



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
AVANZADOS S. C.**

POSGRADO

**“Efecto de la temperatura en la corrosión por
sales fundidas de la superaleación 718”**

TESIS:

**QUE COMO REQUISITO PARA OBTENER EL
GRADO DE:**

MAESTRO EN CIENCIAS DE MATERIALES

PRESENTA:

ING. MARIO SÁNCHEZ CARRILLO.

DIRECTORES DE TESIS

**DR. ALBERTO MARTINEZ VILLAFAÑE
M.C. VICTOR M. OROZCO CARMONA**

CHIHUAHUA, CHIH.

FEBRERO DE 2008

AGRADECIMIENTOS

El obtener un logro de este tipo requiere del apoyo de muchas personas e instituciones, sin embargo quiero agradecer primeramente a Dios por darme salud y entendimiento para culminar ésta etapa de mi vida.

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C. y a su director, Dr. Jesús González por brindarme las facilidades y la oportunidad de realizar mi tesis de Maestría.

A mis directores de tesis Dr. Alberto Martínez Villafañe y M.C. Víctor M. Orozco Carmona, por todo el apoyo, consejos, comprensión y motivación para desarrollar y culminar este trabajo de investigación.

Al Dr. Facundo Almeraya Calderón, por sus acertados comentarios y apoyo en la realización de este trabajo.

Al Dr. José G. Cachón Nava, por la disponibilidad, apoyo y motivación brindados para culminar esta tesis.

Agradezco especialmente al Dr. Carlos P. Barrios Dusterwitz, por la ayuda, consejos y enseñanzas brindadas en los momentos que lo necesite.

Al M.C. Adán Borunda Terrazas, por la ayuda, consejos, correcciones y motivación brindados para la culminación de este trabajo.

A Dra. Citlalli Gaona T., por las aportaciones brindadas a este trabajo, disponibilidad y motivación para concluir satisfactoriamente esta tesis.

Al Dr. Enrique Ortega Rivas, por su tiempo y las aportaciones brindadas a este trabajo.

Al M.C. Enrique Torres M., por compartir sus conocimientos de difracción de rayos X, además de las facilidades otorgadas para el uso de los equipos de difracción.

Al M.C. Daniel Lardizábal, por su ayuda en la comprensión de los análisis térmicos.

A la Ing. Joselin Sáenz e Ing. Wilber Antúnez, por el apoyo brindado en los análisis de microscopía electrónica de barrido, especialmente a la M.C. Karla Campos, por sus acertados comentarios, contribución, ayuda y disponibilidad para los análisis realizados de microscopía electrónica.

A todo el grupo de corrosión y protección, por toda la ayuda y facilidades otorgadas en el desarrollo de esta tesis.

Al Lic. Federico Stockton R., jefe del departamento de posgrado, por todo el apoyo brindado durante la estancia en el centro.

Al Ing. José Carrillo R., por el apoyo, consejos y motivación que me a brindado a lo largo de mi vida profesional.

A mis amigos y amigas, Elvia, Vanessa, Hazel, Jesús, Cesar, Jorge, Omar y Lurdes, que han estado en momentos importantes y difíciles, para apoyarme, soportarme y darme un consejo.

Al CONACYT, por el apoyo brindado en el desarrollo de esta tesis.

A todos aquellos que de alguna u otro forma me brindaron su apoyo y motivación para poder desarrollar y culminar con satisfacción esta meta.

DEDICATORIA

Este trabajo se lo dedico a mis padres, quienes me dieron la vida, además la oportunidad de estudiar y que gracias al apoyo y comprensión brindado por ellos, en cada uno de los momentos difíciles, obtuve la fuerza necesaria para seguir superándome día con día, siempre mirando hacia delante y con la frente en alto, a ellos por ser mi motivo de superación, con cariño y amor....

Mario D. Sánchez Yáñez
Silvia Carrillo Reyes

También dedico este trabajo a mis hermanos quienes siempre están ahí, acompañándome, dando el apoyo y motivación necesaria en los momentos difíciles, a ellos con todo cariño....

Daniel Sánchez Carrillo
Alberto Sánchez Carrillo

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCION	1
ANTECEDENTES	4
Capítulo I. Marco Teórico	11
1.1. Corrosión	11
1.1.1. Generalidades	11
1.1.2. Corrosión en alta temperatura	11
1.1.2.1. Carácter ácido-base de las sales fundidas.	13
1.1.2.2. Solubilidad de óxidos en sales fundidas.	14
1.1.2.3. Mecanismo electroquímico para la corrosión por sales fundidas.	14
1.2. Aceros	16
1.2.1. Generalidades	16
1.2.1.1. Níquel y aleaciones base níquel.	16
1.2.2. Superaleaciones.....	17
1.2.2.1. Superaleaciones base níquel.....	17
1.2.3. Inconel 718.....	18
1.3. Técnicas electroquímicas	18
1.3.1. Generalidades	18
1.3.2. Resistencia a la polarización lineal.....	20
1.3.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	22
Capítulo II. Metodología Experimental	28
2.1. Preparación de las sales de trabajo	28
2.2. Caracterización de las sales	28
2.2.1. Difracción de Rayos X.....	28
2.2.2. Resistencia eléctrica de las sales fundidas.....	29
2.2.3. Análisis térmico diferencial (DTA).....	30
2.3. Materiales y equipos	30
2.4. Construcción de la celda electroquímica	32
2.5. Atmósferas	33
2.6. Mediciones	33
2.6.1. Resistencia a la polarización lineal.....	33
2.6.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	34
2.7. Microscopia electrónica de barrido	34
Capítulo III. Resultados y Análisis de Resultados	36
3.1. Resistencia eléctrica de las sales de trabajo	36
3.2. Análisis térmico diferencial	37
3.3. Difracción de rayos X	40
3.3.1. Difractograma correspondiente a la sal de Na ₂ SO ₄	40
3.3.2. Difractograma correspondiente a la sal de NaVO ₃	40
3.3.3. Difractograma correspondiente a la sal de V ₂ O ₅	41
3.3.4. Difractograma correspondiente a la sal de 80%(en peso)V ₂ O ₅ -20%(en peso)Na ₂ SO ₄	42
3.3.5. Difractograma correspondiente a la ceniza natural.....	42
3.4. Resistencia a la polarización lineal. (Rpl)	43
3.4.1. Rpl del Inconel 718 en Na ₂ SO ₄	43
3.4.2. Rpl del Inconel 718 en presencia de NaVO ₃	44

3.4.3. Rpl del Inconel 718 en presencia de V_2O_5	45
3.4.4. Rpl del Inconel 718 en presencia de la mezcla de sales sintéticas 80%(en peso) V_2O_5 -20%(en peso) Na_2SO_4	45
3.4.5. Rpl del Inconel 718 en presencia de ceniza natural extraída de termoeléctrica.	46
3.4.6. Resultados electroquímicos de Resistencia a la polarización lineal.	46
3.5. Espectroscopia de impedancia electroquímica.	48
3.5.1. Los resultados que se obtuvieron para las pruebas realizadas en Na_2SO_4 fueron los siguientes:	48
3.5.2. Los resultados para el $NaVO_3$ fueron los siguientes:.....	50
3.5.3. Los resultados que se obtuvieron del V_2O_5	52
3.5.4. Resultados obtenido en una combinación de sales sintéticas la cual consiste en 80%(en peso) V_2O_5 -20%(en peso) Na_2SO_4	52
3.5.5. Resultados obtenidos del Inconel 718 en la ceniza natural se presentan a continuación:.....	54
3.5.6. Resultados electroquímicos de los diagramas de Nyquist.....	56
3.6. Microscopia electrónica de barrido.	57
3.6.1. Mapeos elementales.....	57
3.6.2. Perfiles de línea.	61
3.6.2.1. Perfiles de línea del Inconel 718 en Na_2SO_4 a diferentes temperaturas.	61
3.6.2.2. Perfiles de línea del Inconel 718 en $NaVO_3$ a diferentes temperaturas.	65
3.6.2.3. Perfiles de línea del Inconel 718 en V_2O_5 a diferentes temperaturas.	69
3.6.2.4. Perfiles de línea del Inconel 718 en una mezcla de sales 80% (en peso) V_2O_5 -20% (en peso) Na_2SO_4 a diferentes temperaturas.....	73
3.6.2.5. Perfiles de línea del Inconel 718 en presencia de ceniza natural extraída de termoeléctrica a diferentes temperaturas.....	77
3.6.3. Morfología en sección transversal del Inconel 718 y productos de corrosión.....	81
Capítulo IV. Conclusiones y Recomendaciones.	89
4.1. Conclusiones.....	89
4.2. Recomendaciones.....	90
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
ANEXO A	95

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Elementos del circuito.....	24
Tabla 3.1. Composición elemental del Inconel 718 empleado en esta tesis.....	36
Tabla 3.2. Composición teórica (Manual ASM Metals Handbook vol. 9).....	36
Tabla 3.3. Intervalos de temperatura de las sales en los cuales la resistencia es mínima.....	36
Tabla 3.4. Punto de fusión de las sales de trabajo.....	38
Tabla 3.5. Resultados electroquímicos de Rpl.....	47
Tabla 3.6. Resultados electroquímicos de los diagramas de Nyquist.....	56
Tabla 3.7. Espesor de los depósitos de corrosión a las temperaturas de trabajo.....	88

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Reprecipitación de un óxido poroso MO apoyado por el gradiente de solubilidad en la película de sal fundida ^[51]	15
Figura 1.2. Circuito de corrosión simple en la interfase metal-solución.....	20
Figura 1.3. Grafica típica de Rpl.....	21
Figura 1.4. Vectores de corriente (I) y potencial (E) separados por un ángulo de fase.....	23
Figura 1.5. Circuito que modela la respuesta a la impedancia en un proceso de activación.....	26
Figura 1.6. Respuesta al circuito de la figura 1.3.....	26
Figura 1.7. Circuito que modela la impedancia en el proceso de difusión.....	27
Figura 1.8. Respuesta del circuito equivalente de la figura 1.4.....	27
Figura 2.1. Sales sintéticas y ceniza natural.....	28
Figura 2.2. Difractómetro de rayos X.....	29
Figura 2.3. Equipo analizador térmico simultáneo DTA-TGA.....	30
Figura 2.4. Electrodo empleados en la investigación.....	31
Figura 2.5. Horno utilizado en la experimentación.....	31
Figura 2.6. Equipo de adquisición de datos.....	32
Figura 2.7. Celda de corrosión.....	32
Figura 2.8. Microscopio electrónico de barrido.....	34
Figura 2.9. Muestras encapsuladas en baquelita.....	35
Figura 2.10. Pulidora Ecomet 3.....	35
Figura 3.1. Resistencia eléctrica del Na ₂ SO ₄	
Figura 3.2. Resistencia eléctrica del NaVO ₃	37
Figura 3.3. Resistencia eléctrica del V ₂ O ₅	
Figura 3.4. Resistencia eléctrica de la sal 80%(en peso)V ₂ O ₅ -20%(en peso)Na ₂ SO ₄	37
Figura 3.5. Resistencia eléctrica de la ceniza natural.....	37
Figura 3.6. Análisis térmico diferencial del Na ₂ SO ₄	38
Figura 3.7. Análisis térmico diferencial del NaVO ₃	38
Figura 3.8. Análisis térmico diferencial del V ₂ O ₅	39
Figura 3.9. Análisis térmico diferencial de la mezcla de sal 80%(en peso) V ₂ O ₅ -20%(en peso)Na ₂ SO ₄	39
Figura 3.10. Análisis térmico diferencial de la ceniza natural.....	39
Figura 3.11. Difractograma del Na ₂ SO ₄ a las temperaturas de 892°C y 842°C.....	40
Figura 3.12. Difractograma del NaVO ₃ a las temperaturas de 629°C y 579°C.....	41
Figura 3.13. Difractograma del V ₂ O ₅ a las temperaturas de 682°C y 632°C.....	41
Figura 3.14. Difractograma de la sal 80%(en peso)V ₂ O ₅ -20%(en peso)Na ₂ SO ₄ a las temperaturas de 537°C y 587°C.....	42
Figura 3.15. Difractograma de la ceniza natural a las temperaturas de 576°C, 662°C y 756°C.....	43
Figura 3.16. Rpl del Inconel 718 en Na ₂ SO ₄ a las temperaturas de 842°C, 892°C y 942°C.....	44
Figura 3.17. Rpl del Inconel 718 en NaVO ₃ a las temperaturas de 579°C, 629°C y 679°C.....	44
Figura 3.18. Rpl del Inconel 718 en V ₂ O ₅ a las temperaturas de 633°C, 683°C y 733°C.....	45
Figura 3.19. Rpl del Inconel 718 en mezcla de sales sintéticas 80%(en peso) V ₂ O ₅ -20%(en peso)Na ₂ SO ₄ a las temperaturas de 537°C, 587°C y 637°C.....	45

Figura 3.20. Rpl del Inconel 718 en ceniza natural a las temperaturas de 706°C, 756°C y 806°C.	46
Figura 3.21. Efecto de la temperatura en el inconel 718 utilizando resistencia a la polarización.	48
Figura 3.22. Comportamiento del Inconel 718 en Na ₂ SO ₄ a 842°C.	49
Figura 3.23. Comportamiento del Inconel 718 en Na ₂ SO ₄ a 892°C.	49
Figura 3.24. Comportamiento del Inconel 718 en Na ₂ SO ₄ a 942°C.	49
Figura 3.25. Comportamiento del inconel 718 en Na ₂ SO ₄ a diferentes temperaturas.	50
Figura 3.26. Comportamiento del Inconel 718 en NaVO ₃ a una temperatura de 579°C.	50
Figura 3.27. Comportamiento del Inconel 718 en NaVO ₃ a una temperatura de 629°C.	51
Figura 3.28. Comportamiento del Inconel 718 en NaVO ₃ a una temperatura de 679°C.	51
Figura 3.29. Comportamiento del Inconel 718 a diferentes temperaturas en NaVO ₃	52
Figura 3.30. Comportamiento del Inconel 718 en 80%(en peso) V ₂ O ₅ -20%(en peso) Na ₂ SO ₄ a una temperatura de 537°C.	53
Figura 3.31. Comportamiento del Inconel 718 en 80%(en peso)V ₂ O ₅ -20%(en peso)Na ₂ SO ₄ a una temperatura de 587°C.	53
Figura 3.32. Comportamiento del Inconel 718 en 80%(en peso)V ₂ O ₅ -20%(en peso)Na ₂ SO ₄ a una temperatura de 637°C.	53
Figura 3.33. Comportamiento del Inconel 718 en 80%(en peso)V ₂ O ₅ -20%(en peso)Na ₂ SO ₄ a diferentes temperaturas.	54
Figura 3.34. Comportamiento del Inconel 718 en ceniza natural a una temperatura de 706°C.	54
Figura 3.35. Comportamiento del Inconel 718 en ceniza natural a una temperatura de 756°C.	55
Figura 3.36. Comportamiento del Inconel 718 en ceniza natural a una temperatura de 806°C.	55
Figura 3.37. Comportamiento del Inconel 718 en ceniza natural a diferentes temperaturas.	55
Figura 3.38. Efecto de la temperatura del inconel 718 utilizando impedancia electroquímica.	57
Figura 3.39. Mapeos elementales del Inconel 718 en Na ₂ SO ₄ a diferentes temperaturas, (a) 842°C, (b) 892°C y (c) 942°C.	58
Figura 3.40. Mapeos elementales del Inconel 718 en NaVO ₃ a las temperaturas de (a) 579°C, (b) 629°C y (c) 679°C.	59
Figura 3.41. Mapeos elementales del Inconel 718 en V ₂ O ₅ a las temperaturas de (a) 633°C, (b) 683°C y (c) 733°C.	59
Figura 3.42. Mapeos elementales del Inconel 718 en 80% (en peso)V ₂ O ₅ -20% (en peso)Na ₂ SO ₄ a las temperaturas de (a) 537°C, (b) 587°C y (c) 637°C.	60
Figura 3.43. Mapeos elementales del Inconel 718 en ceniza natural a las temperaturas de (a) 706°C, (b) 756°C y (c) 806°C.	61
Figura 3.44. Perfil de línea del Inconel 718 en Na ₂ SO ₄ a 842°C.	62
Figura 3.45. Perfil de línea del Inconel 718 en Na ₂ SO ₄ a 892°C.	63
Figura 3.46. Perfil de línea del Inconel 718 en Na ₂ SO ₄ a 942°C.	64
Figura 3.47. Perfil de línea del Inconel 718 en NaVO ₃ a 579°C.	66
Figura 3.48. Perfil de línea del Inconel 718 en NaVO ₃ a 629°C.	67
Figura 3.49. Perfil de línea del Inconel 718 en NaVO ₃ a 679°C.	68
Figura 3.50. Perfil de línea del Inconel 718 en V ₂ O ₅ a 633°C.	70
Figura 3.51. Perfil de línea del Inconel 718 en V ₂ O ₅ a 683°C.	71
Figura 3.52. Perfil de línea del Inconel 718 en V ₂ O ₅ a 733°C.	72

Figura 3.53. Perfil de línea del Inconel 718 en 80% (en peso)V ₂ O ₅ -20% (en peso)Na ₂ SO ₄ a 537°C.....	74
Figura 3.54. Perfil de línea del Inconel 718 en 80% (en peso)V ₂ O ₅ -20% (en peso)Na ₂ SO ₄ a 587°C.....	75
Figura 3.55. Perfil de línea del Inconel 718 en 80% (en peso)V ₂ O ₅ -20% (en peso)Na ₂ SO ₄ a 637°C.....	76
Figura 3.56. Perfil de línea del Inconel 718 en ceniza natural a 706°C.....	78
Figura 3.57. Perfil de línea del Inconel 718 en ceniza natural a 756°C.....	79
Figura 3.58. Perfil de línea del Inconel 718 en ceniza natural a 806°C.....	80
Figura 3.59 (a) y (b). Aleación Inconel 718 en Na ₂ SO ₄ a 842°C, amplificación de 3000x.....	82
Figura 3.60 (a) y (b). Aleación Inconel 718 en Na ₂ SO ₄ a 892°C, amplificación de 3000x.....	82
Figura 3.61 (a) y (b). Aleación Inconel 718 en Na ₂ SO ₄ a 942°C, amplificación de 3000x.....	82
Figura 3.62 (a) y (b). Aleación Inconel 718 en NaVO ₃ a 579°C, amplificación de 3000x.....	83
Figura 3.63 (a) y (b). Aleación Inconel 718 en NaVO ₃ a 629°C, amplificación de 3000x.....	83
Figura 3.64 (a) y (b). Aleación Inconel 718 en NaVO ₃ a 679°C, amplificación de 3000x.....	83
Figura 3.65 (a) y (b). Aleación Inconel 718 en V ₂ O ₅ a 633°C, amplificación de 3000x.....	85
Figura 3.66 (a) y (b). Aleación Inconel 718 en V ₂ O ₅ a 683°C, amplificación de 3000x.....	85
Figura 3.67 (a) y (b). Aleación Inconel 718 en V ₂ O ₅ a 733°C, amplificación de 3000x.....	85
Figura 3.68 (a) y (b). Aleación Inconel 718 en 80%(en peso)V ₂ O ₅ - 20%(en peso)Na ₂ SO ₄ a 537°C, amplificación de 3000x.....	86
Figura 3.69 (a) y (b) Aleación Inconel 718 en 80%(en peso)V ₂ O ₅ - 20%(en peso)Na ₂ SO ₄ a 587°C, amplificación de 3000x.....	86
Figura 3.70 (a) y (b). Aleación Inconel 718 en 80%(en peso)V ₂ O ₅ - 20%(en peso)Na ₂ SO ₄ a 637°C, amplificación de 3000x.....	86
Figura 3.71 (a) y (b). Aleación Inconel 718 en ceniza natural a 706°C, amplificación de 3000x.....	87
Figura 3.72 (a) y (b). Aleación Inconel 718 en ceniza natural a 756°C, amplificación de 3000x.....	87
Figura 3.73 (a) y (b). Aleación Inconel 718 en ceniza natural a 806°C, amplificación de 3000x.....	87
Figura 3.74. Espesor de los depósitos de corrosión del Inconel 718 en función de la temperatura y medio corrosivo.....	88

INTRODUCCION

El deterioro de los materiales en alta temperatura es sin duda uno de los problemas de mayor importancia que se presenta en muchas industrias. Algunos sistemas involucran el contacto de sus materiales metálicos o cerámicos a ciertas especies en estado fundido, como lo son los baños de cloruros fundidos para fundir el aluminio de latas usadas, sales fundidas para descostramiento de metales o baños de tratamientos térmicos. La corrosión por sales fundidas es un modo de ataque donde un óxido poroso y no protector es formado en la superficie y algunos sulfuros en el sustrato (dependiendo del ambiente). Este tipo de corrosión consume el material a una velocidad alta e impredecible, consecuentemente las propiedades físicas y químicas del material disminuyen considerablemente conduciendo al material irremediablemente a una falla catastrófica.

La corrosión en sales fundidas es sin duda un campo de vital importancia en el estudio de la corrosión en ambientes industriales.

La aplicación de la ingeniería en sistemas en alta temperatura, con sus problemas asociados, es entendida a ser inherente en avanzadas tecnologías. Así pues, mientras sea la disponibilidad de combustibles fósiles de alta calidad limitada, los países continúen desarrollando incineradores de residuos sólidos y procesos de conversión de energía más eficientes, etc., la ocurrencia y el deterioro causado por la corrosión por sales fundidas es probable que aumente [1].

Estudios realizados hablan de que hay muchas maneras en que pueden entrar contaminantes, es decir existen diferentes fuentes que introducen contaminantes como el Na, V, S, a zonas de altas temperatura desde los mismos combustibles utilizados hasta los contaminantes presentes en la atmósfera, los cuales causan problemas de corrosión por sales fundidas [2]. Esta puede ser ocasionada por sales de sulfato de sodio Na_2SO_4 , por sales de vanadio (V_2O_5 , NaVO_3 , etc.) y combinaciones de ellas como Na_2SO_4 y V_2O_5 las cuales dan como resultado sales con puntos de fusión muy bajos, haciendo la corrosión más acelerada.

En general todas las aleaciones para alta temperatura están diseñadas para desarrollar óxidos protectores que les brinden protección contra sales fundidas. Algunas de las aleaciones mas importantes son las Fe-Ni-Cr, las cuales son la base de los aceros inoxidable y basan su protección en la formación de Cr_2O_3 , las Ni-Cr que son la base de los Nimonic y los Inconeles y también basan su protección en la formación Cr_2O_3 , y adiciones de hasta 4% de Al en presencia de Cr le da mas resistencia a la corrosión.

Los Inconeles y los Incolloys son aleaciones típicas para aplicaciones en alta temperatura, ente ellos algunos Inconeles son aleaciones base níquel las cuales tienen entre sus características excelentes propiedades mecánicas y alta resistencia a la corrosión debido a sus elementos de adición como el Al, Ti, Nb y otros como Co, Mo, W y algunas contienen Fe con adiciones de entre 1%

y a más del 20%. Las aplicaciones de estas aleaciones son muy amplias, entre las que se encuentran recipientes para tratamientos térmicos, turbinas, aviación, plantas nucleares generadoras de energía, etc. Estas aleaciones no se toman quebradizas a temperaturas criogénicas, poseen buena resistencia a la tracción y la fatiga a temperaturas moderadas, y presentan excelentes propiedades de resistencia al flujo y rotura en altas temperaturas^[3].

El Inconel 718 es una aleación relativamente reciente ya que su invención data de 1959 y su uso industrial empieza alrededor de 1965. Es una aleación endurecible por precipitación, que contiene una cantidad significativa de hierro, niobio y molibdeno y menores cantidades de aluminio y titanio. Combina resistencia a la corrosión y alta resistencia mecánica junto con una excelente soldabilidad, maquinabilidad, resistencia estructural (para evitar fallas mecánicas) y resistencia post-soldadura. Tiene también un buen comportamiento al forjado. Además esta aleación tiene muy buena resistencia a la rotura a temperaturas hasta 700°C y su límite elástico es elevado y se mantiene hasta esta temperatura. Su resistencia a los choques (incluso a -40° C) y su tenacidad son bastante buenas^[3].

Su principal aplicación inicialmente fue orientada a los motores de turbinas de gas, sin embargo, debido a sus buenas propiedades ha sido utilizada para diferentes propósitos en diversos tipos de industrias.

En esta tesis se analiza el efecto de sales fundidas, con contenidos de V, O, Na, S, además de una ceniza natural, en la superaleación base níquel Inconel 718, en atmósfera de aire estático. Dicho estudio se llevó a cabo mediante pruebas electroquímicas, a través de las cuales, se determinó la velocidad de corrosión de la superaleación base níquel en presencia de cinco sales: Na₂SO₄ a las temperaturas de monitoreo de 842°C, 892°C y 942°C, NaVO₃ a las temperaturas de 579°C, 629°C y 679°C, V₂O₅ a las temperaturas de 633°C, 683°C y 733°C, 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ (en peso) a las temperaturas de 537°C, 587°C y 637°C y, una ceniza natural a las temperaturas de 706°C, 756°C y 806°C. El intervalo de temperatura para cada sal se determinó de acuerdo a su punto de fusión. La evaluación electroquímica se llevó a cabo por medio de dos técnicas: resistencia a la polarización lineal (Rpl) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés). Los resultados fueron complementados mediante microscopia electrónica de barrido (MEB), resistencia eléctrica de las sales, análisis térmico diferencial (DTA) y difracción de rayos X.

Se espera que la superaleación 718, presente un buen comportamiento al ser expuesto a sales fundidas, tales como ceniza natural y la mezcla de sales 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, ya que se considera una aleación con muy buen comportamiento en alta temperatura en medios oxidantes.

En el Capítulo 1, se muestra el marco teórico en el que se basó la experimentación realizada en la presente tesis, dando los fundamentos de corrosión, de la aleación utilizada y de las técnicas electroquímicas.

Del Capítulo 2, se obtiene el desarrollo experimental, explicando de que manera se realizó el análisis de las probetas utilizadas, así como también la preparación de las mismas, además de los equipos utilizados para la experimentación.

Los resultados y discusión, son presentados en el Capítulo 3, en el cual, se analizarán los resultados obtenidos, entre ellos están la resistencia eléctrica de las sales de trabajo, esto fue con el objetivo de conocer si el intervalo de experimentación era el adecuado para realizar pruebas electroquímicas, se tiene también los resultados obtenidos por análisis térmico diferencial, esto con el fin de conocer el punto de fusión de las sales de trabajo y la ceniza natural, además de los diagramas de Nyquist en los cuales se identifica el o los mecanismos presentes en el proceso de corrosión, después se tiene los mapeos elementales y los perfiles de línea los cuales identifican los elementos presentes en el proceso de corrosión, finalmente se presentan micrografías en sección transversal correspondientes al Inconel 718 en las distintas sales a las que fue expuesto, estas presentan la interfase y los depósitos de corrosión presentes en la aleación.

