$$

donde:

$a_1$  es la actividad del material

$\mu_1^\circ$  el potencial químico de un mol para la actividad unitaria.

La tendencia del metal a reaccionar con el oxígeno se puede indicar por el cambio de energía libre que acompaña a la formación de su óxido. Como sucede con cualquier proceso espontáneo, la oxidación es posible desde el punto de vista termodinámico si con ella decrece la energía libre, en cambio la velocidad a la que se presenta dicha oxidación está gobernada por factores cinéticos.

$\Delta G = 0$  cuando no existe fuerza motora para la reacción, es decir, el óxido y el metal son igualmente estables, y si al valor de la presión parcial de oxígeno que corresponde a dicha situación lo descendemos, el óxido comienza a disociarse, por lo que dicha presión recibe el nombre de presión de disociación del óxido.

En caso de formarse varios óxidos sobre un metal, cada uno tendrá presiones de disociación diferentes, y es normal que el óxido más rico en oxígeno se disocie para dar lugar a un óxido de menor contenido en oxígeno y no al metal directamente desnudo.

### 1.3 ANÁLISIS TERMOQUÍMICO.

Uno de los principales problemas de los materiales metálicos y no metálicos es su reactividad en oxígeno a alta temperatura. Al conocer dicho comportamiento se puede predecir la preparación y limitaciones en el uso de los mismos [3, 4]. Para hacer dichas predicciones se hace uso del análisis termoquímico, dicho análisis utiliza datos de energía libre,  $\Delta G^\circ_f$ , y datos de la constante de equilibrio, para evaluar :

1. La estabilidad termodinámica de las fases condensadas metal y óxido.
2. Las presiones de equilibrio de las especies en formación sobre las fases condensadas como función de la temperatura y del potencial de oxígeno.

A continuación se enlistan las ecuaciones básicas para derivar y usar datos termoquímicos:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (1.3.1)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.3.2)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (1.3.3)$$

$$\Delta G_R^\circ = \Sigma \Delta G^\circ(\text{productos}) - \Sigma \Delta G^\circ(\text{reactivos}) \quad (1.3.4)$$

$$\ln K_R = \Sigma \ln K_p(\text{productos}) - \Sigma \ln K_p(\text{reactivos}) \quad (1.3.5)$$

donde:

$\Delta G$  es la energía libre de Gibbs

$K$  la constante de la ley de acción de masas

$\Delta G^\circ$  la energía de formación de Gibbs en estado estándar

$\Delta H$  la entalpía

$\Delta S$  la entropía

$K_p$  la constante de equilibrio

## 1.4 OXIDACIÓN DE METALES PUROS.

### 1.4.1 SISTEMA BINARIO HIERRO – OXÍGENO.

En el diagrama Fe – O se puede apreciar la presencia de tres óxidos. (Ver figura 1.4.1.1)

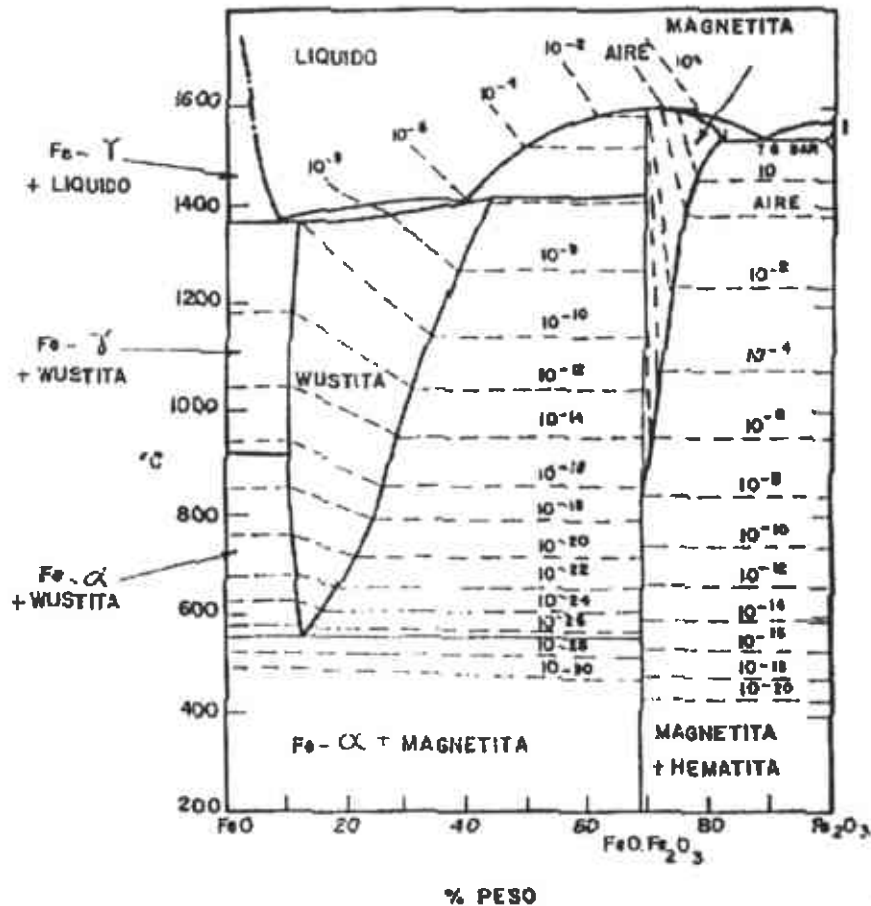


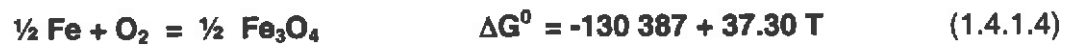
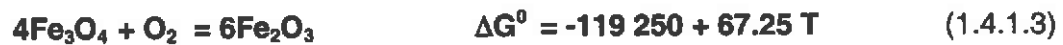
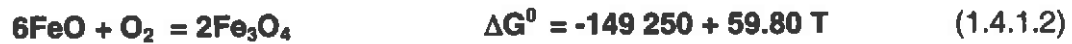
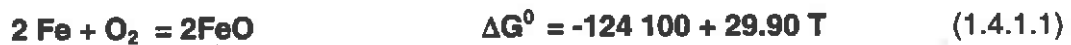
Figura 1.4.1.1 Diagrama de fases Fe – O [5].

Los tres óxidos son:

- wüstita (FeO) : cúbica centrada en las caras.
- hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) : tiene la estructura de corundum, donde los iones oxígeno forman una celda hexagonal compacta con los átomos trivalentes del metal ocupando 2/3 de los sitios octaédricos.

- magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) : cúbica centrada en las caras basadas en una red de oxígeno, tiene la estructura de espinela, donde los átomos de oxígeno forman una red cúbica de empaquetamiento compacto y los iones metálicos ocupan los sitios tetraédricos y octaédricos.

Las reacciones de oxidación son las siguientes:



## 1.4.2 SISTEMA BINARIO CROMO – OXÍGENO.

En el diagrama de fases del sistema Cr – O se puede apreciar la presencia de un solo óxido. (Ver figura 1.4.2.1).

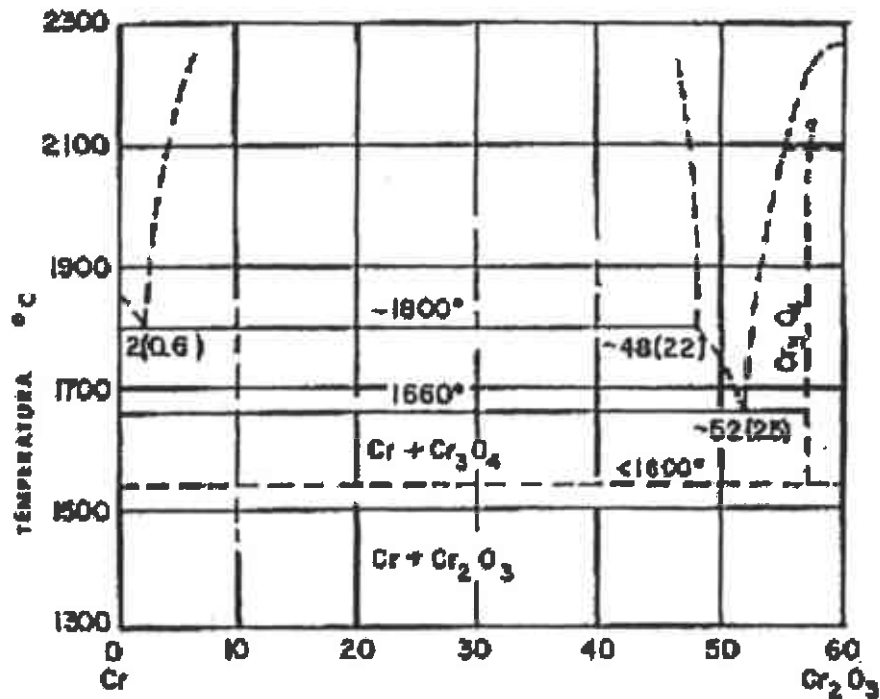
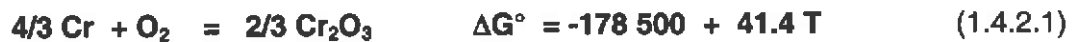


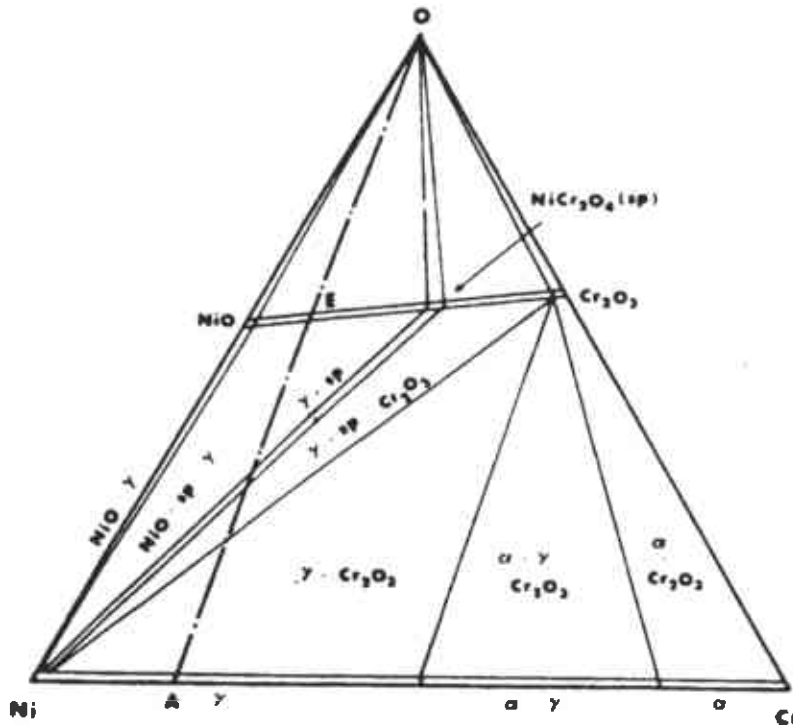
Figura 1.4.2.1 Diagrama de fases cromo – Oxígeno [5].

La oxidación del cromo es un proceso simple, ya que sólo se tiene la formación de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el cual posee una estructura de corundum, así como un ligero ondulamiento sobre el metal. Dicho óxido se evapora a altas presiones y temperaturas. La reacción de oxidación es la siguiente:



### 1.4.3 SISTEMA TERNARIO NÍQUEL - CROMO - OXÍGENO.

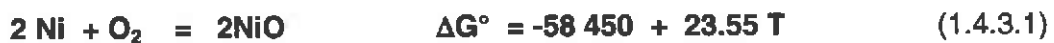
En las aleaciones Ni – Cr – O se cuenta con la presencia de la espinela  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , y  $\text{NiO}$ . (Ver figura 1.4.3.1).



**Figura 1.4.3.1** Representación estequiométrica de sistema Ni – Cr – O entre 900 y 1100°C [6].

El óxido de níquel es un óxido del tipo p, debido a lo cual los cationes emigran junto con los electrones de la interfase metal – óxido a la interfase óxido – gas durante la oxidación. Consecuentemente un flujo de defectos y vacancias emigran en sentido contrario.

Se obtiene la formación de un solo óxido,  $\text{NiO}$ , de acuerdo a la siguiente reacción:



### 1.4.4 SISTEMA TERNARIO NÍQUEL - ALUMINIO - OXÍGENO.

En la figura 1.4.4.1 se puede apreciar la presencia de la espinela  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , así como los óxidos  $\text{NiO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

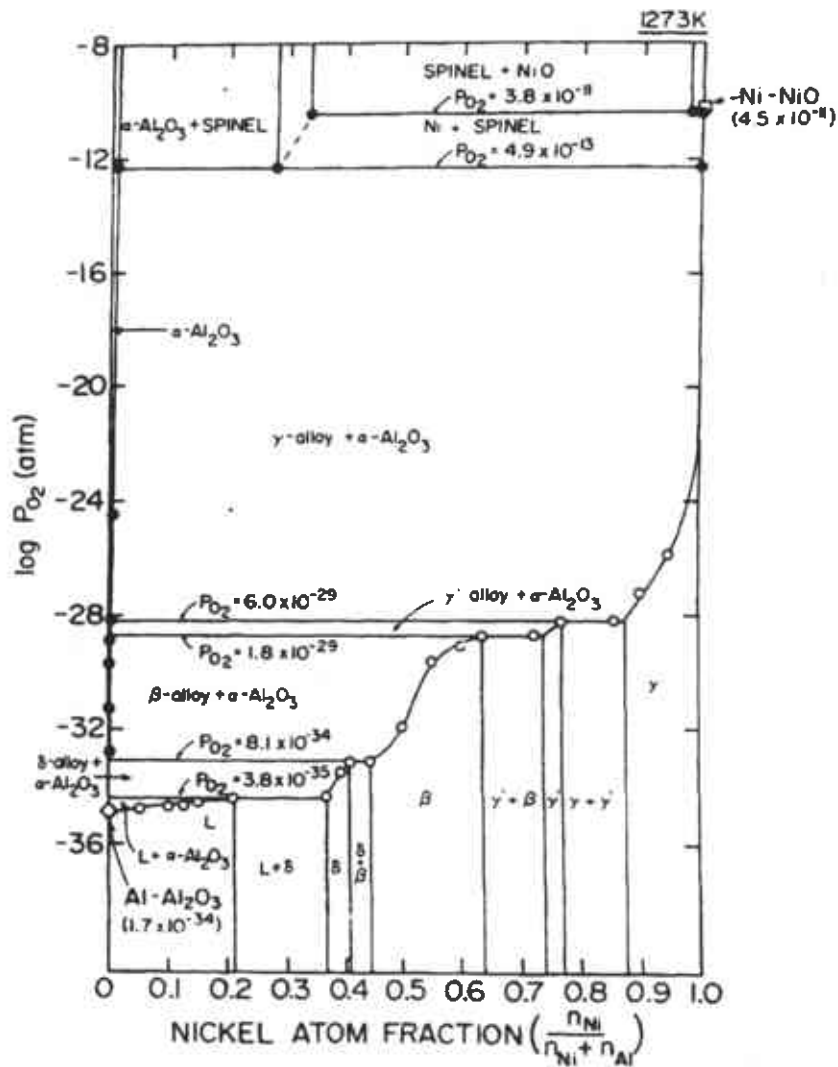


Figura 1.4.4.1 Diagrama de fases del sistema Ni – Al – O [7].

La formación del óxido de aluminio ocurre de acuerdo a la reacción:



Los valores de  $\Delta G^\circ$  se determinaron utilizando el diagrama de Ellingham.

## 1.5 DIAGRAMA DE ELLINGHAM.

Es un diagrama que proporciona información termodinámica ( figura 1.5.1), donde se observa la estabilidad de los óxidos y su presión de disociación. En este diagrama las curvas  $\Delta G^\circ = f(T)$  correspondientes a cada sistema metal – óxido se encuentran referidas a un mol de oxígeno.

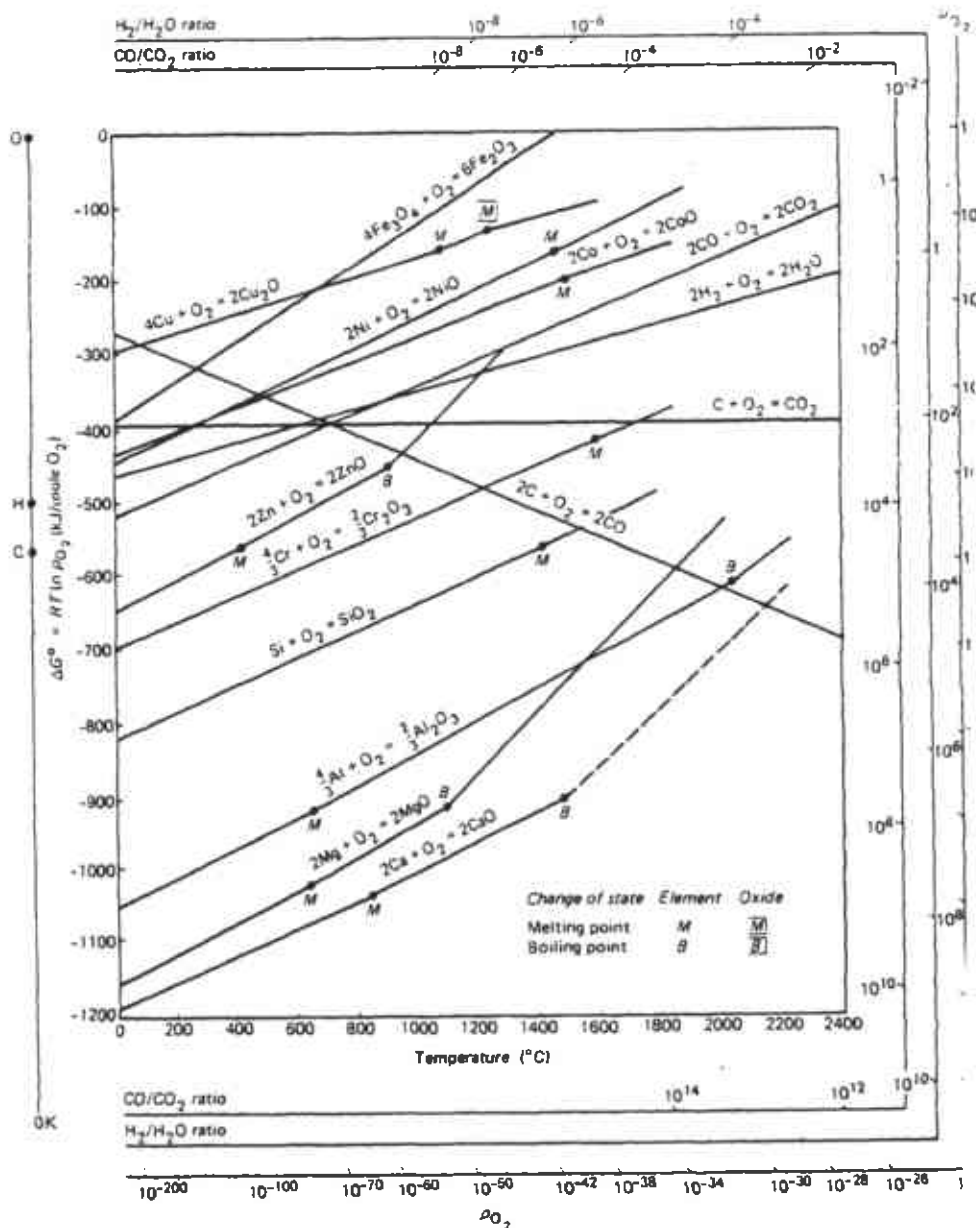


Figura 1.5.1 Diagrama de Ellingham [4].



## **1.6 OXIDACIÓN.**

La tendencia de un metal a reaccionar con el oxígeno se indica por un decremento de la energía libre que acompaña la formación del óxido.

Aunque este proceso origine un gran decremento de la energía libre, la capa de óxido puede ser suficientemente protectora para retardar la oxidación. El espesor de dicho óxido varía con el tiempo según una expresión logarítmica, parabólica o lineal, dicho espesor y la velocidad de crecimiento de las capas de óxido determinan el grado de protección proporcionada por el óxido [1].

### **1.6.1 CINÉTICA DE LA OXIDACIÓN.**

A través de los datos cinéticos se puede medir la velocidad de oxidación en función de la temperatura y la composición de la aleación [3, 8, 9].

El mecanismo de oxidación a altas temperaturas de un metal puro o de una aleación se puede describir como una serie de pasos sucesivos, como los que a continuación se enlistan:

1. Adsorción de un componente gaseoso.
2. Disociación de la molécula gaseosa y transferencia de electrones.
3. Nucleación y crecimiento de cristales.
4. Difusión y transporte de cationes, aniones y electrones a través de la costra.

A medida que transcurre la oxidación, la capa de óxido incrementa su espesor y el metal disminuye. Las características del óxido repercuten directamente en la velocidad de crecimiento del mismo.

La experiencia muestra que en oxidación a altas temperaturas esencialmente se pueden observar tres tipos de ecuaciones:

1. Ecuación de velocidad de reacción logarítmica:

$$x = K_{ln} \cdot \ln(t + t_0) + A$$

ó

$$x = K_{ln} \cdot \ln(Bt + 1) \quad (1.6.1.1)$$

donde:

A y B son constantes

$K_{ln}$  es la constante de reacción

t es el tiempo

$t_0$  es el tiempo inicial

x puede representar el espesor del óxido consumido por unidad de superficie o la ganancia de peso por unidad de área.

Esta ecuación generalmente representa los estados iniciales de oxidación a bajas temperaturas, y también describe a un óxido muy protector con conductividad eléctrica baja.

2. Ecuación de velocidad de reacción parabólica:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_p}{x}$$

ó

$$x^2 = K_p t + C_p \quad (1.6.1.2)$$

donde:

$K_p$  es la constante de reacción

$C_p$  una constante de integración.

Dicha ecuación se ajusta principalmente a los procesos controlados por difusión de especies, ya que el óxido es protector, lo cual hace necesario transferir material a través del mismo por difusión, como en los casos II, III y IV de la teoría de Wagner [12].

3. Ecuación de velocidad de reacción lineal:

$$\frac{dx}{dt} = K_1$$

ó

$$x = K_1 t + C_1 \quad (1.6.1.3)$$

donde:

$K_1$  es la constante de reacción

$C_1$  es una constante de integración

La ecuación de reacción lineal corresponde a una costra no protectora ya que representa una velocidad constante del crecimiento del óxido aplicable a muy altas temperaturas ó cuando esfuerzos continuos rompen la costra, exponiendo un área superficial relativamente constante, resultando en un crecimiento acelerado de la costra.

## 1.6.2 FACTORES QUE AFECTAN LA CINÉTICA DE OXIDACIÓN.

**TEMPERATURA.-** La oxidación cumple con una ecuación del tipo de Arrhenius:

$$K = K_0 \exp (-Q/RT) \quad (1.6.2.1)$$

donde:

$K$  es la constante de reacción

$K_0$  una constante

$Q$  la energía de activación

$R$  la constante de los gases ideales

$T$  la temperatura absoluta.

**PRESIÓN.-** Si el factor que determina la velocidad de reacción es la adsorción, entonces la reacción mostrará una gran dependencia con la presión de oxígeno; cuando la presión de oxígeno es muy baja, la velocidad de reacción es proporcional al número de moléculas de  $O_2$  que llegan a la superficie; cuando la presión de oxígeno es muy elevada, la velocidad de reacción es proporcional a  $P_{O_2}$ .

