DISEÑO DE UNA ALEACIÓN TERMORESISTENTE.

Dr. Arcelio Hernández Fereira[1], Dr. Luís Castellanos González[2].*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (2): 685-693

DISEÑO DE UNA ALEACIÓN TERMORESISTENTE.

Dr. Arcelio Hernández Fereira[1], Dr. Luís Castellanos González[2].*

[1]Dpto. de Física-Química, Universidad de Cienfuegos, Cuba. Grupo GMACON Universidad de Ibagué, Colombia.
[2] Centro de Estudios CEDON, Universidad de Cienfuegos, Cuba.

**E-mail: archdez@ucf.edu.cu*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

El trabajo toma como punto de partida los resultados obtenidos en los ensayos de resistencia a la oxidación a altas temperaturas de un grupo de aleaciones del sistema Ni-15Cr-5Fe-Mo-W, realizado combinando el método termo-gravimétrico para el establecimiento de la cinética de la oxidación y la difracción de rayos X para el análisis de los productos de la oxidación. En el mismo se varió el contenido relativo de molibdeno y wolframio manteniendo el total entre un 13 -14 % y la mejor proporción resultó 8% de Mo y 6% de W. La aleación con dicha composición fue aleada con 1% de Zr en un caso y en otro combinando 1% de Zr y 1% de Al. Las aleaciones así obtenidas fueron estudiadas bajo regímenes similares de oxidación obteniéndose mejores resultados. Por último se sometió a ensayo de resistencia prolongada a la temperatura de 1173K y tensiones en el intervalo 49-62 MPa. Mediante microscopía electrónica de rastreo se observó que la fractura mostraba un carácter plástico, en correspondencia con los resultados del ensayo de resistencia prolongada. Finalmente se comparan los resultados de esta aleación con un grupo de otras aleaciones con mayor contenido de elementos de aleación.

Palabras Claves: *resistencia a la oxidación, resistencia prolongada, aleaciones Ni-15Cr-5Fe-Mo-W.*

Abstract

The work takes as starting point the obtained results from high temperature oxidation resistance tests of a group of alloys belonging to the Ni-15Cr-5Fe-Mo-W system, combining thermo-gravimetric method for the establishment of kinetics of oxidation and x-rays diffraction for the analysis of product of oxidation. In this work the relative content of molybdenum and tungsten, keeping the total between 13-14 % was varied, and the best proportion resulted 8% of Mo and 6% of W. The alloy with such composition was alloyed with 1% of Zr in one case and combining 1% of Zr and 1% of Al in another one. Obtained by this way alloys were studied under similar conditions of oxidation and better results were obtained. After that, the alloy was essayed under a high temperature-long time resistance test under stress in 49-62 MPa interval and temperature of 1173K. Scanning electronic microscopy showed that fracture has a plastic character which was in correspondence with results of the long time resistance test. Finally obtained results of this alloy were compared with a group of nickel alloys with a higher content of alloying elements.

Keywords: *oxidation resistance, high temperature long time resistance test, Ni-15Cr-5Fe-Mo-W*

1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones destinadas para elaborar piezas, mecanismos e instalaciones que trabajan a altas temperaturas deben de satisfacer simultáneamente dos condiciones: tienen que ser resistentes a la oxidación, que necesariamente tendrá lugar a esas elevadas temperaturas y por otra parte mantener sus propiedades de resistencia mecánica a un nivel que garantice su estabilidad durante la explotación. El primero de los requisitos resulta casi evidente del hecho de que la oxidación implica el deterioro paulatino de la superficie y su transformación en capas de óxido de propiedades bien distantes, en lo que a resistencia mecánica se refiere, de las del material original. La pérdida de la sección efectiva de las piezas como resultado de la oxidación, que avanza desde la superficie hacia la profundidad, haría necesario un sobre dimensionamiento de las mismas y la predicción de vida útil sería relativamente corta. Con el segundo requisito estamos familiarizados desde que se conoce la reducción en la resistencia mecánica que tiene

lugar en los aceros comunes con la elevación de la temperatura en solo unos cientos de grados. Los mecanismos de difusión que tienen lugar en los metales y aleaciones (principalmente la auto-difusión) se activan considerablemente al elevarse la temperatura, aumenta la movilidad de los átomos que participan en los mecanismos de deslizamiento, que en definitiva son los responsables de que la capacidad de los materiales para soportar cargas se reduzca muy sensiblemente.

El punto de partida sería el material base de la aleación que debe presentar buenas cualidades en estos aspectos. El níquel posee muy buenas perspectivas. A partir del níquel debemos seleccionar un conjunto de elementos de aleación que pudieran elevar las propiedades del mismo en ambos sentidos o al menos lograr un nivel de compromiso en los casos en que la adición de un elemento para mejorar un aspecto pudiera ir en detrimento del otro.

