# Sulfidación a 600 °C por 24 horas en superaleación Haynes 230 para uso aeronáutico

M. A. Lira Martínez<sup>1</sup>, F. Almeraya Calderón<sup>2</sup>, C. Gaona Tiburcio<sup>2</sup>, A. Martínez Villafañe<sup>3</sup>, P. Zambrano Robledo<sup>2</sup>, D. Cornejo Monroy<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma de Ciudad Juárez.
<sup>2</sup>Universidad Autónoma de Nuevo León
<sup>3</sup>Centro de Investigación de Materiales Avanzados

#### Introducción

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

La resistencia a corrosión en temperaturas elevadas es una propiedad asociada con la exposición a gases calientes y el desecho de metales debido a oxidación, ataque de gases mezclados y deposición de procesos de oxidación. Además de la degradación volumétrica del material, la corrosión a alta temperatura puede afectar

gravemente las propiedades mecánicas del material incluso aun si no hay pérdida de volumen [3].

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

En la literatura [6-18] se puede encontrar estudios de sulfidación-oxidación aleaciones binarias niquel-cromo y se demuestra su reacción diferentes en temperaturas a diferentes porcentajes, el problema es que en las superaleaciones existen diferentes elementos aleantes que modifican la cinética de la corrosión drásticamente. Una de estas superaleaciones es Haynes 230, el cual unos de sus aplicaciones es en cámaras de combustión en los turborreactores de los aviones [19],

donde es un área con un ambiente corrosivo muy agresivo. Para este material se han realizado estudios de oxidación a altas temperaturas y de sales fundidas a altas temperaturas [20-27]:

Spengler [28] ha estudiado la cinética y mecanismos de corrosión de aleaciones de Ni-Cr en mezclas de SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> e indica que los principales productos de corrosión son NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> y CrS. El azufre penetra las capas de óxido y forman compuestos eutécticos de Ni-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-NiO lo que resulta un gran daño a los granos de frontera del metal.

velocidad La de sulfidación generalmente es mayor que la de oxidación debido que estos tienen un grado noestequiométrico (compuestos deficientes no bien definidos) en sulfuros y sus defectos de capas son mayores en comparación con los óxidos [9]. Estas deficiencias se producen en sulfuros porque se pueden crear defectos puntuales fácilmente en sus energías reticulares. Los únicos materiales que presentan una resistencia superior contra sulfidación son los metales refractarios como Mo, Nb, Ta, W y V [3]. Es importante mencionar que los sulfuros se forman preferencialmente antes que los óxidos debido a que tienen una velocidad de reacción mayor, posteriormente, los sulfuros disocian para formar óxidos temperaturas elevadas [28]. Otro punto importante es que la formación de óxidos es gobernada por sus energías libres de formación. La energía libre de formación en sulfuros de níquel o en los elementos aleantes es mucho más alta que los correspondientes a los óxidos y por eso se

crea una formación preferencial en sulfuros cuando las superaleaciones son expuestas en gases mixtos de oxígeno/azufre [13].

Las propiedades mecánicas de las superaleaciones y otros materiales retienen por un periodo de diseño para formar capas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y/o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en sus superficies dependiendo de su composición química y métodos de manufactura, así como condiciones de servicio [30]. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se forma preferencialmente debido a que requiere para su formación una energía más negativa que la del Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, la degradación de dichos materiales es mayor y afecta propiedades mecánicas significativamente cuanto están expuestos a contaminantes derivados de azufre como dióxido de azufre al formar sulfuros.