Finalmente se dan las conclusiones obtenidas de la investigación presente en esta tesis y las citas bibliográficas consultadas.

ANTECEDENTES

A continuación se presentan una serie de trabajos relacionados en el campo de la corrosión por sales fundidas y el uso de técnicas electroquímicas utilizadas para la medición de este tipo de corrosión, los cuales sirvieron de apoyo para el desarrollo de este estudio.

A. *Rahmel* hace contribuciones en las cuales, explica que las técnicas electroquímicas pueden ayudar a entender los mecanismos de la corrosión por sales fundidas, utilizando técnicas de polarización, mediciones potencioestáticas y de resistencia a la polarización. Concluye que mediciones electroquímicas contribuyen de manera importante para el entendimiento de los mecanismos de la corrosión por sales fundidas, sin embargo es difícil deducir velocidades de corrosión cuantitativamente en materiales en servicio utilizando estas técnicas ^[4].

Robert A. Rapp realiza una serie de experimentos en los cuales resume que aleaciones y cerámicos experimentara corrosión acelerada en presencia de capa de sal fundida presente en la superficie del material en una atmósfera oxidante, debido a la alta estabilidad termodinámica las sales son depositadas o condensadas en el sustrato, estas provenientes de los gases de combustión o de metales pesados presentes en el combustible, (por ejemplo el vanadio). Confirmó experimentalmente la cinética de disolución de diferentes óxidos por la basicidad de Na_2O , utilizando sales fundidas de Na_2SO_4 a temperaturas de 1200K. También probetas de níquel preoxidadas fueron sujetas a la corrosión en caliente en sales de Na_2SO_4 en ambientes de SO_2/O_2 , determinando así los valores de actividad del oxígeno y la basicidad de la sal durante la experimentación, los resultados concuerdan con el modelo de disolución básica del níquel planteado por Pettit-Goebel y el criterio del gradiente de solubilidad negativo planteado por Rapp-Goto ^[1].

G. *Gao y colaboradores* utilizan las técnicas de impedancia electroquímica y ruido electroquímico para monitorear la corrosión por sales fundidas de los materiales Ni-1%Co y la aleación 800. Los resultados muestran una razonable comparación entre los datos electroquímicos y el proceso de degradación. Mediante impedancia electroquímica se detectó la propagación o corrosión rápida del metal base. Las técnicas electroquímicas se consideran como una herramienta importante para el estudio y monitoreo en procesos de corrosión por sales fundidas ^[6].

Atsushi Nishikata, Hiroo Numata y Tooru Tsuru explican la importancia del entendimiento de la termodinámica y electroquímica en el control de la corrosión. Técnicas gravimétricas para el estudio de la corrosión en sales fundidas han sido empleadas de manera importante, pero recientemente se han utilizado técnicas electroquímicas para tener información en la selección de materiales y una estimación de los mecanismos de corrosión. Concluyen que las propiedades de las sales fundidas varían considerablemente con la composición y la temperatura, el mecanismo de corrosión en sales fundidas es más complicado comparado con la corrosión en soluciones acuosas, las velocidades de corrosión obtenidas por técnicas electroquímicas son de gran

ayuda para desarrollar métodos de protección, además se espera que estas técnicas se utilicen para el monitoreo de corrosión en aleaciones resistentes al calor y en ambientes de corrosión por sales fundidas ^[6].

A. Pardo y colaboradores estudian la cinética de corrosión de dos superaleaciones en atmósfera oxidante y utilizando una mezcla eutéctica de sales fundidas a diferentes temperaturas, esto mediante la aplicación de métodos electroquímicos de corriente continua. Como resultado se aportan las ecuaciones cinéticas que rigen el proceso de corrosión para las dos superaleaciones a las condiciones de ensayo ^[7].

Carl E. Jaske y colaboradores hablan de los problemas relacionados a la corrosión en las industrias de refinerías y plantas de procesos químicos. Comentan de la importancia de tener un buen plan de mantenimiento y monitoreo de la corrosión, las técnicas que se utilizan y de las que surgen día a día para el monitoreo, explicando las ventajas y desventajas de las mismas ^[8].

M. Mohamedi y colaboradores realizaron estudios de voltametría en sales fundidas a 450°C de InCl_3 , además se realizaron estudios por separado de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), los análisis de espectros muestran que el intercambio electrónico es reversible y cuasireversible, se determinaron también los coeficientes de difusión de las especies ^[9].

Almeraya Calderón y colaboradores hicieron estudios electroquímicos de corrosión por sales fundidas en caliente en un acero inoxidable 347H utilizando una mezcla de sales sintéticas en peso 80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4 . Las técnicas electroquímicas utilizadas fueron ruido electroquímico y curvas de polarización utilizando un electrodo de platino como electrodo de referencia. Se tiene que la velocidad de corrosión se incrementa al aumentar la temperatura, mientras que a temperatura constante la velocidad de corrosión aumenta con el tiempo. Se tuvo corrosión general y corrosión localizada en las fronteras de grano ^[10].

L. Martínez y colaboradores estudian el comportamiento en la corrosión en caliente de materiales intermetálicos utilizando como medio corrosivo una mezcla de sales 80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4 (en peso) en un intervalo de temperaturas de 600 a 900°C, el estudio se realizó utilizando la técnica de polarización potenciodinámica. Se utilizó una celda típica de tres electrodos introducida en la sal fundida. Se forman óxidos con altos contenidos de vanadio ^[11].

M. Carruth y colaboradores evalúan la corrosión por sales fundidas en SiC expuesto en Na_2SO_4 a temperaturas arriba del punto de fusión, los resultados indican que $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{g})$ esta involucrado en el proceso de corrosión a temperaturas arriba del punto de fusión, contrario a lo que sería predecido de consideraciones termodinámicas, donde los cálculos dirían que la $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ es independiente del azufre. La rapidez de transporte de oxígeno a través de los productos de corrosión de baja viscosidad da lugar a la corrosión acelerada ^[12].

A. Martínez-Villafañe y colaboradores presentan que el incremento en el ataque por corrosión en calderas es causado por la presencia de cenizas de

combustible depositadas en el material, estos depósitos de cenizas contienen principalmente vanadio, sodio y azufre los cuales forman compuestos de bajo punto de fusión. Se hacen pruebas de campo y de laboratorio utilizando el acero 2.25Cr-1Mo, en las pruebas de laboratorio el acero es expuesto a una ceniza natural en atmósfera oxidante a una temperatura de 600°C por 24 horas, después es analizado con pruebas de cedencia con medios de Na_2SO_4 , V_2O_5 y la mezcla de estas sales en un intervalo de temperaturas de 580 a 620°C. En las pruebas de campo algunos componentes de una planta generadora de energía se le aplicaron ciertos recubrimientos de base hierro y níquel utilizando la técnica de esprayado de polvos ^[13].

F. Almeraya y colaboradores estudian la corrosión por depósitos salinos empleando técnicas electroquímicas (curvas de polarización) debido a que el proceso de corrosión por sales fundidas es de naturaleza electroquímica, en el estudio se utilizan los aceros SA213-T22 y SA213-TP347H en una mezcla en peso de sales sintéticas (80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4), se encontró que la velocidad de corrosión se incrementa con el tiempo ^[14].

J. G. González-Rodríguez y colaboradores estudian los daños causados por cedencia y corrosión por sales fundidas que se presentan en plantas generadoras de energía y que utilizan combustibles pesados, particularmente en las tuberías de los recalentadores y supercalentadores de las calderas. Utilizan sales de Na_2SO_4 , V_2O_5 y una mezcla de 80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4 como medios corrosivos. Esto debido a que el ataque por corrosión por sales fundidas en calderas es causado por la presencia de depósitos de ceniza de combustible con contenidos de V, Na y S los cuales forman fases de bajo punto de fusión ^[15].

C.L. Zeng y colaboradores estudiaron la corrosión del Ni y FeAl en una mezcla de sales fundidas de (0.62Li, 0.38K) $_2\text{CO}_3$ a una temperatura de 650°C en atmósfera de aire, las cuales fueron examinadas utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). El Ni presentó el comportamiento característico de un proceso controlado por difusión, un semicírculo a altas frecuencias y una línea en frecuencias bajas, para el caso de la aleación FeAl también presenta el mismo proceso de reacción durante la inmersión inicial. Se concluye que la difusión de O_2^- es la característica predominante de la reducción de oxígeno ^[16].

C. Cuevas-Arteaga, J. Porcayo-Calderón y colaboradores estudian la corrosión por sales fundidas en la aleación 800 usando resistencia a la polarización lineal y medidas de cambio de peso, se utilizaron temperaturas de 700°C y 900°C en la mezcla de sales 80%(wt) V_2O_5 -20%(wt) Na_2SO_4 . Las dos técnicas muestran que la velocidad de corrosión es ligeramente mayor a la temperatura de 900°C. Las mediciones de velocidad de corrosión mediante las dos técnicas utilizadas muestran que ambas están dentro del mismo orden de magnitud. A la temperatura mas baja el mecanismo que domina el proceso de corrosión es la difusión de especies en la aleación o en el depósito de sal fundida y a 900°C el paso que domina la reacción es la transferencia de carga o una mezcla de transferencia de carga y difusión. Confirman que las técnicas electroquímicas son una herramienta muy útil para el monitoreo de procesos de corrosión por

sales fundidas cuando la velocidad de corrosión es controlado por una reacción electroquímica, pero se puede inducir errores cuando el depósito de sal fundida cambia de conductor iónico a electrónico ^[17].

C.L. Zeng y colaboradores tomando en cuenta la estabilidad química y ciertas características de los óxidos metálicos propusieron modelos de impedancia para representar su respuesta de impedancia electroquímica en sistemas de sales fundidas a circuitos de potencial abierto. Para verificar los modelos propuestos se obtuvieron mediciones de impedancia electroquímica de Pt, Ni₃Al y FeAl en un medio de sales fundidas a temperaturas de 650°C ^[18].

M.A. Espinosa-Medina y colaboradores estudian la resistencia a la corrosión por sales fundidas de intermetálicos utilizando como medio corrosivo la sal de NaVO₃ a temperaturas de 625 y 700°C. Para llevar a cabo las mediciones se utilizaron técnicas electroquímicas como la resistencia a la polarización lineal y curvas de polarización. La velocidad de corrosión fue más alta a la temperatura de 625°C. Los resultados muestran que la corrosión por sales fundidas en estas aleaciones es electroquímica por naturaleza, por ello puede ser monitoreada utilizando técnicas electroquímicas ^[19].

G. A. Greene y C. C. Finfrock analizan el comportamiento del Inconel 718 en altas temperaturas con atmósfera de aire para encontrar el límite de falla en alta temperatura del material, el intervalo de temperatura fue de 973 a 1620 K. utilizando la técnica de ganancia de peso se tiene que para estas condiciones la aleación se comporta adecuadamente a temperaturas menores a 1523K (1250°C) en aire, arriba de esta temperatura la oxidación se vuelve catastrófica y el material se deforma gravemente. A temperaturas de 1173K (900°C) y menores el crecimiento de óxido es pequeño a pesar de que se presenta un crecimiento parabólico, este es mínimo ^[20].

A. Martínez Villafañe y colaboradores analizan el comportamiento electroquímico de dos aleaciones comúnmente utilizadas en las calderas de plantas generadoras de energía (T-22 y una inoxidable 347H). Se utilizaron una mezcla de sales sintéticas de 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ y una ceniza natural recolectada de los recalentadores en alta temperatura. Los resultados muestran que al aumentar la temperatura se incrementa la velocidad de corrosión, ambos materiales presentan comportamientos similares. A temperaturas elevadas la velocidad de corrosión fue mayor en la aleación T-22 que en 347H. Se encontró una importante diferencia en la velocidad de corrosión dependiendo de la sal utilizada ^[21].

Espinosa y colaboradores estudian la resistencia a la corrosión en caliente de intermetálicos de Fe-40Al en sal fundida de Na₂SO₄ a temperaturas de 900 y 1000°C realizando mediciones de curvas de polarización y resistencia a la polarización ^[22].

M. Amaya y colaboradores utilizaron sales de NaVO₃, Na₂SO₄ y una mezcla de 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ en un intervalo de temperaturas entre 600°C y 1000°C en un tiempo de 200h para la resistencia a la corrosión de intermetálicos base FeAl, los experimentos fueron realizados utilizando la técnica de pérdida de

peso, el comportamiento se basó en la formación de una capa protectora de Al_2O_3 y su disolución por compuestos de vanadatos y sulfidación interna en el caso de experimento realizados en la sal de Na_2SO_4 [23].

El comportamiento electroquímico de la aleación Inconel 718 fue estudiado por *V. B. Singh y Arcana Gupta* en diferentes mezclas de soluciones binarias y ternarias de ácidos fosfóricos, sulfúricos y acéticos, también en diferentes soluciones acuosas con ácido sulfúrico utilizando la técnica de polarización potencioestática a una temperatura de 30°C , se considera que el comportamiento de la electrodisolución en los medios antes mencionados de esta aleación es muy importante y los medios ácidos mencionados anteriormente son muy usados en aplicaciones industriales. La máxima corrosión se observó en los ácidos H_3PO_4 y H_2SO_4 en comparación con las otras mezclas de soluciones. La reacción catódica es por la evolución de hidrógeno [24].

C. Cuevas-Arteaga y colaboradores realizaron estudios de corrosión en caliente en la aleación 800 utilizando mezclas de sales sintéticas, una con alto contenido de azufre y otra con alto contenido de vanadio, mediante el uso de técnicas electroquímicas, curvas de polarización potenciodinámica y ruido electroquímico, además es comparado con la técnica de pérdida de peso convencional [25].

C.L. Zeng y T. Zhang realizaron estudios de corrosión utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica en la aleación B-1900 a una temperatura de 800°C en sales de Na_2SO_4 y 25 % NaCl -75% Na_2SO_4 en atmósfera de aire. Los diagramas de Nyquist presentan una forma de un lazo capacitivo donde se presenta la transferencia de carga. Se concluye que la técnica de impedancia electroquímica puede ser utilizada para el monitoreo de depósitos sólidos o líquidos que inducen procesos de corrosión [26].

Shuangqun Zhao y colaboradores estudiaron el comportamiento de una superaleación base níquel en atmósfera oxidante con y sin depósito de sal de Na_2SO_4 en un intervalo de temperatura de 850 y 1000°C , se presentó sulfidación debido a la presencia del depósito de sal. El depósito de sal de sulfato de sodio acelera la oxidación en la aleación, la degradación de la aleación en presencia de la sal se atribuye a la disolución de Cr_2O_3 por disolución básica de la sal de Na_2SO_4 [27].

C. Cuevas-Arteaga y colaboradores estudian las cinéticas de corrosión brindadas por una técnica electroquímica y por la de pérdida de peso. Los estudios se realizaron utilizando una mezcla de sales 80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4 a las temperaturas de 600 y 700°C , las pruebas se realizaron en la aleación HK-40m. Los resultados arrojaron que la velocidad de corrosión fue mayor en la técnica electroquímica, siendo estos más o menos del mismo orden de magnitud comparada con la técnica de pérdida de peso [28].

Jyh-Wei Lee y colaboradores, entre sus conclusiones presentan que el Inconel 718 sin recubrimiento presenta una seria pérdida de peso la cual es debido al desprendimiento de la costra de óxido en cada ciclo [29].

O. L. Arenas y colaboradores estudian la resistencia a la corrosión en caliente de materiales intermetálicos $\text{Fe}_{40}\text{Al}_{10}\text{Al}_2\text{O}_3$ con diferentes contenidos de boro (0.1, 0.2 y 0.4 atómico) utilizando la sal de sulfato de sodio a 900 y 1000°C utilizando curvas de polarización, potencial a circuito abierto y resistencia a la polarización lineal como técnicas de medición. Los resultados arrojan que la adición de boro disminuye el efecto de corrosión especialmente a temperaturas de 1000°C, también esta presente la sulfidación interna en la matriz FeAl. Se determina que para este material la cantidad de boro que da la mejor resistencia a la corrosión es la de 0.1 ^[30].

J. G. González-Rodríguez y colaboradores estudian el desempeño de una aleación intermetálica con adiciones de Li, Ce y Ni y ciertas combinaciones en medios corrosivos de sales fundidas de Na_2SO_4 y NaVO_3 , los estudios se hacen utilizando al técnica de pérdida de peso a diferentes temperaturas. En NaVO_3 la velocidad de corrosión se incrementa al aumentar la temperatura, mientras que en Na_2SO_4 la velocidad de corrosión disminuye al aumentar la temperatura ^[31].

C. L. Zeng y J. Li estudiaron el comportamiento en la corrosión por sales fundidas de una superaleación base níquel M38G utilizando sales de $(0.9\text{Na}, 0.1\text{K})_2\text{SO}_4$ a una temperatura de 900° en atmósfera de aire, utilizando para el análisis la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica. Se obtuvieron sistemas controlados por activación y difusión, también cambios en el espectro de impedancia son atribuidos a la formación de una costra protectora ^[32].

Satya Prakash y colaboradores presentan en sus estudios el comportamiento en la corrosión por sales fundidas de una superaleación base níquel llamada Supemi 718 (similar al Inconel 718) en un medio corrosivo compuesto por una mezcla de Na_2SO_4 -60% V_2O_5 a una temperatura de 900°C en condiciones de ciclado. Para establecer la cinética de corrosión se utilizó una técnica termogravimétrica. Los resultados presentan que la aleación sufre una corrosión catastrófica presentando caída de la costra. La acidez del óxido de Mo posiblemente es el causante de la rápida disolución de la costra de óxido causando así la oxidación catastrófica ^[33].

F. C. Nunes y colaboradores estudian la relación entre sales fundidas de vanadio y la degradación estructural de un acero HK utilizado en los tubos de supercalentadores. Los resultados presentan una zona corroída en la cual se encontraron compuestos de vanadio dentro de partículas de carburos de cromo, debido a la posible difusión del vanadio durante el ataque corrosivo ^[34].

J. G. González-Rodríguez y colaboradores estudiaron la resistencia a la corrosión de tres aleaciones resistentes al calor utilizando sales de V_2O_5 , Na_2SO_4 y una mezcla de 80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4 en un intervalo de temperaturas de 600 a 1000°C, estas aleaciones fueron evaluadas utilizando la técnica de pérdida de peso. Se concluye que en todos los casos, la corrosión toma lugar primero con la disminución del cromo en la matriz de la aleación, existiendo disolución probablemente acida de cualquier tipo de óxido protector

externo (Cr_2O_3 , Al_2O_3 o SiO_2) por las sales presentes y, en el caso de Na_2SO_4 se observa sulfidación en las fronteras de grano de la aleación ^[36].

José Luis Tristancho R. y Oscar Fabián Higuera C. evalúan el comportamiento de la aleación T22 utilizando una mezcla de sales 80% V_2O_5 – 20% Na_2SO_4 en peso como medio corrosivo en un intervalo de temperaturas entre 550 y 700°C en una atmósfera de 99% O_2 y 1% SO_2 . Los resultados mostraron que el ataque fue más severo a la temperatura más elevada ^[36].

Capítulo I. Marco Teórico

1.1. Corrosión.

1.1.1. Generalidades.

La corrosión se define como el deterioro de un material producido por el ataque químico o electroquímico del ambiente al que está expuesto, afectando sus propiedades físicas y químicas. Puesto que la corrosión es una reacción química y/o electroquímica, la velocidad a la cual ocurre dependerá hasta cierto punto de la temperatura y de la concentración de los reactivos y productos ^[37]. Esta definición no solo se aplica para materiales metálicos, sino también a materiales no metálicos.

La corrosión de metales puede considerarse como una metalurgia extractiva a la inversa, en la cual el metal trata de regresar a su forma más estable termodinámicamente, es decir como se encontraba combinado en la naturaleza ^[38]. La corrosión es un proceso que generalmente ocurre en la superficie de los materiales, tradicionalmente se subdivide en corrosión acuosa y corrosión seca ^[39]. La corrosión seca se refiere al deterioro ocasionado por gases presentes en el ambiente corrosivo operando en condiciones de alta temperatura.

1.1.2. Corrosión en alta temperatura.

La corrosión en alta temperatura es un modo de degradación conocido como oxidación o corrosión seca. Se considera alta temperatura cuando se está por encima de 400°C y dependiendo de las condiciones a las que cierto material está expuesto esta temperatura puede sobrepasar los 1000°C, por ello se debe prestar suma atención a la degradación de los materiales en procesos de este tipo ya que operar en estas temperaturas implica condiciones severas para el material, pudiendo de esta manera presentar fallas de naturaleza catastrófica (fuego, explosión, etc.): el hecho de presentar este tipo de fallas implica que el material ha ido más allá de sus límites físicos, químicos y mecánicos. Debido a la gran importancia que implican estas fallas es importante el uso de sistemas adecuados de control y monitoreo en alta temperatura.

Los procesos de degradación en alta temperatura son:

- Crecimiento de costra de óxido.
- Ataque localizado (por ejemplo esfuerzos en frontera de grano).
- Evaporación del metal o producto de corrosión.
- Disolución del metal o producto de corrosión como fase condensada (corrosión en caliente).

Los materiales en alta temperatura deben de satisfacer ciertas cualidades como son:

- Aceptables propiedades mecánicas a temperaturas elevadas (resistencia a la tensión, termofluencia, ductilidad, resistencia a la fatiga, etc.).
- Poseer adecuada resistencia a la corrosión en el medio al que esta expuesto.
- De fácil fabricación y ensamble.
- El costo es un factor importante.

La resistencia a la oxidación de los materiales es debida a la presencia de elementos como el cromo, aluminio, níquel y silicio, los cuales forman capas estables de óxidos protectores sobre la superficie del material, evitando con ello la posterior oxidación. Sin embargo en ambientes industriales no se tienen atmósferas de oxígeno puro o raramente son expuestos a ello, sino que, además se tienen otro tipo de contaminantes ya que los ambientes son variados y en algunas industrias como la metalúrgica y la de generación de energía eléctrica utilizan combustibles fósiles (gas, combustóleo y carbón mineral), los cuales contienen impurezas de azufre y cloro, dependiendo de la fuente de obtención, generando con ello diferentes tipos de atmósferas gaseosas, por ejemplo de O_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , H_2S , SO_2 , HCl , etc., dando con ello a diferentes formas de degradación como carburización, oxidación, sulfidación, etc.

En ciertos procesos donde los gases de combustión viajan a velocidades considerablemente altas (como en procesos de conversión de carbón) el fluido puede contener partículas sólidas o burbujas de aire que golpean con el material dando como resultado un posible problema de erosión o erosión-corrosión.

Adicionalmente existe la posibilidad de productos de oxidación fundidos y/o depósitos con los que metales y aleaciones experimentan oxidación acelerada, esto es cuando su superficie es cubierta por una delgada capa de sal fundida y se encuentra a elevadas temperaturas. Este modo de ataque es llamado corrosión por sales fundidas, en donde un óxido poroso y no protector es formado en la superficie y algunos sulfuros en el sustrato. Este tipo de corrosión consume el material a una velocidad alta e impredecible, consecuentemente las propiedades del material disminuyen considerablemente conduciendo al material irremediablemente a una falla catastrófica.

En corrosión por sales fundidas los mecanismos de deterioración son más variados que en corrosión acuosa, pero hay muchas similitudes. La disolución preferencial juega un papel importante en sales fundidas más que en medios acuosos.

Las sales fundidas pueden causar la corrosión por medio de la difusión en solución de los constituyentes del material estructural, ataque selectivo, picaduras, por reacciones electroquímicas, por medio del transporte de masa debido a los gradientes térmicos, por medio de reacción de los constituyentes de la sal fundida con la aleación y por la reacción de las impurezas en la sal con la aleación ^[40].

La corrosión en sales fundidas es sin duda un campo de vital importancia en el estudio de la corrosión en ambientes industriales. En procesos industriales operando en alta temperatura es conocido que los combustibles utilizados contengan ciertas impurezas tales como sales de sodio y potasio, así como también ciertas impurezas de vanadio. Si se asume que el medio ambiente es de tipo oxidante, metales y aleaciones pueden sufrir una oxidación de tipo acelerado cuando su superficie es cubierta por una delgada capa de sal, a la temperatura de operación algunas de estas sales se encuentran en estado líquido o se convierten en compuestos complejos de sales en presencia de gases de azufre y tales compuestos complejos funden a temperaturas menores depositándose en estado líquido en la superficie del metal o aleación, la cual daña el óxido u óxidos protectores formados. Como consecuencia de ello se forma un óxido poroso no protector.

La formación de las sales no puede ser siempre atribuida a las impurezas presentes en los combustibles fósiles. Ingreso de sales presentes en el aire, por ejemplo en ambientes marinos, puede ser otra fuente. Es por eso que turbinas de gas que operan en ambientes marinos presenta severos problemas de corrosión por depósitos salinos.

La corrosión por sales fundidas ocurre principalmente de dos maneras: a) donde el depósito formado se encuentra en estado líquido desde el principio y b) donde el depósito en estado sólido cambia a estado líquido como resultado de reacción con la atmósfera del medio ambiente. Estos dos tipos de corrosión son llamados corrosión tipo I, la cual se conoce como corrosión por sales fundidas en alta temperatura, y corrosión tipo II, la cual se conoce como corrosión por sales fundidas en baja temperatura [41].

1.1.2.1. Carácter ácido-base de las sales fundidas.

Las sales fundidas poseen una característica muy importante y es el comportamiento ácido-base, donde el componente ácido puede considerarse como $\text{SO}_3(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$, o $\text{NO}_2(\text{g})$ en el caso de sulfatos, hidróxidos, carbonatos y nitratos alcalinos. No obstante que el uso de los componentes básicos SO_4^{2-} , OH^- , CO_3^{2-} , y NO_3^- , es más común en este tipo de sales, también se puede elegir al ion óxido. Estas clasificaciones se basan en los conceptos ácido-base de Lewis y Lux-Flood [42,43,44].

También es posible una designación ácido-base, para el caso de soluciones de sales más complejas de acuerdo a las siguientes sugerencias [44].

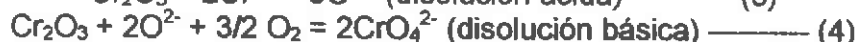
- La basicidad de una sal fundida que contenga sólo cationes sodio, pero aniones mixtos (sulfato, vanadato y cloruro), el parámetro $-\log a_{\text{Na}_2\text{O}}$ aún es válido.
- Para un sistema con un anión, carbonato por ejemplo, pero cationes mixtos (sodio, potasio y litio), el parámetro de acidez $\log P_{\text{CO}_2}$ es válido.

- Para soluciones más complejas (aniones y cationes mixtos) no es aparente un formalismo para designar el comportamiento ácido-base.