Si la presión es controlada por un proceso de difusión en el estado sólido, el suministro de  $O_2$  a la superficie no es un factor limitante ya que la reacción en la interfase es más rápida que la difusión de las especies.

**GAS.-** La velocidad de reacción cambia cuando se utilizan diferentes gases (aire,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , etc.).

**PUREZA DEL GAS.-** La velocidad de reacción se verá alterada por la presencia de contaminantes, los cuales pueden influir considerablemente como el vapor de agua y las sales.

**VELOCIDAD DEL FLUJO DEL GAS.-** Su importancia aumenta si la adsorción es un factor limitante.

**PUREZA DEL METAL.-** Además de las impurezas se debe considerar la porosidad y el tamaño de grano.

**ACABADO DE LA SUPERFICIE.-** Cuando se tiene una superficie completamente lisa se tiene una energía disponible menor que una rugosa.

**TAMAÑO Y GEOMETRÍA DE LA MUESTRA (RELACIÓN ÁREA - VOLUMEN).-** Romanski [10] investigó sobre la influencia de la geometría en las muestras y concluyó que los factores geométricos más importantes son:

- a) Influencia de la relación área/ masa de la muestra (área específica), sobre la inestabilidad térmica de la reacción y así sobre la velocidad de reacción, especialmente sobre los estados iniciales.
- b) Influencia de la forma geométrica y tamaño del espécimen sobre los procesos de oxidación.
- c) Influencia de la forma de determinar la ganancia de masa por unidad de área del espécimen oxidado.

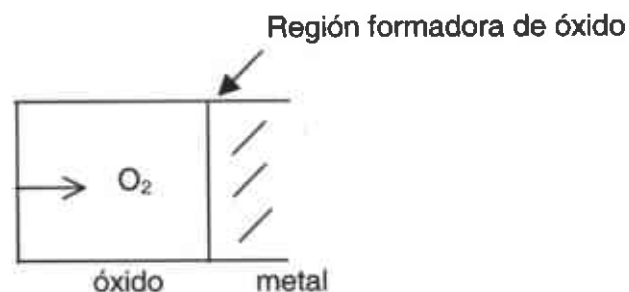
## 1.7 DIFUSIÓN.

### 1.7.1 TEORÍA DE WAGNER DE LA OXIDACIÓN PARABÓLICA.

De acuerdo a la teoría de Wagner existen cuatro tipos mecanismos de engrosamiento de las capas de óxido [3, 8 , 11]:

#### Tipo I

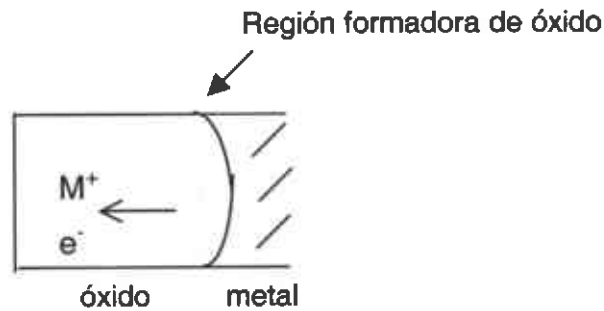
Cuando la película de óxido producido al principio es porosa, el oxígeno molecular puede pasar por los poros y reaccionar en la interfase metal – oxígeno (M - O), esta situación se presenta para los valores de RPB menores a uno ( $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ). (Ver figura 1.7.1.1)



**Figura 1.7.1.1** Proceso de difusión para un óxido tipo I de la teoría de Wagner.

### Tipo II

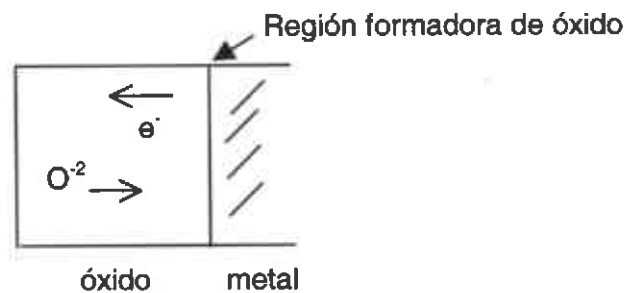
La película no es porosa por lo que la oxidación tiene lugar en la interfase O – aire, así que los iones metálicos desde la superficie M – O difunden hacia fuera a la interfase O – aire. También los electrones emigran en la misma dirección para completar la reacción. (Ver figura 1.7.1.2)



**Figura 1.7.1.2** Proceso de difusión para un óxido tipo II de la teoría de Wagner.

### Tipo III

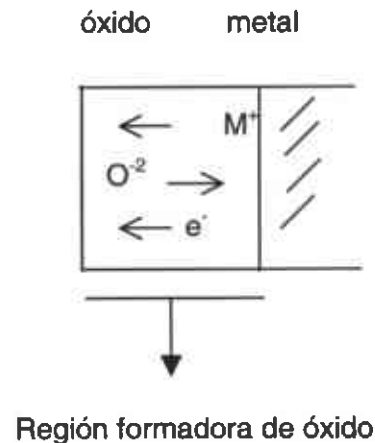
La oxidación ocurre en la interfase M – O a pesar de que el óxido no es poroso, ya que los iones de oxígeno se difunden a través de la película para reaccionar en la interfase M – O y los electrones se mueven a la interfase aire – O. (Ver figura 1.7.1.3)



**Figura 1.7.1.3** Proceso de difusión para un óxido tipo III de la teoría de Wagner.

#### Tipo IV

Combinación de los casos II y III ya que los iones de oxígeno difunden hacia dentro de la película y los iones metálicos y electrones la hacen hacia fuera, de ahí que la oxidación ocurra en cualquier parte de la capa de óxido. (Ver figura 1.7.1.4).



**Figura 1.7.1.4** Proceso de difusión para un óxido tipo IV de la teoría de Wagner.

Cuando la oxidación de metales da como resultado la formación de una costra de óxido compacta y suficiente oxígeno está disponible en la superficie, la velocidad de reacción está gobernada por difusión en el estado sólido a través de la costra de óxido, el incremento del espesor del óxido incrementa la distancia de difusión, y la velocidad de reacción decrece con el tiempo. Cuando la difusión es homogénea, es decir, cuando las fronteras de grano y difusión de corto alcance pueden despreciarse, la velocidad de crecimiento de espesor del óxido ( $x$ ), es inversamente proporcional al espesor del óxido:

$$\frac{dx}{dt} \propto \frac{1}{x} \quad (1.7.1.1)$$

integrando esta ecuación resulta:

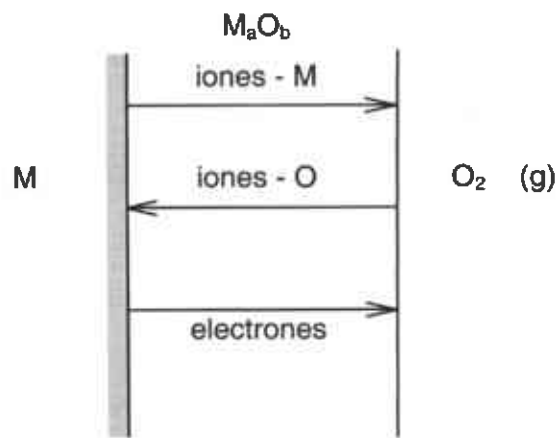
$$x^2 = 2 K_p t + C_p = K_p t + C_p \quad (1.7.1.2)$$

donde:

$C_p$  y  $C_p'$  son constantes de integración.

El óxido crece en espesor parabólicamente con el tiempo, por lo que la oxidación es llamada parabólica.

Las figuras 1.7.1.5 y 1.7.1.6 ilustran esquemáticamente los procesos de difusión que tienen lugar en la oxidación parabólica de metales en alta temperatura. Los iones metálicos y electrones emigran hacia afuera a través de la costra, desde el metal hasta la superficie del óxido y los iones oxígeno emigran en la dirección opuesta. Cuando la difusión se realiza a través de sitios vacantes, los sitios vacantes del metal y/u oxígeno emigran en dirección opuesta de los iones metal y oxígeno respectivamente.



**FIGURA 1.7.1.5** Proceso de difusión a través de una costra compacta en oxidación parabólica de metales en alta temperatura [3].

En un ambiente de presión de oxígeno constante, la presión parcial de oxígeno en la parte interna y externa de las fronteras de fase está fija, y es igual, respectivamente, a la presión del ambiente en la frontera de fase  $MO/O_2$  y la presión de disociación del óxido en equilibrio con el metal en la frontera de fase  $M/MO$ .



Durante el crecimiento del óxido, no hay flujos de corriente a través de la costra, por lo tanto  $I_t = 0$  pero:

$$I_t = I_{el} + I_{ión} = 0 \quad (1.7.1.3)$$

donde:

$I_t$  es la corriente total

$I_{el}$  es la corriente electrónica

$I_{ión}$  es la corriente iónica

De la ecuación 1.7.1.3 se tiene:

$$-I_{el} = I_{ión} = -\frac{\sigma t}{et_{el}\nabla\eta_e} \quad (1.7.1.4)$$

donde:

$\sigma t$  es la conductividad total

$e$  es la carga electrónica

$t_{el}$  es el número de transporte de electrones

$\nabla\eta_e$  es el gradiente de potencial electroquímico y está dado por:

$$\nabla\eta_e = \nabla\mu_e - e\nabla V = \frac{1}{Z_a} \frac{\sigma_{ión}}{\sigma t} \nabla\mu_x \quad (1.7.1.5)$$

introduciendo este valor en la ecuación 1.7.1.5 se obtiene:

$$I_{ión} = \frac{1}{Z_a e} \sigma t t_{el} t_{ión} \nabla\mu_e \quad (1.7.1.6)$$

La velocidad de crecimiento de la costra es igual a la corriente total de partículas iónicas. Si la costra formada tiene la fórmula  $M_aX_b$  ( $aM + bX = M_aX_b$ ), donde los iones metálicos y no metálicos tienen valencia  $Z_c$  y  $Z_a$  respectivamente, entonces el número de moléculas  $M_aX_b$  formadas por unidad de área y por unidad de tiempo está dado por:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{I_{\text{lón}}}{b|Z_a|e} = \frac{1}{b|Z_a|^2 e^2} = \sigma t t_{\text{lón}} t_{\text{el}} \nabla \mu_x \quad (1.7.1.7)$$

En un óxido  $M_aO_b$  para el cual  $|Z_a| = 2$ , y  $\mu_x = (1/2)\mu_{O_2}$  se tiene que para (1.7.1.7):

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{8be^2} \sigma t t_{\text{lón}} t_{\text{el}} \frac{d(\mu_{O_2})}{dx} \quad (1.7.1.8)$$

integrando la ecuación 1.7.1.8 sobre el espesor instantáneo de la costra,  $\Delta x$ :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{8be^2} \int_{\mu_{O_2}^i}^{\mu_{O_2}^e} \sigma t t_{\text{lón}} t_{\text{el}} d\mu_{O_2} \frac{1}{\Delta x} = k_t \frac{1}{\Delta x} \quad (1.7.1.9)$$

donde:

$\mu_{O_2}^e$  representa el potencial químico de oxígeno en la interfase MO/ $O_2$  (exterior)

$\mu_{O_2}^i$  representa el potencial químico de oxígeno en la interfase M/MO (interior)

$K_t$  la constante de velocidad parabólica para la reacción.

Si el potencial químico de oxígeno está expresado en términos de la presión parcial de oxígeno ( $\mu_{O_2} = RT - \ln P_{O_2}$ ) la ecuación 1.7.1.9 resulta:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{8be^2} \int_{P_{O_2}^i}^{P_{O_2}^e} \sigma t t_{\text{lón}} t_{\text{el}} d(\ln P_{O_2}) \frac{1}{\Delta x} = k_t \frac{1}{\Delta x} \quad (1.7.1.10)$$

donde:

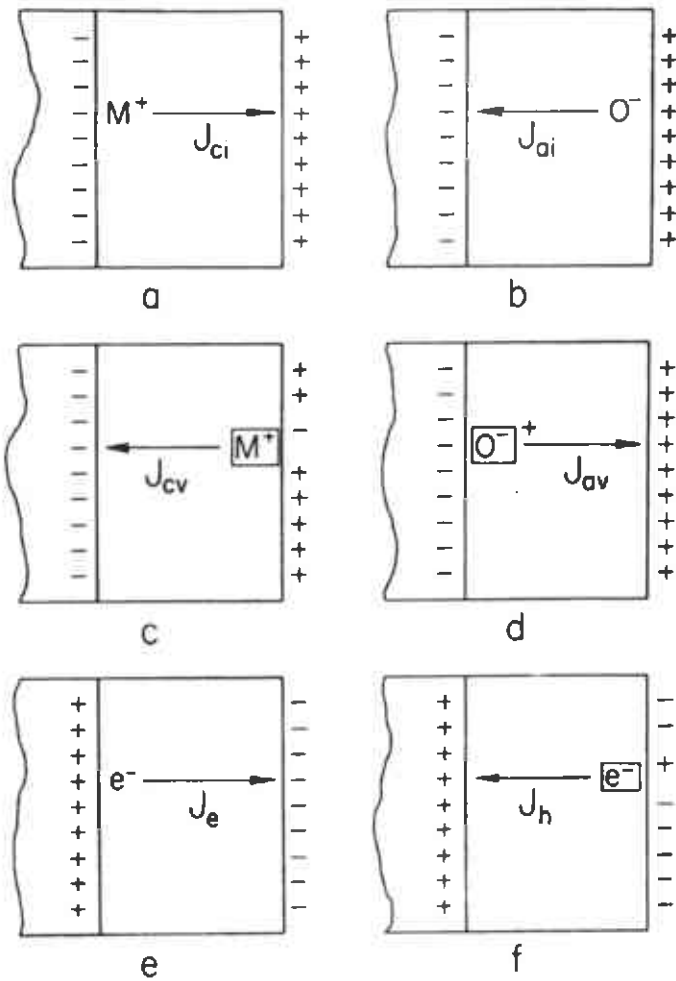
$P_{O_2}^e$  la presión parcial de oxígeno en el exterior de la interfase

$P_{O_2}^i$  la presión parcial de oxígeno en el interior de la interfase

Todas las ecuaciones de la 1.7.1.7 a la 1.7.1.10 tienen la forma de la ecuación de Wagner para la velocidad de crecimiento de costras de óxido compactas y pueden aplicarse a cualquier reacción metal - gas.

Podemos notar que aunque la corriente total de partículas es igual a la velocidad de crecimiento de la costra, la determinación de la velocidad de difusión puede ser también la de los iones o los electrones, dependiendo de las propiedades de la costra. Si la costra es un conductor electrónico,  $t_{e_i}$  vale aproximadamente uno, el transporte de electrones es el que determina la velocidad. La dependencia de la reacción con la presión de oxígeno dependerá si el óxido es conductor tipo p, o tipo n.

La teoría de Wagner está limitada para la difusión de la red vía defectos puntuales dentro del sólido, sin embargo, los materiales policristalinos también tienen dislocaciones, fronteras de grano y superficies internas y externas; es de esperarse que la difusión a lo largo de esta clase de defectos sea considerablemente más rápida que la difusión de la red.



**Figura 17.1.6** Proceso de difusión de especies iónicas [(a) catión intersticial, (b) anión intersticial, (c) vacancias catiónicas, (d) vacancias aniónicas], y especies electrónicas (e) electrones, (f) hueco [12].

## 1.8 OXIDACIÓN INTERNA Y EXTERNA.

Se usa como ejemplo el caso de una aleación A - B donde solo uno de los componentes se puede oxidar en altas temperaturas (B). Si el componente B puede difundir con suficiente rapidez hasta la superficie se formará una costra completa de BO, pero si la difusión de B es lenta, el oxígeno atómico difunde dentro de la aleación precipitando BO internamente en los lugares apropiados. De tal forma, que la formación interna o externa

de BO hacia afuera y el flujo de oxígeno hacia dentro depende del balance del flujo de B hacia fuera [3].

Suponiendo la formación de un óxido compacto y libre de poros, la concentración crítica de B por arriba de la cual solo se formará un óxido superficial de BO, está dada por:

$$N_B = \frac{V}{Z_B M_o} \left[ \frac{\pi K_p}{D} \right]^{1/2} \quad (1.8.1)$$

Donde:

D es el coeficiente de difusión de B en la aleación.

Kp la constante de velocidad de oxidación parabólica.

V el volumen molar de la aleación.

M<sub>o</sub> el peso atómico del oxígeno.

Z<sub>B</sub> la valencia de los átomos de B.

Bajo condiciones típicas (1atm) se requiere aproximadamente de 10% de B para formar una capa exterior de BO, pero este número es muy arbitrario ya que se puede alterar según las condiciones de operación (se puede reducir el valor si se disminuye P<sub>O<sub>2</sub></sub>).

En el nivel crítico de B, el volumen de óxido precipitado cerca de la superficie es tan grande que las partículas inhiben la difusión de oxígeno atómico dentro de la aleación, esas partículas finalmente se aglutinan e impiden una oxidación interna posterior.

White [13] tomó en cuenta la relación Kp/D y concluyó lo siguiente:

$$1. \text{ Si } N_B < \left[ \frac{1}{2} \pi \frac{K_p}{D} \right]^{1/2}$$

no hay suficiente B en la aleación para formar un óxido protector.

$$2. \text{ Si } \left[ \frac{1}{2} \frac{\pi K_p}{D} \right]^{1/2} < N_B < 1 - \left[ \frac{1}{2} \frac{\pi K_p}{D} \right]^{1/2}^2$$

hay suficiente B en la aleación para formar BO pero no suficiente para reformarlo si el primer óxido se fractura .

$$3. \text{ Si } 1 - \left[ 1 - \left[ \frac{1}{2} \frac{\pi K_p}{D} \right]^{1/2} \right]^2 < N_B < 1 - \left[ 1 - \left[ \frac{1}{2} \frac{\pi K_p}{D} \right]^{1/2} \right]^3$$

hay suficiente  $N_B$  para dar una capa de curación si el primer óxido se fractura, pero no hay suficiente para el caso de fracturas sucesivas.

$$4. \text{ Si } N_B > 1 - \left[ 1 - \left[ \frac{1}{2} \frac{\pi K_p}{D} \right]^{1/2} \right]^3$$

entonces es posible formar tantas capas de óxido como fracturas ocurran.

En sistemas de aleaciones A - B en donde los dos componentes se oxidan, si el nivel de B es alto se forma rápidamente una costra virtualmente pura de BO, mientras que en concentraciones más bajas de B se precipitan internamente partículas de óxido ricas en B. Al disminuirse la velocidad de oxidación y engrosarse la costra, las condiciones en la aleación pueden modificarse de tal forma que permitan la formación de una capa de curación en la base de la costra.

## 1.9 OXIDACIÓN DE METALES PUROS.

La reacción de oxidación de un metal puro implica una serie de procesos como los que a continuación se observan en la figura 1.9.1.

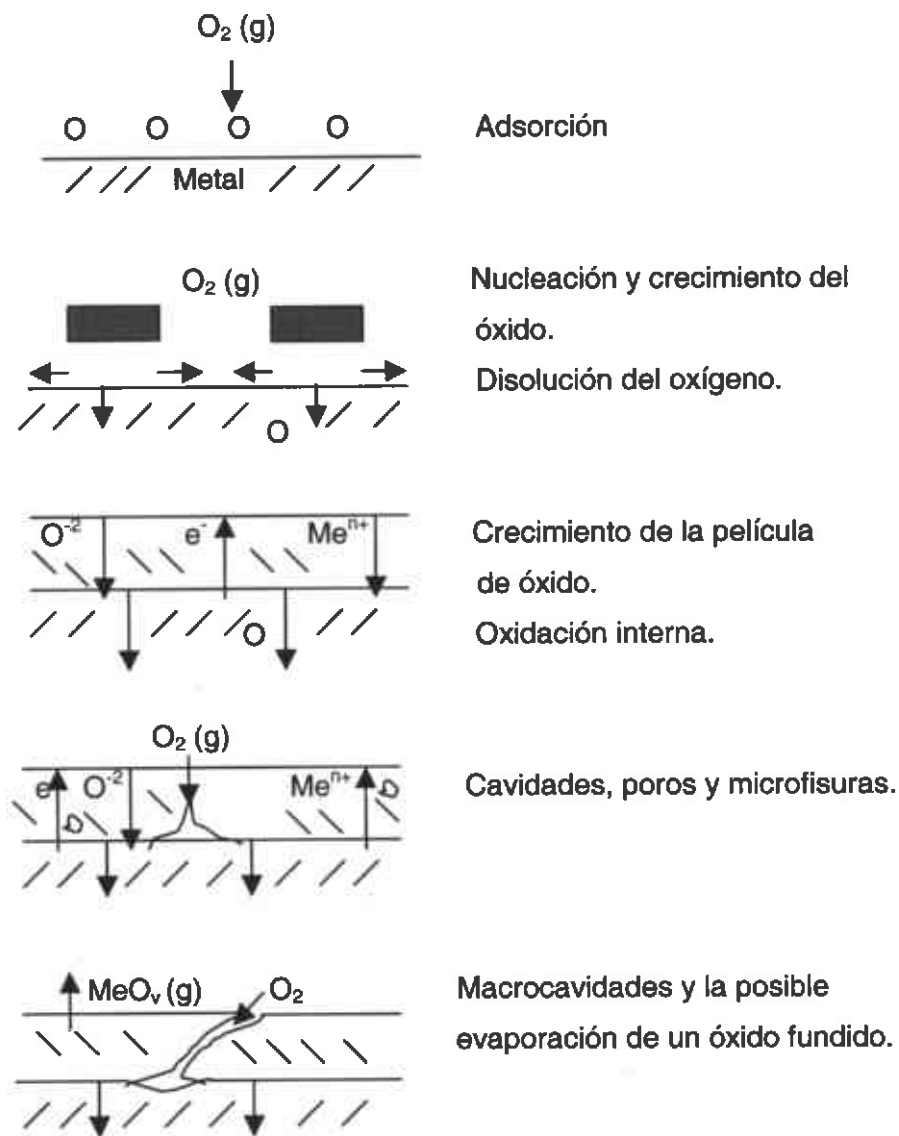


Figura 1.9.1 Esquema del mecanismo de oxidación de metales puros [5].

De acuerdo a la figura 1.9.1 para una superficie limpia de metal el paso inicial en la interacción del gas oxidante con el metal es la adsorción del oxígeno en la superficie, el núcleo inicial del producto de reacción comienza a formarse para crecer generalmente de forma lateral, produciendo así una película continua que cubrirá la superficie del metal. Al mismo tiempo, dependiendo de la solubilidad y difusividad del oxidante, éste se disolverá en el metal hasta una determinada extensión, formando una película que separa al metal del gas, por lo que la siguiente reacción será determinada por la disponibilidad del oxidante en la atmósfera y la velocidad del transporte de los reactantes o electrones a través de dicha película.

La película formada es continua y densa, conforme ésta forma una capa, las trayectorias de difusión a lo largo de la capa se incrementan, y la velocidad de reacción decrece con el tiempo. El transporte difusional del sólido toma lugar por mecanismos de difusión a través de la red o a lo largo de los límites de grano. Durante el crecimiento de la capa pueden ocurrir otros procesos secundarios como el desarrollo de cavidades o la presencia de poros cerrados, así como la presencia de fracturas que afectarán el proceso de transporte a través de la capa [5]

La presencia de grandes esfuerzos puede causar una deformación plástica generando la fractura del óxido, cuando estas fracturas se presentan repetidas veces, la capa de óxido pierde su habilidad protectora. Además se puede involucrar la formación de productos de reacción en fase líquida que pueden estar evaporándose continuamente.