Cuando la superaleación Haynes 230 es expuesto en aire a altas temperaturas, su concentración de cromo es lo suficiente para formar una capa continua de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la cual es termodinámicamente estable y tiene alto punto de fusión, aunque su formación e uniformidad es relativamente lenta. Pero a temperaturas que exceden los 950°C, el cromo comienza a evaporase y libera Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> volátil en lugar de formar la capa de óxido. Es por ello que en la aleación se le adhiere una pequeña cantidad de manganeso para la formación de pequeñas espinelas de Mn que retarda la volatilidad de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hasta temperaturas de 1000°C [22]. Por debajo de 950°C en aleaciones binarias Ni-Cr, el contenido mínimo para generar una capa de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es una concentración de cromo de 10-15%, ya que por debajo de esta concentración, la capa de óxido que se formará será de NiO [6]. La capa de óxido

más abundante no es necesariamente la más estable termodinámicamente. De acuerdo con Fen-Ren [25-26], el  $Al_2O_3$  es termodinámicamente más estable que  $Cr_2O_3$  y menos propenso a evaporarse a altas temperaturas. Sin embargo,  $Al_2O_3$  tiene una menor adherencia al sustrato debido a la migración de iones, lo cual a diferencia con  $Cr_2O_3$ , es un problema.

Ambientes gaseosos industriales a alta temperatura se pueden dividir en 2 categorías: una atmósfera oxidante con azufre principalmente en forma de SO<sub>2</sub>, y un ambiente reducido azufre con principalmente como H<sub>2</sub>S [31]. La primera es típica en turborreactores y ambientes de incineración con alto PO<sub>2</sub> y bajo PS<sub>2</sub>, mientras que el otro se encuentra en ambientes de gasificación de carbón. En ambientes  $SO_2+O_2$ las termodinámicamente estables de Ni, Fe y Co suelen ser sus sulfatos, y se ha establecido que una capa delgada de sulfato en un material es sinónimo de que tiene una alta velocidad de corrosión, ya que promueve una rápida difusión de cationes.

## Oxidación en alta temperatura

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

Li Jian [20] realizó un estudio de oxidación a temperaturas de 650, 750 y 850°C por 500 horas e indica que se encontraron capas de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y encontró 3 etapas de cinética de oxidación, de las cuales, todas

presentaron un comportamiento parabólico. Estas etapas las describió como:

- Baja velocidad con crecimiento de capa de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> controlada por la difusión de iones de Cr hacia dicha capa, su generación comienza de 0-260 hrs @ 650°C, 0-230 hrs@ 750°C, 0-200 hrs@ 850°C.
- Alta velocidad debido a rápida difusión de iones de Mn integrándose a la capa formada en la etapa 1 para formar MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> encima de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, su generación comienza en 260- 500 hrs@ 650°C, 230-400 hrs @ 750°C,
- 3. Baja velocidad Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (similar a la etapa 1) debido al agotamiento de Mn en la aleación.

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

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

LiuDongmei [22] realizó una prueba de oxidación a 1100°C y reporta tener una capa interna predominante de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y multicapas de (Ni, Mn, Cr) <sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Realizó un análisis por

microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en ingles) y encontró pequeñas espinelas de MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y capas de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un tiempo de exposición de 20 horas. En un tiempo de exposición de 1 hora encontró evidencia de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Liu Dongmei reporta la existencia de las 3 etapas que concluyó Li Jian y añade que la capa de MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> puede retardar la volatilización de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al evitar el contacto directo de este último con el recinto. También indica que al inicio de la oxidación, primero se oxidan los carburos ricos en W. Ni se difunde dentro de la aleación y Cr y Mn salen al exterior de la aleación.

Fen-Ren Chien [25] reporta que además de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, encontró capas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en pruebas

de oxidación a 871, 982 y 1093 °C. Menciona que a 871 °C inicialmente se formó una capa de NiO y hasta 24 horas fue desprendida o fue remplazada por Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. También encontró WO<sub>3</sub> inicialmente pero se evaporó el tungsteno debido a su alta volatilidad. Todos los trabajos en oxidación concuerdan con las 3 etapas presentadas por Li Jian, con algunas variantes.