En la teoría de Lewis, la basicidad se define como la habilidad para donar carga electrónica, y la acidez como la habilidad para aceptar carga electrónica. En el caso de los óxidos, el anión óxido es el donador de carga y su comportamiento se ve modificado por el catión, y en este caso la acidez del catión incrementa al aumentar su carga positiva. Por ejemplo, los iones sodio polarizan débilmente al anión óxido en Na_2O de tal forma que éste último retiene un carácter básico residual, mientras que con V_2O_5 , los cationes vanadio polarizan suficientemente a los aniones oxígeno tal que su habilidad para donar carga se ve reducida y el V_2O_5 muestra una naturaleza ácida. Así, cada especie óxido tiene una característica ácida (o básica), y la tendencia de reacción entre óxidos dependerá, como primera aproximación, de la diferencia entre sus relativas fuerzas ácidas o básicas ^[46].

1.1.2.2. Solubilidad de óxidos en sales fundidas.

A partir de los diagramas de estabilidad si se graficaran los campos de estabilidad de los óxidos se observaría que los óxidos sólidos exhiben una solubilidad ácida y básica en la solución fundida. En principio esta solubilidad podría ser graficada conociendo los valores de los coeficientes de actividad de los iones soluto, de acuerdo a las reacciones siguientes (para el caso de la solubilidad de Al_2O_3 y Cr_2O_3 en Na_2SO_4):



Alternativamente, a falta del conocimiento de los coeficientes de actividad de los solutos, o deseando probar la validez de las ecuaciones anteriores, se puede determinar experimentalmente la solubilidad de los óxidos en función de P_{O_2} y $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ ^[42,43,44]. Generalmente las curvas de solubilidad de los óxidos, tienen pendientes específicas para los solutos básicos y ácidos los cuales son decididos por los coeficientes estequiométricos de las reacciones de disolución. Las curvas de solubilidad de algunos óxidos pueden ser complicadas por la presencia de más de dos solutos.

1.1.2.3. Mecanismo electroquímico para la corrosión por sales fundidas.

La corrosión asistida por sulfato de sodio es el sistema más estudiado, y en este caso la corrosión generalmente denominada corrosión por sales fundidas tipo I, se observa en el intervalo de temperaturas de 825-950°C cuando una película de sal condensada es claramente líquida (el punto de fusión del Na_2SO_4 es 884°C). La microestructura típica de este tipo de corrosión muestra una precipitación de sulfuros y un correspondiente agotamiento del

componente reactivo en el sustrato, además, los productos de corrosión externos frecuentemente exhiben precipitados de óxidos dispersos en la película de sal.

Estudios realizados [46, 47, 48, 49, 50] muestran como una característica importante, o huella del proceso de corrosión por sales fundidas, la disolución y reprecipitación de la costra de óxido protectora.

Con base a esto, Rapp y Goto [51] sugieren como criterio, para que exista una corrosión continua (estable) por sales fundidas de un metal puro, que el gradiente de solubilidad del óxido protector (como especies de soluto básico o ácido) en la película de sal sea negativo en la interfase óxido-sal fundida, ecuación 5.

$$[d(\text{solubilidad del óxido})/dx]_{x=0} < 0 \quad \text{———— (5)}$$

Con esta consideración (como se ilustra en la figura 1.1), el óxido protector se disolverá a su concentración de saturación en la interfase óxido-sal fundida. Entonces los iones soluto difundirán hacia un gradiente de concentración menor en la película de sal y reprecipitarán como partículas no protectoras donde la solubilidad del óxido es menor.

Debido a que un óxido reprecipitado no puede formarse como una capa continua protectora, se espera un producto de óxido poroso y voluminoso disperso en la película de sal, y en efecto esta morfología es representativa de los productos de corrosión. Este modelo se puede considerar como un criterio empírico que supone un equilibrio local en la interfase óxido-sal y a través de la película de sal.

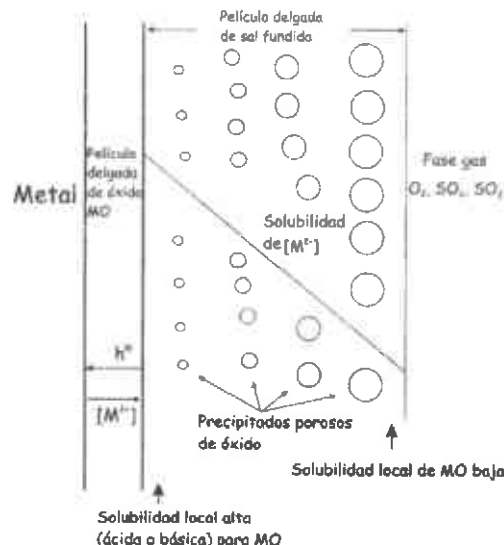


Figura 1.1. Reprecipitación de un óxido poroso MO apoyado por el gradiente de solubilidad en la película de sal fundida [51].

En el modelo de disolución ácido-básico para un metal puro propuesto por Rapp y Goto, en el cual se sugiere que el gradiente en la solubilidad del óxido

protector en la película de sal se establece por la variación local de la actividad del óxido de sodio, y quizá P_{O_2} , a través de la película de sal. Donde estas condiciones se establecen principalmente por la basicidad generada en el sitio de la reacción de reducción electroquímica, también como la interacción química entre el oxidante y la sal.

La corrosión de tipo II o corrosión por sales fundidas a baja temperatura ocurre cuando el material está expuesto a temperaturas comprendidas entre 600 °C y 800°C y, en ambiente donde existan problemas de sales fundidas, esta temperatura es por abajo del punto de fusión del Na_2SO_4 , el cual es 884 °C ^[62].

1.2. Aceros.

1.2.1. Generalidades.

El acero al carbono es probablemente el material de ingeniería más utilizado. Es ampliamente utilizado en aplicaciones en alta temperatura en plantas generadoras de energía, industrias química y petroquímica, refinadoras de petróleo y muchas otras. Tubos de calderas en plantas generadoras de energía, reactores vessel en procesos industriales son algunos de los ejemplos de algunos componentes que están fabricados de hierro dulce. Para estos materiales trabajar arriba de la temperatura de 450°C puede ser catastrófico ya que la velocidad de corrosión aumenta significativamente, especialmente arriba de 600°C. Aceros de este tipo de alta dureza que contienen adiciones pequeñas de elementos aleantes como el manganeso, silicio, cromo y níquel tienen menor velocidad de corrosión. Aceros de cromo-molibdeno se consideran los mejores para aplicaciones a temperaturas moderadas. La presencia del Mo incrementa la resistencia a la cedencia a estas temperaturas, mientras que el Cr ayuda a la formación de una capa protectora, protegiendo de esta manera el deterioro posterior de los aceros. Aceros ferríticos del tipo 21/4Cr-1Mo, 9Cr-1Mo y 1Cr-0.5Mo son considerados algunos de los más importantes en aplicaciones donde la temperatura no es muy alta ^[63].

1.2.1.1. Níquel y aleaciones base níquel.

Gran cantidad de la producción mundial de níquel (>60%) es utilizada en la fabricación de acero inoxidable y aproximadamente solo el 13% de la producción mundial de níquel es usada para la elaboración de aleaciones base níquel.

El níquel cuenta con una red cristalina FCC (α y γ) que lo hace fácilmente deformable, posee un excelente comportamiento a la corrosión y oxidación en alta temperatura, tiene buena resistencia mecánica a altas temperaturas y alta conductividad eléctrica, debido a su red cristalina puede alearse fácilmente con otros elementos de tal manera que se pueden formar aleaciones multielementos conocidas comúnmente como superaleaciones ^[64]. Debido a que mantienen la estructura del níquel estas aleaciones tienen excelente ductilidad, maleabilidad y formabilidad ^[65].

Algunas aleaciones base níquel son diseñadas para trabajar en condiciones de alta temperatura y corrosión seca, algunas otras se diseñan para resistir corrosión a baja temperatura (corrosión acuosa).

1.2.2. Superaleaciones.

Las condiciones más críticas a las que se puede someter un material serían cargas elevadas, alta temperatura y ambientes agresivos. La temperatura afecta las características del material, deteriorando su comportamiento en servicio y por tanto su vida útil. Además a temperaturas elevadas pueden presentarse fenómenos que afectan en gran medida al material y que generalmente no se presentan cuando el material trabaja a temperatura ambiente. En estas condiciones es preciso considerar factores como fluencia y esfuerzos térmicos, oxidación y corrosión, influencia de la temperatura en las características mecánicas y algunas propiedades físicas como el coeficiente de dilatación térmica o la conductividad térmica. Las superaleaciones cumplen con estos requisitos. Son materiales caros, pero su aplicación se ha ido extendiendo debido a sus amplias características. Por ejemplo, entre 1950 y 1980, el empleo de superaleaciones en motores turbopropulsados de los aviones aumento desde un 10 hasta un 50% ^[54].

Las superaleaciones son endurecibles ya sea por solución sólida o por precipitación, las aleaciones base níquel son las que más utilizan este método de endurecimiento y las que menos lo utilizan son las aleaciones Fe-Ni ^[56].

1.2.2.1. Superaleaciones base níquel.

Las superaleaciones base níquel presentan excelente relación entre estructura-propiedades de todas las superaleaciones en el intervalo de temperaturas entre 650 y 1100 °C. Poseen buena resistencia a la tracción a elevadas temperaturas, resistencia a la rotura por fluencia hasta 5000 horas, resistencia a la oxidación en caliente y resistencia a la fatiga térmica a altos y bajos ciclos.

Las aleaciones base níquel tienen como objeto mejorar las características de tracción, fluencia, fatiga y estabilidad superficial del material. El endurecimiento por solución sólida de la fase γ del níquel (FCC) se produce por la adición de gran cantidad de elementos de aleación (hasta un 50% en peso). Como endurecedores se emplean Al, Fe, Ti, Cr, W, Co y Mo. La mayor contribución a la resistencia de las aleaciones base níquel endurecibles por precipitación, la proporcionan los componentes intermetálicos estables y coherentes con la matriz, como la fase ordenada γ' $[\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})]$. El refuerzo de bordes de grano es importante para evitar la fluencia por deslizamiento de bordes de grano. Esto se logra haciendo precipitar carburos (duros) en esos bordes de grano añadiendo Hf, Ta, Nb, Ti, Cr, Mo y W. En algunas aleaciones se pueden agregar pequeñas cantidades de boro las cuales se segregan en los bordes de grano contribuyendo a impedir la difusión y el movimiento relativo de los granos. Aparte de los métodos tradicionales pueden endurecerse por dispersión de óxidos de Th e Y, por tratamientos termomecánicos, por

solidificación direccional o reforzando con fibras monocristalinas. Por otra parte hay elementos que aumentan la resistencia a la corrosión y oxidación, como el cromo en porcentajes de 18 al 30% (aunque empeora el comportamiento a fluencia), o el Al, y otros que mejoran el comportamiento a corrosión por sales fundidas, como La o Th.

Las aleaciones de níquel pueden tratarse térmicamente para modificar la estructura de los carburos y de la fase γ' con el fin de optimizar el comportamiento.

Las aleaciones Inconel (Ni-Cr-Fe), Hastelloy (Ni-Mo-Fe-Cr) o Nimonic, que incorporan Titanio, constituyen importantes ejemplos de superaleaciones base níquel. Se emplean en cámaras de combustión, alabes de turbina, toberas y han sido fundamentales para el desarrollo de la industria aeroespacial ^[54].

1.2.3. Inconel 718.

El Inconel 718 es una aleación relativamente reciente ya que su invención data de 1959 y su uso industrial empieza alrededor de 1965. Es una aleación base níquel endurecible por precipitación, esto le permite ser una de las aleaciones mejor conocidas ya que debido al endurecimiento por precipitación forma la fase γ'' -Ni₃Nb (también se forma la fase γ' pero en menor proporción) ^[56]. Contiene una cantidad significativa de cromo, hierro, niobio y molibdeno y menores cantidades de aluminio y titanio.

Combina resistencia a la corrosión y alta resistencia mecánica junto con una excelente soldabilidad y resistencia post-soldadura. Posee también un buen comportamiento al forjado. Además esta aleación tiene muy buena resistencia a la rotura a temperaturas hasta 700°C y su límite elástico es elevado y se mantiene hasta esta temperatura. Su resistencia a los choques térmicos (incluso a -40° C) y su tenacidad son bastante buenas así como su resistencia a la corrosión en alta temperatura ^[9].

El Inconel 718 es una superaleación base níquel que es ampliamente utilizada debido a que mantiene altas propiedades mecánicas y buena resistencia a la corrosión en altas temperaturas, posee buenas propiedades incluso a temperaturas criogénicas. Su principal aplicación inicialmente fue orientada a los motores de turbinas de gas, sin embargo debido a sus buenas propiedades ha sido utilizada en diversas aplicaciones. Algunas aplicaciones típicas son motores aéreos, componentes de secciones en alta temperatura, diversos equipos, reactores nucleares, turbinas, recipientes para tratamientos térmicos, herramientas y componentes de cohetes incluyendo temperaturas criogénicas.

1.3. Técnicas electroquímicas.

1.3.1. Generalidades.

Determinar la corrosión por sales fundidas de metales o aleaciones es relativamente más difícil que determinar la corrosión por simple oxidación o

sulfidación. Una de las principales dificultades que se presentan, es el modo en que la sal se deposita y con que frecuencia lo hace en el material. Uno de los métodos de prueba más comúnmente utilizado en el estudio de la corrosión por sales fundidas es el método en el cual una cantidad de sal calculada es depositada sobre el espécimen y se hacen mediciones en cambio de peso. Uno de los principales problemas es la caída de la sal durante la prueba, exponiendo la superficie del metal. Un segundo método de prueba es aquel en el cual, la sal y el espécimen son colocados en un horno, el espécimen se coloca del lado opuesto a la sal y se hace fluir un gas en dirección de la sal hacia el espécimen aplicando vapores de la sal en él. Éste es uno de los métodos más cercanos a situaciones prácticas. Otro método es el de sumergir el material completamente en la sal que se encuentra en estado líquido por un periodo de tiempo determinado y posteriormente se examina por microscopia electrónica u óptica para analizar la profundidad de penetración y el tipo de ataque. Además existe el método de la cámara de combustión, en el cual se generan ambientes de combustión donde se provocan depósitos de sal en el material y adicionalmente se puede controlar la atmósfera ^[57].

Los métodos electroquímicos utilizados para el estudio de la corrosión por sales fundidas generalmente se basan en la técnica de polarización electroquímica. Se han obtenido resultados satisfactorios con el uso de este método en sulfatos fundidos. Las pruebas con técnicas electroquímicas tienen la ventaja de que son rápidas (del orden de minutos) y el costo es menor que las pruebas de cámara de combustión ^[57].

Para la valoración de los procesos de corrosión electroquímica se han aplicado diferentes técnicas de medición con el objeto de determinar la velocidad de corrosión. Todos los métodos electroquímicos están basados en las leyes de Faraday, que relacionan el flujo de masa por unidad de área y tiempo, con el flujo de corriente.

La velocidad de cualquier proceso de corrosión es el resultado de un mecanismo electroquímico el cual depende de la velocidad de dos reacciones, la anódica (oxidación) y la catódica (reducción).

Para medir la velocidad de corrosión por técnicas electroquímicas de corriente directa (CD) usualmente involucra la aplicación de una señal de pequeña amplitud, pudiendo ser esta de voltaje o corriente, a un metal que se corroe. Un resultado, ya sea de voltaje o corriente es medido. El cambio de voltaje dividido entre el cambio de corriente nos da una resistencia, a la cual se le conoce como resistencia a la polarización, esta resistencia a la polarización es inversamente proporcional a la densidad de corriente, esta densidad de corriente puede ser calculada y una vez conocida la velocidad de corrosión puede ser expresada de diferentes maneras aplicando las leyes de Faraday.

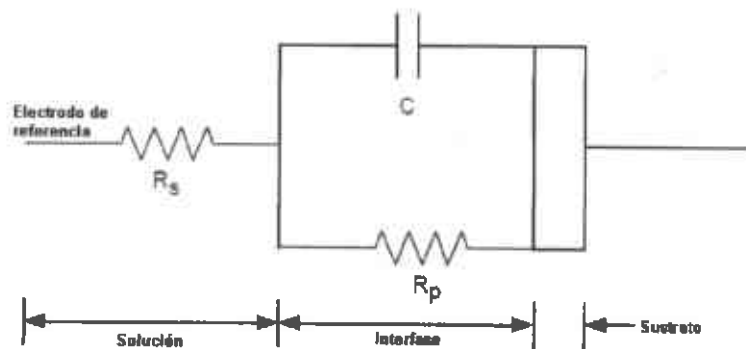
Generalmente para medir la resistencia total del sistema, la resistencia a la polarización (R_p), son utilizados métodos de corriente directa, tales como la resistencia a la polarización lineal ^[58].

Para cuantificar el proceso de velocidad de corrosión se involucra la medición de cargas eléctricas donde los métodos electroquímicos empleados (con fundamento en las leyes de Faraday) se basan en la excitación eléctrica exterior del sistema para analizar con ello su respuesta.

Algunas ventajas de los métodos electroquímicos son entre otros el tiempo de medición, son confiables y además se pueden utilizar para el control continuo de la corrosión.

1.3.2. Resistencia a la polarización lineal.

Resistencia a la polarización lineal (R_p) es una de las técnicas de monitoreo continuo más comúnmente utilizadas para determinar la velocidad de corrosión. La figura 1.2 muestra el circuito análogo a la interfase entre un metal y un fluido en una corrosión simple. La resistencia de la solución (R_s) es la resistencia entre la interfase que se está corroyendo y el electrodo de referencia utilizado en la medición electroquímica. La resistencia a la polarización (R_p), se define como la resistencia de la muestra a la oxidación durante la aplicación de un potencial externo. R_p esta relacionada con la velocidad de corrosión. Cuando la velocidad de corrosión es medida, ya sea por CD o CA de baja frecuencia, R_s y R_p son dos resistores en serie. La resistividad en muchos casos es relativamente baja, en estos casos la R_s es generalmente insignificante comparada con R_p y puede ser ignorada para el cálculo de la velocidad de corrosión.



R_s = Resistencia de la solución
 R_p = Resistencia a la polarización
 C = Capacitancia

Figura 1.2. Circuito de corrosión simple en la interfase metal-solución

Para pequeños cambios de voltaje ($\pm 20\text{mV}$) a partir del potencial de corrosión, Stern y Geary mostraron que la relación entre la velocidad de corrosión y R_p están relacionadas con la siguiente ecuación:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 I_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)} \quad (6)$$

Donde ΔE es el cambio en el potencial de corrosión, ΔI es el cambio en la corriente de corrosión, I_{corr} es la densidad de corriente, β_a y β_c son las pendientes anódica y catódica. Esta ecuación es conocida como la ecuación de Stern-Geary, la cual muestra que R_p es la pendiente de la región lineal formada alrededor del potencial de corrosión en una gráfica potencial contra corriente (E contra I) figura 1.3, la pendiente tiene unidades de resistencia –de ahí su nombre de resistencia a la polarización-. Las pendientes de tafel son estimadas como la magnitud del cambio de potencial por década de corriente conforme el potencial cambia alejándose del potencial libre de corrosión en la dirección anódica o catódica.

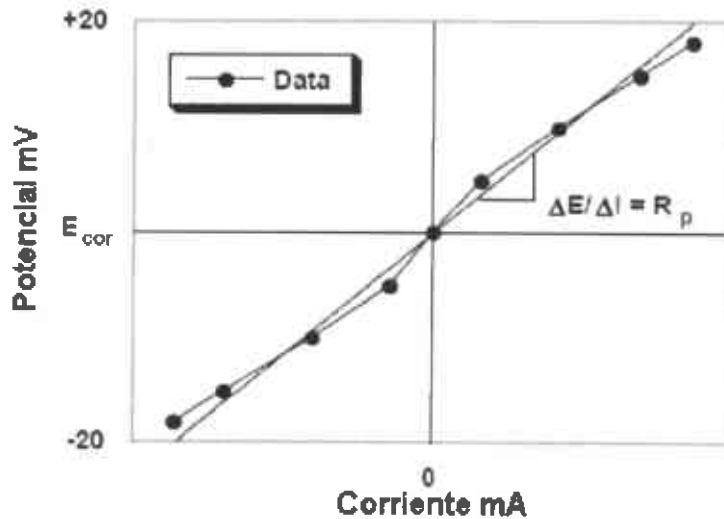


Figura 1.3. Gráfica típica de R_p .

Si una constante de proporcionalidad, B (constante de Stern-Geary), es definida como:

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 I_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (7)$$

Entonces de la ecuación 6 tenemos que:

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (8)$$

Una vez que se ha determinado la I_{corr} , la velocidad de corrosión puede ser determinado por:

$$MPY = \frac{0.13 I_{corr} (E.W.)}{A(d)} \quad (9)$$

Donde:

E.W. = peso equivalente en g.

A = área (en cm^2)

d = densidad del material (g/cm^3)

0.13= factor de conversión métrico y tiempo.
 I_{corr}= Densidad de corriente de corrosión mA/cm²
 MPY= Milipulgadas por año

El valor de R_p también puede ayudar a evaluar la capacidad relativa del material para resistir la corrosión, dado que a valores de R_p más altos (y por tanto la corriente de corrosión más baja) son mas resistentes a la corrosión [68].

1.3.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica.

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es un método de monitoreo continuo, similar al método de resistencia a la polarización lineal, utilizado en estudios de corrosión, en el cual, una señal de corriente alterna es usada. La señal es aplicada a un electrodo del cual se obtiene una respuesta a la señal aplicada. Usualmente en el procedimiento experimental más comúnmente utilizado, se aplica una pequeña señal de potencial senoidal (E) con amplitudes de ±10mV a ±15mV alrededor del potencial de corrosión a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias (en el intervalo de 10⁻³ Hz a 20kHz). En ciertas circunstancias es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina espectro de impedancias. Esta técnica además de poder determinar la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), equivalente a R_p, puede determinar también la resistencia del electrolito (R_{sol}), lo cual permite obtener información de lo mecanismos de corrosión además de la velocidad de corrosión.

Los espectros obtenidos por EIS suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos, a estos circuitos eléctricos se les llama circuitos eléctricos equivalentes. Las interfases electroquímicas pueden ser vistas como combinaciones de elementos pasivos de un circuito eléctrico (capacitancias, resistencias e inductancias), por ejemplo la corrosión en si, puede ser modelada por una o más resistencias.

La impedancia es un término utilizado en circuitos de corriente alterna (CA), que es equivalente a la resistencia eléctrica (R) de un circuito de corriente directa (CD). En un circuito de corriente directa, la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) esta dada por la ley de Ohm.

$$E = IR \text{ ----- (10)}$$

Donde E esta dado en volts, I en amperes y R en ohms. En este caso el factor de proporcionalidad que relaciona la corriente y el voltaje esta dado solo por una o más resistencias. En forma real los elementos del circuito presentan un comportamiento más complejo que siguen el concepto de resistencia ideal, por esta razón se utiliza en concepto de impedancia (Z), el cual es un parámetro

general de circuito. Cuando la frecuencia es diferente de cero, por la imposición de una frecuencia dependiente del voltaje o corriente como en el caso de una señal de corriente alterna la expresión esta dada de la siguiente manera.

$$E = IZ \text{ ----- (11)}$$

Donde Z es la impedancia del circuito, bajo estas condiciones Z esta compuesto por todos los elementos que pueden impedir u oponerse al paso de la corriente, con unidades de ohms. A diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La frecuencia (f) de un sistema de CA se expresa en unidades de Hertz (Hz) o número de ciclos por segundo (s^{-1}).

De esta manera es posible definir la admitancia (Y) de un circuito de CA. La admitancia (Y) es el recíproco de la impedancia y es un parámetro importante en los cálculos que involucran la técnica de EIS (ecuación 12) y por otro lado, los equipos utilizados para el estudio de EIS miden en realidad la admitancia.

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{1}{E} \text{ ----- (12)}$$

La impedancia de un sistema a cada frecuencia esta definida por, la razón entre la amplitud de la señal de CA y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el "espectro de impedancia". El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIS permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario (asociado a la raíz cuadrada de -1).

La impedancia electroquímica es usualmente medida por medio de la aplicación de un potencial de corriente alterna a una celda electroquímica, midiendo así la corriente que pasa a través de ella. Si el circuito esta formado de capacitores e inductores, la corriente resultante no solo difiere en la amplitud, sino también esta desplazada en el tiempo y en ángulo de fase (ver figura 1.4) ^[60].

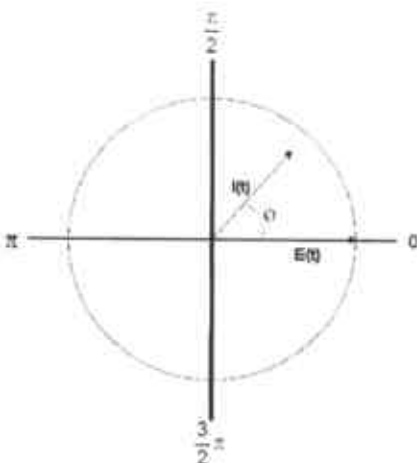


Figura 1.4. Vectores de corriente (I) y potencial (E) separados por un ángulo de fase.

La excitación de la señal de entrada expresada como función del tiempo, tiene la forma:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \text{ ————— (13)}$$

Donde $E(t)$ es el potencial al tiempo t , E_0 es la amplitud de la señal y ω es la frecuencia radial y esta representada por ec. 14.

$$\omega = 2\pi f \text{ ————— (14)}$$

En un sistema lineal, la señal de respuesta $I(t)$ esta desfasada y tiene una amplitud diferente lo:

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \varphi) \text{ ————— (15)}$$

Cuando la corriente esta en fase con el voltaje aplicado, los dos vectores concuerdan y giran juntos. Esta respuesta es característica de un circuito con una sola resistencia. Cuando la corriente y el voltaje están fuera de fase, los dos vectores giran a la misma frecuencia, pero están desplazados por un ángulo el cual es llamado ángulo de fase φ .

Esta respuesta es característica de un circuito el cual contiene capacitancias e inductancias en adición a las resistencias [60]. El objetivo de EIS es medir la impedancia Z como una función de la frecuencia y manejar la información relacionada a la velocidad o mecanismo de corrosión, de acuerdo a los valores obtenidos. La amplitud de la señal de excitación debe de ser suficientemente pequeña para que la respuesta sea linealmente relacionada a la señal de salida, es decir, que la respuesta sea independiente de la magnitud de la excitación.

En la tabla 1.1 se observa la impedancia correspondiente a los componentes eléctricos básicos de un circuito, donde $j = \sqrt{-1}$, $\omega =$ frecuencia angular, $R =$ resistencia, $C =$ capacitancia y $L =$ inductancia. Se aprecia que la resistencia solo tiene una contribución real, es decir, la respuesta de la resistencia puede ser un punto sobre el eje real y es independiente de la frecuencia, mientras que la capacitancia y la inductancia tienen contribuciones puramente imaginarias y aparecerán sobre el eje imaginario solamente.