## **1.10 OXIDACIÓN DE ALEACIONES.**

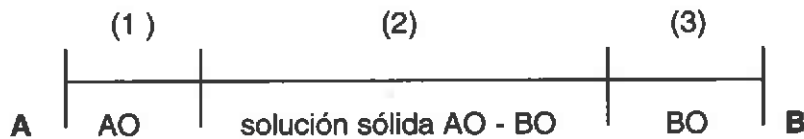
Debido a las diferencias en la composición de las aleaciones Ni - Cr y Ni - Al , se tiene una afinidad diferente hacia el oxígeno, lo cual hace que este elemento no se difunda con la misma velocidad dentro del óxido o de la aleación [3, 6, 14].

Cada componente de la aleación se oxida de distinta manera, es por eso que las características de los óxidos formados alteran la composición de la costra. Dichos óxidos pueden ser miscibles entre sí y formar una solución sólida, o pueden ser completa o



parcialmente inmiscibles entre sí produciendo una costra multifásica, en este segundo caso se pueden caracterizar de la siguiente manera:

Considerando una aleación A - B donde A es el metal más noble y B el menos noble (se oxida preferencialmente), se pueden encontrar 3 rangos. (Ver figura 1.10.1).



**Figura 1.10.1** Esquema de oxidación para una aleación A - B con oxidación preferencial de B.

1. Es un rango pequeño de composición cercana a A pero, donde se produce casi exclusivamente AO, por lo menos en el caso de la costra exterior (se encuentra dopado óxido de B, es decir, es un ion extraño que entra al óxido).
2. Es un rango de composición intermedia donde podemos encontrar tanto AO como BO.
3. Es un rango cercano a B pero, donde B se produce en una elevada proporción (casi no hay dopado de óxido de A).

En (1) y (2) se puede obtener dopado del óxido principal, por ejemplo, si se produce casi exclusivamente AO, se pueden disolver concentraciones pequeñas de B dentro de AO aun en el caso de que B tenga valencia de A y BO sea de diferente cristalografía que AO.B cambiaría la velocidad de reacción. En la región (2) AO y BO se pueden cambiar y dar óxidos de composición compleja.

Otra clasificación fue dada por Moreau y Bernard, y mejorada por Wood [15], la cual deja ver que no puede haber una sola teoría para la oxidación de metales a altas temperaturas. Dicha clasificación indica los aspectos típicos de la corrosión de una aleación A - B, en la que B es el elemento aleante, en presencia de una atmósfera con O<sub>2</sub> como componente agresivo. (Ver tabla 1.10.1).

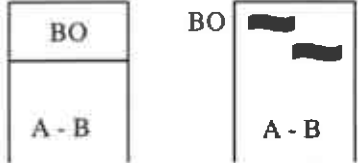

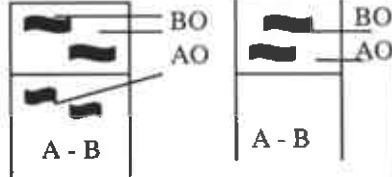
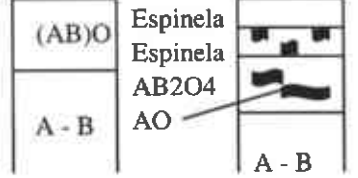
Las reacciones metal – gas pueden involucrar un gran número de fenómenos y procesos que en un espacio limitado es imposible de considerar todos los que están ocurriendo. Así pues, es necesario limitar el alcance de esta tesis a los siguientes puntos:

1. El rango de temperaturas va de 600 a 1200°C, dependiendo del metal.
2. Termodinámicamente es imposible producir un metal realmente puro, además del alto costo que significa obtenerlos, así que las impurezas serán consideradas como una presencia inevitable, que sólo serán tomadas en cuenta cuando exista una razón para creer que puedan afectar significativamente el comportamiento de la reacción.

En principio se considera un modelo ideal donde las capas están completamente densas y el transporte toma lugar solamente por difusión en la red, además de no contar con la presencia de poros o cavidades; por todo ello podemos decir que en términos de las reacciones metal – oxígeno hablamos de una oxidación tipo Wagner, para el cual el crecimiento de la capa es parabólico con el tiempo.

Es interesante examinar la aplicabilidad de este modelo ideal estudiando la oxidación de las muestras mediante los valores obtenidos de las mediciones realizadas.

**Tabla 1.10.1** Aspectos típicos de la corrosión en una aleación A-B en una atmósfera de oxígeno como oxidante [3].

Tipo de oxidación	Características del proceso de corrosión	Resultado	Aspecto
Oxidación selectiva de A o B	Oxidación selectiva de B B difunde más rápidamente hacia la superficie de la aleación que O hacia el exterior de ésta.	Aleación A-B recubierta de BO.	
	Oxidación selectiva de B O difunde más rápidamente hacia el interior de la aleación que B hacia fuera	Corrosión interna de A - B	
	Oxidación selectiva de A Difunde preferencialmente el no metal.	Aleación A - B recubierta de AO encerrando partículas de B.	
	Oxidación selectiva de A A difunde preferencialmente	Se enriquece la interfase A - B / AO en la que B se difunde hacia el interior.	
Oxidación Simultánea de A y B	Oxidación simultánea de A y B: Óxidos o sulfatos insolubles y B tiene mayor afinidad que A por O.	Dispersión de un compuesto en otro y posible oxidación interna.	
	Oxidación simultánea de A y B - A : Tienen mayor afinidad por O que el elemento aleante.	Dispersión de BC en AO.	
	Formación de productos mixtos: Los dos compuestos AO y BO constituyen una solución sólida (A,B)O.	Aleación A - B recubierta de [A,B]O	
	Formación de productos mixtos: los dos elementos están asociados en un compuesto con red cristalina.	Formación de espinelas	

## **OBJETIVO**

El análisis de la oxidación de elementos puros y aleaciones base níquel por técnicas termogravimétricas, en oxígeno puro (1 atm) en un rango de temperatura de 600 – 1200°C.

## **2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.**

Dentro del desarrollo experimental la preparación metalográfica de la muestra consiste en cortarla con un disco de diamante, lijar y pulir dicha muestra en todas sus caras, para introducirla en la termobalanza y analizarla en el microscopio electrónico de barrido y en el difractómetro de rayos x.

Al colocar la muestra en la termobalanza conteniendo la atmósfera reactiva y calentarla, se mide la ganancia en peso, lo que implica la posibilidad de obtener datos de manera continua, proporcionando la cinética completa de la reacción. Al analizar la muestra en el difractómetro de rayos X se conocerán las fases presentes en el óxido, y en el microscopio electrónico de barrido se analizará la topografía y morfología del óxido, a la vez que se obtendrá un análisis químico porcentual de los elementos presentes en la muestra. A continuación se enlista el equipo empleado durante el desarrollo experimental

### **2.1 EQUIPO**

Cortadora de diamante LECO VC – 50

Pulidora de disco BUEHLER ecomet 6

Lijadora fija LECO DS – 20

TGA Hi – Res 2950 Termogravimetric Analyzer

Resolución 0.1  $\mu\text{g}$

Precisión  $< \pm 0.1\%$

DTA Thermometrical Analyzer 1600

Sensibilidad 1.0  $\mu\text{g}$

Precisión  $\pm 2^\circ\text{C}$

Termopares Platino – Platino / 13% rodio

Microscopio Electrónico de Barrido JSM – 5800 LV

Con un sistema de electrones retrodispersados (EDS) acoplado a un sistema de microanálisis químico marca EDAX .

Difractómetro de rayos X serie 500

Paso: 1 grado

5 pasos / seg

$\lambda$  cobre = 1.054

## **2.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS**

### **2.2.1. METALOGRAFIA**

Los metales usados fueron: hierro, cromo, aluminio, y níquel altamente puros. Los metales fueron cortados en una cortadora de punta de diamante hasta obtener el tamaño deseado (10 x 5 x 0.6 mm). Se prepararon 7 muestras de cada uno de los metales , a excepción del aluminio del que se preparó sólo una.

Todas las muestras fueron desbastadas con papel de carburo de silicio grados 120 a 1000. Finalmente fueron pulidas con alúmina de 0.5 micrones.

Las aleaciones usadas fueron: Ni 0.5% Al, Ni 1% Al, Ni 2.5% Al, Ni 0.56% Cr, Ni 1% Cr, y Ni 2%Cr. Las aleaciones fueron preparadas en un horno de fusión rápida de vacío con materiales de alta pureza, después de vaciados fueron rolados en caliente y en frío hasta obtener placas con un espesor de aproximadamente 0.8 mm. Las muestras fueron cortadas y desbastadas en papel de SiC grado 120 y recocidas en vacío por 5 hr a 1200°C, después del recocido fueron nuevamente desbastadas en papel de carburo de silicio grados 800 y 1200 hasta obtener las dimensiones finales (5 x 5 x 0.6 mm) y electropulidas en una solución de ácido ortofosfórico/ácido sulfúrico/ agua por 20 minutos, finalmente fueron atacadas levemente por 5 seg en una solución de HF al 0.5% a 20°C.

### **2.2.2 ENCAPSULADO**

Para llevar a cabo el análisis transversal de la muestra, ésta se coloca transversalmente en una resina epóxica.

## **2.3 OXIDACIÓN**

Todas las muestras de aleaciones y de los metales puros (a excepción del aluminio que sólo se oxidó a 600°C), fueron oxidadas a una 1 atmósfera de presión de oxígeno (120cc O<sub>2</sub>) por 12 h, en el TGA desde 600 a 900°C con un intervalo de 100°C, para los experimentos de oxidación en el rango de 1000 a 1200°C se utilizó el DTA.

## **2.4 ANÁLISIS**

### **2.4.1 RAYOS X**

De los metales puros sólo se hizo este análisis a la muestra de hierro oxidada a 900°C. A las aleaciones el análisis se realizó en todas las muestras.

### **2.4.2 MICROESTRUCTURAL**

Se realizó en el microscopio electrónico de barrido (MEB), tanto longitudinal como transversalmente, a 15 kV .

## **2.5 PROCEDIMIENTO**

1. Se realizó la preparación metalográfica anteriormente descrita.
2. Etapa de oxidación.
3. Análisis de rayos X.
4. Análisis microestructural longitudinal.
5. Se encapsularon las muestras para el análisis transversal .
6. Preparación metalográfica a partir del desvastado con carburo de silicio.
7. Análisis microestructural transversal.

## **3. RESULTADOS**

### **3.1 METALOGRAFÍA**

Después de que las muestras fueron oxidadas se examinaron visualmente con la finalidad de identificar si existen zonas de mayor ataque, la continuidad de la capa de óxido, posibles fracturas macroscópicas, etc. Después el análisis morfológico del óxido se complementa en el microscopio electrónico de barrido, en el cuál se fija la atención en una sección limitada de la muestra, es aquí donde el análisis visual hecho con anterioridad será útil para identificar si la zona enfocada en el microscopio muestra la morfología típica de la capa de óxido o algo muy particular.

#### **Aluminio**

**600°C** Una ligera capa de óxido de color gris claro opaco que no cubre totalmente la superficie del metal.

#### **Níquel**

**600°C** Una capa externa de color gris opaco no continua, permite observar al fondo otra capa interna de óxido de color amarillo opaco.

**700°C** La capa externa de óxido color gris opaco cubre totalmente la superficie del metal.

**800° - 1200°C** Una capa continua de óxido color gris verdoso opaco cubre totalmente la superficie del metal. A medida que aumenta la temperatura aumenta también el espesor de dicha capa hasta 15µm a 1200°C (figuras 3.2.2, 3.2.3, y 3.2.4), que en ninguno de los casos se fractura.

#### **Cromo**

**600°** Distintas coloraciones se observan en la muestra: una coloración amarillo verdoso con brillo metálico como capa más externa cuya discontinuidad permite observar al centro de la muestra una coloración verde claro opaco y en las esquinas un óxido de color azul metálico.



**700° - 900°C** Una capa continua y adherente de óxido de color verde opaco cuyo espesor a 900°C es de 3.7 $\mu$ m, y aumenta al incrementar la temperatura (Figura 3.2.8).

**1000°C** Una capa continua de óxido gris verdoso que se observa fracturada en una esquina permite observar una capa inferior de color azul metálico.

**1100° - 1200°C** Desprendimiento del óxido más externo de color gris verdoso opaco permite observar otra capa delgada de color gris tampoco continua, y se aprecia otra ligera capa de color gris claro. El espesor de la capa externa de óxido fue de 5 $\mu$ m.

### **Fierro**

**600°C** Una capa no continua de color gris oscuro permite apreciar distintas tonalidades de rojo y naranja formando una capa tampoco continua, y debajo de ésta otra más de tonalidades azul y morado metálico.

**700°C** De nueva cuenta la capa de color gris oscuro se desprende casi totalmente y debajo de ésta se observa una capa más delgada de color rojo ladrillo, que en algunas pequeñas fracturas permite observar una capa de tonalidades azul muy brillantes.

**800° - 900°C** Una capa continua y bastante gruesa de óxido color gris muy oscuro poco adherente al manipularse (Figura 3.2.9).

**1000° - 1100°C** La muestra se rompe en pedazos, se observa una capa de óxido de gran espesor y una delgada hoja metálica en algunos de los trozos de la muestra. A medida que aumentó la temperatura los pedazos encontrados de la muestra son más pequeños (Figura 3.2.11).

### **Ni-0.5Al**

**600° - 1200°C** Una capa no continua de óxido color gris opaco permite observar otra capa de color verde opaco. La adherencia de la capa de óxido decrece al aumentar la temperatura al grado de que en la última corrida sólo se pueden apreciar unos pedazos de óxido en la muestra, dichos pedazos son de color gris opaco por el lado externo y por el lado interno se aprecia un color azul metálico (Figura 3.2.13)

### **Ni-1Al**

**600° - 1200°C** El desprendimiento de la capa externa de óxido color gris verdoso opaco permite apreciar otra capa continua de color verde opaco, la adherencia de la capa externa decrece al aumentar la temperatura (Figura 3.2.16).

### **Ni-2.5Al**

**600° - 1200°C** Se observa una capa de óxido continuo y adherente, de color gris un poco verdoso sin brillo cuyo espesor aumenta con la temperatura (Figura 3.2.19).

### **Ni-0.56Cr**

**600° - 800°C** Capa continua de óxido color gris opaco cuya adherencia se pierde al manipular la muestra, lo que hace posible observar una capa más interna de color azul metálico.

**900° - 1200°C** Capa continua color gris oscuro poco adherente que permite observar otra capa inferior de color gris claro no continua, y por último una capa de color azul metálico (Figura 3.2.22).

### **Ni-1Cr**

**600° - 1200°C** Una capa externa de óxido desprendida de color gris cuya adherencia disminuye al aumentar la temperatura permite observar otra capa color azul metálico que se fractura ligeramente al aumentar la temperatura. El espesor de ambas capas aumenta con la temperatura (Figura 3.2.27).

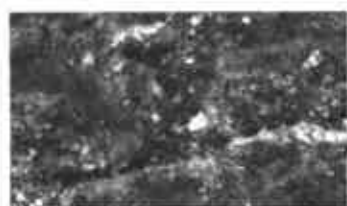
### **Ni-2Cr**

**600° - 800°C** La capa externa de color gris azulado no es uniforme en la tonalidad del mismo en toda la muestra, el óxido es continuo y adherente.

**900° - 1100°C** Se aprecia una capa externa continua de color gris oscuro homogénea (Figura 3.2.32 y 3.2.33).

## 3.2 ANÁLISIS QUÍMICO Y MICROESTRUCTURAL

### Aluminio



2 $\mu$ m



EDAX ZAF Quantification (Standardless)  
Element Normalized

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	6.84	11.02	0.0251	1.0734	0.3413	1.0014
AlK	93.16	88.98	0.9021	0.9942	0.9740	1.0000
Total	100.00	100.00				

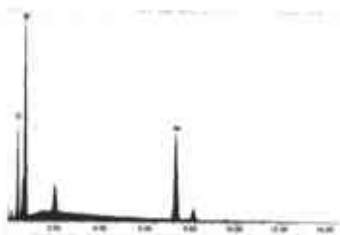
Figura 3.2.1 Topografía típica a 600°C. Foto a 4300X.

En la figura 3.2.1 se observa la topografía típica que se obtuvo en la muestra de aluminio oxidada a 600°C, y en la misma se puede apreciar una apariencia grumosa correspondiente a las áreas donde se formó la alúmina, y que de acuerdo al difractograma la presencia del oxígeno no alcanza el 7% en peso de la muestra.

### Níquel



2 $\mu$ m

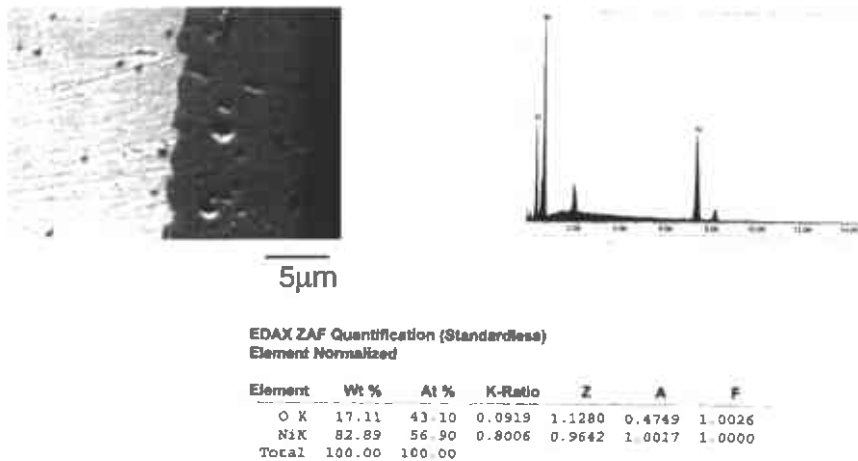


EDAX ZAF Quantification (Standardless)  
Element Normalized

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	17.11	43.10	0.0919	1.1280	0.4749	1.0026
NiK	82.89	56.90	0.8006	0.9642	1.0017	1.0000
Total	100.00	100.00				

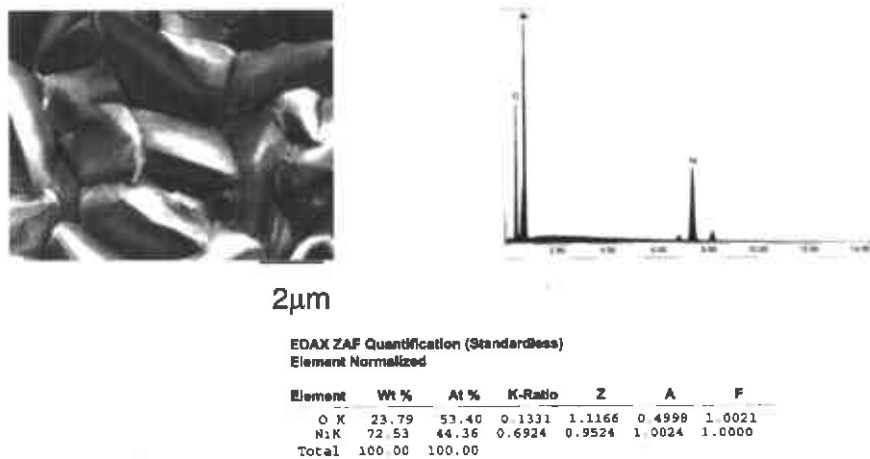
Figura 3.2.2 Morfología típica del óxido de níquel a 900°C, foto a 4300X.

La figura 3.3.2 muestra la costra de óxido de níquel formado sobre la superficie de la muestra, en dicha figura se puede la continuidad y compactación de dicho óxido con un tamaño de grano de aproximadamente 1 $\mu$ m.



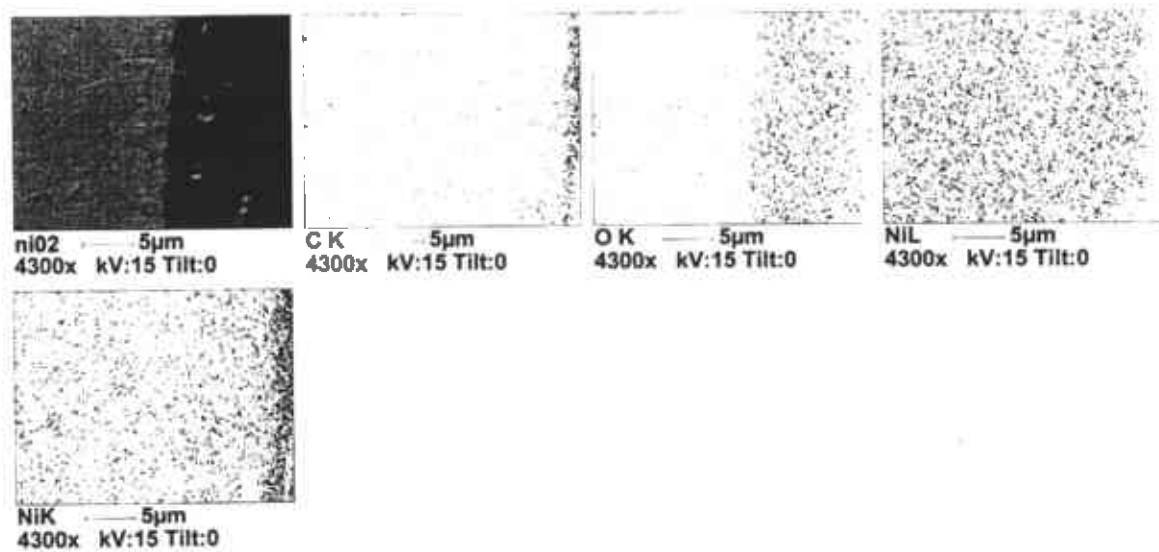
**Figura 3.2.3** Sección transversal de la costra a 900°C Foto a 1500X.

En la figura 3.2.3 se muestra la sección transversal de la muestra de níquel oxidada a 900°C, mostrando la porosidad de la misma, así como su continuidad y adherencia.



**Figura 3.2.4** Morfología típica del óxido de níquel a 1000°C. Foto a 4300X.

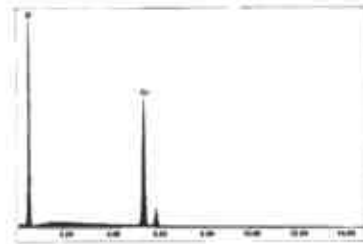
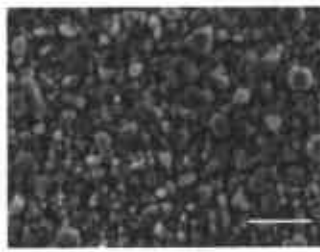
En la figura 3.2.4 se observa como el tamaño de grano del NiO es de aproximadamente 6 $\mu$ m, así como la continuidad y compactación del mismo en la superficie.



**Figura 3.2.5** Muestreo de elementos de la muestra a 900°C de níquel.

En la figura 3.2.5 se muestra un mapeo por elementos a través del cuál, se observa con claridad la presencia del oxígeno en la zona metálica adyacente a la costra de óxido, así como la migración de los iones metálicos a la superficie de la misma.