El problema es que no se ha hecho un estudio específico del efecto de  $SO_2$  (el cual es el iniciador de las sales fundidas) y su crecimiento respecto al tiempo.

En el presente trabajo se expone el estudio de sulfidación de la superaleacion Haynes 230 sin ninguna capa protectora en una mezcla de gas de 2600 ppm de SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> a temperatura fija de 600°C.

#### Resultados

Las muestras fueron cortadas con un disco de diamante 5" x 0.014" x ½" en una cortadora Leco VC-50 a una velocidad de 100 mm/min, el tamaño de las muestra 4 x 4 x 2.5 mm, desbastadas con lijas de carburos de silicio hasta un acabado de 800 GRIT en una pulidora Buehlee Ecomet 6 y limpiadas en una limpiadora ultrasónica Branson 2510 en una capsula llena de acetona. Se realizaron 3 limpiezas por muestra en un minutos lapso de 15 cada una. Posteriormente la muestra fue secada en un horno a 90°C por 30 minutos.

Después se realizó el análisis termogravimétrico en un analizador TA Instruments Hi Res TGA 2950 a 600°C por 24 horas.. Se utilizó una mezcla de 2496

ppm de  $SO_2$ - $N_2$ . El flujo de la mezcla fue de 75 ml/min.

Posterior a la sulfidación, la muestra fue analizada en un MEB FEI Nova Nano SEM 200 para analizar su morfología y análisis elemental por EDS. Cada muestra se analizó en las secciones más pronunciadas, al igual de donde hubo ruptura de la capa. Posteriormente esa muestra se encapsuló y se desbastó para analizar la sección transversal y buscar sulfidación intergranular.

## Resultados y discusión

Para conocer la condición inicial se realizó microscopia óptica y electrónica de barrido de la superaleación Haynes 230 extraída de

lingote, el análisis elemental al igual que la microestructura con un aumento 100x se puede observar en la figura 1.

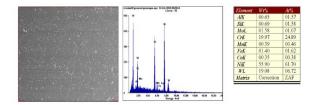


Figura 1. Microestructura de Haynes 230 aumento 100X

En la figura 2 se observa la microestructura de la superaleación Haynes 230, muestra una matriz austenítica (gamma γ) con precipitados intermetálicos de gamma prima (γ΄), precipitados en forma de carburos y algunos boruros. Para el ataque metalográfico se utilizó el agente químico Kallings 2 [52], el cual está compuesto por 50 ml de metanol, 100 ml de HCl y 4 gr de CuCl<sub>2</sub>.

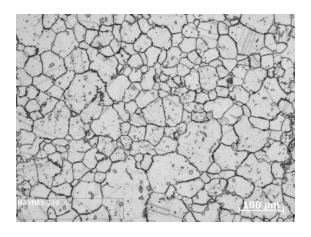


Figura 2. Micrografía de tamaño de grano superaleación Haynes 230

## Análisis Termogravimétrico

Curvas termogravimétricas

La curvas termogravimétricas de la superaleación Haynes 230 a 600°C por 24 horas se presenta en la figura 3, y su respectiva identificación de etapas se presenta en la figura 4.

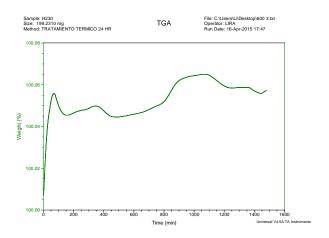


Figura 3. Curvas termogravimétricas de Haynes 230 sulfatadas a 600°C por 24 horas

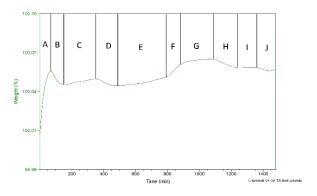


Figura 4. Etapas en curvas termogravimétricas de Haynes 230 sulfatadas a 600°C por 24 horas

En la muestra a 600°C a 24 horas se identificaron 10 etapas de cinética de corrosión cuyos cambios de peso se pueden observar en la figura 5, Empezando por una etapa de transición con un comportamiento lineal, "A", la cual tiene un pico muy

elevado, aquí la temperatura del equipo se comienza a estabilizar mientras está en contacto con el flujo, SO2, se tiene una ganancia de un 0.05%, lo cual indica que el gas está reaccionando con la superficie del material y se esté almacenando posiblemente S.