Tabla 1.1. Elementos del circuito.

Elemento	Ecuación (Impedancia)
Resistencia (R)	$Z_R = R$
Capacitancia (C)	$Z_C = -1/(j\omega C)$
Inductancia (L)	$Z_L = j\omega L$

La impedancia puede estar definida por su magnitud $|Z|$ y el ángulo φ que el vector forma con el eje real. De lo anterior se tiene que la componente real y la imaginaria son:

$$Z' = |Z| \cos \varphi \text{ Componente real. ----- (16)}$$

$$Z'' = |Z| \sin \varphi \text{ Componente imaginaria. ----- (17)}$$

La notación compleja es:

$$Z = Z' + jZ'' \text{ ----- (18)}$$

Donde Z' es la componente real (resistivo) y jZ'' es la componente imaginaria (capacitivo) y $j = (-1)^{1/2}$.

Este número complejo puede ser representado como vectores en el plano complejo o con diagramas de Nyquist en el cual la componente real se representa en el eje de las abscisas y la componente imaginaria en el eje de las ordenadas (ver figura 1.7) quedando la frecuencia como parámetro. Una interfase que presenta una reacción de corrosión simple consiste en una resistencia de la solución R_{sol} , la capacitancia electroquímica de doble capa C_{dl} y la resistencia a la transferencia de carga R_{ct} . En este caso el diagrama de impedancia forma un semicírculo, cuyo diámetro nos da la R_{ct} (equivalente a R_p), el cual puede ser usado en la ecuación de Stern-Geary (ec. 19) para determinar la densidad de corriente, I_{corr} , obteniendo así la velocidad de corrosión.

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c) R_{ct}} = \frac{B}{R_{ct}} \text{ ----- (19)}$$

Donde:

I_{corr} = Corriente de corrosión.

$\beta_a \beta_c$ = Constantes de Tafel.

R_{ct} = Resistencia a la transferencia de carga.

$B = \beta_a \beta_c / 2.3(\beta_a + \beta_c)$, volts.

Cuando una señal de corriente alterna es aplicada, incluso en un sistema de corrosión simple, se comporta de una manera más compleja que una sola resistencia. La capacitancia de doble capa (C_{dl} en Faradios), es debida a la separación de carga, ya sea cerca o en la superficie misma del material, creada también por el cambio de voltaje a través de la interfase, y esta presente en todos los sistemas de corrosión. Un circuito equivalente es una combinación de componentes eléctricos, como resistores y capacitares, los cuales generan una señal idéntica a la del metal que se corroe como respuesta a las señales eléctricas aplicadas al circuito ^[68,61]. En la práctica la corrosión puramente controlada por activación raramente ocurre, esto posiblemente se debe a efectos causados por la difusión de especies en la interfase y en la película de óxido formada con el tiempo. En estos procesos la velocidad de la reacción esta influenciada por la difusión de uno o más reactantes o productos de la superficie o hacia la misma ^[60]. Esta situación puede surgir cuando la difusión a través de la película superficial es el proceso de reacción dominante.

Para procesos controlados por difusión, se introduce un elemento llamado impedancia de Warburg, Z_w . La impedancia de Warburg se caracteriza por tener componentes real e imaginarios iguales a bajas frecuencias [6]. La técnica de EIS permite identificar diferentes procesos que se llevan a cabo en la interfase electrodo-medio corrosivo, tales como transferencia de carga, difusión y fenómenos de transporte de materia entre otros.

Comúnmente el comportamiento de los sistemas electroquímicos se caracteriza en términos de circuitos equivalentes los cuales, cuentan con componentes tales como resistores, capacitores e inductancias y además, cuando se involucran fenómenos de difusión se agrega la impedancia de Warburg. En la figura 1.5 se presenta un circuito que modela la impedancia en un proceso de activación, en la cual los componentes presentes son la R_{ct} , la cual determina la velocidad de reacción de corrosión, esta se encuentra conectada en paralelo con C_{dl} , representa los iones adsorbidos o no por la superficie, esta combinación representa la interfase de corrosión, este circuito paralelo se conecta en serie con la resistencia R_{sol} , la cual representa la resistencia de la sal fundida.

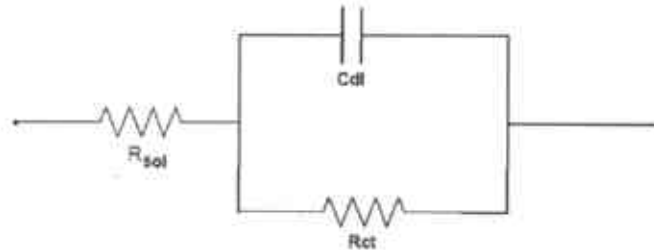


Figura 1.5. Circuito que modela la respuesta a la impedancia en un proceso de activación.

El comportamiento del circuito equivalente de la figura 1.5 en términos de diagrama de Nyquist se muestra en la figura 1.6, donde el eje de las abscisas representa la parte real de la celda de impedancia y equivale únicamente a los elementos resistivos del circuito, el eje de las ordenadas representa los componentes imaginarios, como son la capacitancia y la inductancia.

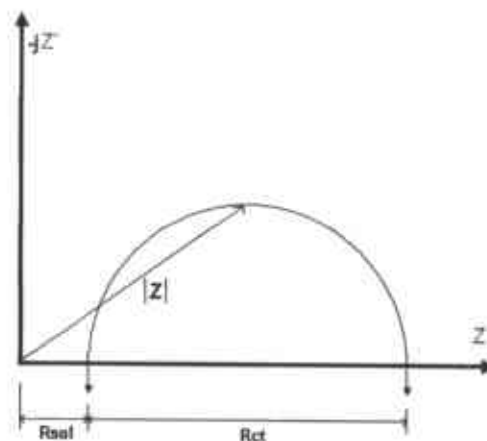


Figura 1.6. Respuesta al circuito de la figura 1.3.

Para predecir el efecto de difusión utilizando un circuito equivalente se le agrega un elemento al circuito de corrosión simple, (por transferencia de carga)

figura 1.5, el cual es llamado impedancia de Warburg, el circuito equivalente se observa en la figura 1.7, este elemento describe la impedancia de la concentración y difusión relacionada con el proceso y tiene la forma compleja dada por la ecuación 20.

$$Z_w = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad (20)$$

Esto implica que a cualquier frecuencia ω , la parte real y la parte imaginaria de la impedancia de Warburg son iguales a $1/\sqrt{\omega}$, siendo σ el coeficiente de Warburg. Este elemento se representa como una línea diagonal a 45° en el diagrama de Nyquist. Generalmente el proceso de difusión se observa a frecuencias bajas, esto debido a que el término $1/\sqrt{\omega}$ es pequeño en altas frecuencias.

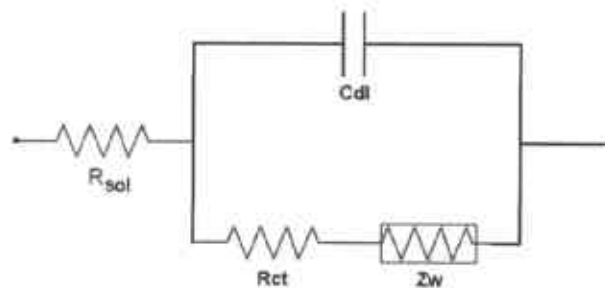


Figura 1.7. Circuito que modela la impedancia en el proceso de difusión.

En la figura 1.8 se presenta el diagrama de Nyquist, que corresponde a la respuesta del circuito equivalente de la figura 1.7, esta figura combina el proceso controlado por transferencia de carga y difusión, en el se observa un semicírculo (a altas frecuencias) y al final (frecuencias bajas) se tiene una línea diagonal a 45° que representa el proceso de difusión.

Si se manejan adecuadamente los datos, los valores de los componentes del circuito equivalente pueden ser evaluados, de este modo los componentes del circuito pueden ser utilizados para obtener el valor de la resistencia (R_{ct}) la cual se relaciona a la velocidad de corrosión.

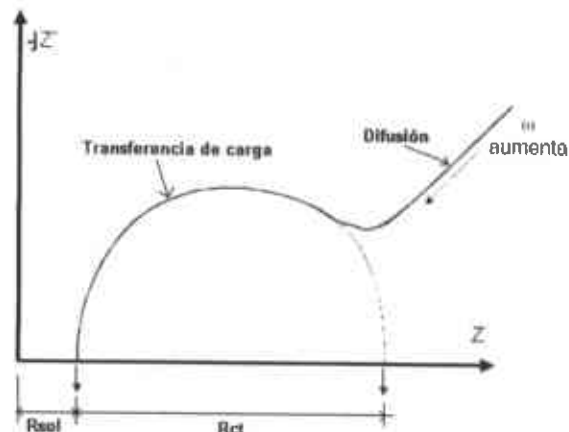


Figura 1.8. Respuesta del circuito equivalente de la figura 1.4.

Capítulo II. Metodología Experimental

2.1. Preparación de las sales de trabajo.

Los medios agresivos que se emplearon fueron cuatro sales sintéticas de grado reactivo y una ceniza natural extraída de la termoeléctrica Fco. Villa (Cd. Delicias, Chih), figura 2.1, las sales son: sulfato de sodio (Na_2SO_4), vanadato de sodio (NaVO_3), pentóxido de vanadio (V_2O_5), una mezcla de 80%(en peso) V_2O_5 y 20%(en peso) Na_2SO_4 y ceniza natural. Las cenizas están constituidas de compuestos complejos de sodio, vanadio, azufre, hierro y oxígeno, siendo los tres primeros los responsables de la corrosión que es encontrada en los componentes de la caldera.

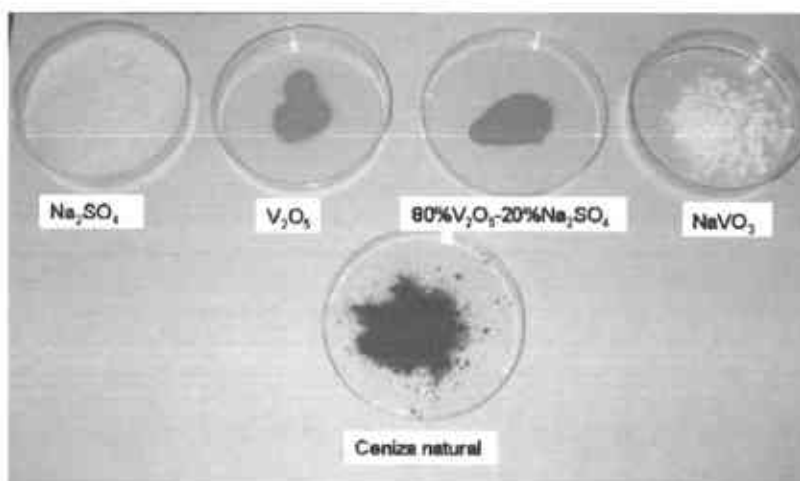


Figura 2.9. Sales sintéticas y ceniza natural.

La cantidad de sal empleada para cada experimento fue de 10gr, utilizando siempre una sal fresca para no tener problemas de contaminación o de porcentajes erróneos, la combinación de sales [80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4 (en peso)] antes de ser utilizada se mezcló por agitación.

2.2. Caracterización de las sales.

2.2.1. Difracción de Rayos X.

Las sales de trabajo (Na_2SO_4 , 80%(en peso) V_2O_5 -20%(en peso) Na_2SO_4 , NaVO_3 , V_2O_5 y ceniza natural) se identificaron mediante difracción de rayos X con el equipo difractómetro de rayos X D5000 Siemens, figura 2.2, este análisis se llevó a cabo a la temperatura de punto de fusión de cada una de las sales de trabajo y 50 °C por debajo del punto de fusión, se utilizó un paso de 0.1° a 5 segundos en un intervalo entre 5° y 100° de 2θ , esto con el objetivo de identificar los compuestos que se generan en altas temperaturas en cada una

de las sales y conocer cuales son los compuestos más agresivos en la aleación en estudio.



Figura 2.10. Difractómetro de rayos X.

2.2.2. Resistencia eléctrica de las sales fundidas.

Con el propósito de medir la resistencia eléctrica del medio corrosivo se procedió a determinar la resistencia eléctrica de todas y cada una de las sales utilizadas, se utilizaron dos alambres de platino (24cm de longitud y de 0.5mm de diámetro) en contacto con el medio corrosivo, estos alambres estuvieron separados por tubos de alumina y presentando una separación de aproximadamente 1cm. Los valores de resistencia eléctrica fueron adquiridos mediante un multímetro digital.

La medición de la resistencia eléctrica se realizó de la siguiente manera:

- Para cinco diferentes sales: sulfato de sodio (Na_2SO_4), vanadato de sodio (NaVO_3), pentóxido de vanadio (V_2O_5), mezcla (80%(en peso) V_2O_5 -20%(en peso) Na_2SO_4) y ceniza natural.
- Se pesaron las cantidades de sales correspondientes, 10gr.
- Se mezclaron y colocaron en un crisol de cuarzo.
- El crisol se colocó en el soporte de la celda electroquímica y se introdujeron los alambres de platino para posteriormente ser introducido al horno y ser cubierto por fibra cerámica para evitar que se salga el calor.
- Desde la temperatura de 100°C y con incrementos de 50°C hasta llegar a 900°C y 1000°C se fueron tomando lecturas de resistencia eléctrica cada 50°C manteniendo la temperatura 5min antes de ser incrementada.
- Se grafican los resultados de resistencia eléctrica vs temperatura y así conocer el intervalo donde se presenta la mayor conductividad de las sales.

2.2.3. Análisis térmico diferencial (DTA).

A través de este análisis se mide la diferencia de temperatura entre una muestra y un material de referencia (puede ser alumina), esto se monitorea en función del tiempo o de la temperatura. Se obtuvo el punto de fusión de las sales de trabajo (Na_2SO_4 , 80%(en peso), V_2O_5 -20%(en peso) Na_2SO_4 , NaVO_3 , V_2O_5 y ceniza natural) utilizando una rampa de calentamiento de 15 °C/min. hasta 900°C y 1000°C, según sea el caso, y un enfriamiento de 15 °C/min. Hasta la temperatura ambiente en una atmósfera de aire estático. El equipo utilizado es el analizador térmico simultaneo DTA-TGA modelo SDT2960, el cual se observa en la figura 2.3.



Figura 2.11. Equipo analizador térmico simultaneo DTA-TGA.

2.3. Materiales y equipos.

De una barra comercial del Inconel 718 con un diámetro de 1 5/8" se cortaron secciones longitudinales las cuales fueron maquinadas para obtener barras de forma cilíndrica de 7mm de diámetro y una longitud de 15mm (diámetro y longitud que están en contacto con la sal).

Una vez que ya se tuvieron los electrodos se procedió a hacer la conexión eléctrica con la ayuda de varillas de acero inoxidable 308 (electrodos para soldar acero inoxidable) las cuales se conectan con el electrodo de trabajo. La conexión eléctrica del electrodo se protegió aplicando un recubrimiento de alumina mediante la técnica de plasma spray termal, para con ello evitar que los gases desprendidos por las sales expuestas en alta temperatura causen corrosión en la conexión eléctrica, ya que esto provocaría no solo tener señales electroquímicas del material a estudiar, sino que también del material utilizado para la conexión, causando un resultado inadecuado de la medición.

Todas las muestras se lijaron previamente a cada ensayo con lija de carburo de silicio de grados 320, 400, 600 y 800 desengrasadas con acetona y limpiadas con agua destilada.

El electrodo de trabajo empleado en esta tesis (figura 2.4) fue una aleación Inconel 718 consistente en una varilla con un diámetro de 7mm y una longitud de entre 10mm y 15mm. Las mediciones que se realizaron para obtener las velocidades de corrosión fueron obtenidas a diferentes temperaturas, dependiendo del punto de fusión de cada sal de trabajo, en presencia de una atmósfera de aire.

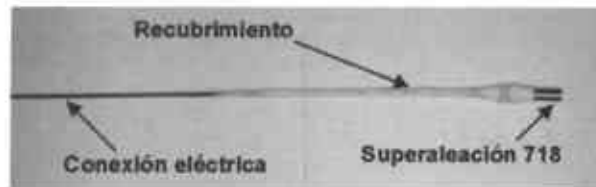


Figura 2.1. Electrodo empleado en la investigación.

Para evaluar electroquímicamente el sistema se empleó un horno (figura 2.5) con las siguientes características: horno cilíndrico de un diámetro de 22cm y 40cm de longitud, con un controlador de temperatura, el horno opera desde la temperatura ambiente hasta 1100 °C.



Figura 2.2. Horno utilizado en la experimentación.

Las pruebas electroquímicas se realizaron en un equipo de corrosión potenciostato/galvanostato/ZRA Gill 8 ACM Instruments (figura 2.6), el cual, cuenta con ocho canales de función múltiple para ensayos de corrosión, también es capaz de realizar la mayoría de las técnicas de monitoreo de corrosión entre las cuales se encuentran impedancia AC, mediciones de ruido electroquímico en potencial y corriente, barridos potenciodinámicos y de resistencia a la polarización, este instrumento es controlado a través de una computadora y su software correspondiente.



Figura 2.3. Equipo de adquisición de datos.

2.4. Construcción de la celda electroquímica.

Para realizar la experimentación electroquímica se empleó una celda de corrosión de tres electrodos compuesta de una estructura de acero inoxidable 304 y un recipiente de cuarzo, la cual, tiene como función principal el contener la sal de experimentación y los componentes en estudio, electrodo de trabajo (Inconel 718), electrodo de referencia (platino) y electrodo auxiliar (platino).

La forma de la celda electroquímica permite que pueda ser introducida al horno cilíndrico, mantener los electrodos de una manera fija de tal forma que no permita que se muevan durante la experimentación y no tengan contacto entre ellos, figura 2.7.

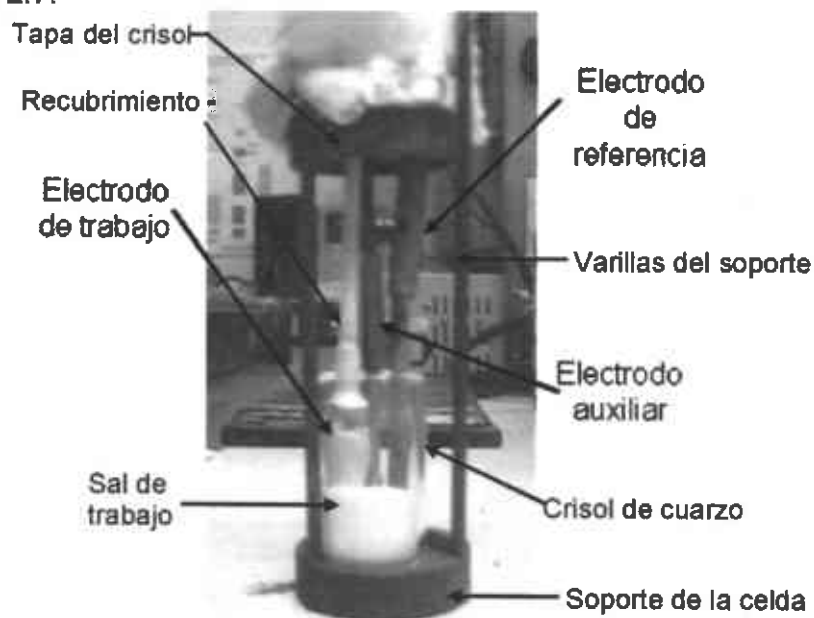


Figura 2.4. Celda de corrosión.

La celda electroquímica permite evaluar la corrosión por sales fundidas por métodos electroquímicos y, consiste en:

- Soporte de la celda, constituido de una barra de acero inoxidable 304 de 1 1/2" de diámetro y 3/8" de espesor, cuenta también con varillas del mismo material con una longitud de 30cm.
- Contenedor de las sales; crisol de cuarzo de 4cm de altura, 2.4cm de diámetro interior y un espesor de 0.12cm.
- Tapa del crisol, el cual es del mismo material que el soporte de la celda, constituido de una barra de acero inoxidable 304 de 1 1/2" de diámetro y 3/8" de espesor, esta tapa cuenta con tres orificios de 0.7cm de diámetro para permitir introducir el electrodo de trabajo, electrodo de referencia de platino y electrodo auxiliar de platino. La tapa del crisol cuenta también con tres orificios de 0.35cm para introducir las varillas del soporte de la celda.

2.5. Atmósferas.

Las pruebas de corrosión electroquímica se realizaron en una atmósfera de aire.

2.6. Mediciones.

Para poder obtener información instantánea de las velocidades de corrosión se utilizan técnicas electroquímicas. Para dar inicio a las pruebas de corrosión electroquímica por sales fundidas la celda de corrosión es colocada dentro del horno se calienta hasta la temperatura a la cual se va a trabajar y se procede a realizar la prueba.

2.6.1. Resistencia a la polarización lineal.

La técnica de resistencia a la polarización lineal, se empleo haciendo uso de los siguientes parámetros:

- Barrido de potencial de $\pm 20\text{mV}$ a partir de E_{corr} .
- Velocidad de barrido de $10\text{mV}/\text{min}$.

El procedimiento experimental se realizo de la siguiente manera:

Una vez que se conoce el intervalo de monitoreo se procede a calentar el horno a la temperatura que se va realizar la prueba, posteriormente se introduce la celda electroquímica en la cual ya se encuentran el crisol de cuarzo con la sal y los electrodos de trabajo, de referencia y auxiliar, se cubre la superficie del horno con fibra cerámica para evitar que se escape el calor, posteriormente se deja media hora de homogenización, después se procede a

realizar la prueba de resistencia a la polarización lineal. Estos pasos se realizan en todos y cada uno de los casos en estudio.

2.6.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica.

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica se realizó haciendo uso de los siguientes parámetros:

- Frecuencia: 0.001Hz a 10000Hz
- Amplitud: 10mV
- 30 puntos

El procedimiento experimental se realizó de la misma manera que el realizado en la técnica de Resistencia a la polarización lineal.

2.7. Microscopia electrónica de barrido.

Las probetas, después de ser ensayadas por métodos electroquímicos en las sales corrosivas sintéticas (Na_2SO_4 , 80%(en peso) V_2O_5 -20%(en peso) Na_2SO_4 , NaVO_3 , V_2O_5) y ceniza natural, se analizaron en un microscopio electrónico de barrido (JEOL JMS-5800LV / EDAX), figura 2.8, se observó la morfología de los productos de corrosión, se realizaron mapeos elementales y perfiles de línea.



Figura 2.5. Microscopio electrónico de barrido.

El procedimiento de preparación de muestras para microscopia electrónica se realizó de la siguiente manera:

Sección Transversal

- Después de haber realizado las pruebas electroquímicas a todas y cada una de las probetas se procedió a seccionarlas transversalmente.

- Se encapsularon las muestras en baquelita, como se muestra en la figura 2.9, para ser preparadas metalográficamente en sección transversal y poder observar el ataque por las sales en la aleación, además que elementos presentes fueron los causantes del deterioro del material.



Figura 2.6. Muestras encapsuladas en baquelita.

- La preparación metalográfica se llevo a cabo en una pulidora Ecomet 3 de velocidad variable marca Buehler, figura 2.10, se comenzó con lija de carburo de silicio grados 320, 400, 600, 800, 1000, 1200, 2400, 3200, 4000 y finalizar con un paño y alumina de $0.05\mu\text{m}$, para así obtener un pulido a espejo y observar perfectamente la morfología de los agentes corrosivos de la aleación, esto se hizo con todas las muestras y posteriormente fueron analizadas en el microscopio electrónico de barrido.



Figura 2.7. Pulidora Ecomet 3.

Capítulo III. Resultados y Análisis de Resultados.

La aleación utilizada en esta experimentación fue el Inconel 718, la cual es una aleación formadora de Cr_2O_3 y endurecible por precipitación. Esta aleación cuenta con una composición elemental de acuerdo a la tabla 3.1, obtenida mediante Absorción Atómica e ICP (ver anexo A), la cual concuerda con la composición teórica presentada por el ASM metals Handbook, tabla 3.2.

Tabla 3.1. Composición elemental del Inconel 718 empleado en esta tesis.

Ni	Cr	Fe	Nb	Mo	Ti	Al	Mn	Si	Cu	C
54.21	19.13	17.64	4.50	3.09	0.85	0.21	0.05	0.25	0.03	0.04

Tabla 3.2. Composición teórica (Manual ASM Metals Handbook vol. 9)

Ni	Cr	Fe	Nb	Mo	Ti	Al	C
Bal.	19	18.5	5.13	3.05	0.9	0.5	0.04

3.1. Resistencia eléctrica de las sales de trabajo.

Se obtuvieron resultados de la resistencia eléctrica de las sales utilizadas para conocer el intervalo en el cual las sales tienen mayor conductividad eléctrica, los cuales son mostrados en la tabla 3.3, se aprecia que las temperaturas utilizadas en la experimentación para las sales de trabajo es el adecuado, ya que es donde, según se aprecia en las gráficas obtenidas, se presenta una menor resistencia.

Tabla 3.3. Intervalos de temperatura de las sales en los cuales la resistencia es mínima.

Sales de trabajo	Intervalo de temperatura en el cual la resistencia es mínima
Na_2SO_4	750°C - 1000°C
NaVO_3	580°C - 900°C
V_2O_5	500°C - 900°C
80% V_2O_5 (en peso)-20% Na_2SO_4 (en peso)	500°C - 900°C
Ceniza natural	550°C - 900°C

Así mismo las gráficas Resistencia Eléctrica vs. Temperatura son mostradas de la figura 3.1 a la figura 3.5.