## Cromo



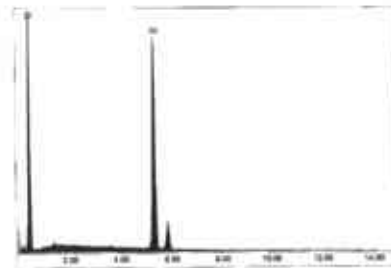
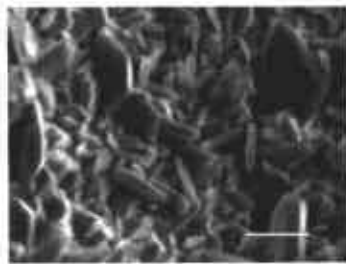
2 $\mu$ m

**EDAX ZAF Quantification (Standardless)  
Element Normalized**

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	36.74	65.37	0.2886	1.1056	0.7089	1.0023
CrK	63.26	34.63	0.5887	0.9258	1.0052	1.0000
Total	100.00	100.00				

**Figura 3.2.6** Morfología típica del óxido de cromo a 800°C, 4300X.

En la figura 3.2.6 se observa un crecimiento no uniforme de los cristales del óxido de cromo, alcanzando un valor máximo de 1 $\mu$ m.



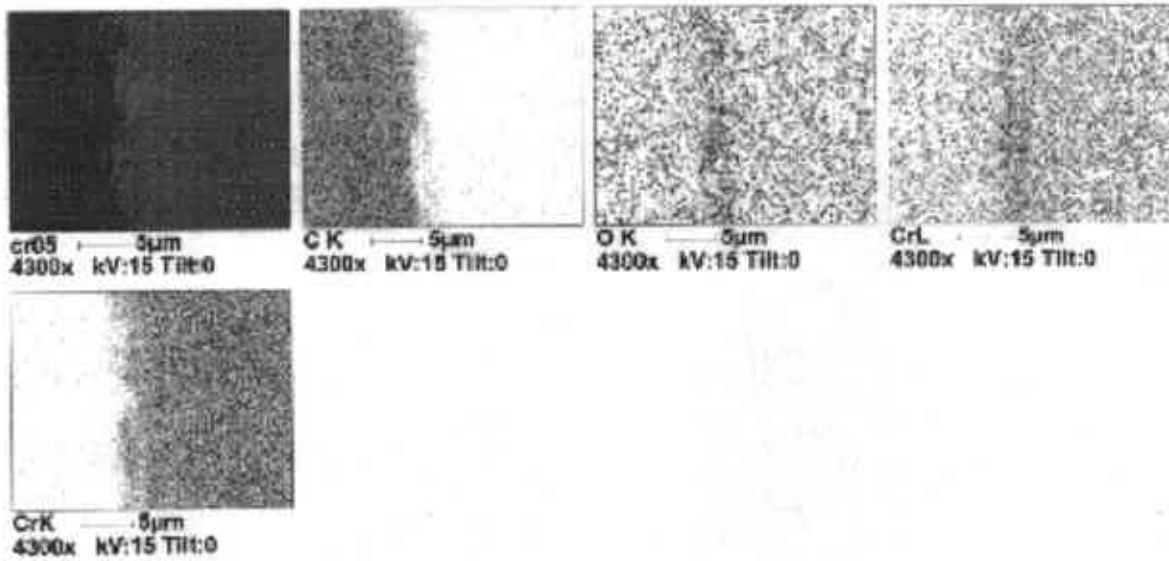
2 $\mu$ m

**EDAX ZAF Quantification (Standardless)  
Element Normalized**

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	28.66	56.63	0.2196	1.1221	0.6808	1.0030
CrK	71.34	43.37	0.6739	0.9407	1.0041	1.0000
Total	100.00	100.00				

**Figura 3.2.7** Morfología típica del óxido a 900°C, 4300X.

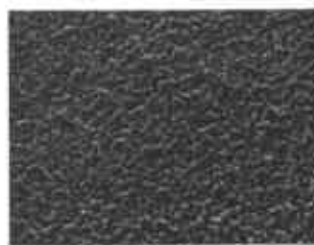
En la figura 3.2.7 se puede apreciar la forma geométrica de los cristales de óxido de cromo, en el que la mayoría tiene la misma orientación y un tamaño aproximado de 2.5  $\mu$ m.



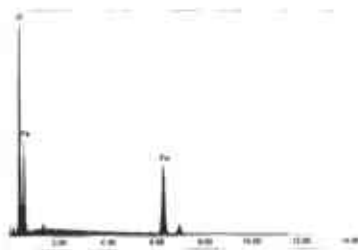
**Figura 3.2.8** Análisis de la sección transversal de la muestra de cromo oxidada a 900°C.

En la figura 3.2.8 se observa una costra de óxido de aproximadamente 2 µm, también se aprecia la adherencia del mismo a la superficie metálica.

## Fierro



2µm



EDAX ZAF Quantification (Standardless)  
Element Normalized

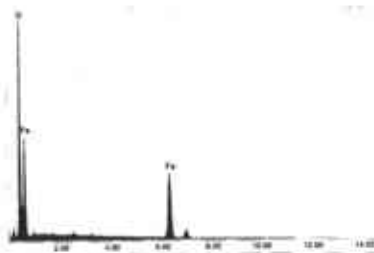
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	41.49	71.23	0.2956	1.0945	0.6498	1.0018
FeK	58.51	28.77	0.5382	0.9152	1.0051	1.0000
Total	100.00	100.00				

**Figura 3.2.9** Morfología típica a 900°C, 430X.

En la figura 3.2.9 se puede apreciar la continuidad de la costra de óxido de fierro, así como la uniformidad en la orientación y tamaño de grano de aproximadamente 0.3 µm.



2µm



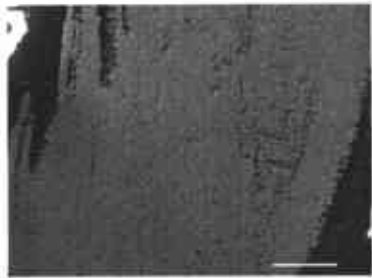
EDAX ZAF Quantification (Standardless)  
Element Normalized

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	42.43	70.93	0.2921	1.0899	0.6307	1.0017
FeK	54.52	26.11	0.4988	0.9106	1.0048	1.0000
Total	100.00	100.00				

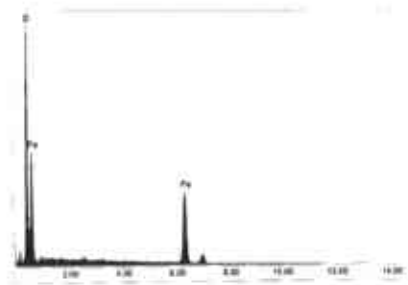
**Figura 3.2.10** Un acercamiento al tamaño de grano de la capa externa a 1100°C , 4300X.

En la figura 3.2.10 se muestra la morfología típica del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un tamaño de grano de aproximadamente 6 µm, y de acuerdo a su difractograma la presencia del oxígeno es del 42% en peso.





0.1mm



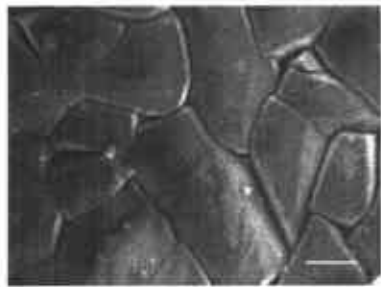
EDAX ZAF Quantification (Standardless)  
Element Normalized

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	42.43	70.93	0.2921	1.0899	0.6307	1.0017
FeK	54.52	26.11	0.4988	0.9106	1.0048	1.0000
Total	100.00	100.00				

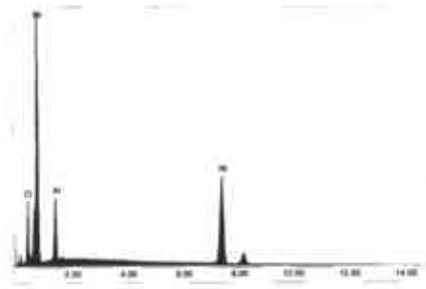
**Figura 3.2.11** Vista transversal de la muestra a 1100°C . Foto a 65X.

En la figura 3.2.11 se puede apreciar que no es posible observar en su totalidad toda la costra de óxido de hierro, así mismo se observan varias fracturas de la misma.

## Ni – 0.5 Al



2 $\mu$ m

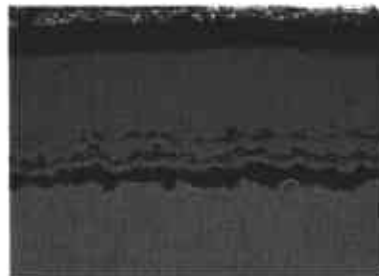


EDAX ZAF Quantification (Standardless)  
Element Normalized

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	11.51	30.03	0.0583	1.1315	0.4461	1.0027
AlK	8.46	13.08	0.0380	1.0537	0.4263	1.0000
NiK	80.03	56.89	0.7746	0.9668	1.0011	1.0000
Total	100.00	100.00				

**Figura 3.2.12** Morfología típica de la capa externa de óxido a 900°C, 4300X

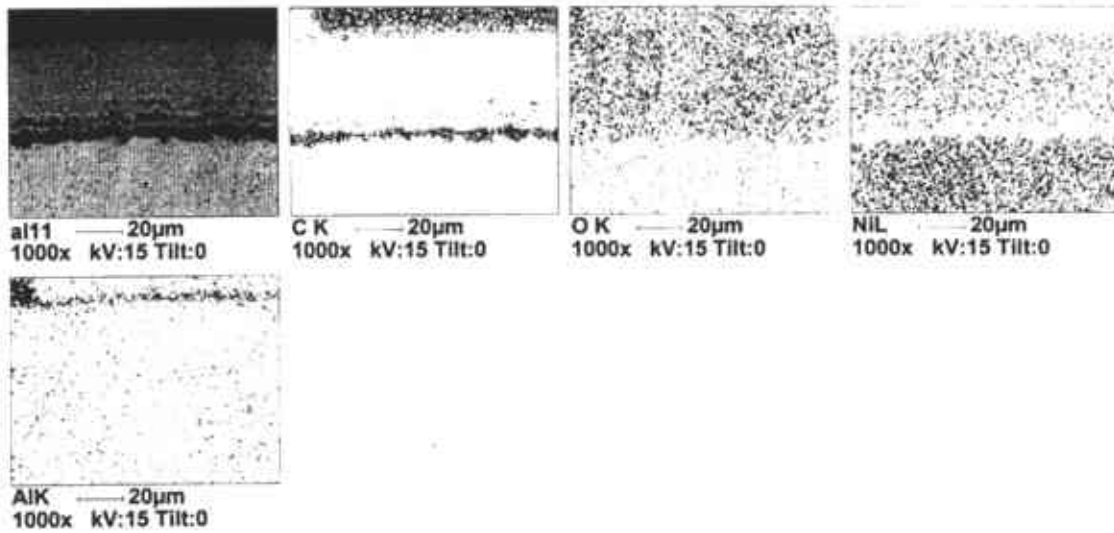
En la figura 3.2.12 se puede apreciar la costra de óxido de níquel con un tamaño de grano que va desde los 2  $\mu$ m hasta los 7  $\mu$ m, y de acuerdo a su difractograma la presencia del oxígeno es del 12% aproximadamente.



8 $\mu$ m

**Figura 3.2.13** Sección transversal de la muestra a 1000°C. Foto a 1000X.

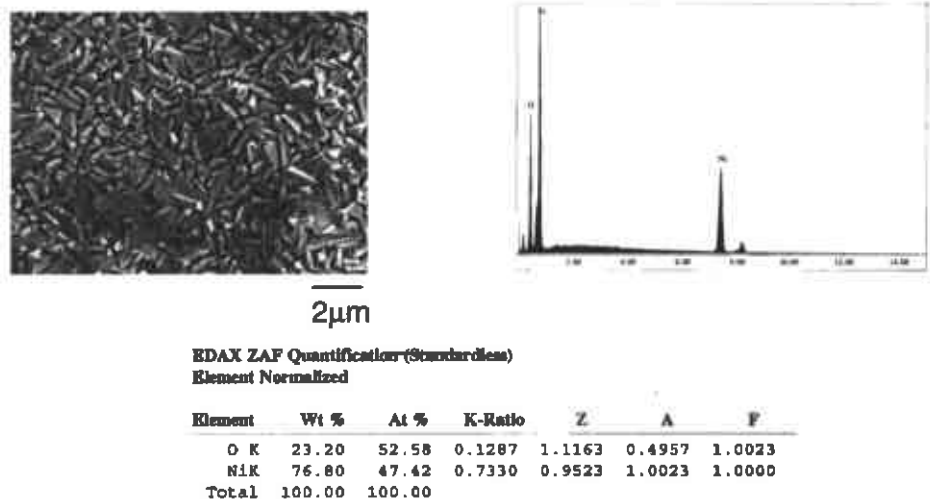
En la figura 3.2.13 se observa la poca adherencia de la capa de óxido al metal, así mismo se aprecia la penetración del oxígeno al metal.



**Figura 3.2.14** Muestreo por elementos de la muestra de Ni 0.5 Al a 1000°C .

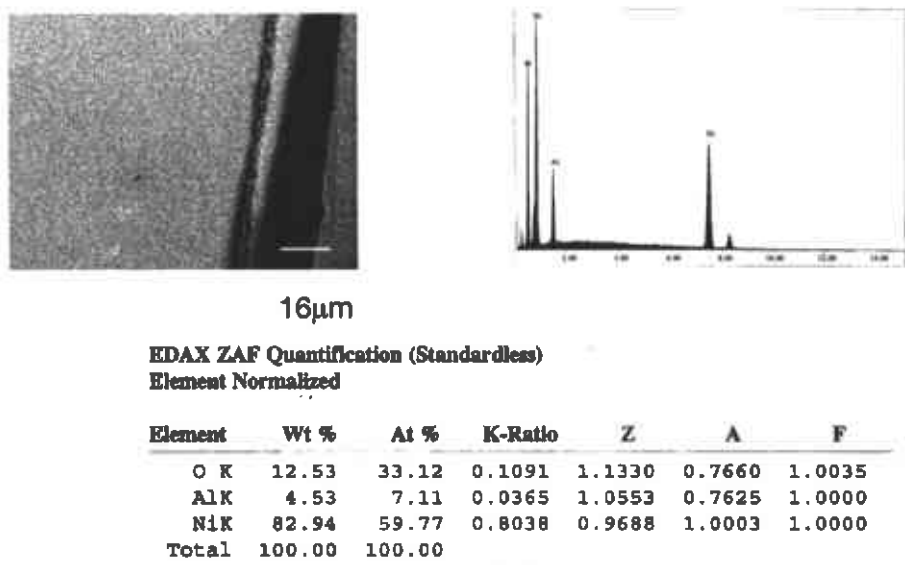
En la figura 3.2.14 se puede apreciar la migración hasta la superficie de la costra de óxido de los iones níquel, así como la penetración del oxígeno a la muestra, la poca adherencia del óxido a la muestra provoca que la presencia de carbono entre la costra y el metal.

Ni – 1Al



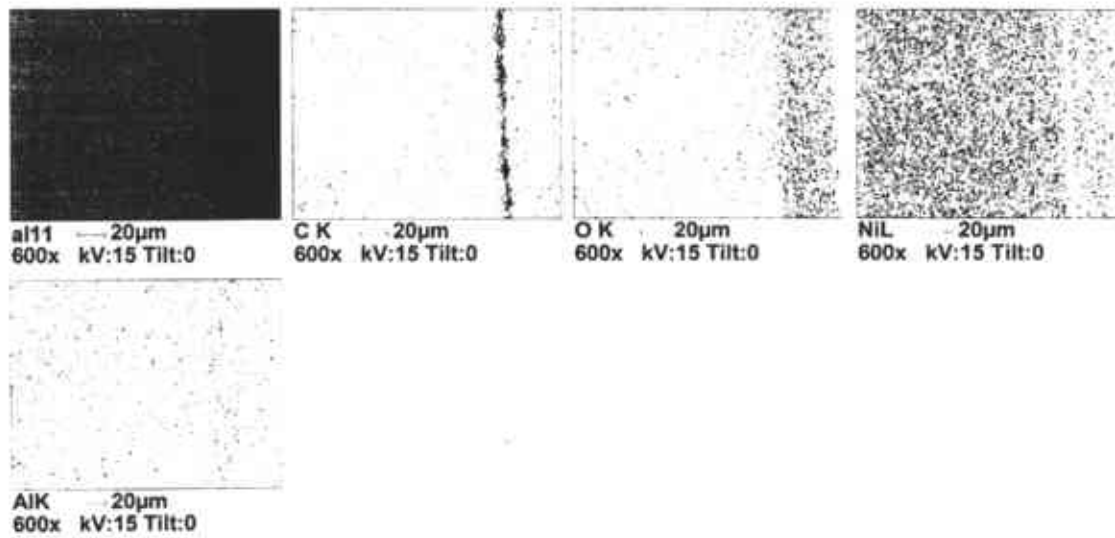
**Figura 3.2.15** Morfología típica de la capa externa de óxido (NiO) a 800°C, foto a 4300X.

En la figura 3.2.15 se puede apreciar la forma geométrica del NiO, y según su difractograma en la capa externa de la costra de óxido no se aprecia la presencia del aluminio.



**Figura 3.2.16** Vista transversal de la muestra a 1100°C, foto a 500X.

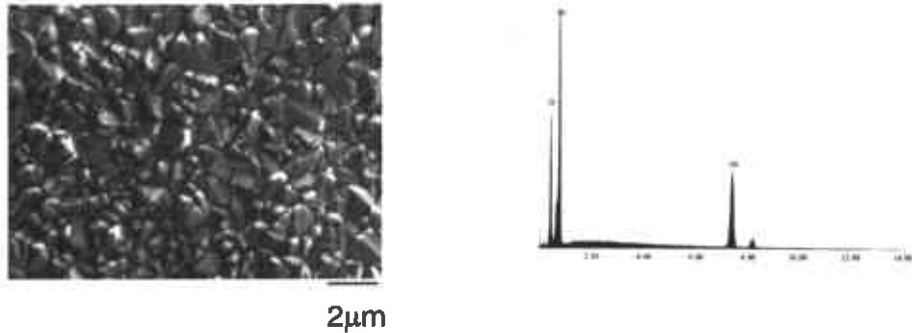
En la figura 3.2.16 se aprecian una costra de óxido continua y poco adherente a la superficie del metal, por lo que el aluminio se deposita entre ambas.



**Figura 3.2.17** Muestreo por elementos de la muestra de Ni 1 Al a 1100°C.

En la figura 3.2.17 se observa la penetración del oxígeno al metal, así como la presencia de carbono entre el metal y la costra de óxido.

Ni – 2.5Al

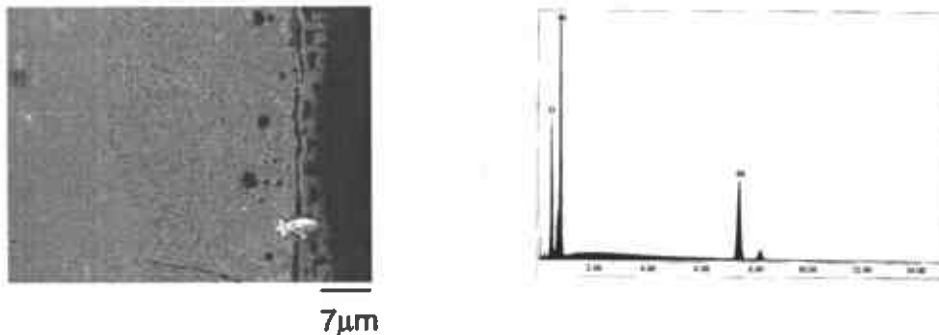


EDAX ZAF Quantification (Standardless)  
Element Normalized

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	23.88	53.51	0.1329	1.1150	0.4981	1.0023
NiK	76.12	46.49	0.7257	0.9510	1.0024	1.0000
Total	100.00	100.00				

Figura 3.2.18 Morfología de la capa externa de óxido a 1000°C. Foto a 4300X.

En la figura 3.2.18 se aprecia el crecimiento uniforme de la capa de óxido, que de acuerdo a su difractograma se identifica como óxido de níquel.

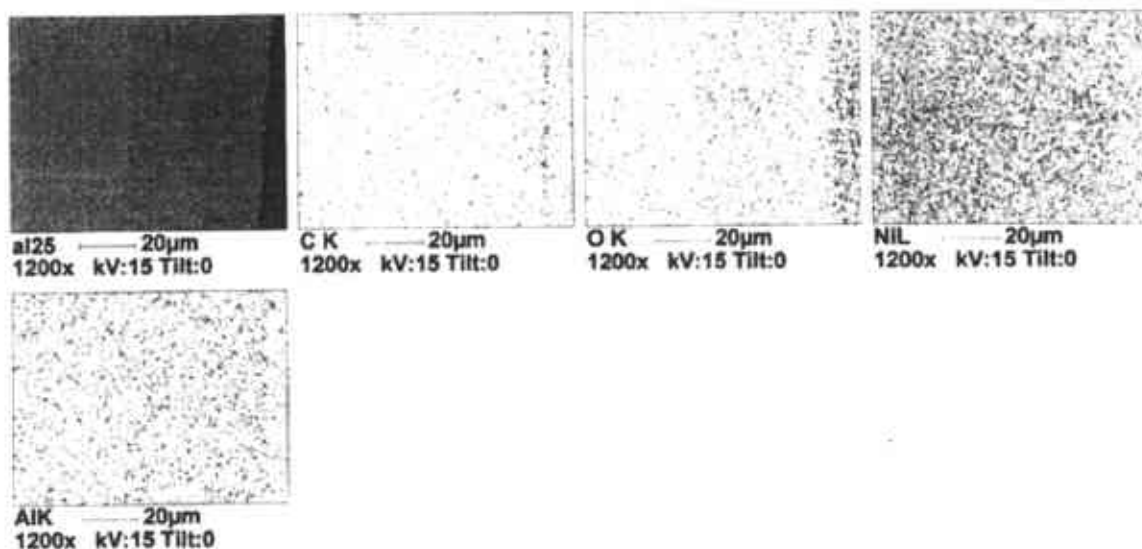


EDAX ZAF Quantification (Standardless)  
Element Normalized

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	23.88	53.51	0.1329	1.1150	0.4981	1.0023
NiK	76.12	46.49	0.7257	0.9510	1.0024	1.0000
Total	100.00	100.00				

Figura 3.2.19 Vista transversal de la muestra a 1100°C . Foto a 1100X.

En la figura 3.2.19 se puede apreciar la porosidad del óxido y la oxidación interna de la muestra.



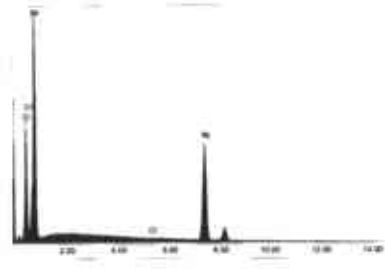
**Figura 3.2.20** Muestreo por elementos de la muestra de 1100°C.

En la figura 3.2.20 se observa la penetración del oxígeno al metal, así como la presencia de los iones metálicos en toda la costra de óxido.

## NI – 0.56Cr



2 $\mu$ m

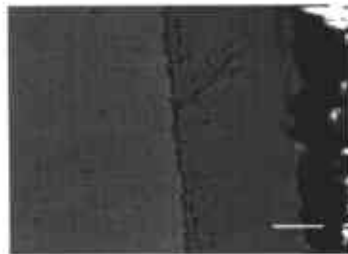


EDAX ZAF Quantification (Standardless)  
Element Normalized

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	21.85	50.63	0.1204	1.1189	0.4913	1.0024
CrK	0.21	0.15	0.0021	0.9421	0.9923	1.1140
NiK	77.95	49.23	0.7459	0.9550	1.0021	1.0000
Total	100.00	100.00				

**Figura 3.2.21** Morfología típica del óxido externo a 800°C. Foto a 4300X.

En la figura 3.2.21 se aprecian unos granos geométricos correspondientes al óxido de níquel y zonas brillantes correspondientes al cromo.