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

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

crecimiento de una capa protectora muy estable en las etapas "E" y "F".

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

El estudio de la cinética de sulfidación de Haynes 230 a 600°C por 24 horas se presenta en la tabla 1.

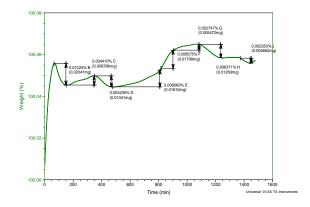


Figura 5. Cambios de peso en etapas en curvas termogravimétricas de Haynes 230 sulfatadas a 600°C por 24 horas

Tabla 1. Cambios de peso en diferentes etapas de Haynes 230 sulfatada a 600°C por 24 horas

	A	В	С	D	E	F	G	Н	I	J
Cambio de peso (%)	+0.053	-0.0102	+0.0041	-0.0052	+0.008	+0.0085	+0.0027	-0.0063	-0.0023	+0.0013
Cambio de peso (mg)	+0.105\$	-0.0204	+0.0087	-0.0104	+0.0161	+0.017	+0.0054	-0.0126	-0.0046	+0.0027
Tiempo de etapa (min)	70	75	198	117	336	100	194	150	130	70
Cambio de peso por año (mg/año)	+794.58056	-143.4537	+23.3228	-46.7649	+25.185	+89.7724	+14.8251	- 44.4657	- 18.92968	+20.3888

Estudio de la cinética de sulfidación

Como se observó en las figuras anteriores, la cinética de sulfidación en la superaleación Haynes 230 presenta varias etapas de evolución de capas. Debido a esto, el

estudio de la cinética de sulfidación para cada muestra se realizará por cada etapa, identificando

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

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k * t [23] \tag{1}$$

Donde:

Δm: cambio de peso en g

A: área de la muestra en cm<sup>2</sup>

t: tiempo de sulfidación en segundos.

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

Tabla 2. Constantes de velocidad de reacción "k" en etapas de Haynes 230 sulfatada a 600°C por 24 horas

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

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

$$k = k_0 \exp(\frac{-Q}{RT})$$
 [50]

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

$$\log k = \log k_0 - (\frac{Q}{2.303r})(\frac{1}{T}) [50]$$
 (3)

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

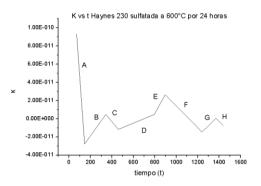


Figura 6. Gráfica factor de velocidad de reacción vs tiempo de Haynes 230 sulfatada a 600°C por 24 horas

Tabla 3. Energía de activación "Q" en etapas de Haynes 230 sulfatada a 600°C por 24 horas