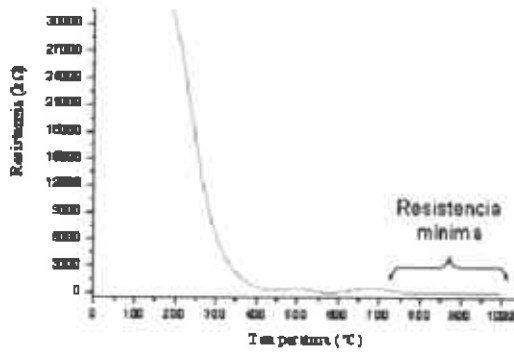
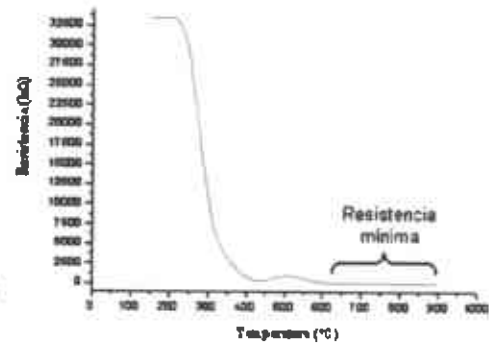
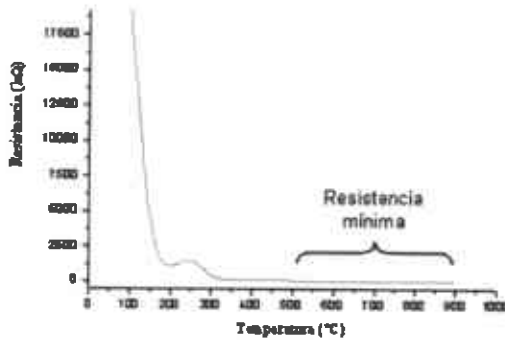
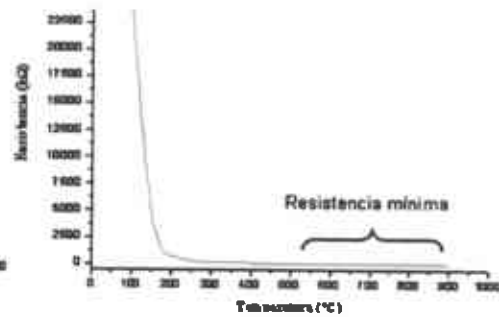
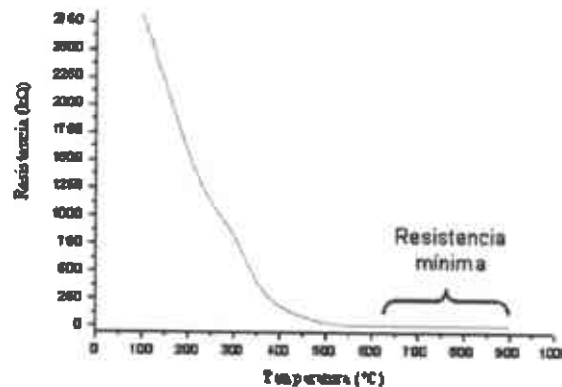
Figura 3.1. Resistencia eléctrica del Na_2SO_4 .Figura 3.2. Resistencia eléctrica del NaVO_3 .Figura 3.3. Resistencia eléctrica del V_2O_5 .Figura 3.4. Resistencia eléctrica de la sal 80% (en peso) V_2O_5 -20% (en peso) Na_2SO_4 .

Figura 3.5. Resistencia eléctrica de la ceniza natural.

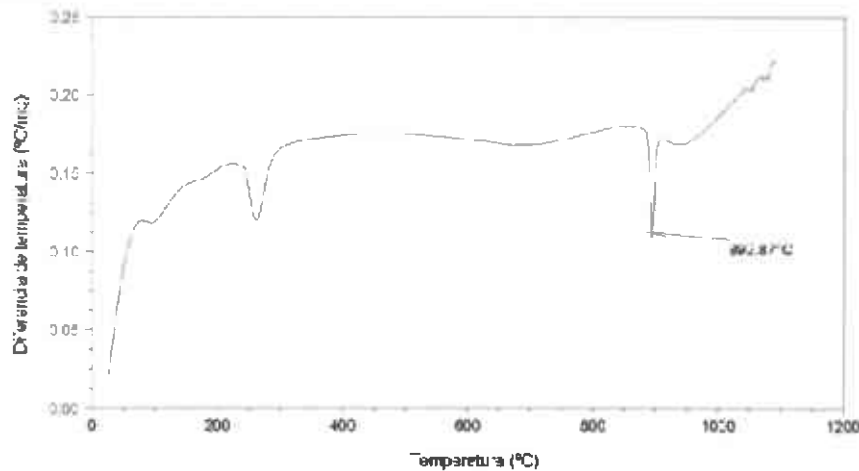
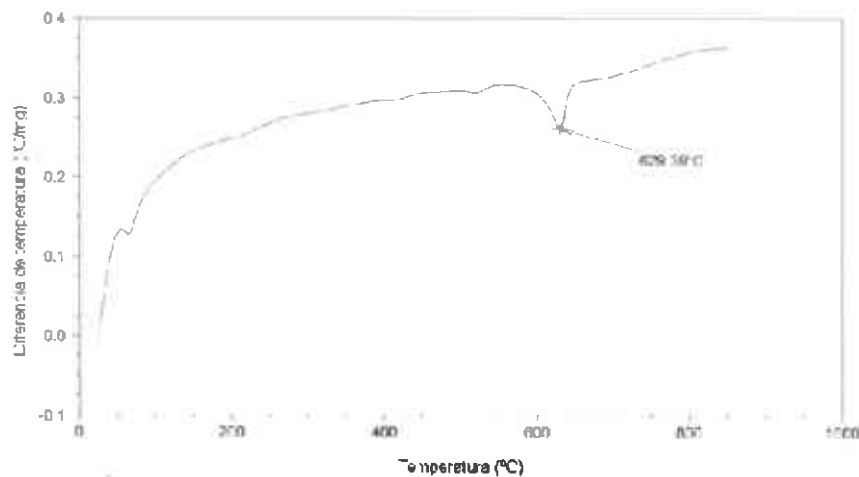
3.2. Análisis térmico diferencial.

Se realizaron pruebas de análisis térmico diferencial para conocer el punto de fusión de las sales de trabajo y así saber a que temperatura se encuentra la sal en estado líquido. Los valores de los puntos de fusión de las sales de trabajo utilizadas se presentan en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Punto de fusión de las sales de trabajo.

Sales de trabajo	Punto de Fusión
Na_2SO_4	892°C
NaVO_3	629°C
V_2O_5	683°C
80% V_2O_5 (en peso)-20% Na_2SO_4 (en peso)	587°C
Ceniza natural	756°C

Así mismo de la figura 3.6 a la 3.10 se aprecia el punto de fusión para cada una de las sales.

Figura 3.6. Análisis térmico diferencial del Na_2SO_4 .Figura 3.7. Análisis térmico diferencial del NaVO_3 .

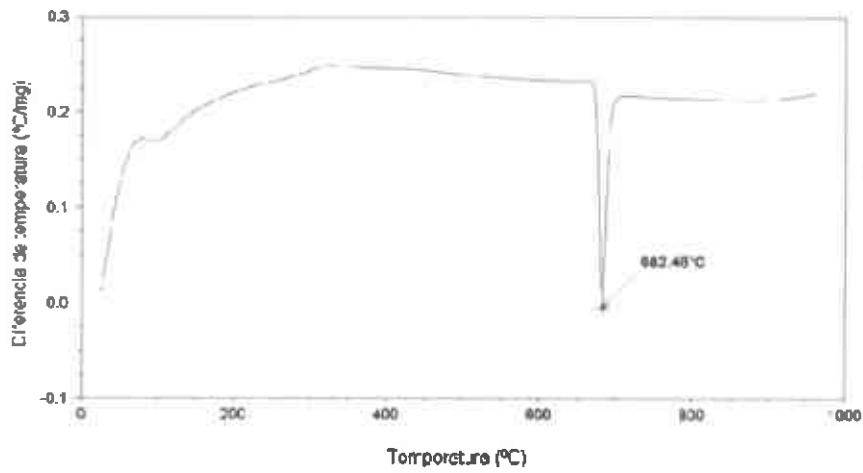


Figura 3.8. Análisis térmico diferencial del V_2O_5 .

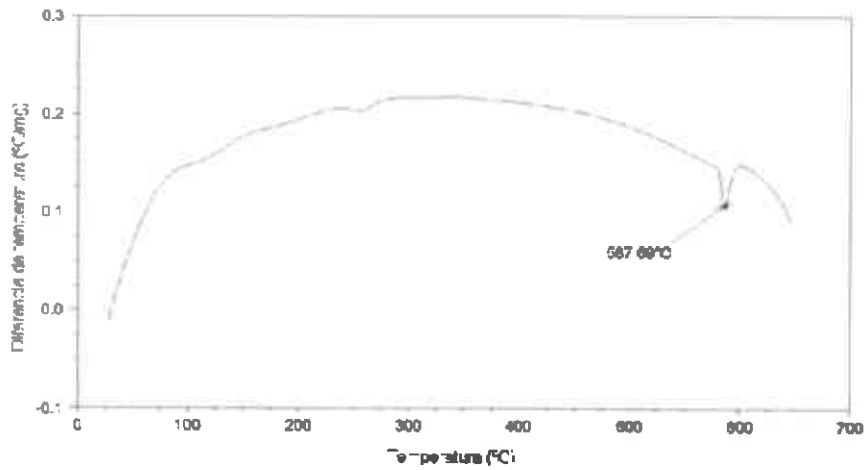


Figura 3.9. Análisis térmico diferencial de la mezcla de sal 80%(en peso) V_2O_5 -20%(en peso) Na_2SO_4 .

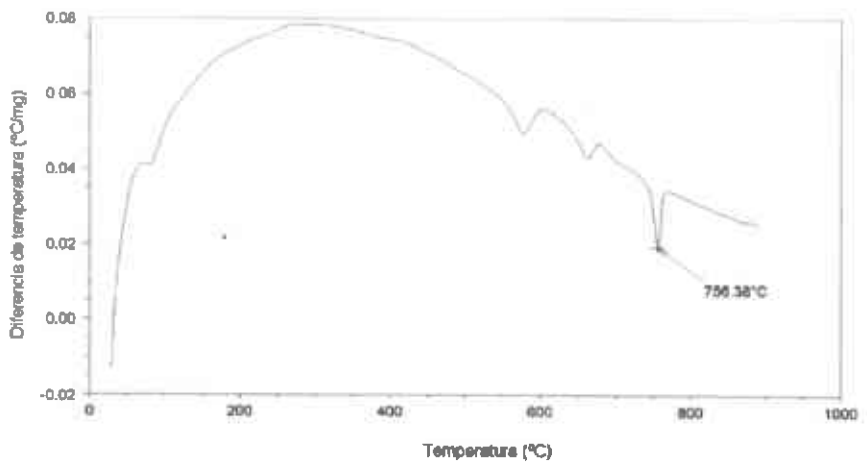


Figura 3.10. Análisis térmico diferencial de la ceniza natural.

3.3. Difracción de rayos X.

Se realizaron análisis de difracción de rayos X en las sales de trabajo, esto con el propósito de identificar los posibles compuestos causantes del deterioro de la aleación utilizada. Estos análisis se llevaron a cabo elevando la temperatura de las sales de trabajo al punto de fusión y posteriormente se obtuvieron los patrones de difracción correspondientes a cada sal de trabajo.

3.3.1. Difractograma correspondiente a la sal de Na_2SO_4 .

En la figura 3.11 se tienen los difractogramas correspondientes al Na_2SO_4 a las temperaturas de 842°C (50°C por debajo de la temperatura de fusión) y 892°C (punto de fusión de la sal). A la temperatura de 842°C los compuestos que están presentes en mayor proporción son A, C y B. A la temperatura de 892°C se tienen compuestos de D, B y C.

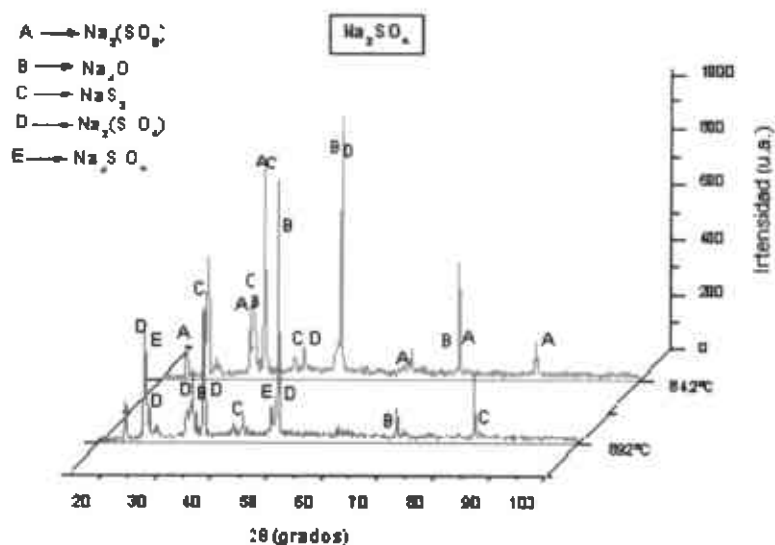


Figura 3.11. Difractograma del Na_2SO_4 a las temperaturas de 892°C y 842°C .

3.3.2. Difractograma correspondiente a la sal de NaVO_3 .

En la figura 3.12 se tienen los difractogramas correspondientes a la sal de NaVO_3 , estos corresponden a las temperaturas de 579°C (50°C por debajo de la temperatura de fusión) y 629°C (punto de fusión de la sal). En el difractograma correspondiente a la temperatura de 579°C se tienen compuestos de A y B en mayor proporción y también hay muy poco de C. Para el difractograma correspondiente a la temperatura de 629°C de A, C y E.

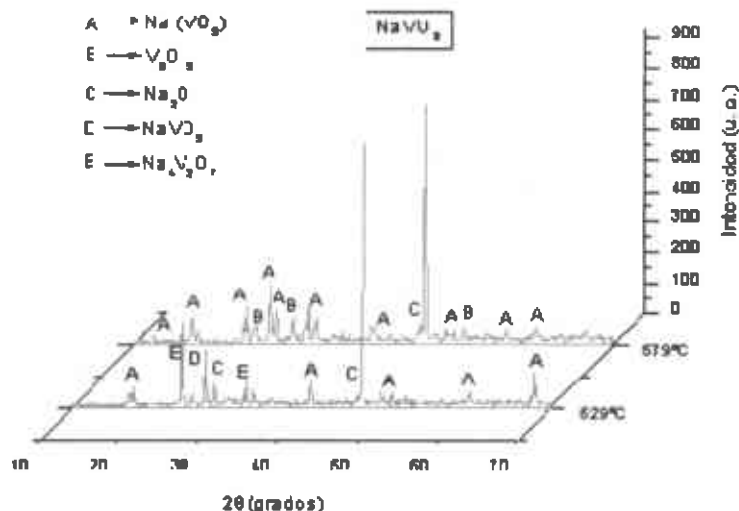


Figura 3.12. Difractograma del NaVO_3 a las temperaturas de 629°C y 579°C .

3.3.3. Difractograma correspondiente a la sal de V_2O_5 .

En la figura 3.13 se tienen los difractogramas correspondientes a la sal de V_2O_5 a las temperaturas de 632°C (50°C por debajo de la temperatura de fusión) y 682°C (punto de fusión de la sal), en ellos se observa que para la temperatura de 632°C se tiene compuestos de C y D y algo de B y E. A la temperatura de 682°C se tienen compuestos de A y B.

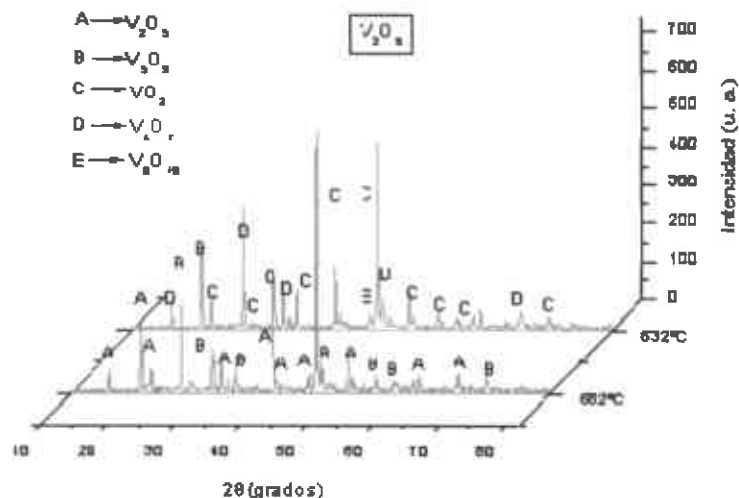


Figura 3.13. Difractograma del V_2O_5 a las temperaturas de 682°C y 632°C .

3.3.4. Difractograma correspondiente a la sal de 80%(en peso) V_2O_5 -20%(en peso) Na_2SO_4 .

En la figura 3.14 se presentan los difractogramas de la sal 80%(en peso) V_2O_5 -20%(en peso) Na_2SO_4 a las temperaturas de 537°C (50°C por debajo de la temperatura de fusión) y 587°C (punto de fusión de la sal), aquí se tiene que, a la temperatura de 537°C los compuestos presentes en el difractograma son B, E, C y D. A la temperatura de 587°C se tienen compuestos de A, G, C, H, B y F. A esta temperatura, por ser cercana a los 600°C se comienzan a formar compuestos complejos de vanadio como NaV_6O_{15} los cuales han sido reportados anteriormente [21,36]. Se esperaría, al incrementar la temperatura arriba de los 600°C, la posible formación de compuestos del tipo F presentados en el difractograma.

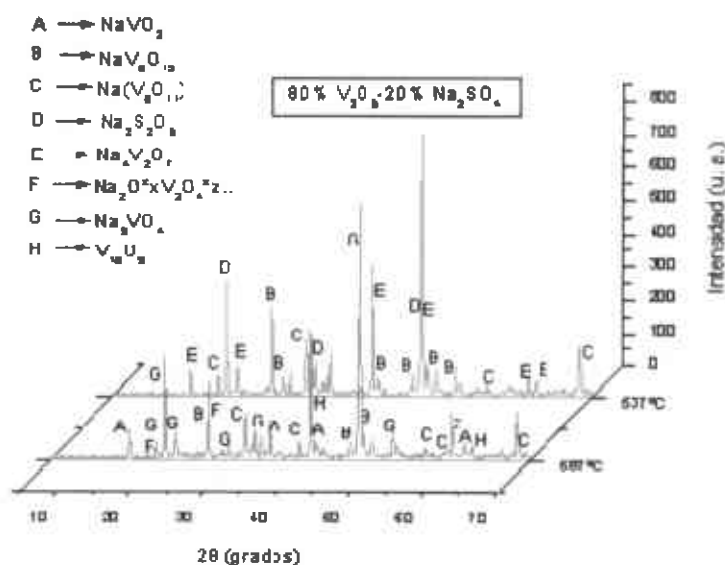


Figura 3.14. Difractograma de la sal 80%(en peso) V_2O_5 -20%(en peso) Na_2SO_4 a las temperaturas de 537°C y 587°C.

3.3.5. Difractograma correspondiente a la ceniza natural.

En la figura 3.15 se muestra el difractograma correspondiente a la ceniza natural extraída de la termoeléctrica a las temperaturas de 706°C y 756°C. A la temperatura de 706°C se presentan compuestos de E, H, B y C. A la temperatura de 756°C se tienen compuestos de J, G, A, H y F. Todos estos compuestos son complejos y se combinan entre ellos al aumentar la temperatura dando lugar a otro tipo de compuestos formados por Na, V, O y Fe como el NaV_6O_{15} (A fig. 3.15) [21].

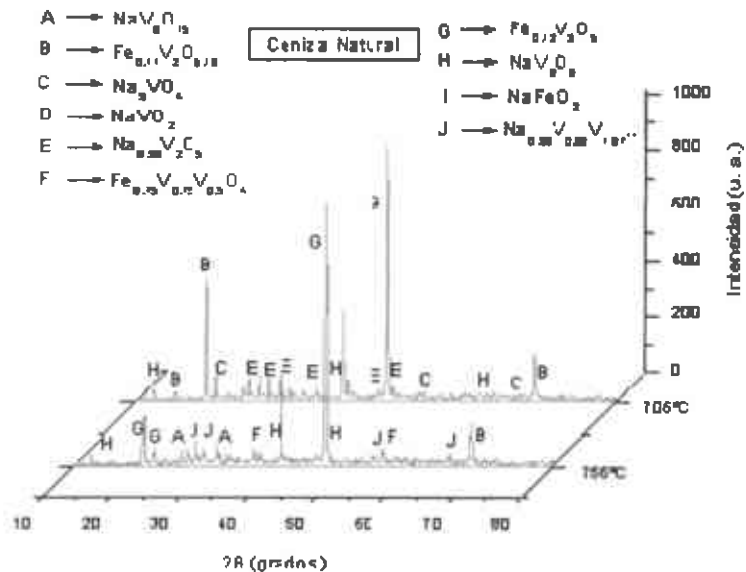


Figura 3.15. Difractograma de la ceniza natural a las temperaturas de 576°C, 662°C y 756°C.

3.4. Resistencia a la polarización lineal. (Rpl)

Una vez conocido el punto de fusión de las sales, se procedió a realizar pruebas electroquímicas, en particular utilizando las técnicas de resistencia a la polarización lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica, estas se llevaron a cabo a tres temperaturas diferentes las cuales fueron al punto de fusión, cincuenta grados por debajo del punto de fusión y cincuenta grados por encima del punto de fusión. Se realizaron mediciones de resistencia a la polarización lineal para establecer un comparativo de la velocidad de corrosión entre la técnica de corriente directa y la de corriente alterna.

3.4.1. Rpl del Inconel 718 en Na_2SO_4 .

En la figura 3.16 se presentan las curvas obtenidas al aplicar la técnica electroquímica de Rpl sobre la superaleación Inconel 718 en presencia de Na_2SO_4 a diferentes temperaturas, en la figura se aprecia que a 842°C y 892°C el comportamiento es similar, mientras que a 942°C se aprecia un aumento en la corriente, por lo cual, se tiene una menor resistencia a la polarización que conlleva a una mayor velocidad de corrosión.

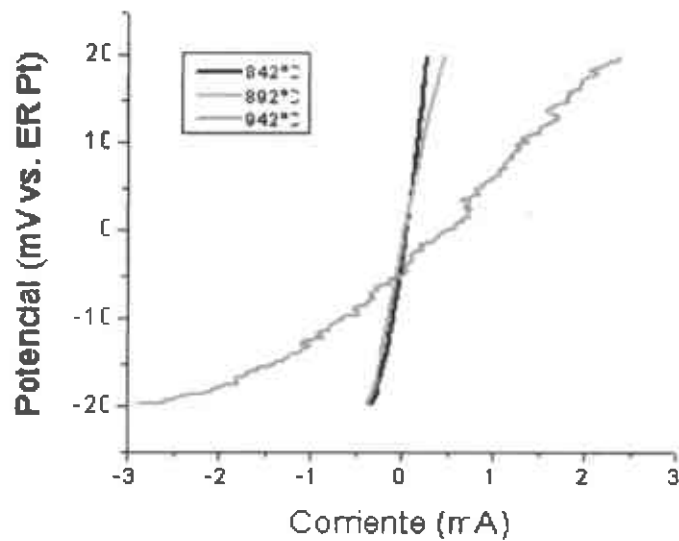


Figura 3.16. Rpl del Inconel 718 en Na_2SO_4 a las temperaturas de 842°C, 892°C y 942°C.

3.4.2. Rpl del Inconel 718 en presencia de NaVO_3 .

En la figura 3.17 se presentan las curvas obtenidas por Rpl del Inconel 718 en NaVO_3 a diferentes temperaturas, en ella se aprecia que la corriente es menor a la temperatura de 579°C, mientras que a las temperaturas de 629°C y 679°C la corriente es similar, donde se presenta mayor corrosión es a la temperatura de 679°C.

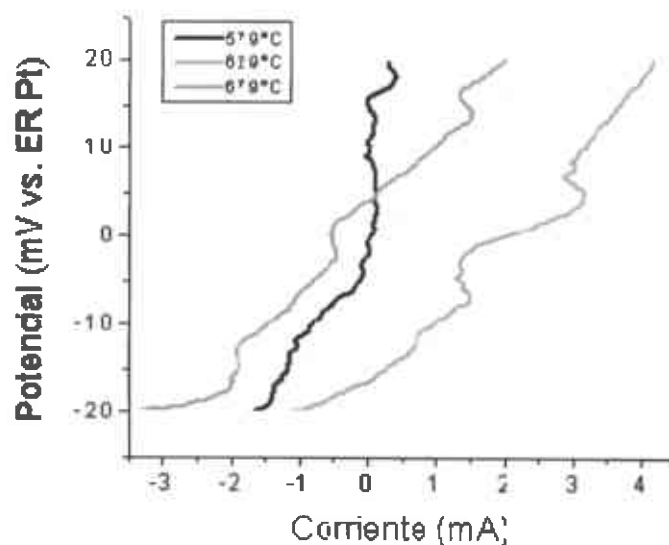


Figura 3.17. Rpl del Inconel 718 en NaVO_3 a las temperaturas de 579°C, 629°C y 679°C.

3.4.3. Rpl del Inconel 718 en presencia de V_2O_5 .

En la figura 3.18 se presentan las curvas obtenidas por Rpl del Inconel 718 en V_2O_5 , se aprecia que la corriente en las curvas que corresponden a la temperatura de 733°C y 683°C es similar y se tiene una diferencia más apreciable (disminución de la corriente) en la curva a una temperatura de 633°C, por ello la velocidad de corrosión es menor.

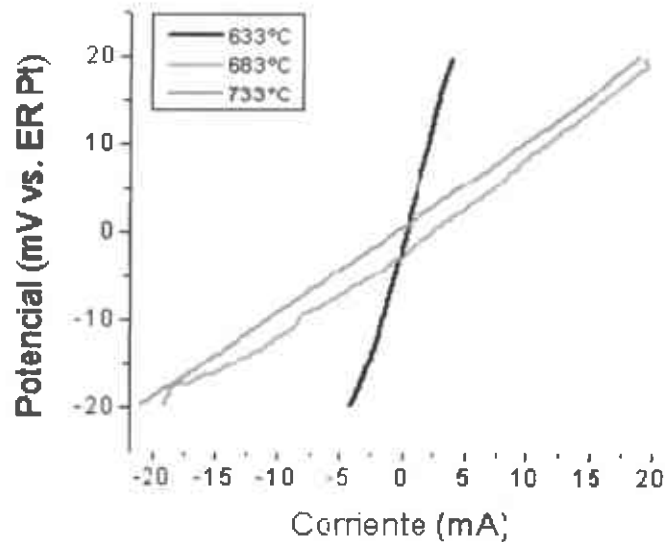


Figura 3.18. Rpl del Inconel 718 en V_2O_5 a las temperaturas de 633°C, 683°C y 733°C.

3.4.4. Rpl del Inconel 718 en presencia de la mezcla de sales sintéticas 80%(en peso) V_2O_5 -20%(en peso) Na_2SO_4 .

En la figura 3.19 se presentan las curvas obtenidas por Rpl del Inconel 718 en mezcla de sales sintéticas 80%(en peso) V_2O_5 -20%(en peso) Na_2SO_4 , se aprecia que la resistencia a la polarización disminuye con la temperatura.