La componente principal de la energía del enlace interatómico en los metales y soluciones metálicas lo representa la interacción de los electrones colectivizados formados por el gas cuántico de Fermi con el campo periódico de la red [1,2].

Se demostró que en los metales de los grupos I –VI desde los alcalinos hasta Cr, Mo, W están colectivizados todos los electrones de valencia de los subniveles d y s. La energía de enlace es proporcional a la concentración de electrones. Con el aumento de la misma desde 1 hasta 6 electrones/átomo durante la transición desde los alcalinos al Cr, Mo, W crecen su resistencia, calor de atomización, energía de activación de la auto-difusión y la termo-fluencia. Se observa que con el aumento del número de electrones (d+s) de valencia la temperatura de fusión, de los metales T_{fus} aumenta rápidamente desde el grupo I hasta el VI de los tres períodos. Además se observa casi una dependencia lineal de T_{fus} con el número de electrones de valencia. Por esta razón la aleación de metales con metales de mayor valencia eleva la resistencia a alta temperatura y la introducción de metales de menos valencia la disminuye. De esta forma, la aleación racional de la solución sólida que garantiza un aumento de la concentración de electrones conlleva al aumento de la resistencia a alta temperatura (termo-resistencia).

Se debe señalar que para conseguir altas propiedades termo resistentes de las aleaciones muy frecuentemente se utilizan una serie de métodos de endurecimiento [1]. Sin embargo, entre ellos la contribución más importante la tiene la creación de una solución sólida con alta resistencia a elevadas temperaturas como base de la aleación [3,4].

Un análisis de la composición de las aleaciones de níquel termo-resistentes más empleadas en diferentes países muestra que el más importante y obligatoriamente presente en todas estas aleaciones en calidad de elemento de aleación lo constituye el cromo. El cromo se disuelve bien en el níquel, sus átomos brindan 6 electrones de valencia a la red bivalente del níquel lo cual eleva significativamente la densidad de electrones y el enlace interatómico en la solución. El cromo tiene más alta temperatura de fusión que el níquel (2180 K) y menor movilidad difusiva. La aleación del níquel con dicho elemento es sumamente importante para la creación de una solución sólida con alta resistencia a elevadas temperaturas como base de la aleación.

Una contribución importante al fortalecimiento de las aleaciones de níquel tiene la aleación con molibdeno y wolframio. La adición de ellos se lleva a cabo en cantidades desde 3 hasta 10 %, pero no está excluida la posibilidad del aumento ulterior de sus concentraciones. Una alta efectividad en el endurecimiento se observa durante la aleación simultánea de la aleación con molibdeno y wolframio. El molibdeno y el wolframio tienen muy alta temperatura de fusión, baja movilidad difusiva a las temperaturas de trabajo de las aleaciones de níquel. Los átomos hexavalentes de Mo y W aumentan la densidad electrónica de la red bivalente del níquel, elevan la fortaleza de los enlaces interatómicos y disminuyen la movilidad difusiva de la solución sólida, como resultado de lo cual disminuye la velocidad de la termo-fluencia y aumenta la resistencia prolongada.

La resistencia a altas temperaturas de los metales puros con red cúbica centrada en las caras junto con las características de las fuerzas de enlace interatómico en mucho está determinada por las propiedades de sus dislocaciones, o sea, por factores estructurales. El comportamiento de los metales con red cúbica centrada en las caras durante la deformación plástica depende de la tendencia de sus dislocaciones a extenderse con la formación de defectos de empaquetamiento, ancho y energía de los cuales se determina por el carácter del enlace interatómico.

La presencia de dislocaciones extendidas en los metales con red cúbica centrada en las caras dificulta los procesos de trepado transversal de las mismas como consecuencia de lo cual tiene lugar el endurecimiento intenso en el proceso de deformación plástica [5,6].

En base a un grupo de investigaciones que establecían las ecuaciones que relacionaban la velocidad de termo-fluencia con la energía del defecto de empaquetamiento se pudo consolidar las ecuaciones propuestas en los mismos y obtener:

$$k = \tau \dot{\varepsilon} = A'' \gamma^{q-p} \qquad (1)$$

en la cual: τ es el tiempo hasta la rotura, ε es la deformación, **k** y **A¨** son dos constantes y γ es la energía del defecto de empaquetamiento.

Esta ecuación con q – p =1 la satisfacen un gran número de investigaciones experimentales de diferentes autores y significa que la plasticidad del metal en el estadio estacionario de la termo-fluencia es proporcional a la magnitud de la energía del defecto de empaquetamiento de este metal.

De esta manera, el cambio consciente en la dirección necesaria de la magnitud de γ por la vía de la aleación racional puede constituir, evidentemente, uno de los factores más importantes de elevación de la resistencia de las aleaciones.

En los trabajos [7,8] se estudió la naturaleza del endurecimiento de soluciones sólidas binarias de níquel (de composición equiatómica) con Al, Mo, Cr, Nb y W. En calidad de características de fuerza se valoraron el cambio del módulo de elasticidad E, y el módulo de cizalladura G en un amplio intervalo de temperaturas y se determinó la probabilidad de formación de defectos de empaquetamiento en las aleaciones.