ı	A	D	C	D	E	E	C	II
	A	В		ν.	E	F	G	н
	-1.62E-12	1.65E-13	-1.41E-13	4.90E-14	2.15E-13	-1.19E-13	1.17E-13	-1.18E-13

#### Microscopía Electrónica de Barrido

En la figura 7 se observa la superaleación Haynes 230 en un tiempo de 24 horas a un aumento de 110X, se observa que existe una pequeña generación de costras y tiene preferencia en los defectos del material, en este caso, en las raspaduras, por lo tanto existe corrosión por agrietamiento. En la figura 8 se puede observar estas pequeñas costras y como están depositadas dentro de los defectos. También se presenta un contenido muy alto de Cr y S, seguido de W, pero existe muy poca concentración de En la figura 9 se presenta el análisis elemental de la figura 8, donde se encuentra alto contenido Cr, S y W en toda la superficie, las pequeñas costras tienen alta concentración de Cr y S y es posible que se esté generando sulfatos de cromo. Estas costras está cubriendo el elemento matriz (Ni) al igual que los precipitados de W. También encuentra A1 Mn. posiblemente debajo del posible sulfato de Cr. En la figura 10 se muestra la sección transversal de la muestra con un aumento de 3400X, ya que el espesor de la costra es de apenas 0.400 µm. Se aprecia que en efecto la costra se constituye de Cr y S y al final de una de las esquinas se aprecia una costra considerablemente grande con los mismos componentes

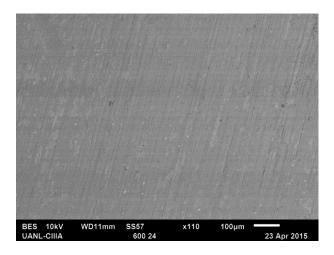


Figura 7. Microestructura superaleación Haynes 230 expuesta a 600°C por 24 horas aumento 110X

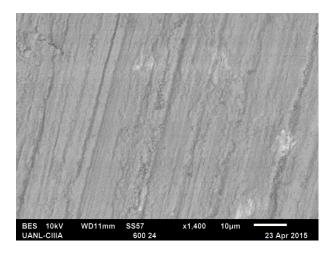


Figura 8. Microestructura superaleación Haynes 230 expuesta a 600°C por 24 horas aumento 1400X

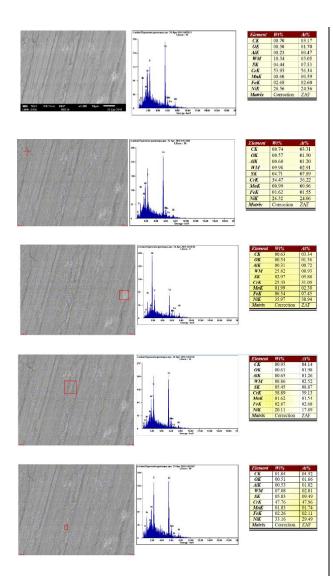


Figura 9. Microestructura y análisis elemental de superaleación Haynes 230 expuesta a 600°C por 24 horas aumento 1400X

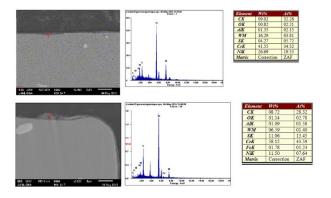


Figura 10. Microestructura sección transversal superaleación Haynes 230 expuesta a 600°C por 24 horas en aumento 3400X

## **Conclusion**

- La superaleación Haynes 230 utilizada en anillos para turborreactores de aviones, sin capa de óxido protectora es muy vulnerable a SO<sub>2</sub> a las temperaturas de 600, en un tiempo de exposición de 24.
- El análisis termogravimetrico a las temperaturas ensayadas presenta un

comportamiento muy aleatorio, predominando ganancias de pesos con un comportamiento lineal ya que no existe capas protectoras predominantes como es el Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lo cual trae como consecuencia una exposición directa del ambiente con el material y a

- su vez pérdidas muy pronunciadas en las curvas termogravimétricas.
- En la superaleación Haynes 230 a 600°C se encontró corrosión por agrietamiento con muy poco contenido de O y debido a que la superficie se cubrió principalmente de Cr, no se tuvo las condiciones para la formación de NiO y mediante el análisis elemental en sección transversal, no se encontraron

evidencias de NiS CrS ni intergranularmente, como se planteó en la hipótesis. Sin embargo, se generaron costras de Cr con alto contenido de S, por lo que es posible que en la superficie se haya formado o comenzado la reacción de CrS y en ciertos espacios hasta NiS. Se encontró contenido de Mn y Mo. A 24 horas, la generación de las costras es en las ralladuras que tiene la superficie