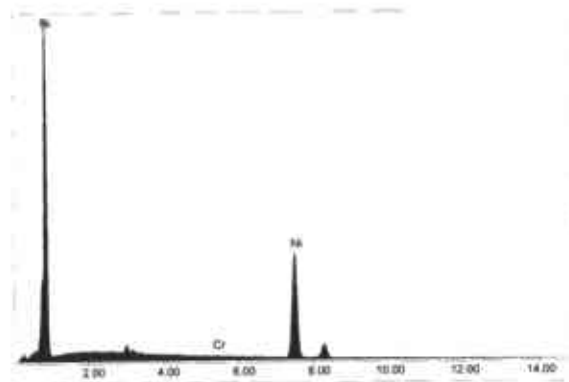


16 $\mu$ m

**Figura 3.2.22** Vista transversal de la muestra a 1100°C. Foto a 500X.

En la figura 3.2.22 se puede apreciar la oxidación interna de la misma, así como una capa porosa de óxido intermedia sugiriendo la presencia de la espinela y una tercer capa de óxido.

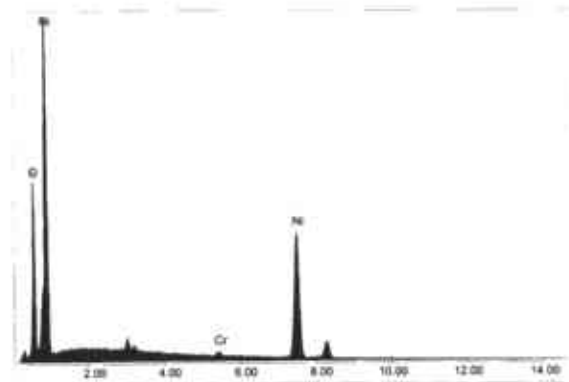




EDAX ZAF Quantification (Standardless)  
Element Normalized

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
CrK	0.37	0.42	0.0040	0.9839	0.9864	1.1233
NiK	99.63	99.58	0.9962	1.0001	0.9998	1.0000
Total	100.00	100.00				

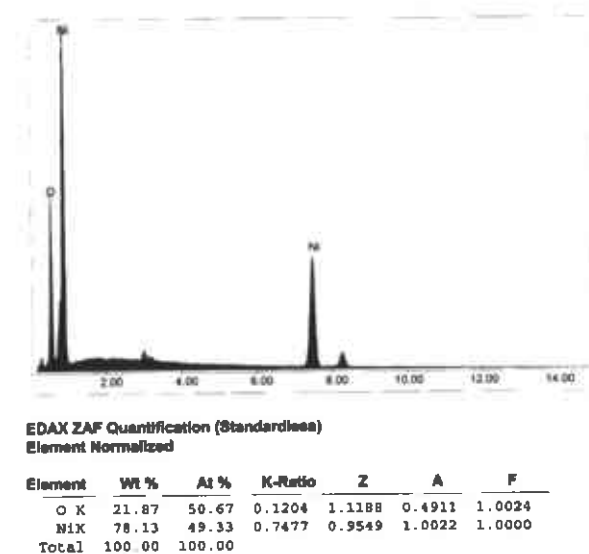
**Figura 3.2.23** Análisis de la capa interna de óxido de la muestra a 1100°C de la aleación Ni -0.56 Cr.



EDAX ZAF Quantification (Standardless)  
Element Normalized

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	20.72	48.91	0.1137	1.1212	0.4884	1.0024
CrK	0.85	0.62	0.0089	0.9442	0.9921	1.1122
NiK	78.43	50.47	0.7520	0.9572	1.0016	1.0000
Total	100.00	100.00				

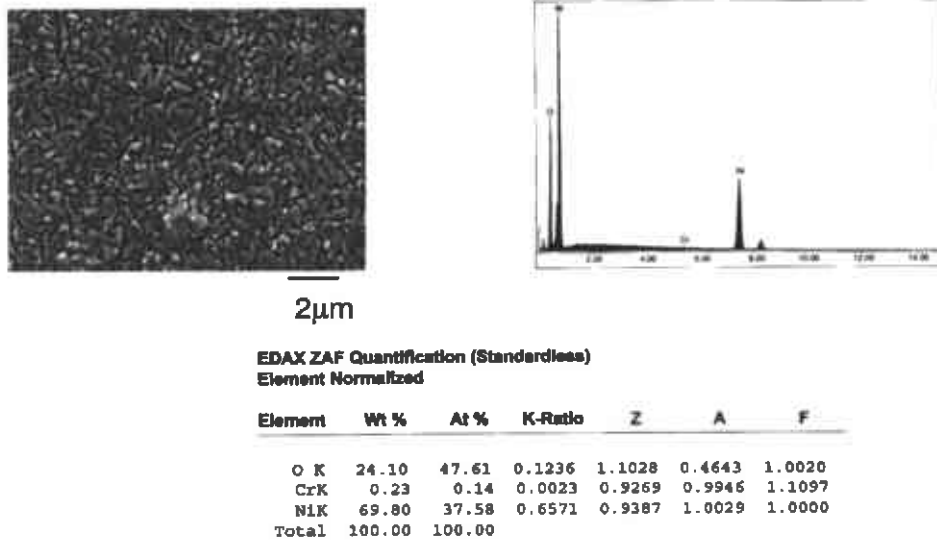
**Figura 3.2.24** Análisis de la capa intermedia de óxido de la muestra a 1100°C de la aleación Ni 0.56 Cr.



**Figura 3.2.25** Análisis de la capa externa de óxido de la muestra a 1100°C de la aleación Ni 0.56 Cr.

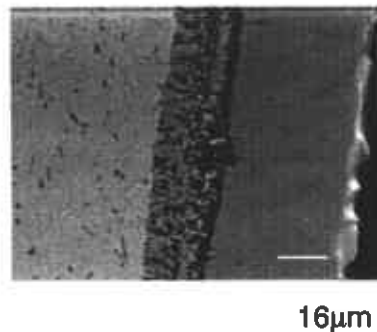
De acuerdo a las figuras 3.2.23, 3.2.24 y 3.2.25 el porcentaje en peso del oxígeno es mayor en la capa externa (NiO) de la costra, y la capa intermedia cuenta con un porcentaje menor al 1% en peso de cromo.

## Ni-1Cr



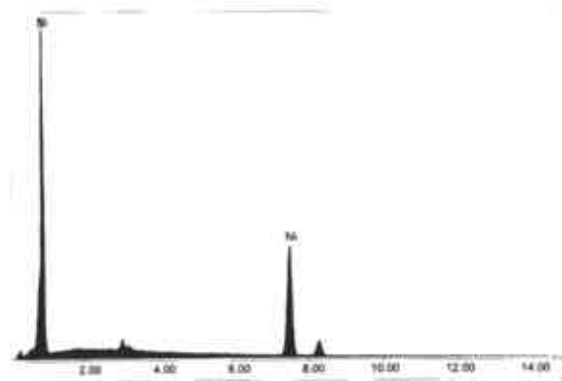
**Figura 3.2.26** Morfología típica del óxido externo a 800°C, foto a 4300X.

En la figura 3.2.26 se puede apreciar la continuidad de la costra de óxido, así como un tamaño aproximado de grano de 0.2 μm.



**Figura 3.2.27** Vista transversal de la muestra a 1200°C. Foto a 500X.

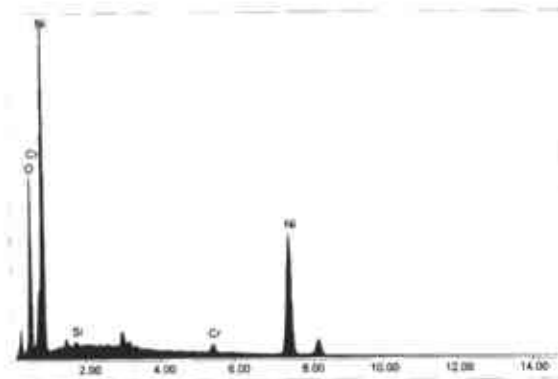
En la figura 3.2.27 se observa la oxidación interna del metal, así como dos capas externas de óxido.



EDAX ZAF Quantification (Standardless)  
Element Normalized

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
NiK	100.00	100.00	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Total	100.00	100.00				

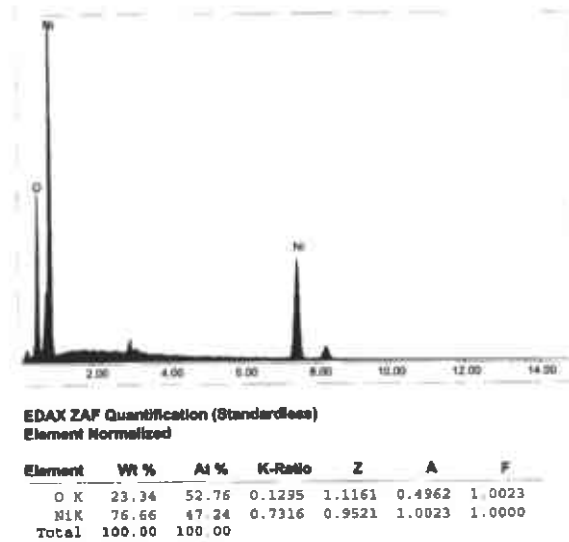
Figura 3.2.28 Análisis de la capa interna del óxido de la muestra a 1200°C de la aleación Ni 1 Cr.



EDAX ZAF Quantification (Standardless)  
Element Normalized

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	20.19	47.95	0.1106	1.1220	0.4870	1.0024
SiK	0.34	0.47	0.0020	1.0819	0.5482	1.0000
CrK	1.78	1.30	0.0185	0.9449	0.9920	1.1086
NiK	77.69	50.28	0.7450	0.9580	1.0011	1.0000
Total	100.00	100.00				

Figura 3.2.29 Análisis de la capa intermedia de óxido de la muestra a 1200°C de la aleación Ni 1 Cr.



**Figura 3.2.30** Análisis de la capa externa del óxido de la muestra a 1200°C de la aleación Ni 1 Cr.

Las figuras 3.2.28, 3.2.29 y 3.2.30 muestran la difracción de las distintas capas de óxido observadas, en las que se aprecia el incremento del porcentaje en peso del oxígeno a medida que el análisis se realiza en la superficie externa de la costra, de acuerdo a la figura 3.2.29 se sugiere la presencia de una espinela, y de acuerdo a la figura 3.2.30 la capa externa de óxido es óxido de níquel (NiO).

## NI -2Cr

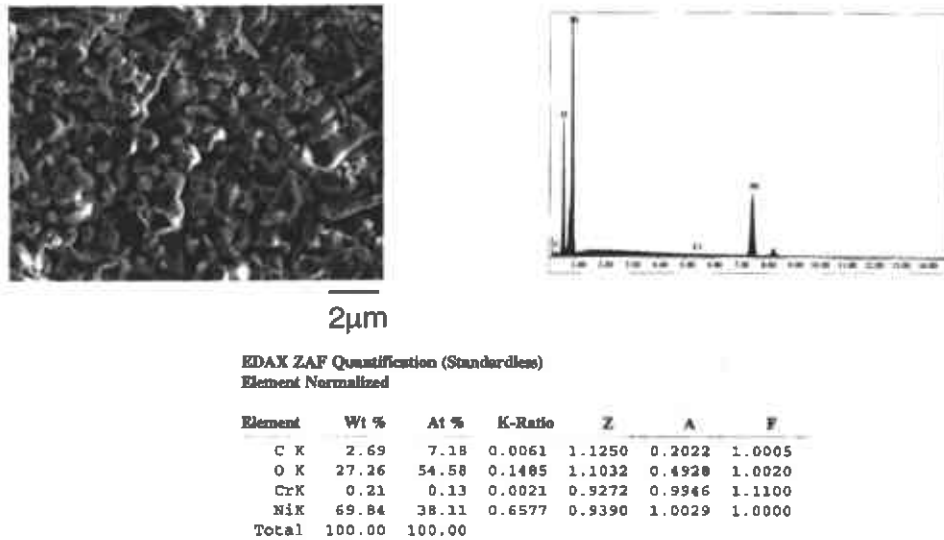


Figura 3.2.31 Topografía general de la muestra a 1100°C, foto a 4300X.

En la figura 3.2.31 se aprecia una costra de óxido porosa en la que los granos de mayor tamaño se relacionan con el óxido de níquel.

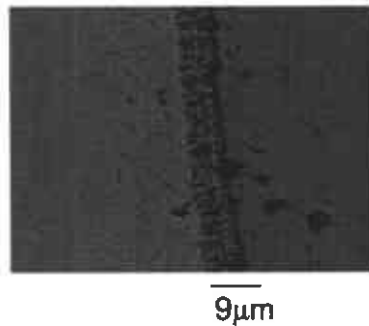
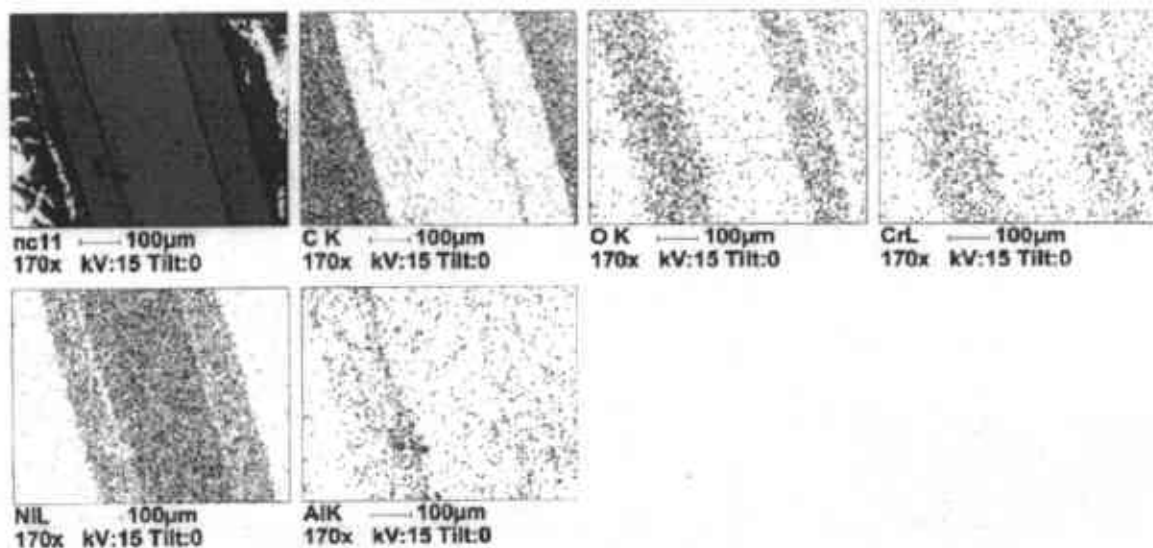


Figura 3.2.32 Vista transversal de la muestra a 1100°C. Foto a 850x.

La figura 3.2.32 muestra la sección transversal de la muestra, en donde se pueden apreciar la oxidación interna y las distintas capas de óxido.



**Figura 3.2.33** Análisis de elementos de la muestra a 1100°C.

De acuerdo a la figura 3.2.33 la costra de óxido se observa de un grosor uniforme a lo largo de la muestra, y se aprecia la migración del níquel hacia la capa externa de óxido.

### 3.3 CURVAS DE OXIDACIÓN

A continuación se presentarán las curvas de oxidación obtenidas del DTA para los elementos puros y aleaciones en un rango de temperatura de 600 a 900°C.

Estas curvas reflejan la cantidad de óxido formado en función del tiempo y debido a que las características del óxido repercuten directamente en la velocidad de crecimiento del mismo, el análisis de dichas curvas proporciona información importante sobre el mecanismo de oxidación del metal puro o aleación.

## Cromo

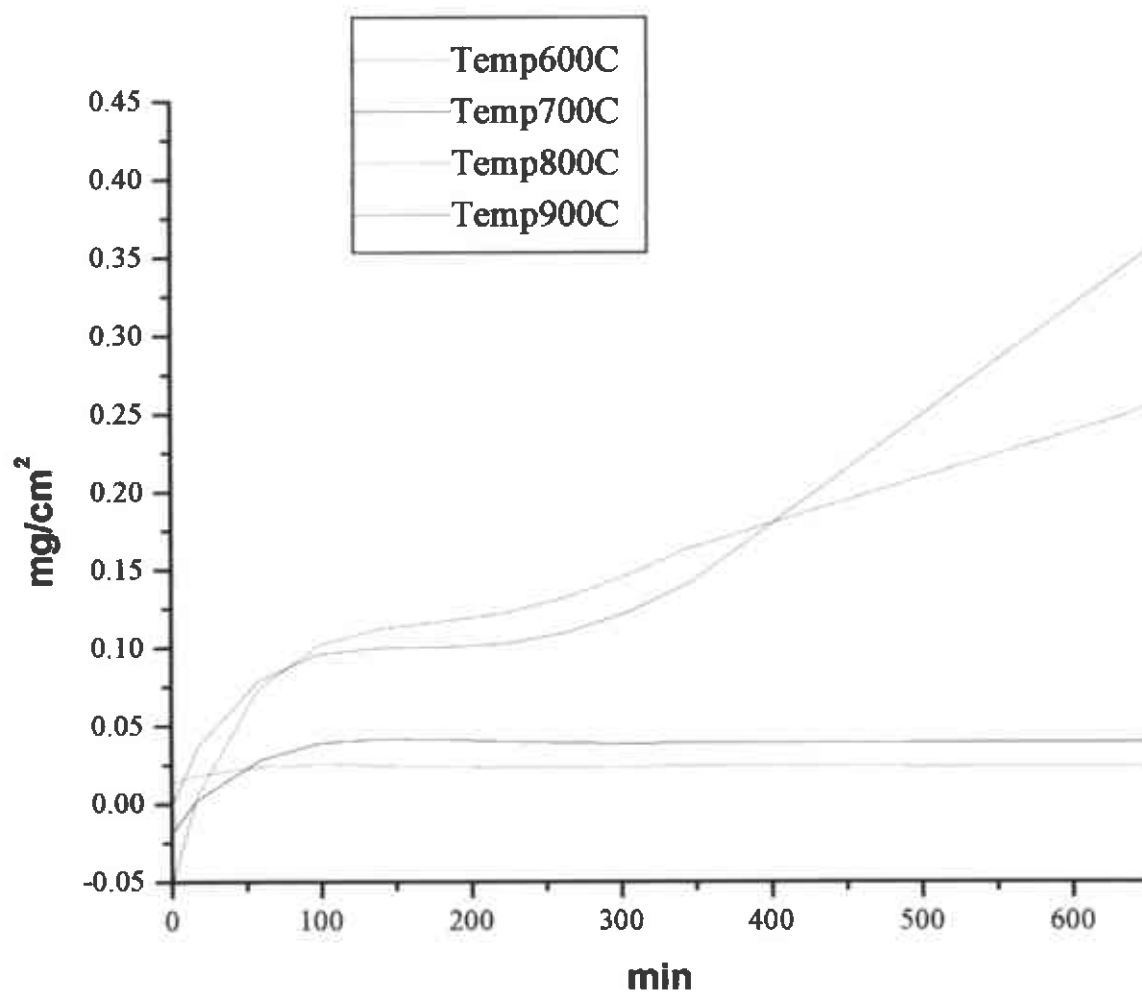


Figura 3.3.1 Curvas de oxidación de las muestras de cromo desde 600 hasta 900°C.

De acuerdo con la figura 3.3.1, las muestras de cromo oxidadas a 600 y 700°C prácticamente permanecen sin oxidarse; en cambio a 800 y 900°C se observa un comportamiento inicialmente lineal, que a partir de los 50 min muestra una tendencia de crecimiento de óxido parabólico, lo que concuerda con los resultados observados en el análisis microestructural (figuras 3.2.6 a la 3.2.8), y de apariencia visual (pág. 37) anteriormente mencionados, en los que se aprecia una costra continua y adherente, lo que sugiere la presencia de un óxido protector, que de acuerdo con la teoría de Wagner se ajusta a un proceso controlado por difusión [10].



## Níquel

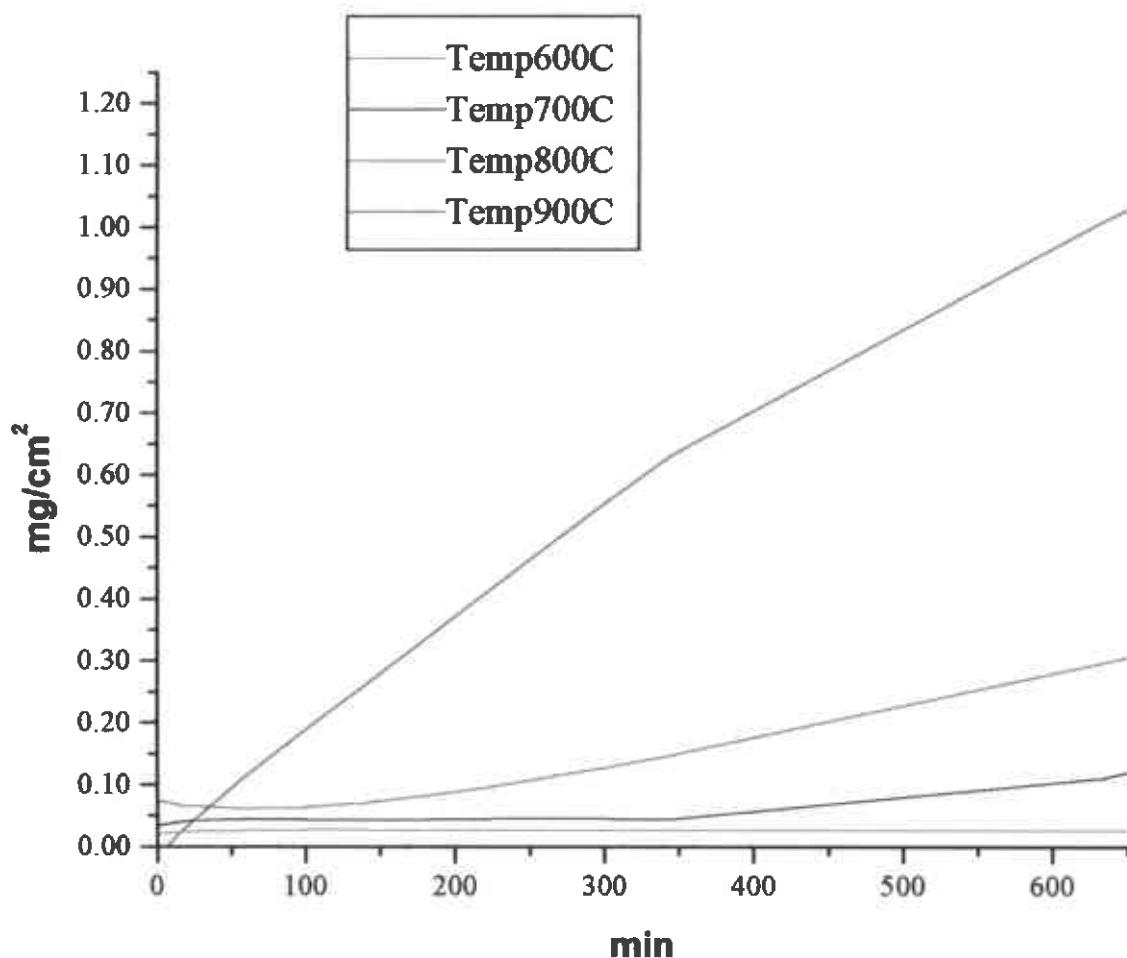


Figura 3.3.2 Curvas de oxidación de las muestras de níquel desde 600 hasta 900°C.