Comparando entre sí los valores de σ_b y la dureza luego de la deformación del níquel y sus aleaciones, resulta fácil notar que la aleación refuerza la resistencia a la deformación y que además el mayor efecto en calidad de elemento de aleación lo tiene el niobio, y luego le siguen el Mo, W, Al y Cr. La comparación de la dureza de las aleaciones deformadas con la magnitud $(1{,}5\alpha+\beta)$, que brinda la probabilidad de formación de defectos de empaquetamiento, muestra una dependencia lineal de estas dos características y permite concluir que los defectos de empaquetamiento en las aleaciones sólidas de níquel, dificultando el desplazamiento transversal de las dislocaciones, constituyen los responsables del fortalecimiento en las condiciones de intensificación de la deformación plástica.

Tabla 1. Valores de la probabilidad de formación de defectos de empaquetamiento $(1{,}5\alpha+\beta)$, y de la velocidad estacionaria de la termo-fluencia a la temperatura de ensayo.

Contenido en % atómico	$(1{,}5\ \alpha + \beta)$	$\dot{\varepsilon}.10^2$, $\%/s^{-1}$	T, ^{0}C
100 Ni	0,0014	2,94	850
5,8 Al	0,0035	0,159	850
5,8 Cr	0,0035	0,133	850
5,8 W	0,0043	0,011	800
6,2 Mo	0,0054	0,0097	850
5,8 Nb	0,0070	0,0014	825

De esta forma, la energía del defecto de empaquetamiento constituye la característica fundamental de la aleación que determina su resistencia a temperaturas comunes en condiciones de deformación plástica intensa y a temperaturas superiores a 0,5 $T_{fusión}$ en el estadio de termo-fluencia estacionaria. La aleación de metales con elementos que disminuyan significativamente la energía del defecto de empaquetamiento permite elevar las reservas de resistencia de la aleación dada.

Kornilov y Domonenko [9] estudiaron el efecto del cromo molibdeno y wolframio en el endurecimiento del níquel a altas temperaturas y establecieron la dependencia que sigue el cambio de las propiedades mecánicas (termo-resistencia y dureza en caliente) de las aleaciones al alear el níquel con elementos del grupo VI^A. La sustitución del cromo en las soluciones de níquel por molibdeno (para iguales concentraciones atómicas) conlleva a un significativo aumento de la temo-resistencia de las aleaciones (vea tabla 2) y durante la sustitución del molibdeno por wolframio esta disminuye.

Tabla 2. Dureza en MPa, de las aleaciones de níquel para diferentes contenidos de Cr, Mo y W en la aleación a diferentes temperaturas.

T, ^{0}C	wolframio				
	1,5	6	7	11,5	12,5
20	911,4	1186	1254	1539	1646
800	578,2	803,6	891,8	1196	1362
1000	323,4	323,4	343	362,6	509,6
	cromo				
	1	5	10	14	
20	--	980	1215	--	
800	245	421,4	568,4	705,6	
1000	166,6	215,6	235,2	254,8	
	molibdeno				
	3	10	14		
20	1245	1646	1989		
800	784	1196	1470		
1000	392	558,6	784		

Ellos además señalaron que los elementos de aleación en uno y otro orden influyen en el endurecimiento con independencia de cual resulta la base de la aleación, si el metal puro o una solución sólida en base al mismo.

La influencia del molibdeno en las propiedades de la aleación X15H85 (15Cr85Ni) fue estudiada por los autores del trabajo [10] y quedó establecido que el molibdeno endurece la solución sólida luego del temple más mientras mayor es el contenido del mismo. La introducción en la aleación de 14,6% de Mo eleva la microdureza desde 2127 a 3283 MPa.

La solubilidad de los elementos del grupo VI^A en el níquel disminuye desde el cromo al molibdeno y wolframio [9]. El límite de solubilidad del cromo y wolframio en la aleación Ni-Cr-W se determina en suma 39% de Cr y W [11].

Un gran número de trabajos ha sido dedicado al estudio de la influencia el contenido de estos elementos sobre la resistencia a alta temperatura de las aleaciones del sistema Ni-Cr-Mo-W y en particular a la búsqueda de las cantidades óptimas para el contenido total y la relación entre estos elementos.

En el trabajo [12] se investigó el comportamiento durante la termo-fluencia de la aleación de níquel con 20% de Cr con diferente contenido de wolframio (hasta el 20%). El ensayo se llevó a cabo en el aire a 900^0-1000^0C bajo tensiones de 14,7 – 49,0 MPa y en vacío a 900^0C y 34,3 – 49,0 MPa. Las aleaciones que contenían menos de 15% de Cr tenían una significativa diferencia en las velocidades de termo-fluencia en diferentes medios.