#### Referencias

- 1.Hunecke, K. "Jet engines: Fundamentals of theory, design and operation" Motorbooks international (2003)
- 2.Royce, R. "The jet engine" Rolls-Royce plc (1986)
- 3.Khanna A. "High temperature oxidation and corrosion" ASM International (2000)
- 4.Roger, C. "The superalloys: Fundamentals and applications" University of Cambridge (2006)
- 5.Lai, G. "High temperature corrosion and materials applications" ASM International (2007)
- 6.Rizhang, Z. "A stury of the mechanism of internal sulfidation- internal oxidation during hot corrosion of Ni-Base alloys" Oxidation of metals 27 (1987) 253-266
- 7.Douglass, D. "Sulfidation Behavior of Ni-Cr-Mo Alloys at 700°C" Oxidation of Metals 22 (1984)
- 8.Chen, M. "Effect of some ternary additions on the sulfidation of Ni-Mo Alloys" Oxidation of Metals 33 (1990)
- 9.Ohla, K. "The effect of Preoxidation on the Sulfidation of Ni-20Cr (2-5) Al Alloys" Oxidation of Metals 36 (1991)

- 10.Lee, W. "Oxidation and sulfidation of Ni<sub>3</sub>Al" Materials Chemistry and Physics 76 (2002)
- 11.Danielewski M. "Oxidation- sulfidation behavior of Iron- Chromium- Nickel alloys" Oxidation of 2metals 12 (1977)
- 12. Sheybany, S. "The effect of peroxidation of some Ni, Fe and Co-base alloys on subsequent sulfidation at 982°C in sulfur vapor" Oxidation of Metals 30 (1988)
- 13. Young, D. "Sulfidation behavior of Ni-Cr-Mo alloys" Oxidation of metals 7 (1972)
- 14.Mrowec, S. "Transport properties of sulfide scales and sulfidation of metals and alloys" Oxidation of Metals 23 (]1985)
- 15.Vineberg E. "Effect of Yttrium of the sulfidatio behavior of Ni-Cr-Al Alloys at 700°C" Oxidation of metals 25 (1986)
- 16.Spengler, C. "Effect of sequential sulfidation and oxidation on the propagation of sulfur in an 85-Ni 15-Cr alloy" Metallurgical transactions (1972)
- 17.Cheng, F. "Sulfidation Mechanism of Ni-20 Cr and Ni-13.5Co-20Cr alloys at 873 K under low sulfur pressure in  $\rm H_2S\text{-}H_2$  atmospheres" Oxidation of metals 54 (2000)

- 18.Chevuru, N. "Cyclic Oxidation Behavior and Microstructure of Nanocrystalline Ni-20Cr-4Al coatilng" Oxidation of metals 73 (2010)
- 19.Haynes International "Haynes 230 Alloy" USA, extraído el 03/02/2015, de: http://www.haynesintl.com/pdf/h3000.pdf
- 20.Jian L, "Oxidation kinetics of Haynes 230 alloy in air at temperatures between 650 and 850°C", Journal of Power Sources 159 (2006)
- 21.Pop, D. "Surface segregation in Haynes 230 alloy" Applied Surface Science 253 (2006)
- 22.Dongmei, L. "Isothermal oxidation behavior of Haynes 230 alloy in air at 1100°C", Rare Materials and Engineering 37 (2008)
- 23.Hsiao-Ming, T. "Incipient oxidation kinetics and residual stress of the oxide scale grown on Haynes 230 at high temperatures" Materials Science and Engineering 538 (2012)
- 24.Tylczak J. "Erosion- corrosion of iron and nickel alloys at elevated temperature in a combustion gas environment" Wear 302 (2013)
- 25.Fen-Ren, C. "Cyclic oxidation of Haynes 230" Journal of materials science 27 (1992)
- 26.Fen- Ren, C. "Cyclic hot corrosion of Haynes 230 alloy", Journal of materials science 27 (1992)
- 27.Liu, C. "Initial hot corrosion of Haynes 230", Journal of materials 19 (1987)
- 28.Spengler, C. "Effect of sequential sulfidation and oxidation on the propagation of sulfur in an 85-Ni 15-Cr alloy" Metallurgical transactions (1972)
- 29.Gurrappa, "Sulfidation characteristics of an advanced superalloy and comparison with other superalloys intended for gas turbine use", Metallurgical and materials transactions 44 (2013),
- 29.Roger, C. "The superalloys: Fundamentals and applications" University of Cambridge (2006)