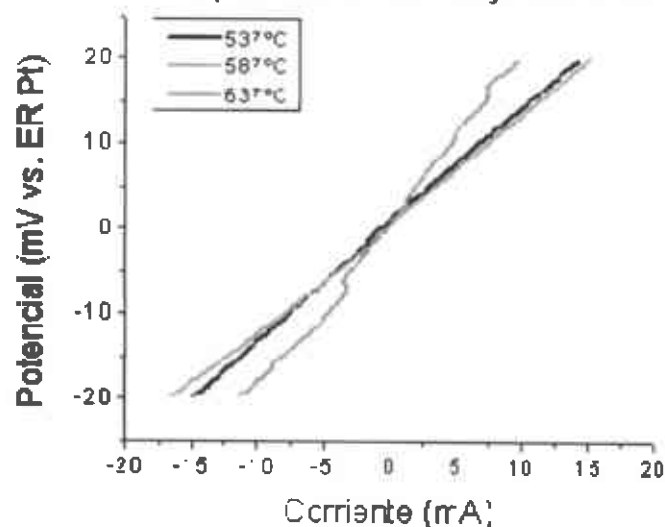


Figura 3.19. Rpl del Inconel 718 en mezcla de sales sintéticas 80%(en peso) V_2O_5 -20%(en peso) Na_2SO_4 a las temperaturas de 537°C, 587°C y 637°C.

3.4.5. Rpl del Inconel 718 en presencia de ceniza natural extraída de termoeléctrica.

En la figura 3.20 se presentan las curvas obtenidas por Rpl del Inconel 718 en presencia de la ceniza natural a diferentes temperaturas. En este caso también la corriente disminuye con la temperatura, presentando mayor resistencia del material a la temperatura mas elevada. Esto se debe a la formación de un óxido más compacto (ver apartado microscopía electrónica de barrido) que no se presenta igual a la temperatura de 706°C.

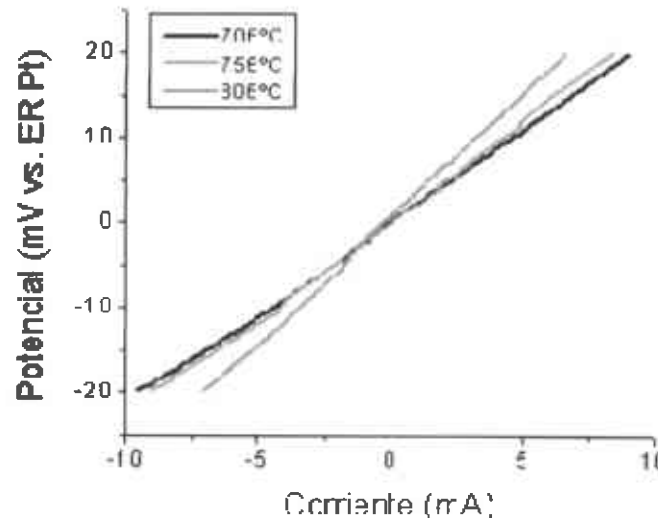


Figura 3.20. Rpl del Inconel 718 en ceniza natural a las temperaturas de 706°C, 756°C y 806°C.

3.4.6. Resultados electroquímicos de Resistencia a la polarización lineal.

En la tabla 3.5 se presentan los valores de velocidad de corrosión obtenidos de las mediciones que se realizaron mediante la técnica de resistencia a la polarización, aquí se observa que para el Inconel 718 el medio mas agresivo a la temperatura de 50°C por debajo del punto de fusión es la mezcla de sales sintéticas 80%(en peso) V_2O_5 -20%(en peso) Na_2SO_4 , mientras que a la temperatura del punto de fusión fue nuevamente la mezcla de sales sintéticas 80%(en peso) V_2O_5 -20%(en peso) Na_2SO_4 . A la temperatura de 50°C por arriba del punto de fusión el medio más agresivo para la aleación fue V_2O_5 . En general la mayor velocidad de corrosión se presenta en la sal de V_2O_5 50°C arriba del punto de fusión correspondiente a 733°C y, la menor velocidad de corrosión se presenta en la sal sintética Na_2SO_4 a una temperatura de 842°C, la cual es 50°C por debajo del punto de fusión.

Tabla 3.5. Resultados electroquímicos de Rpl.

Medio corrosivo	Temperatura (°C)	Rpl (Ω)	I _{corr} mA/cm ²
Na ₂ SO ₄	842	65.18	0.1528
Na ₂ SO ₄	892	50.66	0.1958
Na₂SO₄	942	9.044	0.9423
NaVO ₃	579	42.40	0.1654
NaVO ₃	629	8.46	1.1613
NaVO₃	679	6.93	1.2846
V ₂ O ₅	633	11.51	0.8574
V ₂ O ₅	683	1.31	6.22
V ₂ O ₅	733	0.9420	7.915
80%(en peso)V ₂ O ₅ - 20%(en peso)Na ₂ SO ₄	537	1.3619	7.1296
80%(en peso)V ₂ O ₅ - 20%(en peso)Na ₂ SO ₄	587	1.2047	6.8193
80%(en peso)V ₂ O ₅ - 20%(en peso)Na ₂ SO ₄	637	1.9970	4.591
Ceniza natural	706	2.1306	4.0143
Ceniza natural	756	2.2543	3.4043
Ceniza natural	806	3.2631	2.8766

■ Punto de fusión. ■ Mayor velocidad de corrosión. ■ Menor velocidad de corrosión.

Para poder apreciar de mejor manera el comportamiento presentado por el inonel 718 a las temperaturas de experimentación se graficaron los valores de I_{corr} en función de la temperatura y la sal utilizada, figura 3.21.

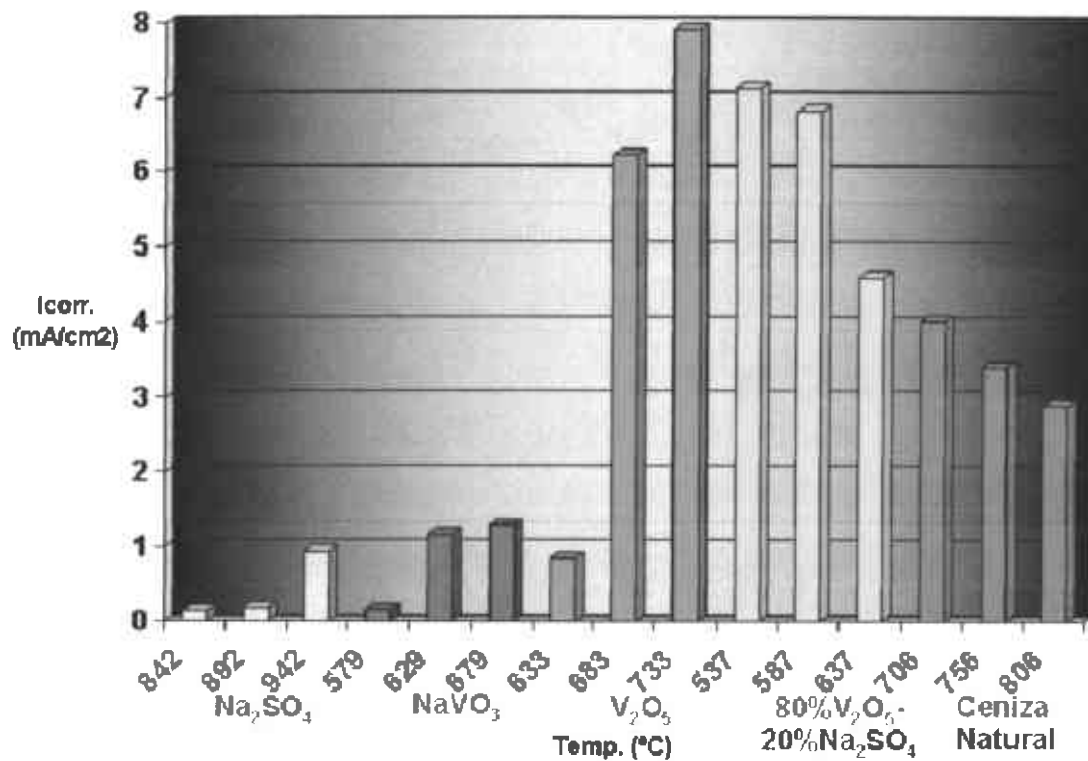


Figura 3.21. Efecto de la temperatura en el inconel 718 utilizando resistencia a la polarización.

En la figura 3.21 se observa que al incrementarse la temperatura en las sales de Na_2SO_4 , NaVO_3 y V_2O_5 la velocidad de corrosión aumenta, contrariamente a lo que sucede en las sales $80\%\text{V}_2\text{O}_5$ - $20\%\text{Na}_2\text{SO}_4$ y ceniza natural, donde al aumentar la temperatura la velocidad de corrosión disminuye.

3.5. Espectroscopia de impedancia electroquímica.

3.5.1. Los resultados que se obtuvieron para las pruebas realizadas en Na_2SO_4 fueron los siguientes:

La figura 3.22 muestra un comportamiento en el cual, el mecanismo que controla el proceso de corrosión es el de activación y difusión, con una resistencia de la solución de $8.16 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

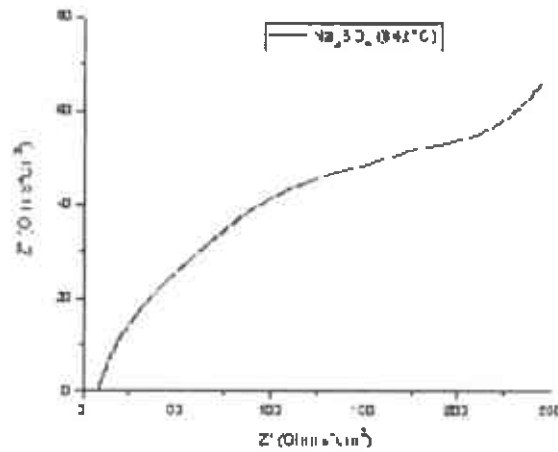


Figura 3.22. Comportamiento del Inconel 718 en Na_2SO_4 a 842°C .

La figura 3.23 muestra el comportamiento del Na_2SO_4 a 892°C , la cual presenta un comportamiento cuyo mecanismo dominante es el de activación presentando una resistencia en el electrolito de $1.096\Omega^*\text{cm}^2$.

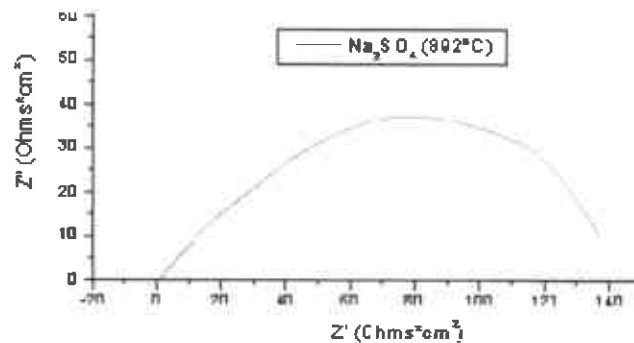


Figura 3.23. Comportamiento del Inconel 718 en Na_2SO_4 a 892°C .

La figura 3.24, muestra el comportamiento del Na_2SO_4 a una temperatura de 942°C , presentando un comportamiento en el cual, el mecanismo que controla el proceso de corrosión es el de activación, con una resistencia del electrolito es de $0.619\Omega^*\text{cm}^2$.

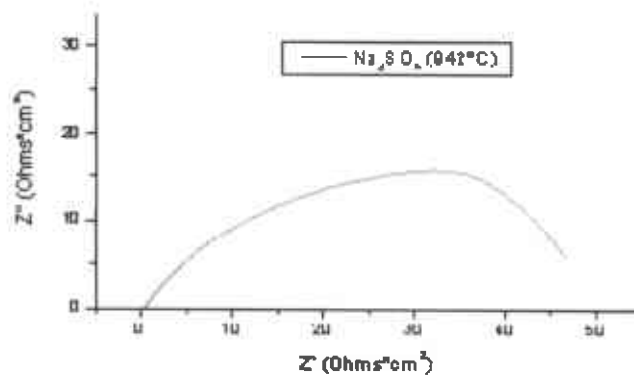


Figura 3.24. Comportamiento del Inconel 718 en Na_2SO_4 a 942°C .

En la figura 3.25 se presentan las curvas del Na_2SO_4 a las temperaturas de prueba, en ellas se observan que a temperaturas más elevadas el mecanismo que controla el proceso de corrosión es el de activación. Además conforme aumenta la temperatura la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) va disminuyendo.

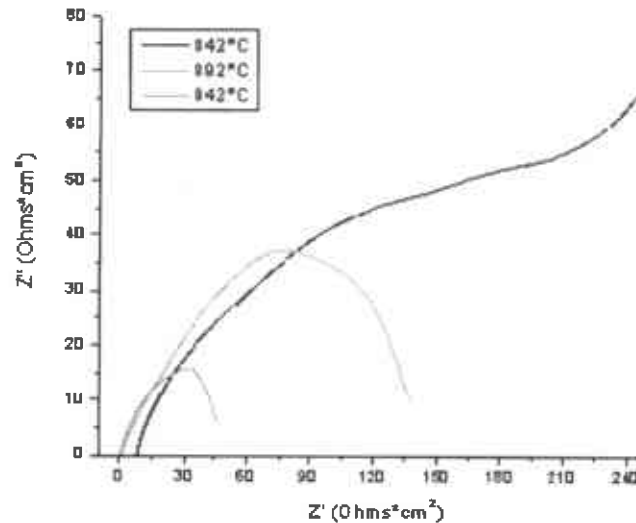


Figura 3.25. Comportamiento del Inconel 718 en Na_2SO_4 a diferentes temperaturas.

3.5.2. Los resultados para el NaVO_3 fueron los siguientes:

En la figura 3.26 y a una temperatura de 579°C se observa un comportamiento en el cual el mecanismo que controla el proceso de corrosión es el de activación, la resistencia que presenta el electrolito es $2.30 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

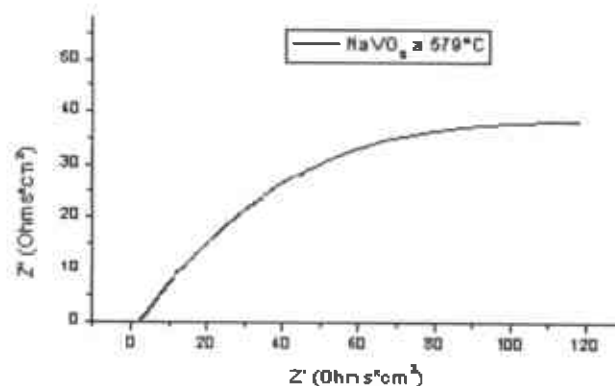


Figura 3.26. Comportamiento del Inconel 718 en NaVO_3 a una temperatura de 579°C .

En la figura 3.27 se presenta el comportamiento del NaVO_3 , a una temperatura de 629°C y en ella se observa la formación de dos semicírculos, uno en altas frecuencias y el otro a bajas frecuencias, el mecanismo presente es el de activación. La resistencia que presenta el electrolito es de $2.32 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

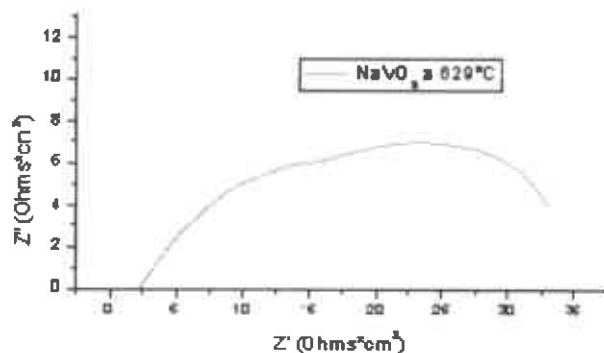


Figura 3.27. Comportamiento del Inconel 718 en NaVO_3 a una temperatura de 629°C .

En la figura 3.28 se tiene un comportamiento en el cual el mecanismo que esta presente es el de activación y difusión, la resistencia que presenta el electrolito es de $1.407 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

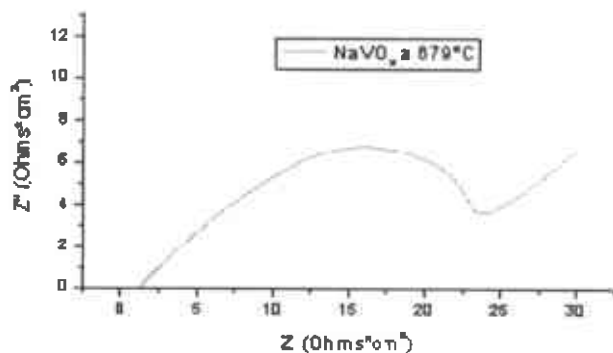


Figura 3.28. Comportamiento del Inconel 718 en NaVO_3 a una temperatura de 679°C .

En la figura 3.29 se presentan las curvas agrupadas de las pruebas en NaVO_3 , donde se aprecia que al aumentar la temperatura el mecanismo de corrosión esta controlado por un proceso de activación y difusión a la temperatura de 679°C , lo cual, para las dos temperaturas menores no se presenta (únicamente se presenta un mecanismo de activación), de igual manera al incrementar la temperatura la resistencia a la transferencia de carga va disminuyendo.

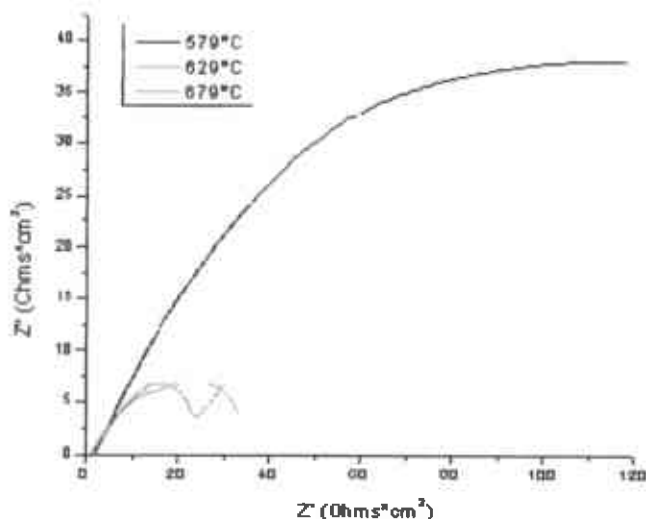


Figura 3.29. Comportamiento del Inconel 718 a diferentes temperaturas en NaVO_3

3.5.3. Los resultados que se obtuvieron del V_2O_5 .

En el análisis correspondiente a este medio no se pudo llevar a cabo, esto debido a la complejidad de las curvas obtenidas, ya que no se apreciaba un comportamiento, que permita realizar un análisis cualitativo y mucho menos cuantitativo. Debido a ello se optó por no presentar resultado alguno, para evitar incurrir en resultados erróneos y hacer un análisis inadecuado.

3.5.4. Resultados obtenido en una combinación de sales sintéticas la cual consiste en 80%(en peso) V_2O_5 -20%(en peso) Na_2SO_4 .

También se hicieron pruebas con el Inconel 718 en una mezcla de sales, presentando los siguientes resultados:

A una temperatura de 537°C y de acuerdo a la figura 3.30 se obtuvo un comportamiento en el cual, el mecanismo dominante es el de activación, se presenta también una distorsión en frecuencias bajas la cual es un efecto causado por el incremento de la velocidad de corrosión durante el proceso, debido al tiempo que se requirió para llevar a cabo la medición ^[68]. La resistencia que presenta el electrolito es de $2.62 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

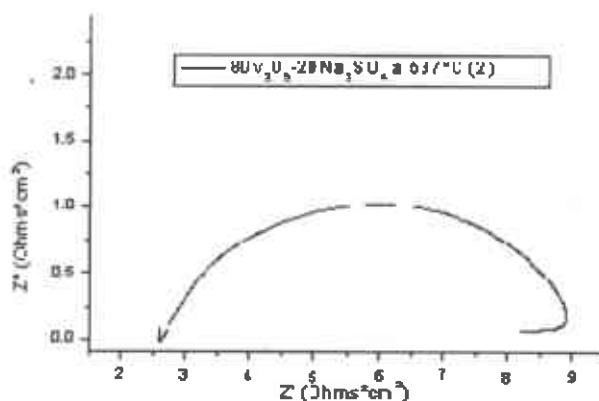


Figura 3.30. Comportamiento del Inconel 718 en 80%(en peso) V_2O_5 -20%(en peso) Na_2SO_4 a una temperatura de 537°C.

La figura 3.31 presenta un comportamiento en el cual, el mecanismo presente es el de activación, aquí en este caso se observa una distorsión nuevamente en bajas frecuencias pero en este caso es del tipo en el cual, se atribuye a que la velocidad de corrosión disminuyó durante el proceso de medición, eso causado por el tiempo que se requirió para llevar a cabo el monitoreo [58]. La resistencia del electrolito es de $1.30 \Omega \cdot cm^2$.

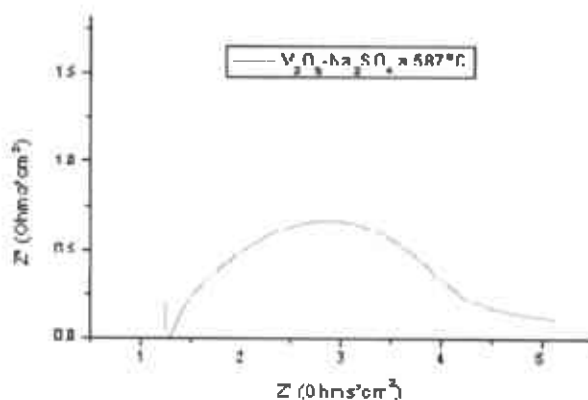


Figura 3.31. Comportamiento del Inconel 718 en 80%(en peso) V_2O_5 -20%(en peso) Na_2SO_4 a una temperatura de 587°C.

La figura 3.32 presenta un comportamiento en el cual, el mecanismo presente es el de activación. La resistencia de la solución es de $1.90 \Omega \cdot cm^2$.

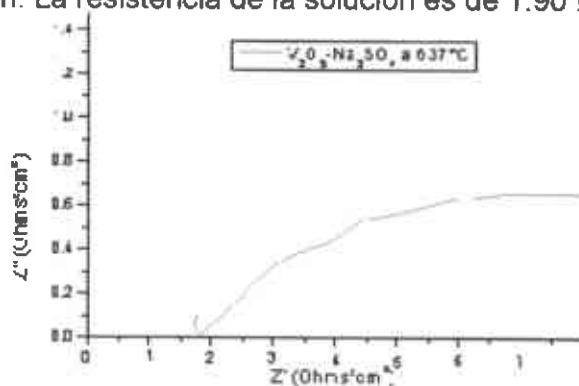


Figura 3.32. Comportamiento del Inconel 718 en 80%(en peso) V_2O_5 -20%(en peso) Na_2SO_4 a una temperatura de 637°C.

En la figura 3.33 se presentan las graficas para cada una de las temperaturas de experimentación de la sal utilizada, donde el mecanismo que esta presente en las tres temperaturas es el de activación, observándose que el semicírculo a la temperatura de 637°C no se completa, como en los otros dos casos.

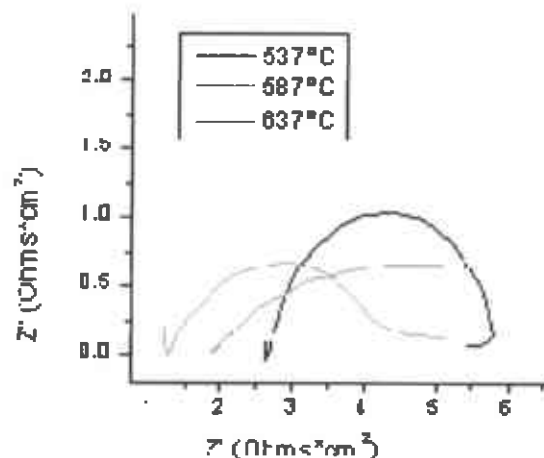


Figura 3.33. Comportamiento del Inconel 718 en 80%(en peso) V_2O_5 -20%(en peso) Na_2SO_4 a diferentes temperaturas.

3.5.5. Resultados obtenidos del Inconel 718 en la ceniza natural se presentan a continuación:

En la figura 3.34 se observa un comportamiento en el cual, el mecanismo que domina el proceso corrosivo es el de activación. La resistencia del electrolito es de $5.89 \Omega \cdot cm^2$.

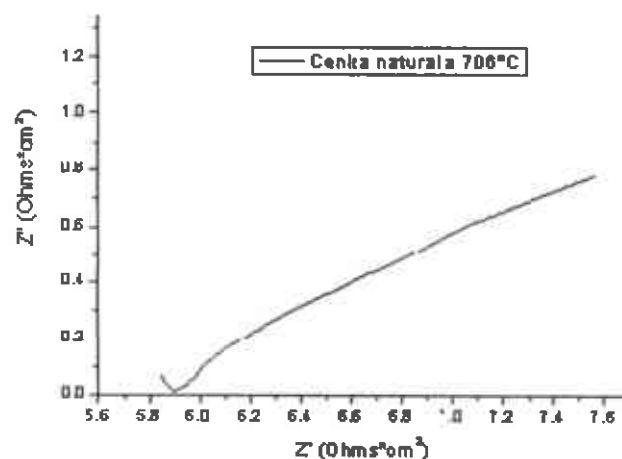


Figura 3.34. Comportamiento del Inconel 718 en ceniza natural a una temperatura de 706°C.

En la figura 3.35 se tiene un comportamiento en el cual el mecanismo dominante es el de activación, con una resistencia del electrolito de $6.38 \Omega \cdot cm^2$.

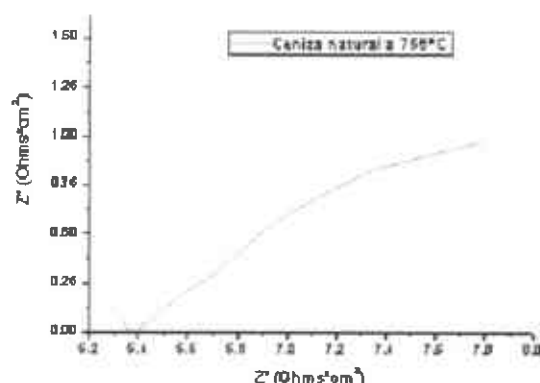


Figura 3.35. Comportamiento del Inconel 718 en ceniza natural a una temperatura de 756°C.

En la figura 3.36 se tiene un comportamiento en el cual es mecanismo que predomina es el de activación, debido al semicírculo que se aprecia. La resistencia del electrolito es de $9.21 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

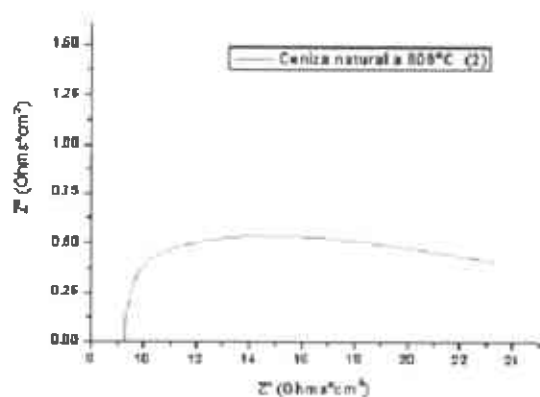


Figura 3.36. Comportamiento del Inconel 718 en ceniza natural a una temperatura de 806°C.