Resultados similares fueron obtenidos en el trabajo [13] al investigar la influencia del wolframio (hasta el 20%) en la resistencia a la termo-fluencia de la aleación termo-resistente Ni-20% Cr. Como se observa en la tabla 3 la velocidad de termo-fluencia disminuye sensiblemente con el aumento del contenido de wolframio.

Tabla 3. Resultados ensayos de termo-fluencia.

$\dot{\varepsilon}$, %/s para la aleación conteniendo W en %:	Condiciones de ensayo	
	T =1000^0C σ=19,6 MPa	T =900^0C σ=29,4 MPa
0	$2{,}778.10^{-6}$	$1{,}667.10^{-6}$
5	$8{,}333.10^{-7}$	$5{,}556.10^{-7}$
15	$2{,}778.10^{-7}$	$1{,}111.10^{-7}$
20	$5{,}556.10^{-8}$	$1{,}389.10^{-8}$

Durante la elaboración de nuevas aleaciones termo-resistentes que no contuvieran cobalto para la fabricación de partes de reactores nucleares en los sistemas Ni-Cr-Mo y Ni-Cr-W Watanabe y otros [14,15] determinaron teóricamente el intervalo en composición de las aleaciones a partir de que la concentración media de vacancias electrónicas N_v debe ser menor que la concentración crítica de vacancias electrónicas, calculada por el modelo de Barrows La comprobación experimental de las aleaciones con contenidos calculados mostró que la mayor resistencia prolongada la tiene la aleación con 23% de cromo y 18% de W. En el caso del molibdeno la aleación que satisface estas condiciones contiene 25% de cromo y 9,5% de molibdeno.

Yukitosi y sus colaboradores [16] determinaron un conjunto de propiedades de las aleaciones de níquel que contenían 10-25% de Cr, 0-35% de W, 0,07%

de C, 0,004% de B, 0,03% de Zr luego de revenirlas a 900^0 y 1000^0C durante 500 horas. El aumento del cromo hasta 25% influye favorablemente sobre la resistencia prolongada. El valor máximo corresponde a 5% atómico de Mo+W. A diferencia de emplear un solo componente, ya sea molibdeno o wolframio, en las aleaciones del sistema Ni-Cr-Mo-W, la aleación conjunta con estos elementos influye enormemente en la sensibilidad a la aparición de grietas en caliente.

La influencia del contenido de molibdeno y wolframio sobre la termo-resistencia de las aleaciones conteniendo cerca de 15% de cromo se estudió en el trabajo [17]. En este caso la aleaciones contenían desde 5,29 hasta 24,74% de wolframio y desde 2,3 hasta 21,1 % de molibdeno. La dependencia de σ_{1000}^{1000} en función de la relación W/W+Mo (at.%) .mostró que con el aumento de la relación dada la resistencia de las aleaciones crece prácticamente de 24,5 MPa hasta 31,36 MPa.

Nazarov [18] analizó la influencia de la composición química sobre la termo-resistencia de un grupo de aleaciones en base a níquel utilizadas en la URSS y EE.UU, Como criterio para la evaluación de la termo-resistencia empleó la temperatura que correspondía a la resistencia prolongada de 100 horas de ensayo con carga de σ_{100} = 196 MPa. Él concluyó que la termo-resistencia óptima se alcanza con el contenido total de molibdeno y wolframio de 6 a 9%. Con el aumento de la relación W/Mo las propiedades termo-resistentes se elevan y la relación más satisfactoria resulta ser W/Mo ≥ 2.

La influencia del contenido total de cromo, cobalto, wolframio, molibdeno y elementos formadores de fases intermetálicas (Ti, Al, Nb, Ta) aparece claramente. El contenido total óptimo de elementos aleantes es de 30-40% y de los formadores de fases de 8-10%, aunque su aumento hasta 16% eleva un poco la termo-resistencia.

2. PARTE EXPERIMENTAL.

2.1 Materiales.

La composición de las aleaciones investigadas se presenta en la tabla 4. Las mismas fueron fundidas en un horno eléctrico de inducción con mantenimiento a la temperatura de fusión hasta la total disolución de los elementos de aleación. Luego del vaciado se obtuvieron lingotes de 200 g los cuales se sometieron a laminado en caliente en el intervalo de temperatura 900-1100^0C.
Como resultado del laminado se obtuvieron cilindros de diámetro 5 mm de los cuales se prepararon las muestras para los ensayos de oxidación y de 10 mm de los cuales se obtuvieron las muestras para el ensayo de resistencia prolongada.

Tabla 4. Composición de las aleaciones.