De acuerdo a la figura 3.3.2 las muestras de níquel oxidada a 600°C permanece prácticamente sin cambio, a 700 y 800°C a partir de los 300 min aproximadamente se observa un comportamiento lineal lo cual corresponde a una costra de óxido no protectora, ya que representa una velocidad constante de crecimiento del óxido, a 900°C se observa un comportamiento prácticamente lineal desde el inicio de la oxidación lo que sugiere la presencia de un óxido no protector, que de acuerdo al análisis microestructural (figuras 3.2.2 y 3.2.3) muestra una porosidad considerable del mismo.

## Aluminio

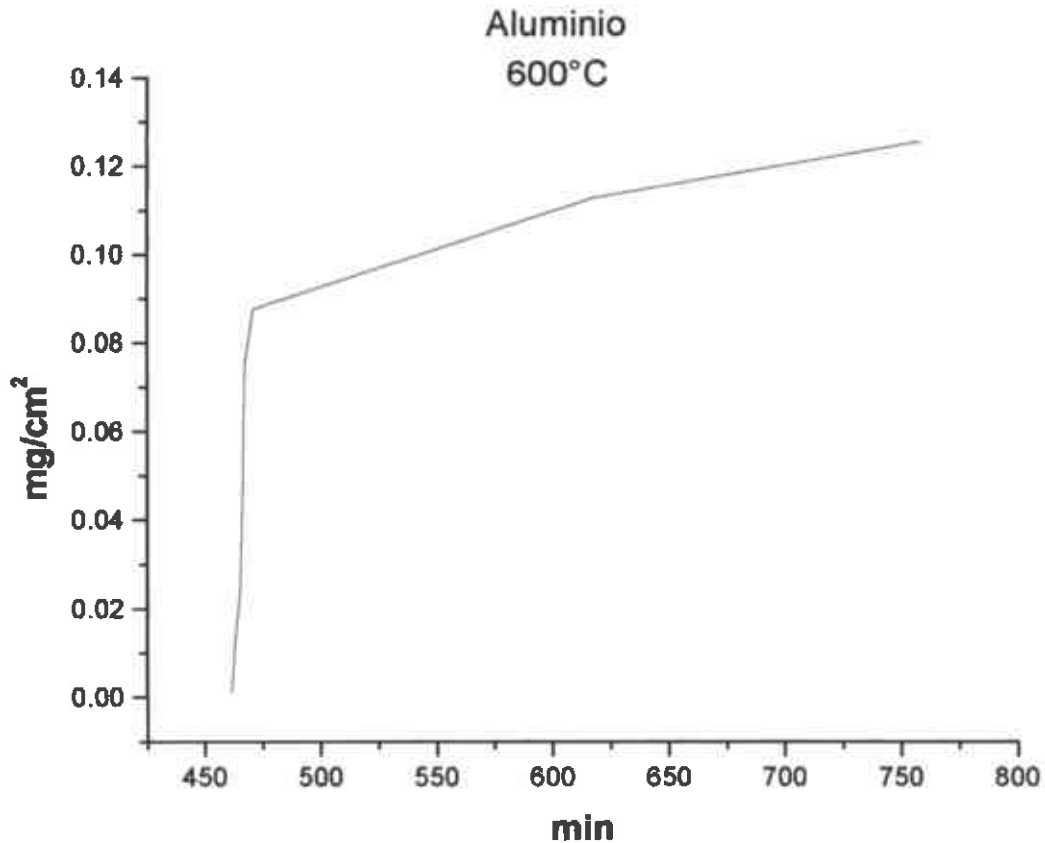
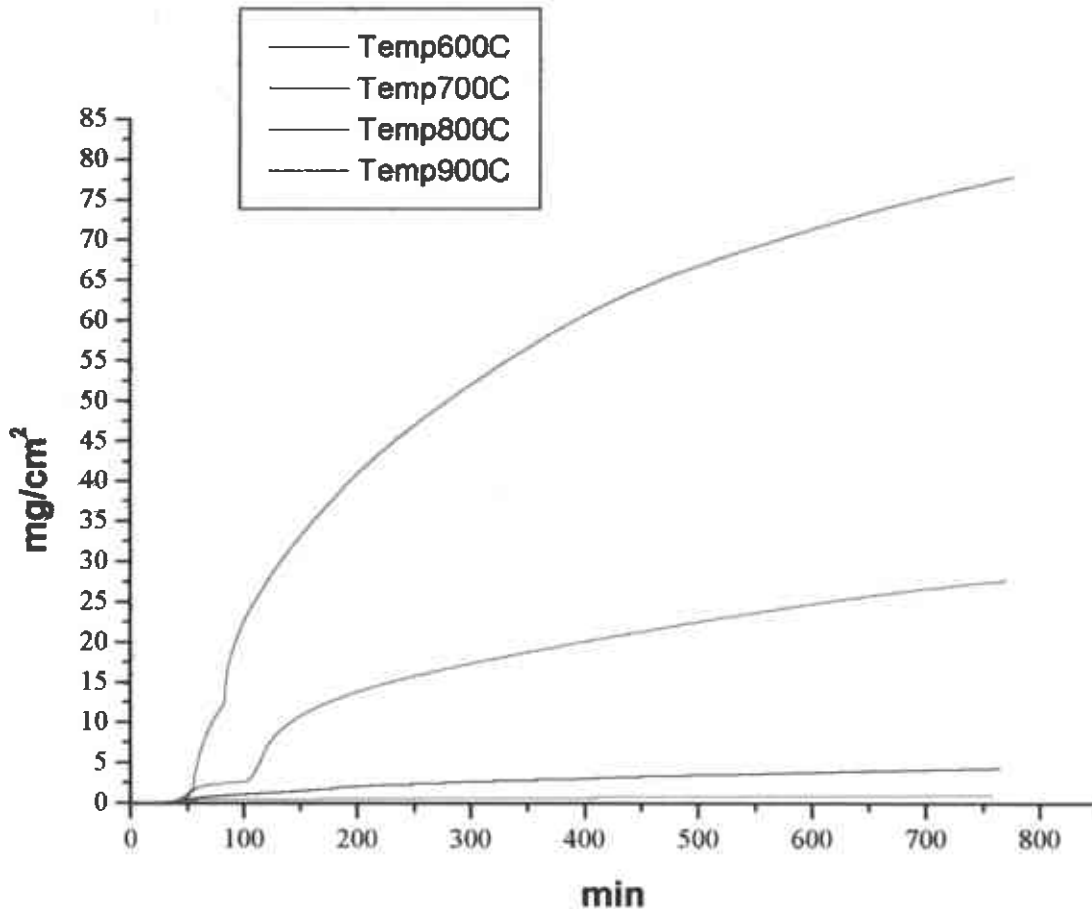


Figura 3.3.3 Curva de oxidación de las muestra de aluminio a 600°C.

De acuerdo a la figura 3.3.3 la muestra de aluminio oxidada a 600°C muestra un comportamiento lineal correspondiente a una costra de óxido no protectora [10], lo que concuerda con el análisis de apariencia visual (pág. 37) y el análisis microestructural (figura 3.2.1) al observarse un a capa de óxido discontinua , lo que implica una exposición relativamente constante del área superficial de la muestra, lo que da como resultado un crecimiento acelerado de la costra.

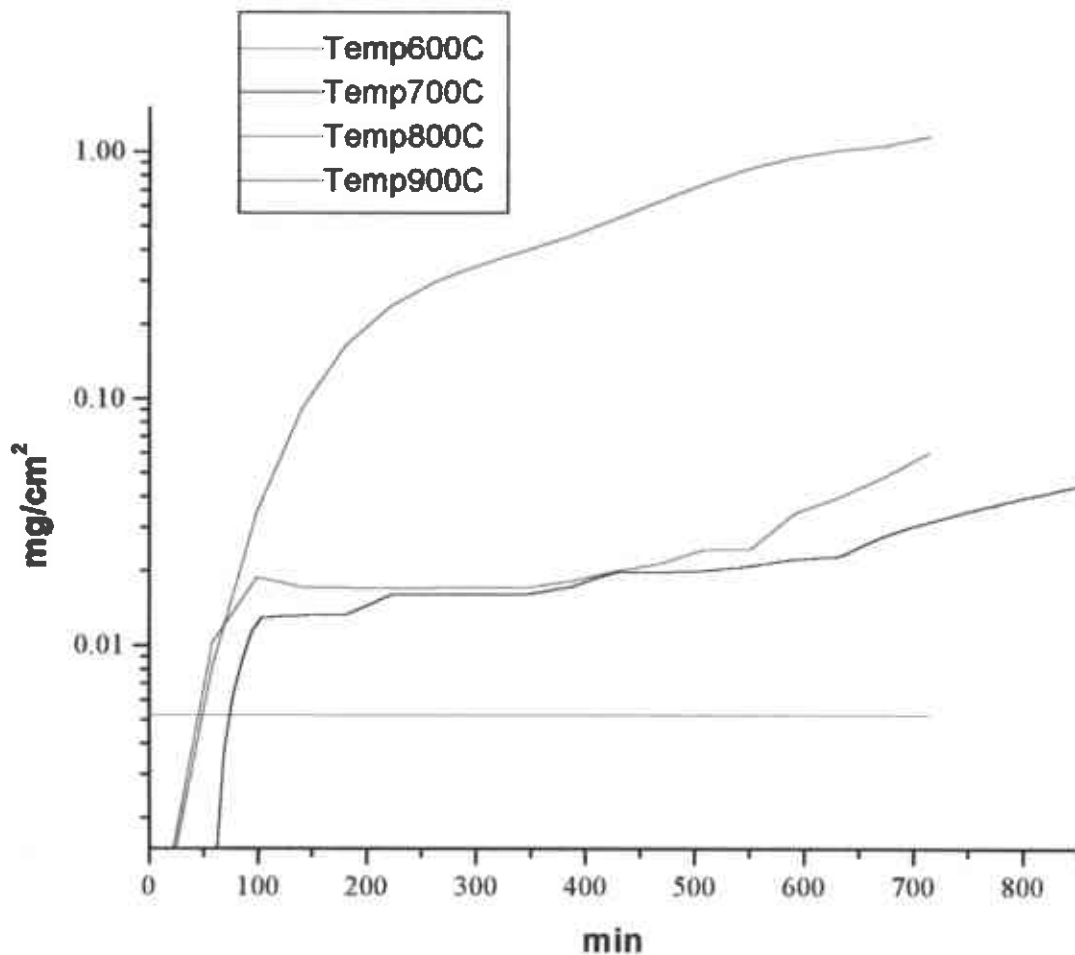
## Fierro



**Figura 3.3.4** Curvas de oxidación de las muestras de hierro desde 600 hasta 900°C.

De acuerdo con la figura 3.3.4 las muestras de hierro oxidadas a 600 y 700°C permanecen prácticamente sin cambio, a 800 y 900°C se muestra una ligera tendencia lineal desde el inicio de la oxidación hasta los 100 min, para después mostrar un comportamiento parabólico, el cual sugiere un proceso controlado por difusión [10]. De acuerdo al análisis visual (pág. 38) se sugiere que el cambio de pendiente se deba a la presencia de una tercer capa de óxido, que según el análisis microestructural (figura 3.2.9) a 900°C se aprecia continua y compacta.

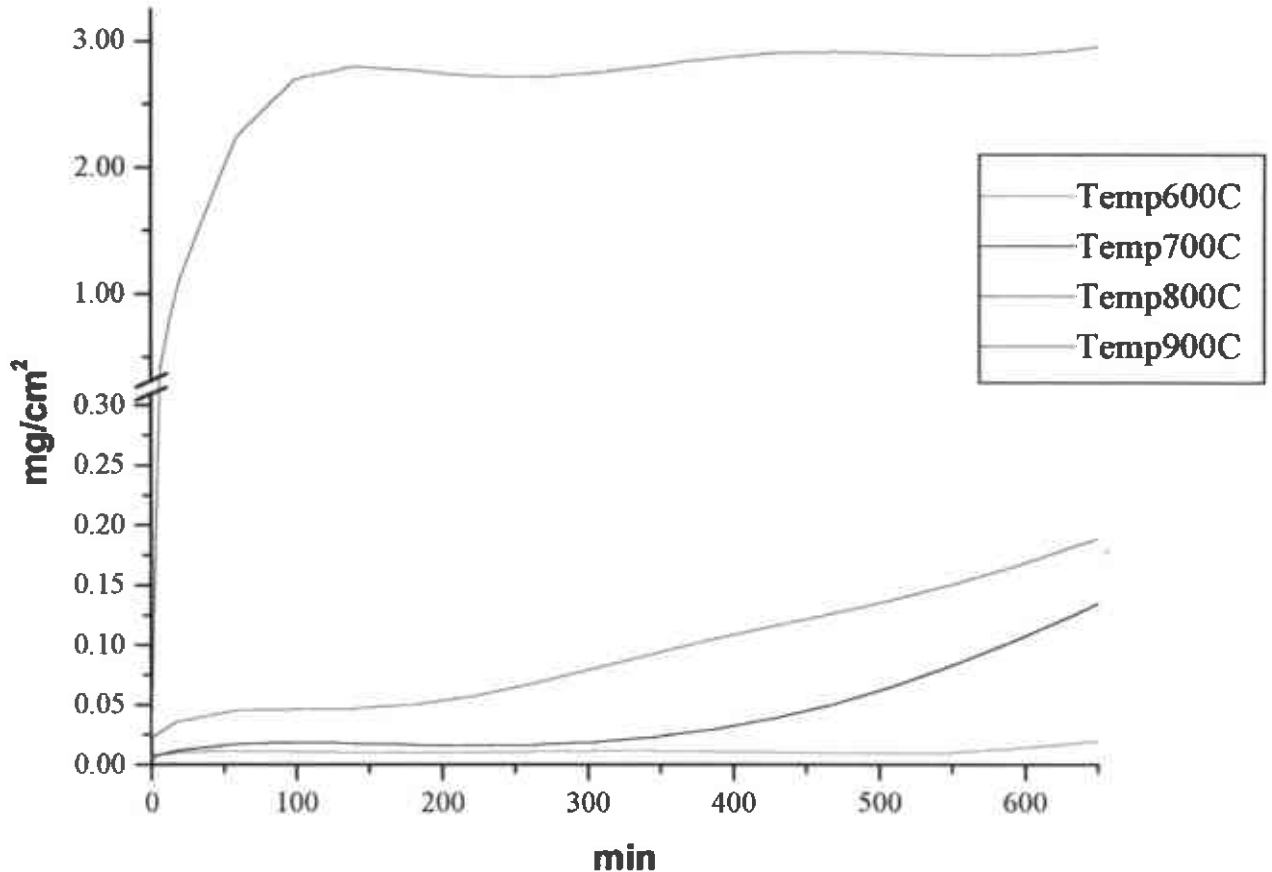
## Ni – 0.5Al



**Figura 3.3.5** Curvas de oxidación de las muestras de la aleación Ni – 0.5Al desde 600 hasta 900°C.

De acuerdo a la figura 3.3.5 la muestra de la aleación Ni 0.5 Al permanece prácticamente sin cambio, de 700 a 900°C se observa un comportamiento parabólico que de acuerdo al análisis de apariencia visual (pág.38) y al análisis microestructural (figura 3.2.12) probablemente se deba a la presencia de una capa continua de óxido.

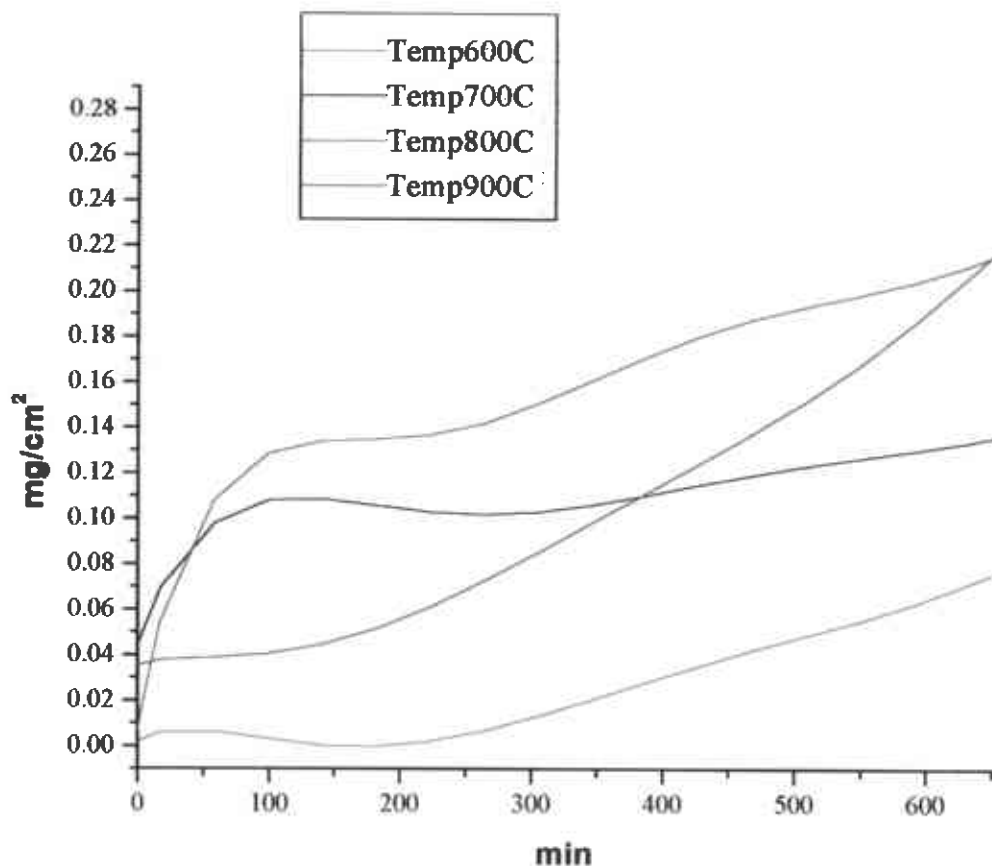
## Ni-1Al



**Figura 3.3.6** Curvas de oxidación de las muestras de la aleación Ni – 1Al desde 600 hasta 900°C.

De acuerdo con la figura 3.3.6 la muestra de la aleación Ni 1 Al oxidada a 600°C permanece prácticamente sin cambio, a 700 y 800°C se observa un comportamiento lineal que de acuerdo al análisis de apariencia visual (pág. 39) y al análisis microestructural (figura 3.2.15) sugiere un constante desprendimiento de la capa externa de óxido; a 900°C al inicio de la oxidación se observa un comportamiento lineal, que a partir de los 50 min muestra una tendencia parabólica de crecimiento de óxido.

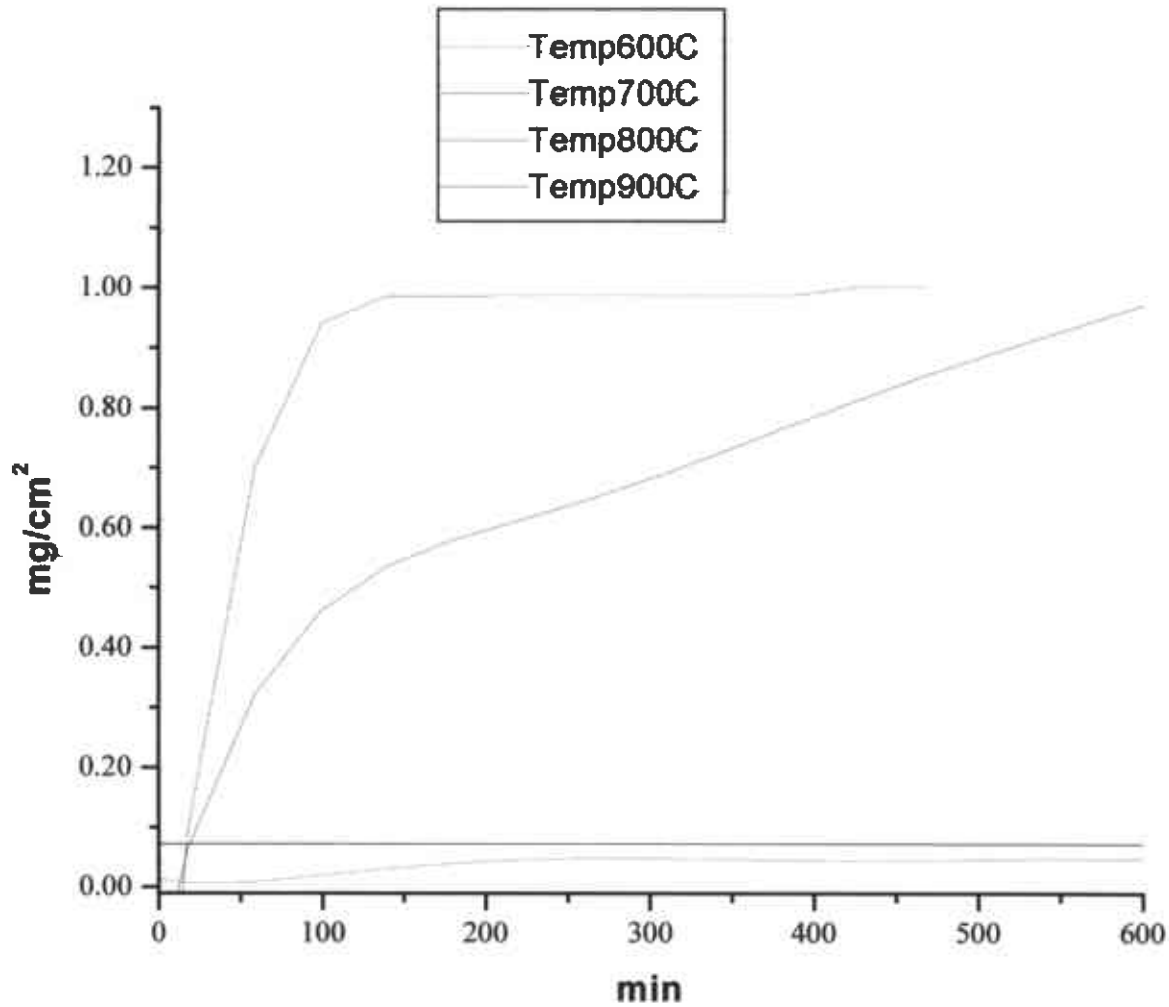
## Ni – 2.5 Al



**Figura 3.3.7** Curvas de oxidación de las muestras de la aleación Ni – 2.5Al desde 600 hasta 900°C.

De acuerdo a la figura 3.3.7 las muestras de la aleación Ni 2.5 oxidadas a 600 y 700°C muestran un comportamiento aproximadamente lineal hasta los 150 min en el que prácticamente no se observan cambios, para después iniciar un comportamiento lineal ascendente. A medida que se eleva la temperatura de oxidación a 800°C se aprecia un comportamiento ligeramente parabólico, para de nueva cuenta observar a los 900°C un comportamiento lineal muy pronunciado, que de acuerdo al análisis de apariencia visual (pág. 39) probablemente se deba a una capa de óxido discontinua, lo cual sugiere una oxidación constante debida a la presencia de un óxido no protector [10].