En la figura 3.37 se presentan las graficas a las temperaturas de experimentación, se observa que el mecanismo que predomina en el proceso de corrosión es el de activación, sin embargo, cabe mencionar que por la escala que se tiene en la figura, se pudiese incurrir en el error de interpretar que las curvas desarrolladas a las temperaturas de 706°C y 756°C presentan un mecanismo controlado por difusión, por lo anterior, ver figuras 3.34 y 3.35.

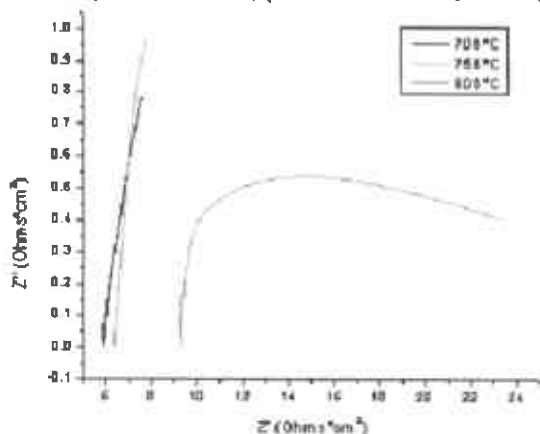


Figura 3.37. Comportamiento del Inconel 718 en ceniza natural a diferentes temperaturas.

3.5.6. Resultados electroquímicos de los diagramas de Nyquist.

En la tabla 3.6 se presentan los resultados electroquímicos de los diagramas de Nyquist, en ella se tiene entre otros parámetros, la I_{corr} en mA/cm^2 . En la tabla se presenta que para la aleación Inconel 718 el medio más agresivo 50°C por debajo del punto de fusión fue la combinación de sales sintéticas 80%(en peso) V_2O_5 -20%(en peso) Na_2SO_4 , mientras que al punto de fusión fue la combinación de sales sintéticas 80%(en peso) V_2O_5 -20%(en peso) Na_2SO_4 . A la temperatura de 50°C arriba del punto de fusión en medio que más agresivo fue nuevamente la combinación de sales sintéticas 80%(en peso) V_2O_5 -20%(en peso) Na_2SO_4 . En general la mayor velocidad de corrosión se presentó en la combinación de sales sintéticas 80%(en peso) V_2O_5 -20%(en peso) Na_2SO_4 , a una temperatura de 537°C (50°C abajo del punto de fusión de la sal), y la menor velocidad de corrosión se presentó en la sal sintética de Na_2SO_4 a una temperatura de 842°C que es 50°C abajo del punto de fusión.

Tabla 3.6. Resultados electroquímicos de los diagramas de Nyquist

Medio corrosivo	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	R_{sol} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dl} (F)	I_{corr} mA/cm^2
Na_2SO_4	842	8.16	311.0	0.00906	0.083
Na_2SO_4	892	1.09	145.8	0.012	0.178
Na_2SO_4	942	0.62	48.8	0.173	0.534
NaVO_3	579	2.30	193.0	0.044	0.135
NaVO_3	629	2.32	34.7	0.051	0.750
NaVO_3	679	1.41	23.7	0.118	1.09
80%(en peso) V_2O_5 - 20%(en peso) Na_2SO_4	537	2.62	3.25	0.021	8.01
80%(en peso) V_2O_5 - 20%(en peso) Na_2SO_4	587	1.30	3.3	0.14	7.88
80%(en peso) V_2O_5 - 20%(en peso) Na_2SO_4	637	1.91	5.4	0.647	4.83
Ceniza natural	706	5.89	4.1	3.74	6.36
Ceniza natural	756	6.39	4.9	7.23	5.29
Ceniza natural	806	9.21	6.5	0.157	3.98

■ Punto de fusión. ■ Mayor velocidad de corrosión. ■ Menor velocidad de corrosión.

Para visualizar de una mejor manera el comportamiento presentado por la aleación en los medios utilizados y temperaturas se graficaron los valores de I_{corr} en función de las temperaturas y las diferentes sales, figura 3.38.

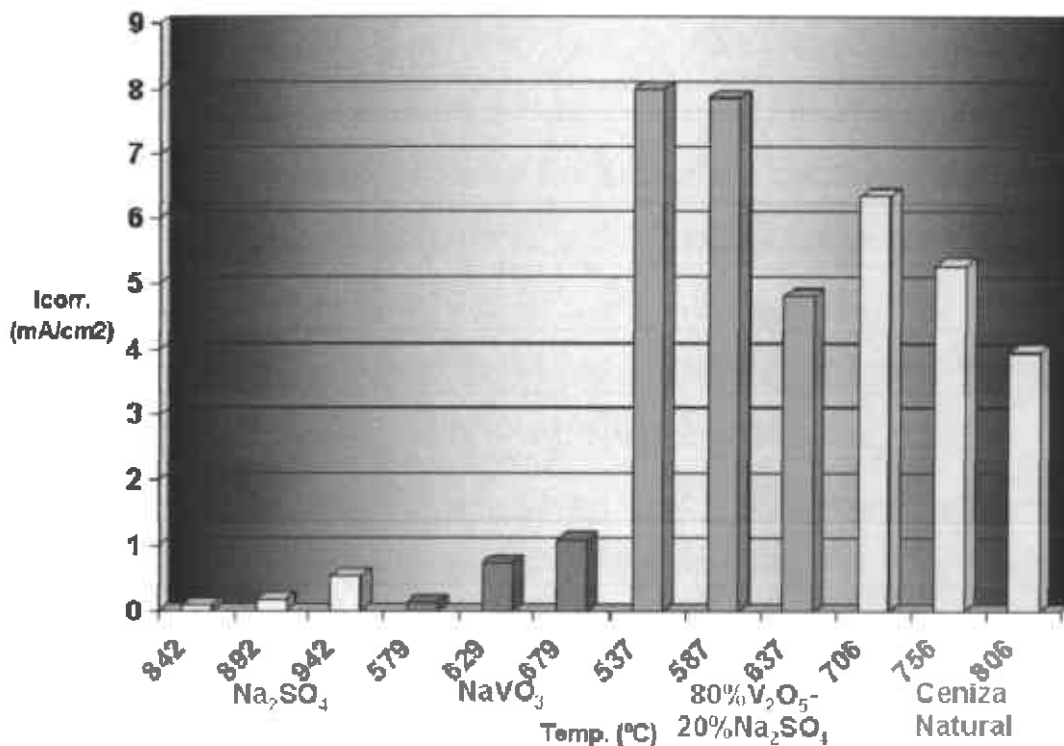


Figura 3.38. Efecto de la temperatura del inonel 718 utilizando impedancia electroquímica.

El comportamiento presentado en la figura 3.38 es similar al de la figura 3.21, donde en las sales de Na₂SO₄ y NaVO₃ la I_{corr} se incrementa con la temperatura, mientras que en la mezcla de sales 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ y la ceniza natural la I_{corr} disminuye al incrementarse la temperatura, en estos dos últimos casos este comportamiento se atribuye a que, en estos medios al incrementarse la temperatura se forma una especie de oxido más protector por ello decrece la I_{corr.}, además que cuanto mayor sea la R_{tc} menor será la degradación del material.

3.6. Microscopia electrónica de barrido.

Los análisis que se hicieron en microscopia electrónica de barrido fueron mapeos elementales y perfiles de línea.

3.6.1. Mapeos elementales.

En la figura 3.39 se presentan mapeos elementales del Inconel 718 en Na₂SO₄ a las temperaturas de 842°C, 892°C y 942°C, en ellos se observa que el depósito de corrosión que esta presente se conforma básicamente de Cr y O, por otro lado el S esta presente dentro de la aleación base Ni.

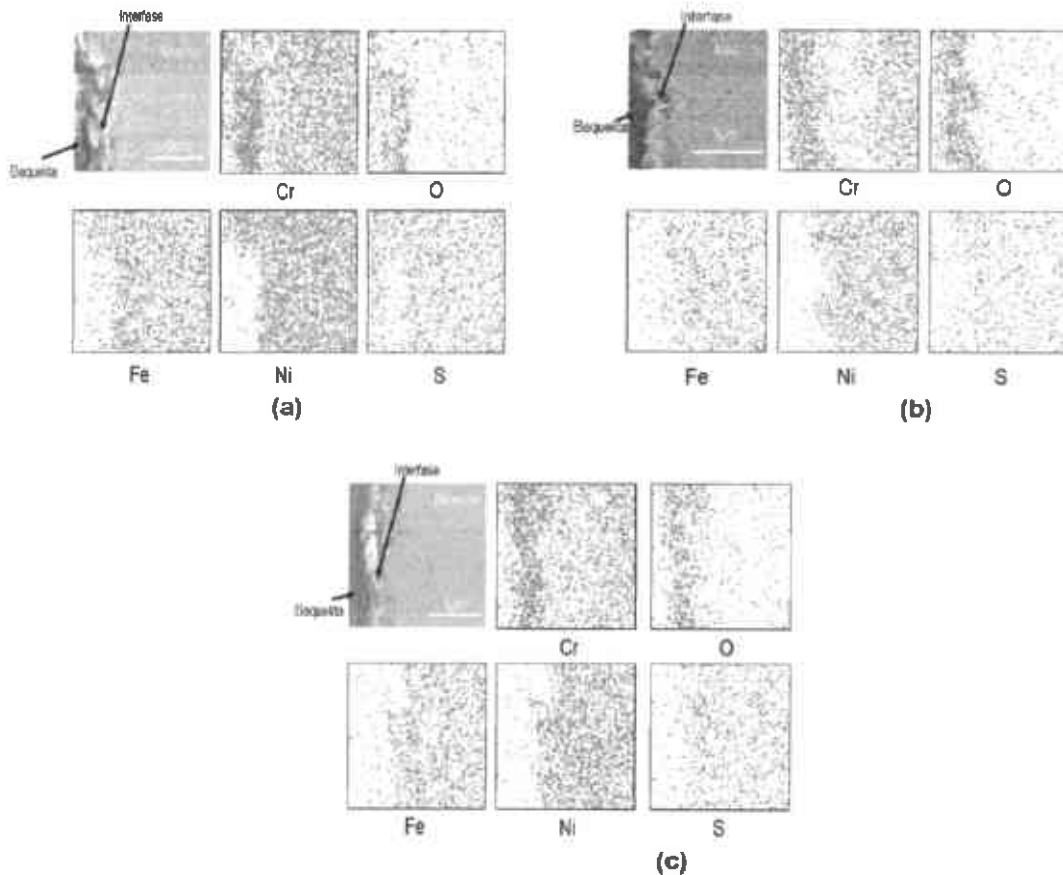
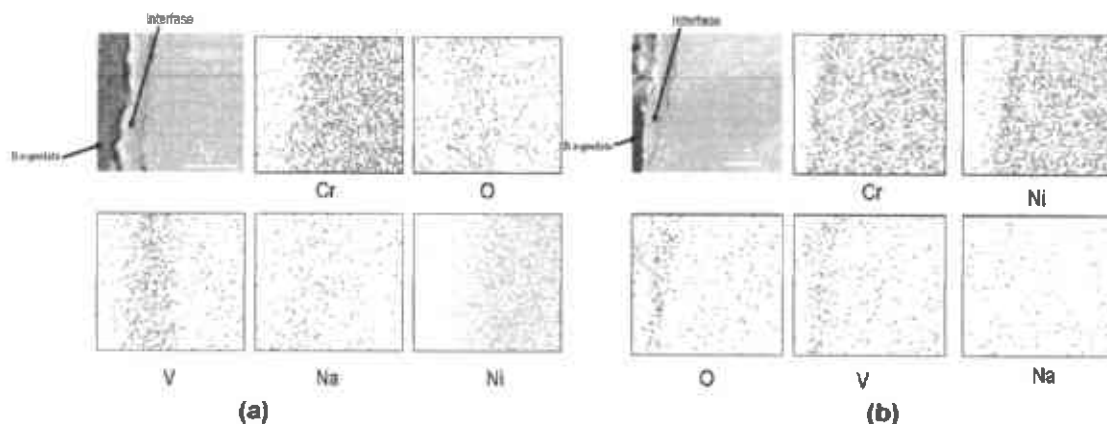


Figura 3.39. Mapeos elementales del Inconel 718 en Na_2SO_4 a diferentes temperaturas, (a) 842°C, (b) 892°C y (c) 942°C.

En la figura 3.40 se tiene el mapeo del Inconel 718 en NaVO_3 a las temperaturas de 579°C, 629°C y 679°C, aquí se observa que la interfase entre la sal fundida y la aleación esta compuesta de oxígeno, cromo y vanadio. El sodio esta presente en menor proporción, esto para la figura 3.40 (a). En las figuras 3.40 (b) y (c) se tiene un depósito formado principalmente de oxígeno, cromo y un poco de vanadio. En este caso el oxido más protector (más compacto y sin fisuras) se aprecia a la temperatura mas baja (Fig. 3.40a).



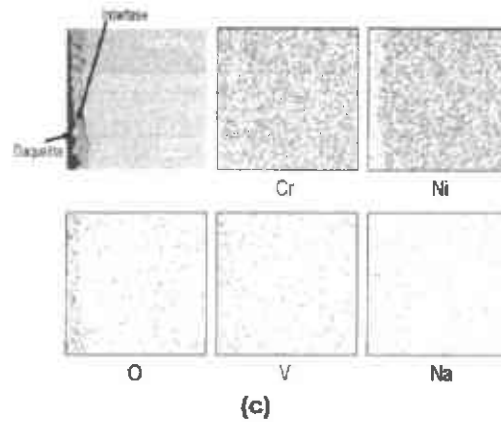


Figura 3.40. Mapeos elementales del Inconel 718 en NaVO_3 a las temperaturas de (a) 579°C , (b) 629°C y (c) 679°C .

En la figura 3.41 se presentan los mapeos elementales del Inconel 718 en V_2O_5 a diferentes temperaturas, en esta figura se observa un depósito compuesto de oxígeno, vanadio y cromo figura 3.41(a). En la figura 3.41(b) se tiene un depósito formado principalmente de oxígeno, vanadio y cromo, además de que se aprecia la dispersión de óxidos dentro del depósito de la sal. Para la figura 3.41(c) están presentes el oxígeno, vanadio y cromo en el depósito de corrosión, en los tres casos el cromo se distribuye tanto en el depósito de corrosión como en la aleación.

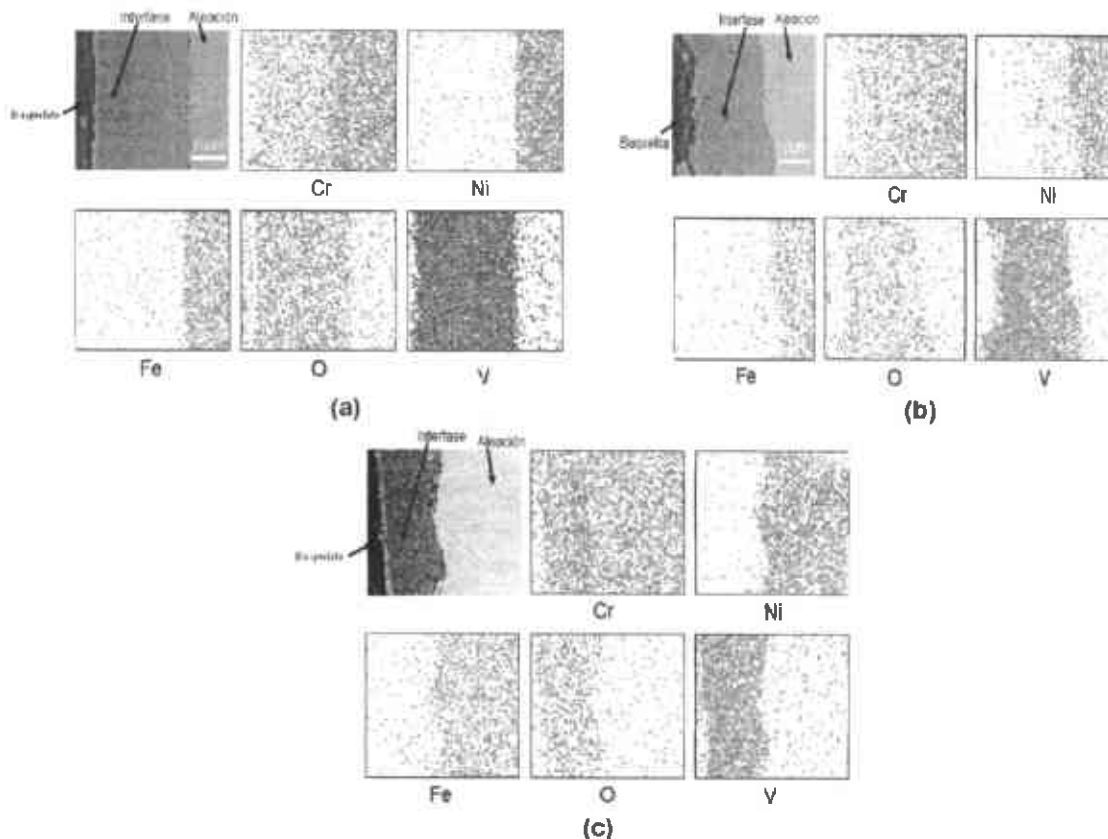


Figura 3.41. Mapeos elementales del Inconel 718 en V_2O_5 a las temperaturas de (a) 633°C , (b) 683°C y (c) 733°C .

En la figura 3.42 se tiene el mapeo elemental del Inconel 718 en una combinación de sales sintéticas la cual es 80% (en peso) V_2O_5 -20% (en peso) Na_2SO_4 , en esta figura se observa para el caso de la figura 3.42(a) se tiene una interfase muy marcada de azufre, el Cr se encuentra distribuido tanto en el depósito como en la aleación, en el depósito esta presente tanto el V como el O. En la figura 3.42(b) se tiene un depósito formado básicamente de O y V, se tiene la presencia de S distribuido en la aleación, en este caso se tiene un precipitado de Nb de la aleación el cual al estar en contacto con la sal que contiene cierta cantidad de S formo un sulfuro, el Cr nuevamente esta presente tanto en la aleación como en el depósito, se encuentra también un poco de Na.

En la figura 3.42(c) se tiene un depósito formado por O y V y con el Cr distribuido tanto en la aleación como en el depósito, el S nuevamente penetra en la aleación y se observa algo de ataque por sulfidación interna.

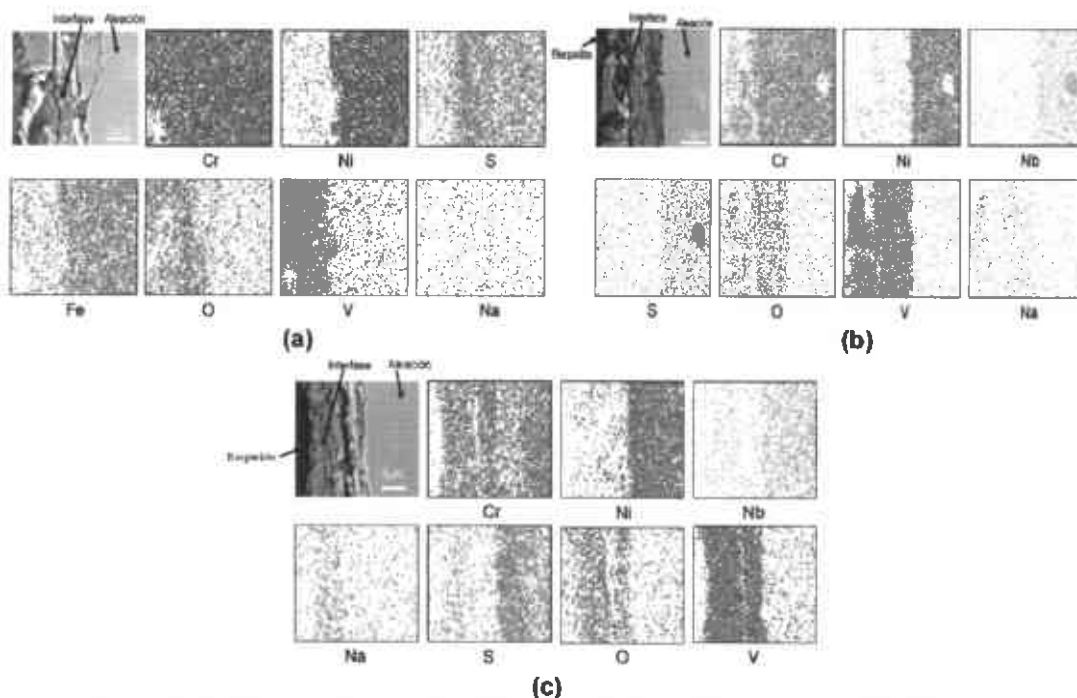


Figura 3.42. Mapeos elementales del Inconel 718 en 80% (en peso) V_2O_5 -20% (en peso) Na_2SO_4 a las temperaturas de (a) 537°C, (b) 587°C y (c) 637°C.

En la figura 3.43 se presentan los mapeos elementales del Inconel 718 en presencia de una ceniza natural, la cual arroja que en el depósito de corrosión se tiene principalmente de O, V y algo de Fe con el Cr distribuido tanto en la aleación como en el depósito, se tiene presencia de S en los tres casos pero con mayor presencia en la figura 3.43(a).

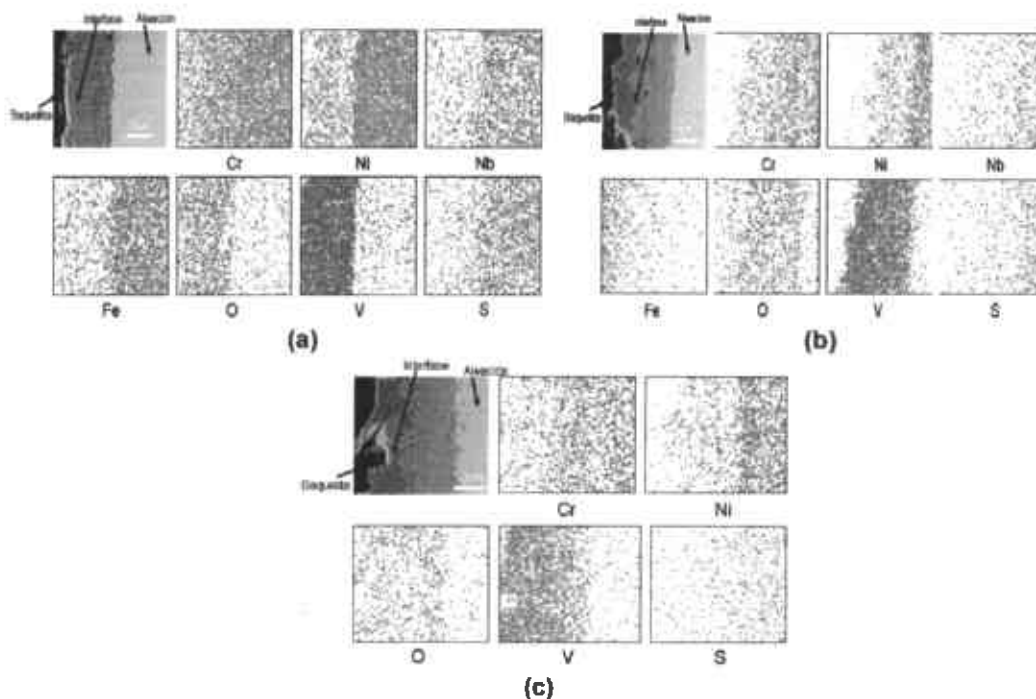


Figura 3.43. Mapeos elementales del Inconel 718 en ceniza natural a las temperaturas de (a) 706°C, (b) 756°C y (c) 806°C.

3.6.2. Perfiles de línea.

El perfil de línea consiste en la distribución elemental a lo largo de una línea, conociendo así que elementos están presentes en un análisis más a detalle.

3.6.2.1. Perfiles de línea del Inconel 718 en Na_2SO_4 a diferentes temperaturas.

De acuerdo al perfil de línea (PL) de la figura 3.44, se tiene una interfase entre la aleación y el depósito que esta formado básicamente de O y Cr y al pasar esta pequeña película se observa un aumento de S dentro de la aleación.

En el perfil de línea de la figura 3.45 se tiene una película de O y Cr en la interfase metal-depósito y con algo de S presente dentro de la aleación, lo cual causa ataque por sulfidación.

El perfil de línea de la figura 3.46 se presenta una distribución de O y Cr en la interfase entre el metal-depósito y un pequeño intervalo 3 y 4.5 μm donde la concentración de S aumenta y, el O y Cr empieza a disminuir.