	% en peso					
Aleación	*Ni*	*Cr*	*Mo*	*W*	*Fe*	*Otros*
1	Base	14	10	4	5	--
2	Base	15	8	6	5	--
3	Base	15	4	9	5	--
4	Base	15	2	11	5	--
5	Base	15	8	6	5	1 Zr
6	Base	15	8	6	5	1Zr,1Al

2.2 Ensayos.

2.2.1 Método de investigación de la cinética de la oxidación.

La cinética de la oxidación de las aleaciones señaladas fue investigada por el método termo-gravimétrico en el equipo Derivatograph MOM de fabricación húngara del sistema Paulik J. y Paulik F.[19] en el intervalo de temperaturas 1073-1473 K. Las superficies de las muestras fueron pulidas hasta acabado especular y luego de medidas se calculó su área total S, con una exactitud de 0,01 mm^2. Antes de ser colocadas en el horno del derivatógrafo fueron sometidas a un proceso de limpieza y desengrase. De las curvas registradas, en que aparece el cambio de la masa Δm de la muestra con el tiempo, se obtuvo la razón $\frac{\Delta m}{S}$, que se utilizó como parámetro principal para describir la cinética de la oxidación. Las dependencias $\frac{\Delta m}{S} = f(t)$ fueron linealizadas y con ayuda del método de los mínimos cuadrados se calcularon los parámetros de las rectas y el coeficiente de correlación lineal r. Los valores de éste último se usaron para evaluar el grado de correspondencia de la dependencia $\frac{\Delta m}{S} = f(t)$ con determinada ley cinética.

2.2.2 Identificación de óxidos por difracción de rayos X.

Para el análisis de los productos de la oxidación se utilizó el método de difracción de rayos X. Se obtuvieron los difractogramas de todas las muestras luego de la oxidación. Como regla la capa de óxido casi siempre estaba compuesta por varias capas y para la identificación de los óxidos formados en cada una se tomaron difractogramas tanto a los óxidos presentes en la cascarilla desprendida de las muestras como a aquellos que se quedaban sobre la superficie de las mismas. En algunos casos se realizaron además roentgue-nogramas con registro fotográfico y luego la intensidad de las líneas se registró mediante fotometría.

Los difractogramas se obtuvieron en los difractómetros DRON-1 y DRON-2 y los registros fotográficos en la cámara RKU-114 M con diámetro de 114,6 mm en la instalación URS-2,0 todos de fabricación rusa. La radiación utilizada era procedente de un tubo con cátodo de hierro.

2.2.3 Microscopía electrónica de rastreo.

Para el análisis fractográfico del carácter de la rotura de las muestras luego del ensayo de termo fluencia usamos el microscopio electrónico de rastreo REM-200 de fabricación rusa. La tensión aceleradora fue de 200 kV y la resolución de 200 A^0. En algunos casos, dicho microscopio se utilizó para el esclarecimiento de la composición multicapa de la cascarilla de las muestras oxidadas.

2.2.4 Ensayo de resistencia prolongada.

Con el objetivo de evaluar el nivel de la termo-resistencia de la aleación desarrollada se llevaron a cabo ensayos de resistencia prolongada en la máquina de ensayo 1849-0,05/2500 de fabricación rusa. El calentamiento de las muestras en un vacío de 0,133 Pa se realizó en la instalación térmica 1853 UT y la desviación de la temperatura dada en cualquier momento durante todo el tiempo del ensayo y en cualquier punto de la longitud de la muestra no es mayor que ± 6K.

La deformación de la muestra se midió con un catetómetro y indicador de carátula con una precisión de 0,01 mm. Las muestras, ensayadas hasta la rotura tenían las dimensiones mostradas en la figura 1.

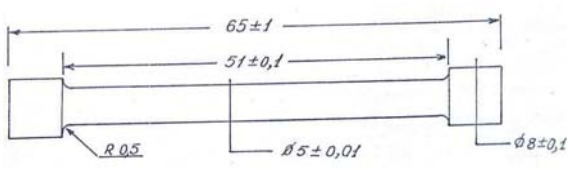


Figura 1. Dimensiones de la probeta para el ensayo de resistencia prolongada.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Resultados obtenidos.

El estudio de la cinética de oxidación de las aleaciones 1-4 llevado a cabo en [20], indicó que durante la aleación simultánea de las aleaciones Ni-15Cr-5Fe con molibdeno y wolframio en un 14% en peso, la mejor resistencia a la oxidación se lograba para aquella que contenía 8% de molibdeno y 6% de wolframio (aleación 2). Del análisis de los datos de la cinética de oxidación durante tres horas de dichas aleaciones se puede observar que a 1473 K la velocidad de oxidación de la misma es la más baja de todas. La cinética de su oxidación se describe por una ley parabólica cuadrada durante tres horas y con posterioridad por una ley cúbica. A temperaturas inferiores la cinética de oxidación se subordina a la ley de Evans y el valor de la constante para la componente lineal es inferior que el de la aleación 1.