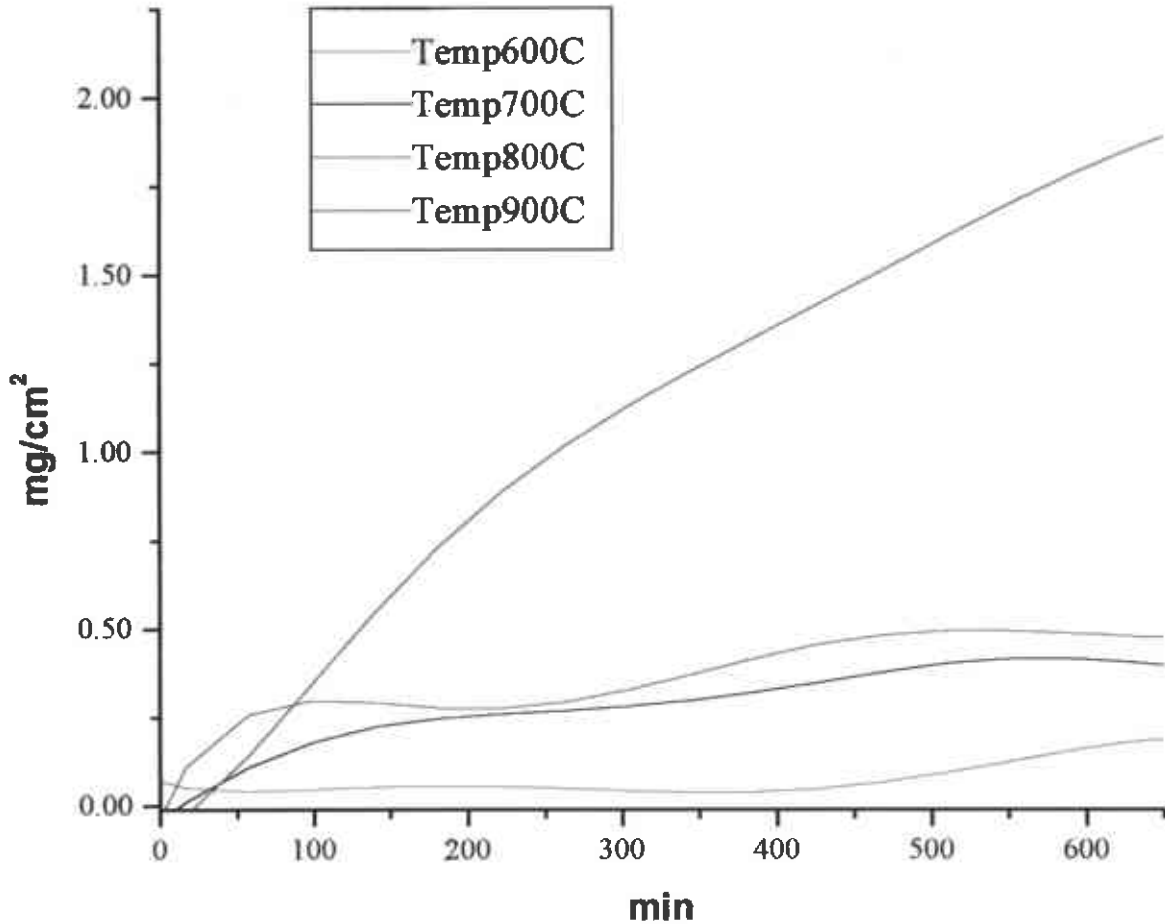
## Ni 0.56 Cr



**Figura 3.3.8** Curvas de oxidación de las muestras de la aleación Ni – 0.56Cr desde 600 hasta 900°C.

De acuerdo a la figura 3.3.8 las muestras de la aleación Ni 0.56 Cr oxidadas a 600 y 700°C permanecen prácticamente sin cambio, a 800 y 900°C a partir de los 100 min se observa un comportamiento parabólico, que de acuerdo al análisis de apariencia visual (pág. 39) y al análisis microestructural (figura 3.2.21), sugiere que dicho comportamiento se deba a la presencia de una costra de óxido continua y protectora [10].

## Ni-1Cr



**Figura 3.3.9** Curvas de oxidación de las muestras de la aleación Ni – 1Cr desde 600 hasta 900°C.

De acuerdo a la figura 3.3.9 la muestra de la aleación Ni 1 Cr oxidada a 600°C muestra un comportamiento ligeramente lineal hasta los 400 min en el cual permanece prácticamente sin cambio, a partir de los 450 min se inicia un comportamiento lineal ascendente característico de un óxido no protector [10], a 700°C se inicia con un comportamiento lineal ascendente hasta los 200 min para permanecer prácticamente sin cambios hasta los 300 min y continuar nuevamente con un comportamiento ligeramente parábólico. A 800°C se inicia con un comportamiento lineal ascendente alrededor de 25 min, para después dar inicio a un comportamiento parábólico hasta los 175 min, y permanecer prácticamente sin cambio hasta los 250 min, reiniciando un comportamiento parábólico. A 900°C se observa un comportamiento ligeramente parábólico, de acuerdo al análisis de



aparición visual (pág. 39) y al análisis microestructural (figura 3.2.26) los cambios de pendiente se sugiere se deban al desprendimiento y formación de la capa externa de óxido.

### Ni – 2Cr

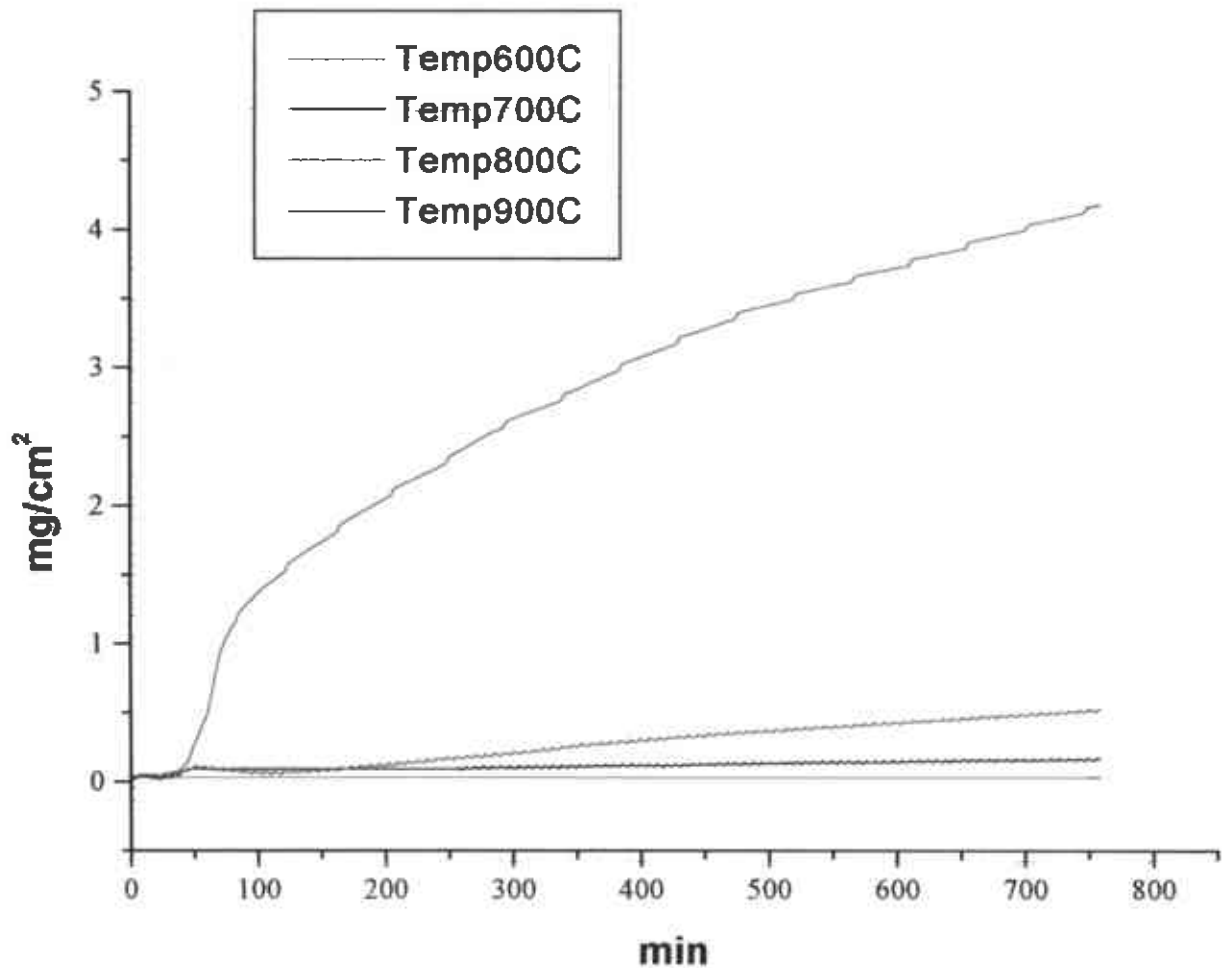


Figura 3.3.10 Curvas de oxidación de las muestras de la aleación Ni – 2Cr desde 600 hasta 900°C.

De acuerdo a la figura 3.3.10 las muestras de la aleación Ni 2 Cr oxidadas de 600 a 800°C permanecen prácticamente sin cambio, a 900°C se observa un comportamiento parabólico característico de un óxido protector [10], lo cual se corrobora con el análisis de apariencia visual (pág. 39) en el que se muestra una costra de óxido continua y adherente.

### 3.4 RESULTADOS DTA

A continuación se presentan los resultados obtenidos en el DTA de las muestras oxidadas desde 1000°C hasta 1200°C.

$$\Delta mg / A = mg / cm^2$$

**Tabla 3.4.1** Resultados de ganancia en peso para las muestras de elementos puros desde 1000 hasta 1200°C.

Elementos puros	Temperatura °C	Ganancia en peso $\Delta mg/A$
Níquel	1000	3.49
	1100	4.09
	1200	8.88
Cromo	1000	0.81
	1100	0.87
	1200	1.09
Fierro	1000	74.65
	1100	93.28

De acuerdo a la tabla 3.4.1 las muestras de níquel presentaron mayor ganancia en peso al aumentar la temperatura, las muestras de cromo muestran la misma tendencia de oxidación que las anteriores, para el fierro se obtiene la mayor ganancia en peso de los tres elementos, así mismo, se observa la misma tendencia de los otros dos.

**Tabla 3.4.2** Resultados de ganancia en peso para las muestras de las aleaciones de Ni - Al desde 1000 hasta 1200°C.

Aleación	Temperatura °C	Ganancia en peso $\Delta\text{mg/A}$
Ni 0.5 Al	1000	0.003
	1100	0.013
	1200	0.021
Ni 1 Al	1000	0.004
	1100	0.011
	1200	0.016
Ni 2.5 Al	1000	0.011
	1100	0.013
	1200	0.014

De acuerdo a la tabla 3.4.2 todas las aleaciones incrementan la ganancia en peso al aumentar la temperatura.

**Tabla 3.4.3** Resultados de ganancia en peso para las muestras de las aleaciones de Ni - Cr desde 1000 hasta 1200°C.

Aleación	Temperatura °C	Ganancia en peso $\Delta\text{mg/A}$
Ni 0.56 Cr	1000	0.018
	1100	0.024
	1200	0.031
Ni 1 Cr	1000	0.009
	1100	0.017
	1200	0.031
Ni 2.5 Cr	1000	0.005
	1100	0.015
	1200	0.026

La tabla 3.4.3 muestra una tendencia a aumentar la ganancia en peso en las muestras de todas las aleaciones al incrementar la temperatura.

### 3.5 ANÁLISIS DE RAYOS X

A continuación se muestran los resultados obtenidos del análisis de difracción de rayos X, con dicho análisis se identifican los elementos y compuestos presentes en las muestras oxidadas, para poder identificar las fases presentes, se hubiesen formado durante la oxidación.

**Tabla 3.5.1** Resultados del análisis por difracción de rayos X para las muestras de las aleaciones Ni – Al.

°C	Ni - 0.5 Al		Ni - 1 Al		Ni - 2.5 Al	
600	44-1159 * 3-1051 D	NiO Níquel	4-0850 *	Níquel	44-1159 * 44-1186 * 14-0481 Q	NiO Al <sub>0.96</sub> Ni <sub>1.04</sub> Al - Ni Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
700	44-1159 * 4-0850 *	NiO Níquel	4-0835 I 4-0850 *	NiO bunsenita Níquel	40-1157 I 3-1043 D 44-1159 *	Ni <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> Al - Ni Níquel NiO
800	44-1159 * 4-0850 *	NiO Níquel	44-1159 * 44-1188 * 4-0850 *	NiO Al - Ni Níquel	4-0835 I 4-0850 *	NiO bunsenita Níquel
900	4-0835 I 4-0850 *	NiO bunsenita Níquel	4-0835 I 4-0850 *	NiO bunsenita Níquel	4-0835 I 4-0850 *	NiO bunsenita Níquel
1000	3-1051 D	Níquel	4-0835 I 4-0850 *	NiO bunsenita Níquel	44-1159 * 44-1186 * 14-0481 Q	NiO Al <sub>0.96</sub> Ni <sub>1.04</sub> Al - Ni Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1100	44-1159 *	NiO	44-1159 * 4-0850 *	NiO Níquel	44-1159 * 4-0850 *	NiO Níquel
1200	44-1159 * 2-1261 D	NiO Al - Ni	44-1159 * 4-0850 *	NiO Níquel	44-1159 * 4-0850 *	NiO Níquel

De acuerdo a los resultados obtenidos de la tabla 3.5.1 a excepción de la muestra de la aleación Ni 0.5 Al oxidada a 1000°C en todas las muestras la capa externa de óxido está conformada por óxido de níquel, la presencia de la espinela en la capa intermedia de óxido sólo fue posible localizarla cuando por este tipo de análisis en las aleaciones Ni 2.5 Al.

**Tabla 3.5.2** Resultados del análisis por difracción de rayos X para las muestras de las aleaciones Ni – Cr.

°C	Ni - 0.56 Cr		Ni - 1 Cr		Ni - 2 Cr	
600	4-0835 I	NiO bunsenita	4-0835 I	NiO bunsenita	44-1159 *	NiO
	4-0850 *	Níquel	4-0850 *	Níquel	6-0694 *	Cromo
700	4-0835 I	NiO bunsenita	4-0835 I	NiO bunsenita	4-0850 *	Níquel
	4-0850 *	Níquel	4-0850 *	Níquel	6-0694 *	Cromo
800	4-0835 I	NiO bunsenita	4-0835 I	NiO bunsenita	4-0850 *	Níquel
	4-0787 *	Aluminio	4-0850 *	Níquel	6-0694 *	Cromo
900	600694 *	Cromo	600694 *	Cromo	4-0850 *	Níquel
	4-0835 I	NiO bunsenita	44-1159 *	NiO	4-0835 I	NiO bunsenita
1000	4-0850 *	Níquel	14-0481 Q	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	4-0835 I	NiO bunsenita	4-0835 I	NiO bunsenita	44-1159 *	NiO
1100	4-0850 *	Níquel	4-0850 *	Níquel		
	4-0835 I	NiO bunsenita	4-0835 I	NiO bunsenita	44-1159 *	NiO
1200	4-0850 *	Níquel			22-1189 D	NiO
	4-0835 I	NiO bunsenita	4-0835 I	NiO bunsenita	44-1159 *	NiO

La tabla 3.5.2 muestra que la capa externa de óxido en todas las muestras corresponde al óxido de níquel.

En los metales puros no se realizó este tipo de análisis, a excepción de la muestra de hierro a 900°C debido a que en el análisis microestructural de las muestras de hierro se apreció claramente las diferentes capas de óxido (tabla 3.5.3), este análisis tiene el único fin de corroborar la presencia de dichas capas.

**Tabla 3.5.3** Resultados del análisis por difracción de rayos X para la muestra de hierro a 900°C.

°C	Fierro
900	19-0629 * FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> magnetita
	6-0615 I FeO wustita
	33-0664 * Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hematita

### 3.6 RESULTADOS TERMODINÁMICOS Y CINÉTICOS.

Para obtenerlos se hizo uso de las ecuaciones y el diagrama de Ellingahm mostrados en el capítulo I de introducción.

#### 3.6.1 ELEMENTOS PUROS

**Tabla 3.6.1.1** Cálculos termodinámicos y cinéticos para las muestras de los elementos

Muestra	Temperatura °C	$\Delta G$ J / mol de O <sub>2</sub>	P <sub>O<sub>2</sub></sub>	Kp g <sup>2</sup> / cm <sup>4</sup> s
Aluminio	600	-945000.00	2.01E-38	4.62E-07
Fierro	600	-253472.01	1.15E-91	3.45E-05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700	-225315.78	2.85E-73	3.02E-04
	800	-197159.55	2.80E-58	1.61E-03
	900	-169003.32	7.38E-46	1.31E-01
	1000	-140843.95	2.20E-35	1.29E-01
	1100	-112690.86	5.20E-25	1.29E-01
Níquel	600	-158641.41	1.04E-19	0.79E-08
NiO	700	-148781.49	1.06E-16	1.24E-07
	800	-138921.53	2.98E-14	1.38E-06
	900	-129061.67	3.20E-12	2.92E-05
	1000	-119201.75	1.65E-10	2.69E-04
	1100	-109341.84	4.00E-09	3.69E-04
	1200	-99481.93	8.70E-08	1.74E-04
Cromo	600	-596023.64	1.74E-24	1.01E-07
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700	-578690.29	2.00E-21	2.40E-06
	800	-561356.93	6.19E-19	4.75E-06
	900	-544023.58	7.22E-17	1.67E-06
	1000	-526690.23	4.00E-15	1.08E-06
	1100	-509356.88	1.23E-13	2.62E-05
	1200	-492023.53	2.37E-12	1.01E-05

puros de 600 a 1200°C.

En la tabla 3.6.1.1 se puede apreciar para todos los elementos puros la tendencia de aumentar los valores de  $\Delta G$ , P<sub>O<sub>2</sub></sub>, y Kp al incrementar la temperatura.

### 3.6.2 ALEACIONES NI – Al

Para las aleaciones Ni - Al los valores de  $\Delta G$  y  $P_{O_2}$  (tablas 3.6.2.1 a la 3.6.2.3), se incrementan al aumentar la temperatura.

**Tabla 3.6.2.1** Cálculos termodinámicos y cinéticos para las muestras de las aleaciones Ni – 0.5 Al desde 600 hasta 1200°C.

Capa	Temperatura °C	$\Delta G$ J / mol de $O_2$	$P_{O_2}$
NiO	600	-157848.14	1.30E-19
	700	-153696.03	3.17E-17
	800	-138185.05	3.50E-14
	900	-128438.05	3.64E-12
	1000	-118643.50	1.85E-10
	1100	-108797.51	5.00E-09
	1200	-98988.62	9.50E-08
NiO + $Al_2O_3$	600	-162581.89	0.646
	700	-158311.91	0.677
	800	-142913.14	0.709
	900	-132924.12	0.736
	1000	-123088.66	0.754
	1100	-113123.84	0.774
	1200	-103238.16	0.792
NiO + Ni $Al_2O_3$	600	-320445.99	0.646
	700	-311964.98	0.677
	800	-281142.81	0.709
	900	-261391.43	0.736
	1000	-241732.17	0.754
	1100	-221909.93	0.774
	1200	-202190.05	0.792



**Tabla 3.6.2.2** Cálculos termodinámicos y cinéticos para las muestras de las aleaciones Ni – 1.0 Al desde 600 hasta 1200°C.

Capa	Temperatura °C	$\Delta G$ J / mol de O <sub>2</sub>	P <sub>O2</sub>
NiO	600	-149880.18	2.33E-03
	700	-147310.16	3.03E-03
	800	137471.38	4.25E-03
	900	-127755.39	5.86E-03
	1000	-118008.48	8.21E-03
	1100	-108215.34	1.11E-02
	1200	-98462.02	1.56E-02
NiO + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	-159330.25	0.089
	700	-156758.72	0.119
	800	-146680.11	0.158
	900	-136786.04	0.192
	1000	-126962.31	0.221
	1100	-116970.74	0.249
	1200	-107010.09	0.277
NiO + Ni Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	-309210.43	0.091
	700	-304068.88	0.119
	800	-274943.79	0.163
	900	-264541.43	0.198
	1000	-244970.78	0.228
	1100	-225186.07	0.261
	1200	-196924.74	0.292

**Tabla 3.6.2.3** Cálculos termodinámicos y cinéticos para las muestras de las aleaciones Ni – 2.5 Al desde 600 hasta 1200°C.

Capa	Temperatura °C	$\Delta G$ J / mol de O <sub>2</sub>	P <sub>O2</sub>
NiO	600	-154677.81	2.20E-03
	700	-145045.09	3.09E-03
	800	-135446.33	4.34E-03
	900	-125804.93	6.88E-03
	1000	-116202.68	8.23E-03
	1100	-106617.22	1.16E-02
	1200	-95522.86	1.15E-02
NiO + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	-211283.87	0.116
	700	-173358.41	0.145
	800	-142021.05	0.183
	900	-123561.64	0.219
	1000	-112716.62	0.252
	1100	-103306.84	0.289
	1200	-95522.86	0.322
NiO + Ni Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	-365961.67	0.118
	700	-318403.51	0.149
	800	-277467.38	0.187
	900	-251366.57	0.225
	1000	-228919.31	0.261
	1100	-209924.06	0.301
	1200	-192515.31	0.334

**Tabla 3.6.2.4** Valores de Kp de corrosión para las aleaciones Ni – Al.

Aleación	Temperatura °C	Kp g <sup>2</sup> / cm <sup>4</sup> s
Ni 0.5 Al	600	9.79E-12
	700	8.52E-11
	800	8.52E-11
	900	6.54E-10
	1000	1.82E-08
	1100	5.95E-08
	1200	8.53E-07
Ni 1 Al	600	2.90E-12
	700	2.61E-11
	800	3.90E-11
	900	2.90E-10
	1000	2.00E-08
	1100	7.44E-08
	1200	4.04E-08
Ni 2.5 Al	600	2.66E-12
	700	1.89E-11
	800	7.41E-11
	900	3.71E-11
	1000	1.00E-09
	1100	0.79E-09
	1200	1.04E-08

En la tabla 3.6.2.4 se puede apreciar que el valor de Kp aumenta al incrementar el porcentaje de aluminio en la aleación, así mismo, se observa un incremento en el valor de Kp al aumentar la temperatura en cada una de las aleaciones.

### 3.6.3 ALEACIONES Ni - Cr

Para las aleaciones Ni - Cr los valores de  $\Delta G$  y  $P_{O_2}$  (tablas 3.6.3.1 a la 3.6.3.3), se incrementan al aumentar la temperatura.

**Tabla 3.6.3.1** Cálculos termodinámicos y cinéticos para las muestras de las aleaciones Ni - 0.56 Cr desde 600 hasta 1200°C.

Capa	Temperatura °C	$\Delta G$ J / mol de $O_2$	$P_{O_2}$
NiO	600	-157791.53	2.11E-03
	700	-147876.43	2.97E-03
	800	-138185.05	4.17E-03
	900	-128340.53	5.74E-03
	1000	-126962.31	6.74E-03
	1100	-108786.11	1.11E-02
	1200	-98951.88	1.53E-02
NiO + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	-161123.01	0.351
	700	-151120.32	0.371
	800	-141325.21	0.391
	900	-131383.25	0.407
	1000	-129914.97	0.422
	1100	-111639.89	0.437
	1200	-101768.58	0.668
NiO + Ni Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	-318914.54	0.353
	700	-298996.75	0.374
	800	-279510.26	0.395
	900	-259723.78	0.414
	1000	-256877.28	0.429
	1100	-111639.89	0.448
	1200	-101768.58	0.683

**Tabla 3.6.3.2** Cálculos termodinámicos y cinéticos para las muestras de las aleaciones Ni – 1.0 Cr desde 600 hasta 1200°C.