- 30.Hocking, P. "Sulfidation-Oxidation Behavior of alloy 800H in SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-CO-CO<sub>2</sub> atmosphere", Oxidation of Metals 41 (1994)
- 31.Groover, M. P. "Fundamentos de manufactura moderna" Prentice Hall (2005)
- 32.Donachie M. "Superalloys, a technical guide", ASM International (2002)
- 33.Kalpakjian "Manufactura: Ingeniería y tecnología" Prentice Hall (2002)
- 34.Roger, C. "The superalloys: Fundamentals and applications" University of Cambridge (2006)
- 35.Campbell, F. "Manufacturing technology for aerospace structural materials" Elsevier (2006)
- 36.Smallman R. "Physical Metallurgy and Advanced Materials", Elsevier (2007)
- 37.Cemal, M. "Allvac718 plus superalloy for aircraft engine applications" InTech (2012)
- 38.UNLP "Aceros y superaleaciones termoresistentes" Facultad de Ingeniería UNLP (2010)
- 39.Bilurbina, L. "Corrosión y protección" Editorial UPC (2003)
- 40.Lai, G. "High temperature corrosion and materials applications" ASM International (2007)
- 41. Callister, W. "Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales 2", Editorial Reverté (2007)
- 42.Sierra I. "Análisis Instrumental" Netbiblo (2010)
- 43.Laitinen, H. "Análisis Químico" Reberté (1982)
- 44.Hernández H. "Mecánica de fractura y análisis de falla" Universidad Nacional de Colombia (2002)

- 45. Vázquez, G. "Introducción a la microscopía electronica aplicada a las ciencias biológicas" UNAM (2000)
- 46.ASTM "E1877: Standard practice for calculating thermal endurance of materials from thermogravimetric decomposition data" ASTM International (2005)
- 47.ASTM "E1641: Standard test method for decomposition kinetics by thermogravimetry" ASTM International (2006)
- 48. Yongjiang, X. "Kinetics of isothermal and non-isothermal pyrolysis of oil shale" Oil Shale 28 (2011)
- 49.TA Instruments "A review of DSC kinetics methods" TA Instruments 73 (2010)
- 50.Chen, F. "The oxidation of heavy oil: Thermogravimetric analysis and non-isothermal kinetics using the distributed activation energy model" Fuel processing technology 119 (2014)
- 51.ASTM " E407: Standard practice for microetching metals and alloys" ASTM International (2006)
- 52.Hsiao-Ming, T. "Incipient corrosion behavior of Haynes 230 under a controlled reducing atmosphere at hight temperature", Journal of Nuclear Materials 427 (2012)
- 53.Vineberg E. "Effect of Yttrium of the sulfidatio behavior of Ni-Cr-Al Alloys at 700°C" Oxidation of metals 25 (1986)
- 54.Garret, P. "Creep deformation and mechanism in Haynes 230 at 800°C and 900°C", Journal of Nuclear Materials 443 (2013)
- 55.Garret P. "High temperature fatigue crack growth of Haynes 230" Materials characterization 75 (2015)
- 56.Prescott, R. "Investigations of the degradation of high temperature alloys in a potentially oxidizing-chloridizing gas mixture" Oxidation of metals 3 (1989)

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