En ese mismo trabajo se evaluó la influencia de la adición de zirconio y aluminio sobre la resistencia a la oxidación de la aleación 2 comparando los resultados de su oxidación durante tres horas en el intervalo de temperaturas 1273 – 1473 K. Al comparar el aumento de la masa por unidad de área se nota que la adición de 1% de zirconio ejerce una influencia positiva sobre la resistencia a la oxidación de la aleación 2 a temperaturas inferiores a 1373 K y la aleación simultánea con 1% de zirconio 1% de aluminio en todo el intervalo de temperatura. En la tabla 5 se muestran estos resultados.

Para la aleación 5 a temperaturas de 1323 y 1373 K la termo balanza no registraba cambios en la masa de las muestras ni en los regímenes más sensibles.

Estos resultados se corresponden con la composición de la capa oxidada y sus propiedades. La cascarilla de la aleación 5 hasta 1373 K no se

separa de la superficie de la muestra durante en el enfriamiento y está compuesta de Cr_2O_3 exclusivamente. Durante el enfriamiento desde 1423 K la cascarilla se desprende de la superficie. En su capa superior junto con el Cr_2O_3 está presente el NiO y otros óxidos de cromo como el CrO y CrO_2 y en la inferior sólo óxidos de cromo (CrO, CrO_2 y Cr_2O_3).

Tabla 5. Aumento de la masa por unidad de área de las aleaciones 2, 5 y 6 luego de 3 horas de oxidación a diferentes temperaturas, kg/m^2. (*) luego de 75 h.

T, K	Aleación		
	2	5	6
1273(*)	$1{,}897.10^{-2}$	$1{,}752.10^{-2}$	$1{,}418.10^{-2}$
1323	$2{,}088.10^{-2}$	$0{,}229.10^{-2}$	--
1373	$2{,}995.10^{-2}$	$0{,}361.10^{-2}$	$0{,}267.10^{-2}$
1423	$3{,}050.10^{-2}$	$6{,}253.10^{-2}$	$0{,}371.10^{-2}$
1473	$9{,}746.10^{-2}$	$15{,}291.10^{-2}$	$5{,}411.10^{-2}$

En los difractogramas de la cascarilla formada a 1473 K se observan reflexiones de Cr_2O_3 y $NiCr_2O_4$ en la capa superior, de NiO, CrO_2 y ZrO2 en la intermedia y de CrO y CrO_2 en la más interna. En la cascarilla de la aleación 6 en todo el intervalo de temperaturas de oxidación se tiene Cr_2O_3 y sólo a 1473 K la capa superior contiene NiO y $NiCr_2O_4$.

El efecto positivo de la adición de zirconio se explica por el hecho de que el mismo, gracias a su avidez por el oxígeno se oxida previamente con la formación de ZrO_2, el cual se segrega principalmente por las fronteras de los granos, obstaculizando la difusión por estas. En particular, la difusión de los cationes Ni^{2+} a través del ZrO_2 se ve más obstaculizada que la de los cationes Cr^{3+} ya que estos últimos poseen menor radio iónico y valencia más cercana a los iones Zr^{4+}. Como resultado de esto, el contenido de cromo en la capa de óxido aumenta y con ello la formación de los óxidos CrO, CrO_2 y Cr_2O_3, que poseen buenas propiedades protectoras. A temperaturas más altas la difusión de los cationes de níquel crece y la influencia bloqueadora de las partículas de ZrO_2 se hace menos efectiva. Como consecuencia de esto, sobre la superficie están presentes NiO y $NiCr_2O_4$ y la resistencia a la oxidación disminuye. La adición de 1% de aluminio complementariamente mejora la adhesión e impide la separación de la cascarilla [21].

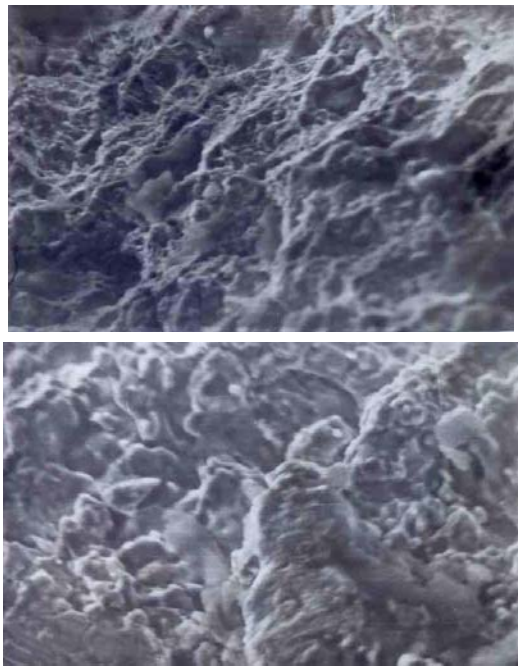


Figura 2. Fotos de la rotura de las muestras ensayadas, obtenidas en el microscopio electrónico de rastreo. A 62 MPa (X 560) superior. A 49 MPa (X 1400) inferior.