Capa	Temperatura °C	$\Delta G$ J / mol de O <sub>2</sub>	P <sub>O2</sub>
NiO	600	-149880.18	2.33E-03
	700	-147310.16	3.03E-03
	800	-137471.38	4.25E-03
	900	-127755.39	5.86E-03
	1000	-118008.48	8.20E-03
	1100	-108215.34	1.11E-02
	1200	-98462.02	1.56E-02
NiO + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	-167444.84	0.204
	700	-163812.78	0.263
	800	-154242.71	0.284
	900	-145017.01	0.316
	1000	-135471.61	0.338
	1100	-126479.51	0.354
	1200	-116831.81	0.384
NiO + Ni Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	-317325.02	0.206
	700	-311122.94	0.266
	800	-291714.09	0.288
	900	-272772.39	0.322
	1000	-253480.08	0.346
	1100	-234694.84	0.365
	1200	-215293.82	0.399

**Tabla 3.6.3.3** Cálculos termodinámicos y cinéticos para las muestras de las aleaciones Ni – 2.0 Cr desde 600 hasta 1200°C.

Capa	Temperatura °C	$\Delta G$ J / mol de O <sub>2</sub>	P <sub>O2</sub>
NiO	600	-155468.93	2.48E-19
	700	-145773.15	2.23E-16
	800	-136133.24	5.56E-14
	900	-126487.59	5.43E-12
	1000	-116950.10	2.54E-10
	1100	-107187.98	6.00E-09
	1200	-97482.31	1.21E-07
NiO + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	-167372.25	0.038
	700	-157341.16	0.057
	800	-147373.61	0.081
	900	-137410.19	0.107
	1000	-127480.91	0.137
	1100	-117347.44	0.169
	1200	-107279.52	0.202
NiO + Ni Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	-322841.18	0.038
	700	-303114.31	0.057
	800	-283506.85	0.081
	900	-263897.78	0.107
	1000	-244431.02	0.137
	1100	-224535.42	0.169
	1200	-204761.51	0.202

**Tabla 3.6.3.4** Valores de Kp de corrosión para las aleaciones Ni – Cr.

Aleación	Temperatura °C	Kp g <sup>2</sup> / cm <sup>4</sup> s
Ni 0.56 Cr	600	4.74E-11
	700	8.52E-11
	800	6.54E-10
	900	1.87E-10
	1000	1.82E-08
	1100	3.50E-08
	1200	2.010E-07
Ni 1 Cr	600	1.06E-11
	700	1.66E-11
	800	1.99E-11
	900	1.09E-09
	1000	4.30 E-08
	1100	4.00E-08
	1200	1.24E-08
Ni 2 Cr	600	4.00E-12
	700	1.00E-11
	800	1.88E-10
	900	1.00E-09
	1000	1.80E-08
	1100	5.60E-08
	1200	1.00E-08

En la tabla 3.6.3.4 se puede apreciar que el valor de Kp aumenta al incrementar el porcentaje de cromo en la aleación, así mismo, se observa un incremento en el valor de Kp al aumentar la temperatura en cada una de las aleaciones.

## 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

De acuerdo a el análisis de la velocidad de oxidación, ésta varía considerablemente entre el fierro, cromo, níquel, y aluminio, pero las siguientes tres etapas de oxidación se observaron:

1. Etapa de quimiadsorción, en la que probablemente la superficie del metal decrece cuando el metal se asocia al oxígeno y forma un óxido bidimensional, este estado de crecimiento termina cuando la superficie metálica es cubierta totalmente por el óxido.
2. Etapa de nucleación del óxido, es el siguiente paso de la oxidación el cuál crece de forma lateral.
3. El crecimiento de la o las capas de óxido de la etapa anterior, siguiendo un comportamiento parabólico.

De los resultados obtenidos de las curvas de oxidación podemos observar lo siguiente:

- Para el níquel: un comportamiento lineal a 600 y 700°C con una mínima ganancia en peso lo que indica una ligera oxidación de la muestra, un comportamiento parabólico a 800 y 900°C .
- Para el cromo: un comportamiento lineal a 600 y 700°C con ganancia en peso menor al cromo lo que indica menor oxidación de la muestra, un comportamiento parabólico a 800 y 900°C, siendo a esta última temperatura la ganancia en peso comparable a la obtenida a 800°C en el níquel:
- Para el aluminio : un comportamiento lineal a 600°C que no se aprecia muy claramente debido a la escala del TGA, cuya ganancia en peso es mayor a la obtenida a los 700°C en el cromo y níquel.
- Para el fierro: un comportamiento lineal a los 600 y 700°C con una ganancia en peso muy superior a la obtenida por el cromo y níquel a los 900°C.
- En todos los casos anteriores la ganancia en peso aumenta al incrementarse la temperatura.



De los datos del TGA se observa lo siguiente:

- Al aumentar la temperatura aumenta la ganancia en peso.
- La máxima ganancia en peso del cromo es menor que la obtenida a 900°C en el níquel.
- La máxima ganancia en peso del níquel es menor que la obtenida a 800°C en el hierro.

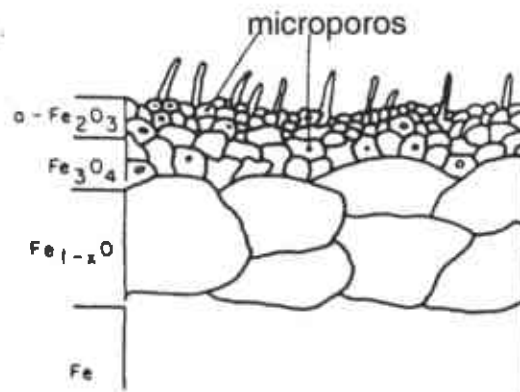
De los análisis y micrografías obtenidas del microscopio electrónico de barrido se tiene lo siguiente:

- En la muestra de aluminio se observa una capa de óxido que no cubre totalmente la superficie del metal.
- En las muestras de níquel se observa una sola capa de óxido de granos geométricos, adherente y porosa con un espesor de 11.34  $\mu\text{m}$ , no se aprecia oxidación interna en el análisis transversal a 900°C.
- En las muestras de cromo se observa la formación de una sola capa de óxido, adherente y continua al metal de 10  $\mu\text{m}$ , no se aprecia oxidación interna en el análisis transversal a 900°C.
- En las muestras de hierro desde los 600°C se detecta la formación de tres capas de óxido, discontinuas y poco adherentes, con un espesor de 110.16  $\mu\text{m}$  a 900°C, a 1000°C de 2.5 mm y a 1100°C de 3mm.

Del análisis de difracción de rayos X a 900°C se corrobora la presencia de las tres capas de óxido correspondientes a la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y wüstita ( $\text{FeO}$ ), que al complementar con el análisis microestructural en las fotografías, podemos esquematizar la formación de dichas capas de acuerdo a la figura 4.1, además mediante el análisis realizado de la sección transversal de las muestras se pudo observar la presencia de porosidades en la capa más externa, es decir en la hematita, de igual manera se observó que la capa predominante fue la wüstita.

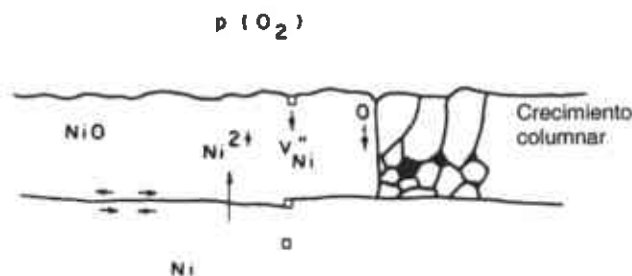
En todos los metales puros de acuerdo a los valores termodinámicos y cinéticos obtenidos se observa lo siguiente:

- El  $\Delta G$  es más negativo al disminuir la temperatura.
- También dicho valor es más negativo (más estable), para el aluminio a los 600°C, y menos negativo (menos estable) para el cromo a los 1200°C.
- El valor más grande de  $P_{O_2}$  se observa en la muestra de níquel oxidada a 1200°C y el valor más pequeño se observa en la muestra de aluminio a 600°C.
- También se observa que a valores menos negativos de  $\Delta G$  es mayor el valor de  $P_{O_2}$  en la muestra.



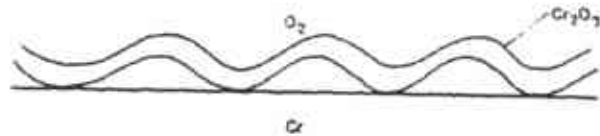
**Figura 4.1** Esquema del crecimiento de las capas de óxido en el hierro [6].

La oxidación del níquel presenta sólo una capa de óxido (NiO), además de acuerdo al análisis efectuado en el microscopio electrónico de barrido se puede apreciar que la capa de óxido presenta un crecimiento columnar. Ver figura 4.2



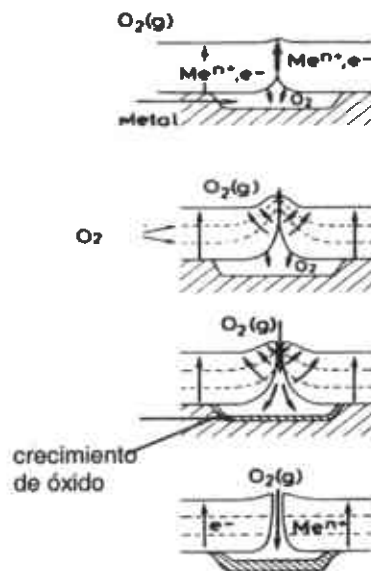
**Figura 4.2** Esquema de la formación de la capa de óxido de níquel [16].

De acuerdo a la bibliografía [29], el óxido de cromo presenta una forma muy peculiar de crecimiento, al formar ligeras ondulaciones, dicho crecimiento pudo constatarse en las muestras observadas. Ver figura 4.3



**Figura 4.3** Esquema de la formación de óxido en el cromo [8].

Mediante al análisis de la sección transversal de las muestras de cromo, se pudo apreciar en las mismas el avance del frente de oxidación interna por los límites de grano, lo que sugiere una rápida difusión del metal a través de dichos límites con lo que la penetración del oxígeno se ve favorecida. Ver figura 4.4



**Figura 4.4** Esquema de la oxidación a través de los límites de grano [17].

En las muestras de las aleaciones de Ni – Al de los datos del TGA se observa lo siguiente:

- Al aumentar la temperatura aumenta la ganancia en peso.
- La máxima ganancia en peso obtenida fue en la aleación Ni 0.5 Al 1200°C.
- La mínima ganancia en peso obtenida fue en la aleación Ni 0.5 Al a 600°C.
- En todas las muestras se observa a 600°C un comportamiento predominantemente lineal, y a 900°C un comportamiento parabólico.
- Se presentaron pérdidas de óxido al extraer las muestras de los equipos.

De los análisis y micrografías obtenidas del microscopio electrónico de barrido se tiene lo siguiente:

- En las muestras de Ni 0.5 Al se observa una separación de 3  $\mu\text{m}$  entre la capa de óxido externa y el metal, así como la formación de tres capas de óxido desde los 600°C en el análisis longitudinal, y en las muestras analizadas transversalmente (a partir de los 900°C) se observa la presencia de una oxidación interna de aproximadamente 16  $\mu\text{m}$ , así como las tres capas de óxido con un espesor total de alrededor de 16  $\mu\text{m}$ .
- En las muestras de la aleación Ni 1 Al se observa una separación de 2.5  $\mu\text{m}$  entre la capa de óxido externa y el metal, así como la formación de tres capas de óxido desde los 600°C de manera longitudinal, y en las muestras analizadas transversalmente (a partir de los 900°C) se observa la presencia de una oxidación interna de aproximadamente 25  $\mu\text{m}$ , así como las tres capas de óxido con un espesor total de alrededor de 9  $\mu\text{m}$ .
- En las muestras de la aleación Ni 2.5 Al se observa una ligera separación de 0.4  $\mu\text{m}$  entre la capa de óxido externa y el metal, así como la formación de dos capas de óxido desde los 600°C en el análisis longitudinal, y en las muestras analizadas transversalmente (a partir de los 900°C) se observa la presencia de una oxidación interna de aproximadamente 60  $\mu\text{m}$ , así como las tres capas de óxido con un espesor total de alrededor de 14  $\mu\text{m}$ .

Del análisis de difracción de rayos X se corrobora la presencia de varias capas de óxido sólo para las muestras de Ni 0.5 Al a 900 y 1200°C, Ni 1 Al a 800°C, y Ni 2.5 Al a 600, 700, y

1000°C debido a que en algunos casos el análisis se hizo a la capa superficial de las muestras.

Para las aleaciones de Ni – Al de acuerdo a los valores termodinámicos y cinéticos obtenidos se observa lo siguiente:

- El  $\Delta G$  es más negativo al disminuir la temperatura.
- También dicho valor es más negativo (más estable), para la aleación Ni 0.5 Al a los 600°C, y menos negativo (menos estable) para la aleación Ni 0.5 Al a los 1200°C.
- El valor más grande de  $P_{O_2}$  se observa en la muestra de Ni 0.5 Al a los 1200°C y el valor más pequeño se observa en la muestra de Ni 2.5 Al a los 600°C.
- También se observa que a valores menos negativos de  $\Delta G$  es mayor el valor de  $P_{O_2}$  en la muestra.
- A medida que aumenta la concentración del aluminio disminuye el valor de  $\Delta G$ .

Así mismo, la tendencia de aumentar el valor del  $\Delta G$  al aumentar la temperatura, es común en todas las muestras analizadas. De acuerdo a todo lo anterior podemos aplicar al presente trabajo el esquema de oxidación obtenido por Smeltzer, Hindam y Elrefaie [7] para las aleaciones de Ni 0.5 y Ni 1 Al ( figuras 4.5 y 4.6).

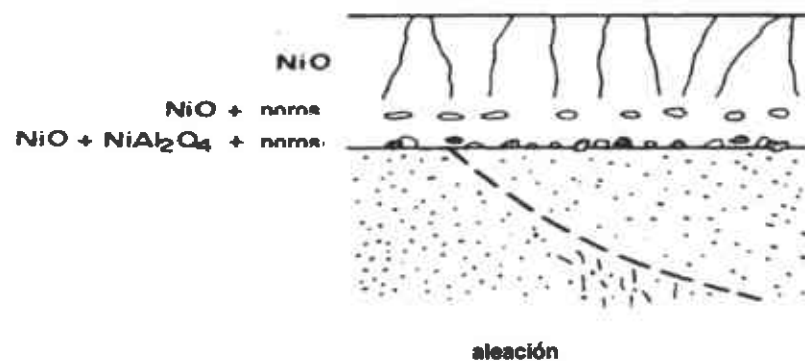
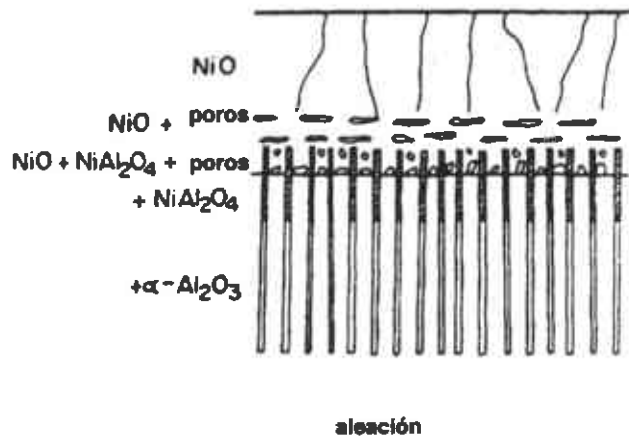


Figura 4.5 Esquema de oxidación de la aleación Ni 0.5 Al [7].



**Figura 4.6** Esquema de oxidación de la aleación Ni 1 Al [18].

En las muestras de las aleaciones de Ni – Cr de los datos del TGA se observa lo siguiente:

- Al aumentar la temperatura aumenta la ganancia en peso.
- La máxima ganancia en peso obtenida fue en la aleación Ni 2 Cr a 900°C.
- La mínima ganancia en peso obtenida fue en la aleación Ni 0.56 Cr a 600°C.
- En todas las muestras se observa a 600 y 700°C un comportamiento predominantemente lineal, y a 900°C un comportamiento parabólico.
- Se presentaron pérdidas de óxido al extraer las muestras de los equipos.

De los análisis y micrografías obtenidas del microscopio electrónico de barrido se tiene lo siguiente:

- En las muestras de Ni 0.56 Cr se observa una separación de 3.2  $\mu\text{m}$  entre la capa de óxido externa y el metal, así como la formación de tres capas de óxido desde los 600°C en el análisis longitudinal, y en las muestras analizadas transversalmente (a partir de los 900°C) se observa la presencia de una oxidación interna de aproximadamente 35  $\mu\text{m}$ , así como las tres capas de óxido con un espesor total de alrededor de 75  $\mu\text{m}$ .
- En las muestras de la aleación Ni 1 Cr se observa una separación de 3  $\mu\text{m}$  entre la capa de óxido externa y el metal, así como la formación de tres capas de óxido

desde los 600°C de manera longitudinal, y en las muestras analizadas transversalmente (a partir de los 900°C) se observa la presencia de una oxidación interna de aproximadamente 40  $\mu\text{m}$ , así como las tres capas de óxido con un espesor total de alrededor de 94  $\mu\text{m}$ .

- En las muestras de la aleación Ni 2 Cr se observa una ligera separación de 2  $\mu\text{m}$  entre la capa de óxido externa y el metal, así como la formación de dos capas de óxido desde los 600°C en el análisis longitudinal, y en las muestras analizadas transversalmente (a partir de los 900°C) se observa la presencia de una oxidación interna de aproximadamente 60  $\mu\text{m}$ , así como las tres capas de óxido con un espesor total de alrededor de 73  $\mu\text{m}$ .

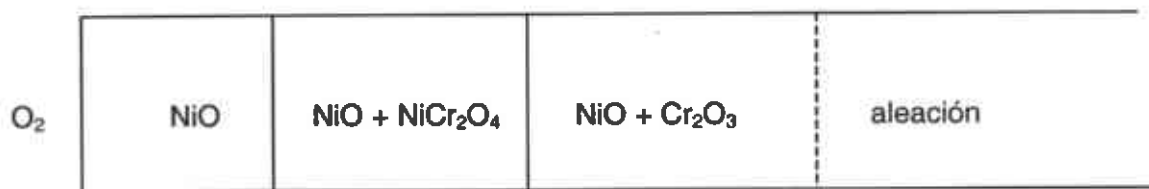
Del análisis de difracción de rayos X se corrobora la presencia de varias capas de óxido sólo para las muestras de Ni 0.56 Cr a 800°C, Ni 1 Cr a 800 y 900°C, y Ni 2 Cr a 600, 700, y 800°C debido a que en algunos casos el análisis se hizo a la capa superficial de las muestras.

Para las aleaciones de Ni – Cr de acuerdo a los valores termodinámicos y cinéticos obtenidos se observa lo siguiente:

- El  $\Delta G$  es más negativo al disminuir la temperatura.
- También dicho valor es más negativo (más estable), para la aleación Ni 2 Cr a los 600°C, y menos negativo (menos estable) para la aleación Ni 0.56 Cr a los 1200°C.
- El valor más grande de  $P_{\text{O}_2}$  se observa en la muestra de Ni 0.56 Cr a los 1200°C y el valor más pequeño se observa en la muestra de Ni 2 Cr a los 600°C.
- También se observa que a valores menos negativos de  $\Delta G$  es mayor el valor de  $P_{\text{O}_2}$  en la muestra.
- A medida que aumenta la concentración del cromo aumenta el valor de  $\Delta G$ .

Así mismo, la tendencia de aumentar el valor del  $\Delta G$  al aumentar la temperatura, es común en todas las muestras analizadas.

De acuerdo a lo observado en el análisis microestructural, los resultados del presente concuerdan con el esquema propuesto por Birks [14] . (Ver figura 4.7).



**Figura 4.7** Esquema de oxidación de las aleaciones Ni- Cr [14].



## **5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.**

### **5.1 CONCLUSIONES**

En base a los capítulos anteriores, se dan las siguientes conclusiones:

1. El cambio de peso por unidad de área aumenta con la temperatura para los metales y aleaciones estudiadas.
2. El incremento de aluminio y cromo en las respectivas aleaciones aumenta la estabilidad del óxido, pero no necesariamente disminuye la cinética de oxidación.
3. De los elementos puros el cromo presenta mayor resistencia a la oxidación en altas temperaturas.
4. En general las aleaciones Ni – Al presentan mayor resistencia a la oxidación que las aleaciones Ni – Cr en el rango de temperaturas de estudio.
5. Las costras mostraron agrietamientos en algunas zonas, probablemente debido a los esfuerzos internos desarrollados durante el crecimiento del óxido.

### **5.2 RECOMENDACIONES**

1. Ampliar el tiempo de estudio de la cinética de oxidación, así como el rango de temperaturas del mismo.
2. Estudiar el comportamiento de estos metales y aleaciones bajo otras atmósferas oxidantes (CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, etc.)

## BIBLIOGRAFÍA

1. S.L. Chawla, R.K. Gupta, "Materials Selection for Corrosion Control", editado por ASM International, capítulo 2 (1989).
2. J. Uruchurtu, J.M. Malo, "Termodinámica y Cinética de un proceso irreversible. El caso de la corrosión", editado por Instituto de investigaciones Eléctricas, páginas 2 - 30 (1993).
3. A. Martínez Villafañe, "Corrosión en Alta Temperatura", editado por CIMAV, páginas 1 - 40 (1995).
4. N. Birks, G. H. Meier, "Introduction to High Temperature Oxidation of Metals", Editado por Edward Arnold, capítulo 2 (1983).
5. P. Kofstad, "Nonstoichiometry Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides", editado por Wiley Interscience (1972).
6. D. P. Whittle, "Oxidation Mechanisms for Alloys in Single Oxidant Gases", editado por NACE, páginas 171 - 173 (1981).
7. W. W. Smeltzer, H.M. Hindam, F. A. Elrefaie, "Growth and Microstructures of Oxide Scales and Subscales on Ni - Al  $\gamma$ - Solid Solution alloys", editado por NACE, páginas 255 - 257 (1981).
8. N. Birks, G. H. Meier, "Introduction to High Temperature Oxidation of Metals", Editado por Edward Arnold, capítulo 3 (1983).
9. N. Birks, G. H. Meier, "Introduction to High Temperature Oxidation of Metals", Editado por Edward Arnold, capítulo 4 (1983).
10. J. Romansky, "Influence of the Shape and Size of Specimen, Part 3", Corrosion Science vol. 8, pág. 89 - 102 (1968).
11. Richard W. Greene, "Corrosion Control in the Process Industries", editado por Mc Graw Hill, sección V (1989).

12. F. Gesmundo, "Parabolic Rate Constants for the Oxidation of Pure Metals and Dilute Alloys Forming Oxides with a Complex Defec Structure", editado por NACE, página 49 (1983)
13. D.P. Whittle, Y. Shida, G. C. Wood, F. H. Stott and B. D. Bastow, " Philosophical Magazine", página 931 (1982).
14. N. Birks, G. H. Meier, "Introduction to High Temperature Oxidation of Metals", Editado por Edward Arnold, capítulo 4 (1983).
15. F. H. Stott, G. C. Wood, P.D. Whittle, B.D. Bastow, Y. Shida and A. Martínez Villafañe, "International Congress on Metallic Corrosion", Solid State Ionics, vol.12, páginas 364 - 365 (1984).
16. L. W. Hobbs, T. E. Mitchell, "Studies of Metal Oxidation by Transmission Electron Microscopy", editado por NACE, vol. 3, página 76 (1983).
17. M. J. Graham, "Thin Oxide Film Formation on Metals", editado por NACE, página 135 (1983).
18. F. H. Stott, A. Martínez Villafañe and G. C. Wood, "International Congress on Metallic Corrosion", memorias, página 317 (1984).