Junto con la investigación de las propiedades refractarias de la aleación con adiciones de zirconio fueron llevados a cabos ensayos en esta aleación de resistencia prolongada a la temperatura de 1173 K y tensiones en el intervalo 49-62 MPa. El análisis fractográfico mostró que la fractura de las muestras ensayadas presentaba un carácter dúctil (figura 2).

Los resultados cuantitativos de los ensayos de resistencia prolongada están mostrados en la figura 3, donde también están representados datos de la literatura de este mismo parámetro de un grupo de aleaciones soviéticas ЭИ 602, ЭИ 435, ВЖ 85, ВЖ 98 y las norteamericanas Hastelloy C y F. Las composiciones de estas aleaciones están dadas en la tabla 6.

Como se ve de la figura 3 la aleación desarrollada por nosotros tiene más alto nivel de propiedades termo-resistentes en comparación con las ya citadas aleaciones soviéticas a esa misma temperatura. Señalemos que dos de estas aleaciones (la ВЖ 85 y ВЖ 98) contienen casi el doble de la cantidad de cromo que la aleación 5.

Por otra parte, la resistencia prolongada de la aleación 5, conteniendo en total 34% de elementos de aleación, resulta comparable con dicha característica de las aleaciones norteamericanas termo-resistentes Hastelloy C y F que contienen más de 45% de elementos de aleación.

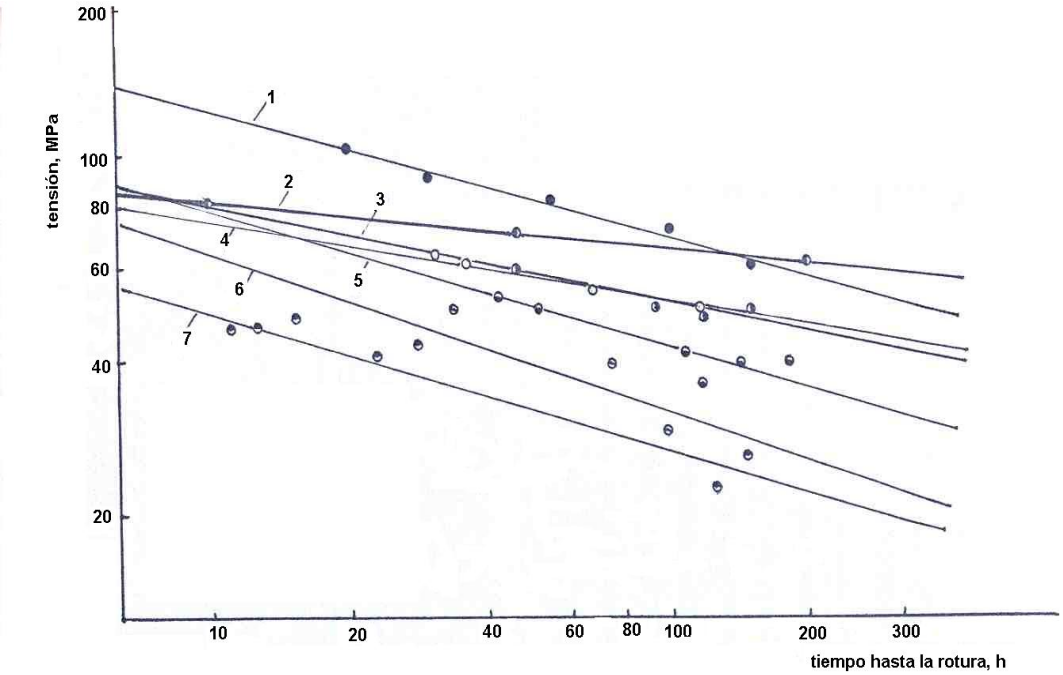


Figura 3. Resistencia prolongada de la aleación 5 en comparación con aleaciones refractarias y termo-resistentes. 1- Hastelloy C, 2 - Hastelloy F, a 1144 K, 3 - aleación 5, 4 - ВЖ 85, 5 - ЭИ 602, 6 - ВЖ 98, 7- ЭИ 435 a 1173 K.

Tabla 6. Composición química de algunas aleaciones de níquel [38].

	Marca de la aleación					
Elemento	ЭИ 435	ЭИ 602	ВЖ 85	ВЖ 98	Hastelloy C	Hastelloy F
Ni	Base	Base	Base	Base	Base	Base
Cr	19-22	19-22	26,5 -29,0	23,5 -26.5	16,5	21 – 23
Mo	--	1,8 - 2,3	--	--	17	5,5 - 7,5
W	--	--	6,5 – 9,0	13 -16	3,0 - 4,5	0,6
Fe	≤ 6,0	≤ 8,0	≤ 3,0	≤ 4,0	4,0 - 7,0	13,5 - 17
C	≤ 0,12	≤ 0,08	≤ 0,10	≤ 0,10	≤ 0,08	≤ 0,05
Si	≤ 0,8	≤ 0,8	≤ 0,8	≤ 0,8	1,0	1,0
Mn	≤ 0,7	≤ 0,4	≤ 0,5	≤ 0,5	1,00	1,0 - 2,0
Otros	0,15 - 0,35 Ti ≤ 0,5 Al	0,35- 0,75 Ti 0,35- 0,75 Al 0,9-1,3 Nb	0,3 - 0,7 Ti ≤ 0,5 Al	0,3 - 0,7 Ti ≤ 0,5 Al	0,35 V	1,75 - 2,5 Nb+Ti

De esta forma, la aleación elaborada por nosotros junto con altas propiedades refractarias presenta satisfactorias propiedades de resistencia a altas temperaturas en comparación con su no alto contenido de elementos de aleación deficitarios.

4. CONCLUSIONES

1-Durante la aleación conjunta con molibdeno y wolframio de la aleación Ni-15Cr-5 Fe la mejor resistencia a la oxidación se alcanza para un contenido de 8% de molibdeno y 6 % de

wolframio. Esto se corresponde con la composición de la capa de óxido formada en las mismas.

2-La adición de zirconio mejora la resistencia a la oxidación de la aleación 2 a temperaturas hasta 1373 K. La aleación simultánea con 1% de zirconio y 1% de aluminio mejora dicha resistencia hasta 1473 K.

3-La presencia de partículas de ZrO_2, previamente formadas en la frontera de los granos obstaculiza la difusión de los cationes de níquel más que los de cromo. Como consecuencia de ello hay más presencia de este elemento en la capa oxidada y esta resulta enriquecida en Cr_2O_3 que posee buenas propiedades protectoras. La adición de aluminio mejora complementariamente la adhesividad de la cascarilla e impide su desprendimiento.

4-La composición de la aleación 5 le confiere un satisfactorio nivel de las propiedades termo-resistentes, en comparación con otras aleaciones cuyos contenidos en elementos de aleación es muy superior.

5. AGRADECIMIENTOS

Al Departamento de Procesos Difusivos del Instituto de Metalofísica de la Academia de Ciencias de Ucrania, a su Director el Dr. Oleg Anatolevich Shmatko y a todos sus colaboradores por las facilidades brindadas para la realización del trabajo.

6. REFERENCIAS

[1] Bochvar A.A. Izvestia AN URSS, 1977, No 10, 1369-1375.

[2] Livchits I.M., Azbeld M.I., Kaganov M.Ya. Teoría electrónica de los metales. Moscú, Nauka. 1971, 268 p.

[3] Vasileva E.V, Prokochkin D.A. МиТОМ, 1967, No 8, 2-7.

[4] Prokochkin D.A., Vasileva E.V en selección: Investigaciones fisico-químicas de las aleaciones termoresistentes. Moscú, Nauka. 1968, 313 p.

[5] Pavlov V.A., Noskova N.I., Kuznetsov P.I. Fizika Metallov y Metallovedenie, 1967, 24, 947-952.

[6] Zéger A. en la selección: Dislocaciones y propiedades mecánicas de los cristales. Ed. Leningrado, 1960, 179p.

[7] Ageev N.V., Guseva L.N., Egiz I.V. Izvestia AN URSS, Metales, 1969, No 3, 112-119.

[8] Guseva L.N., Egiz I.V. Izvestia AN URSS, Metales, 1969, No 4, 157-163.

[9] Kornilov I.I., Domonenko N.T. МиТОМ, 1967, No 5, 23-32.

[10] Kontorovich I.E., Vochegshenko B.M. МиТОМ, 1966, No 1, 19-21

[11]. Ota Sadao, et al.Tetsu to hagane, 1979, 65, No 7, 309-315.

[12]Matsuo Takasi Tetsu to hagane, 1980, 66, No 4, 8564-8571.

[13] Imijara Tmekiti et al Tetsu to hagane, 1978, 64, No 11, 489-495.

[14] Watanabe Rikizo Journal of Iron and Steel Institute of Japan. 1973, 63. No 1, 125-129.

[15] Watanabe Rikizo, Chiba Yoshitaka Journal of Iron and Steel Institute of Japan. 1973, 63. No 1, 118-124.

[16] Yukitosi Teruo et al. Tetsu to hagane, 1977, 63, No 4, 321-326.

[17] Ota Sadao, et al.Tetsu to hagane, 1978, 64, No 4, 435-440.

[18] Nazarov E.G. МиТОМ, 1973, No 1, 52-54.

[19] Paulik J., Paulik F. Thermochimica Acta, 1971, 3, No 1, 13-15.

[20] Hernández A., Shmatko O.A. Influencia de las proporciones relativas de molibdeno y wolframio en la cinética de la oxidación de las aleaciones del tipo Ni-15Cr-5Fe-Mo-W. Anuario Científico de la Universidad de Cienfuegos, 2002. Sección Ciencias Técnicas.

[21] Takei Azusi Nijon kikzoku gakaisi 1969, 33, No 8, 922-927.