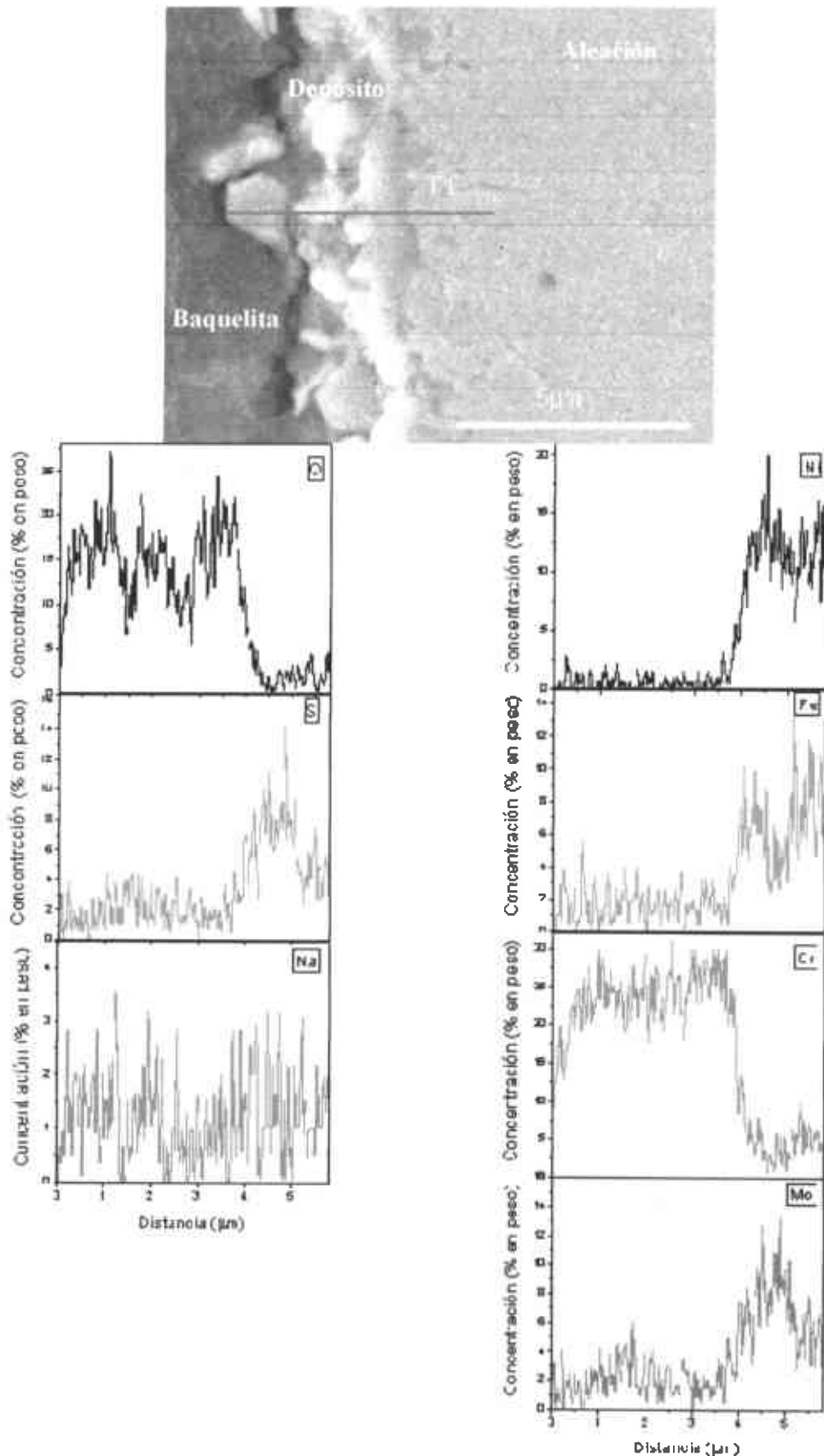


Figura 3.44. Perfil de línea del Inconel 718 en Na_2SO_4 a 842°C .

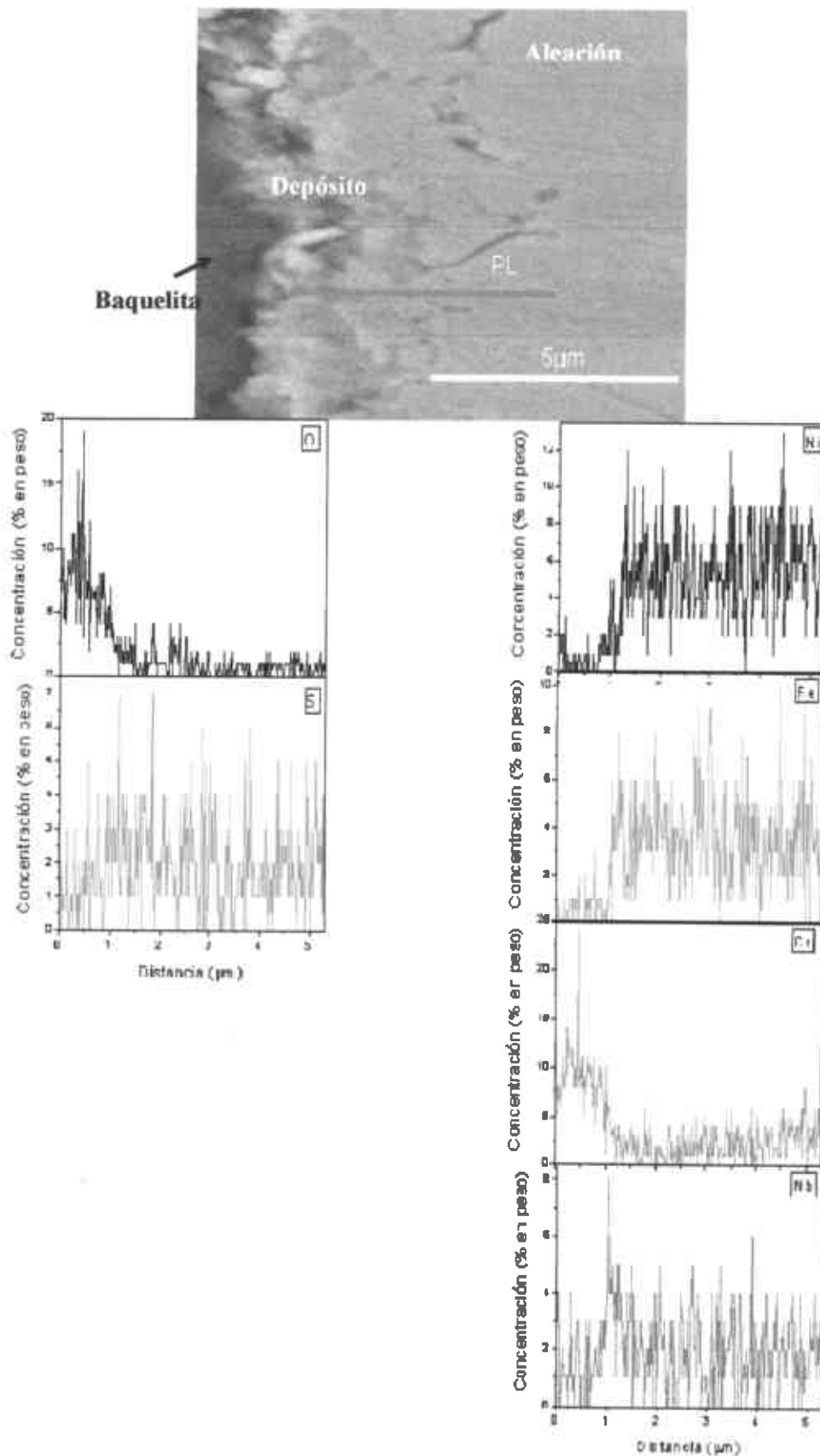


Figura 3.45. Perfil de línea del Inconel 718 en Na₂SO₄ a 892°C.

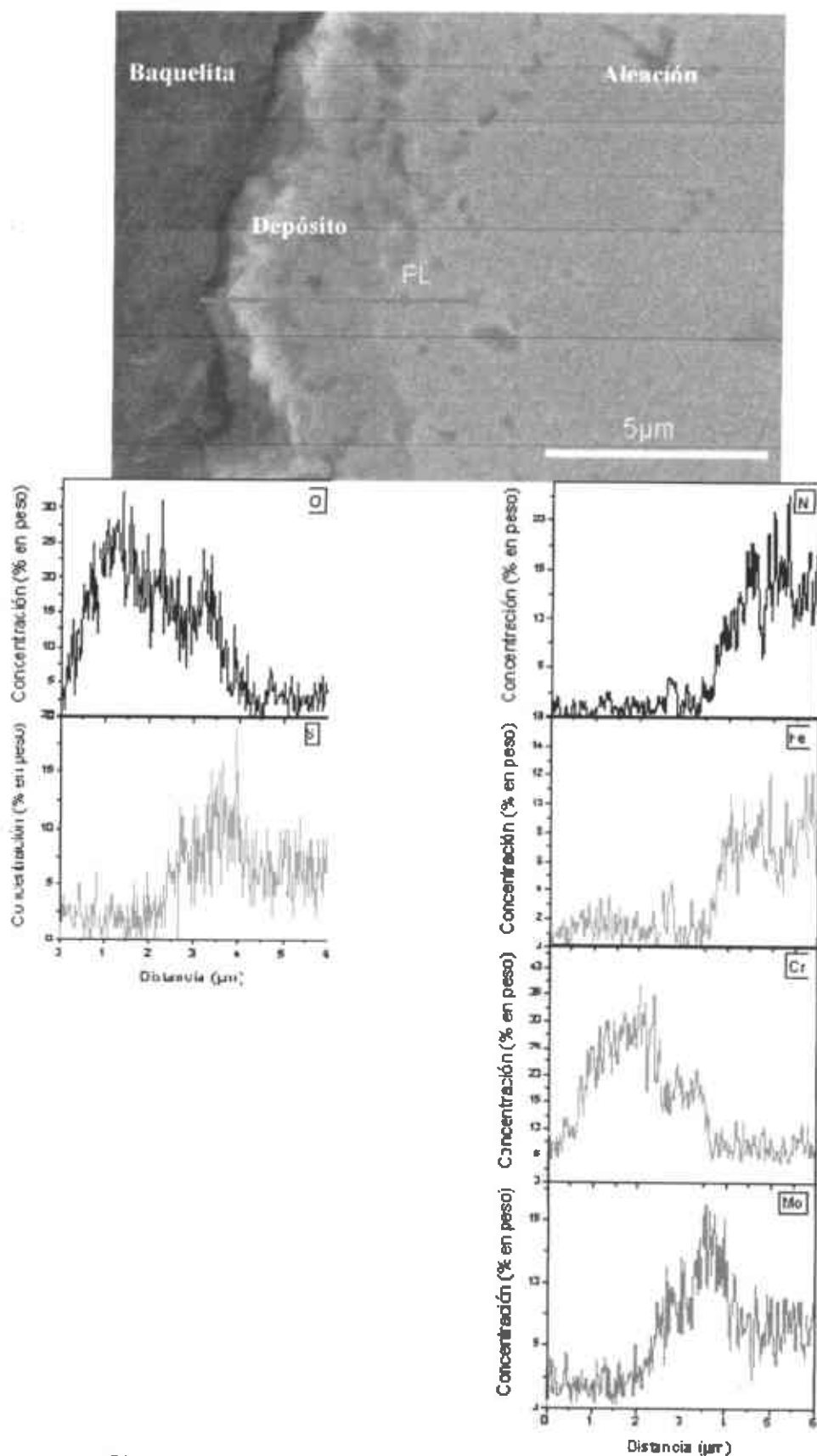


Figura 3.46. Perfil de línea del Inconel 718 en Na₂SO₄ a 942°C.

3.6.2.2. Perfiles de línea del Inconel 718 en NaVO_3 a diferentes temperaturas.

El perfil de línea de la figura 3.47 indica que el depósito esta formado de O, V y Na, en este caso el V esta más concentrado hacia el extremo fuera de la aleación, también presenta la costra O y Cr entre 1.5 y $3\mu\text{m}$.

El perfil de línea de la figura 3.48 muestra que el depósito esta formado de O y Cr, estando presente en menor proporción el V y Na.

El perfil de línea de la figura 3.49 muestra que se tiene una costra formada de Ni, Na, un poco de O y V, contando también con la presencia de Cr más al interior de la costra.

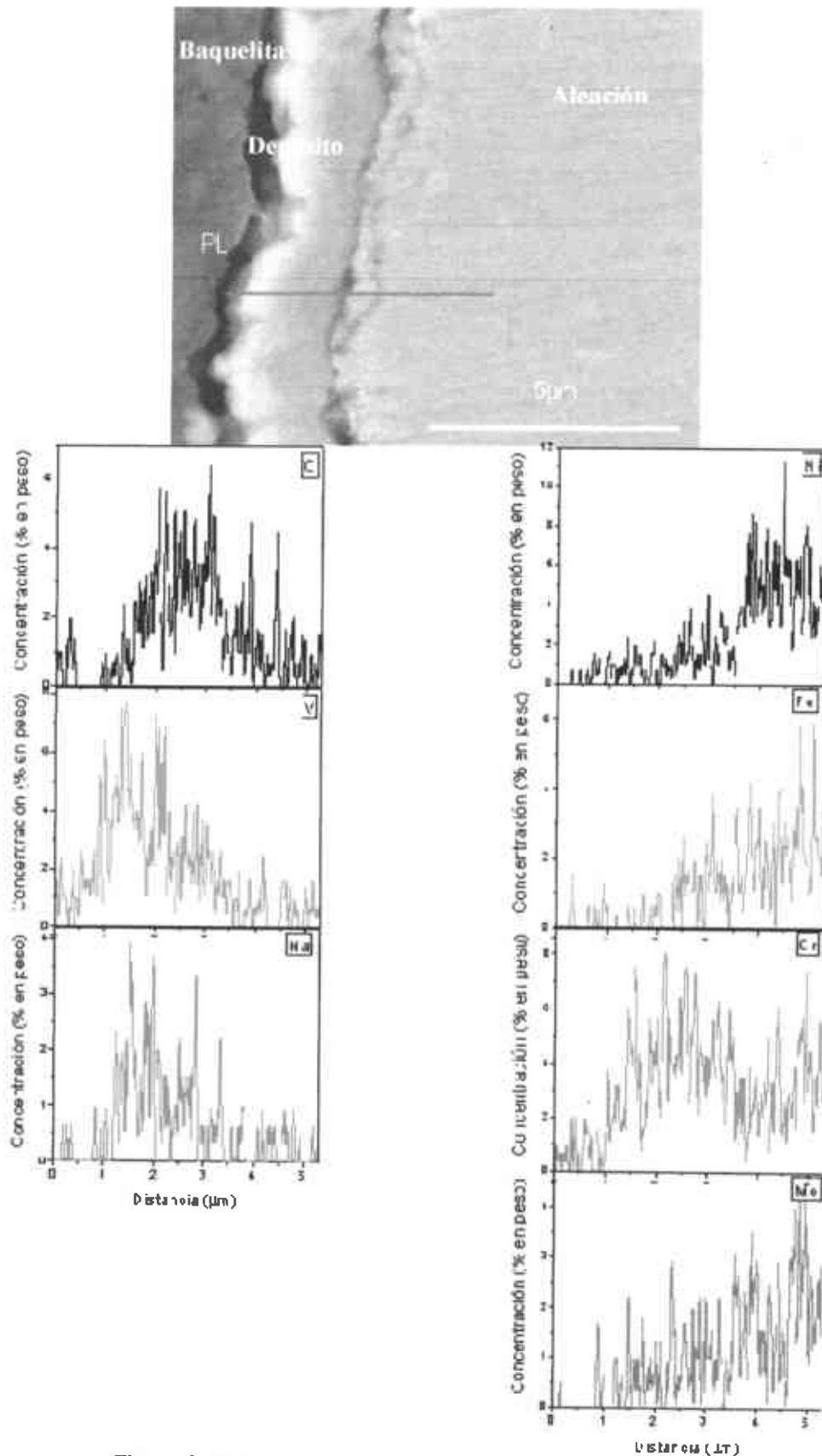


Figura 3.47. Perfil de línea del Inconel 718 en NaVO_3 a 579°C .

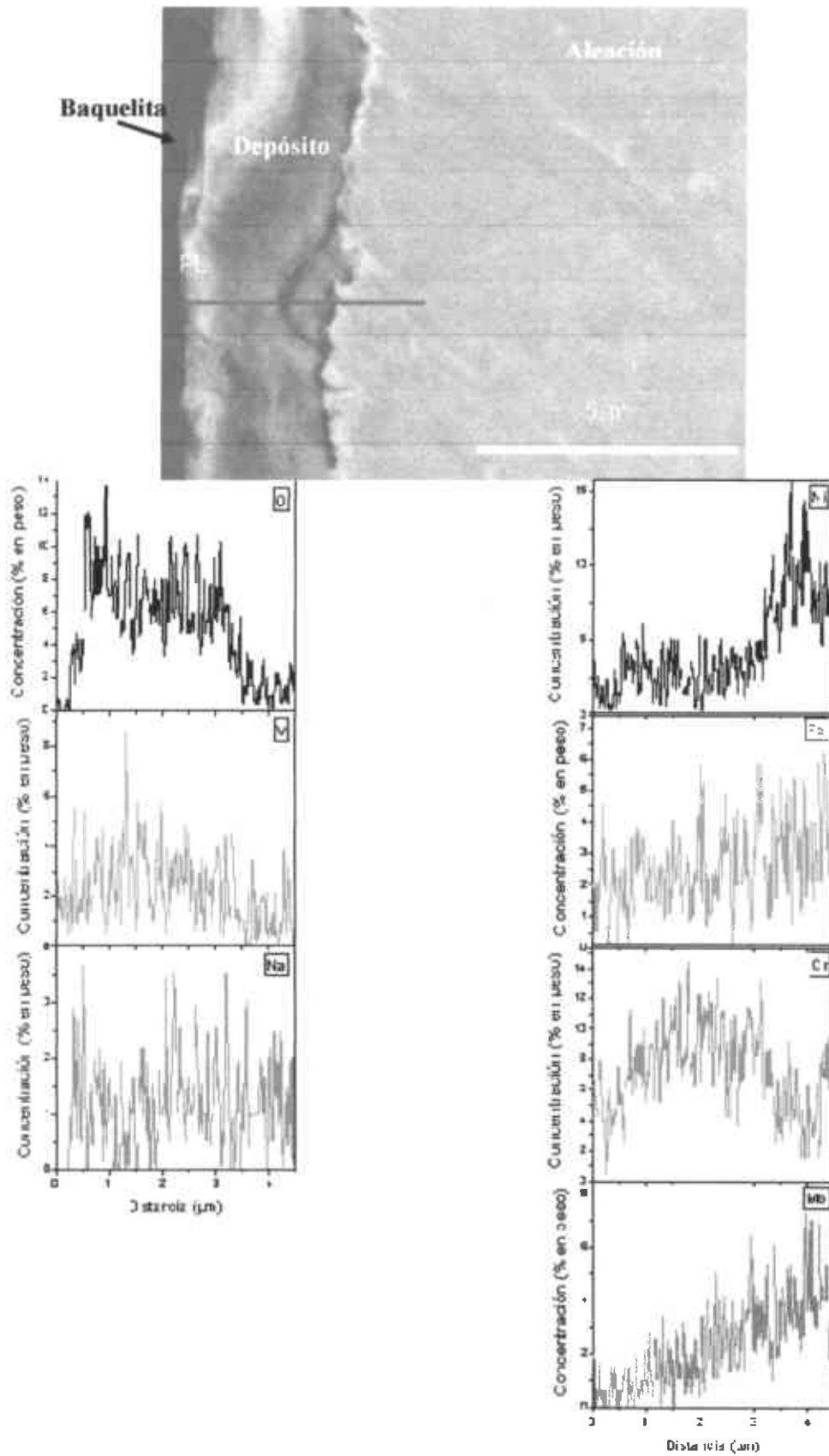


Figura 3.48. Perfil de línea del Inconel 718 en NaVO₃ a 629°C.

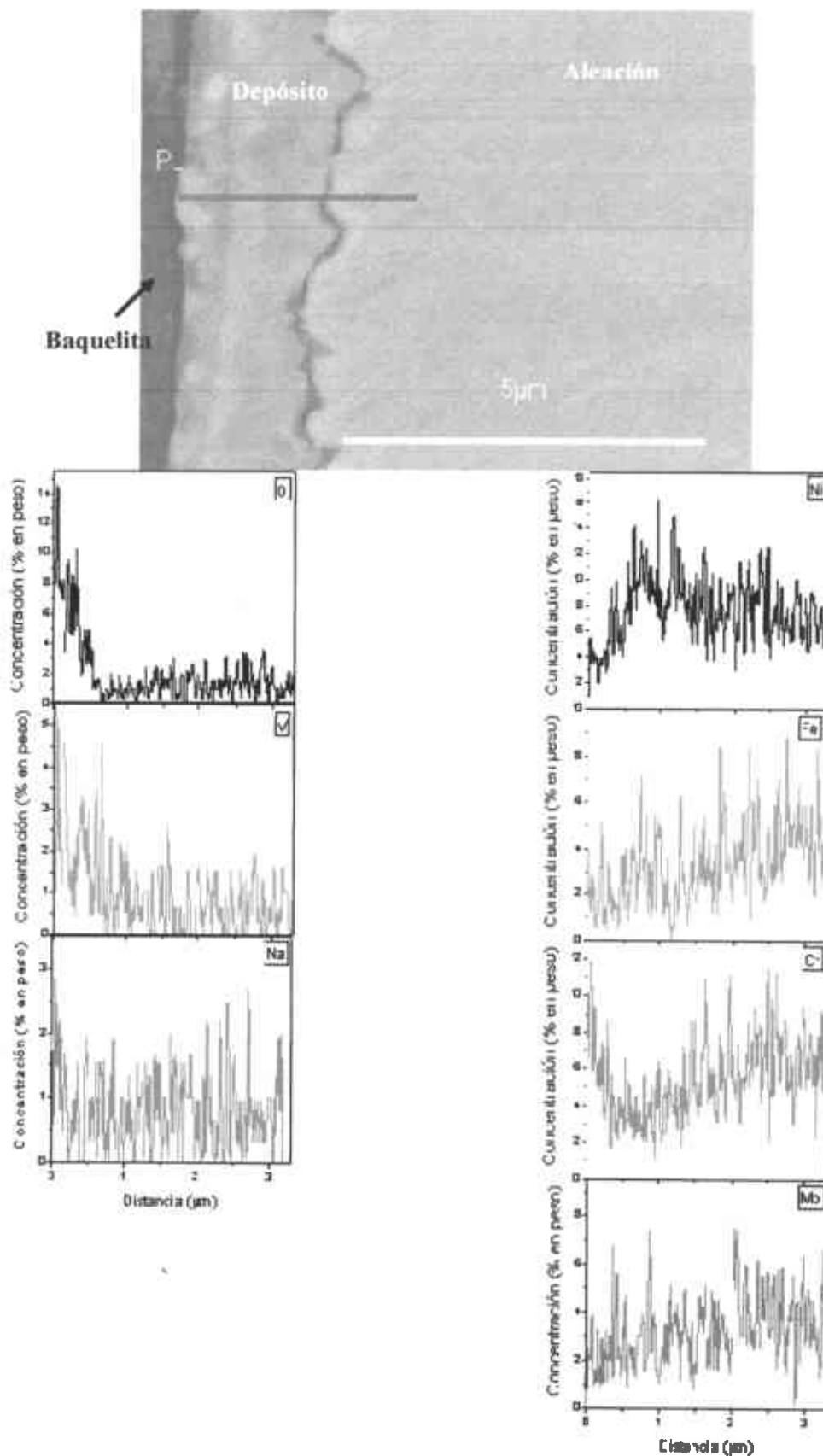


Figura 3.49. Perfil de línea del Inconel 718 en NaVO_3 a 679°C .

3.6.2.3. Perfiles de línea del Inconel 718 en V_2O_5 a diferentes temperaturas.

El perfil de línea correspondiente a la figura 3.50, presenta que el depósito esta formado principalmente de O y V con la presencia de un poco de Cr, en la imagen se tiene una interfase aproximadamente entre 20 y 27 μ m en el cual, se marca más la presencia de Cr y O y, es donde comienza a disminuir la presencia de V, en esta figura se tiene un depósito el cual al estar más cerca de la aleación se aprecia una morfología en la cual posiblemente se estén reprecipitando los óxidos de la aleación dentro de la capa de sal.

En lo que corresponde a la figura 3.51, el perfil de línea presenta que el depósito esta formado de O, V y Cr. En la figura 3.52 el perfil de línea indica que el depósito presente esta formado por O, V y Cr, este ultimo aumenta un poco su concentración entre 1.5 y 4 μ m.

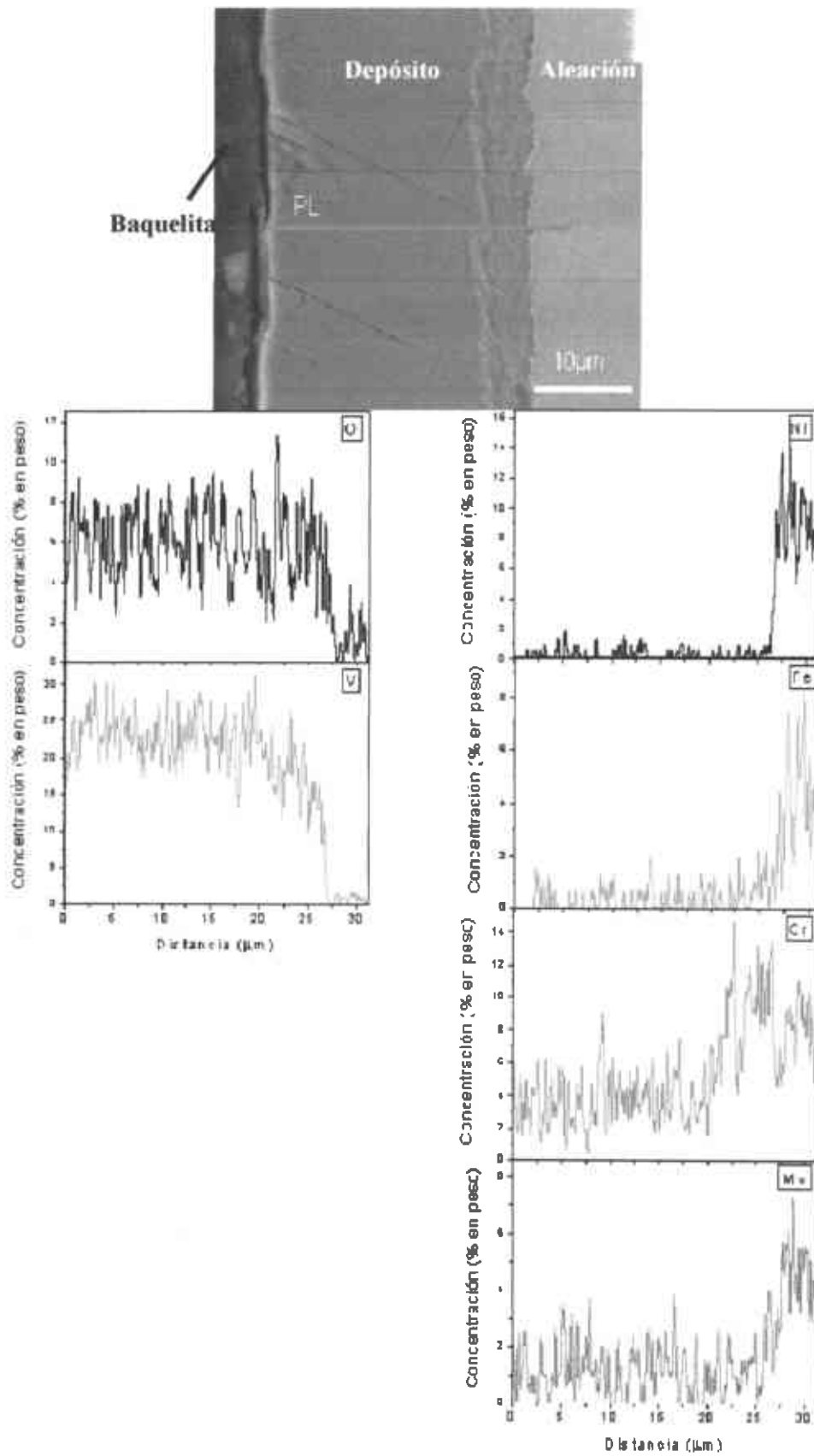


Figura 3.50. Perfil de línea del Inconel 718 en V_2O_5 a 633°C.

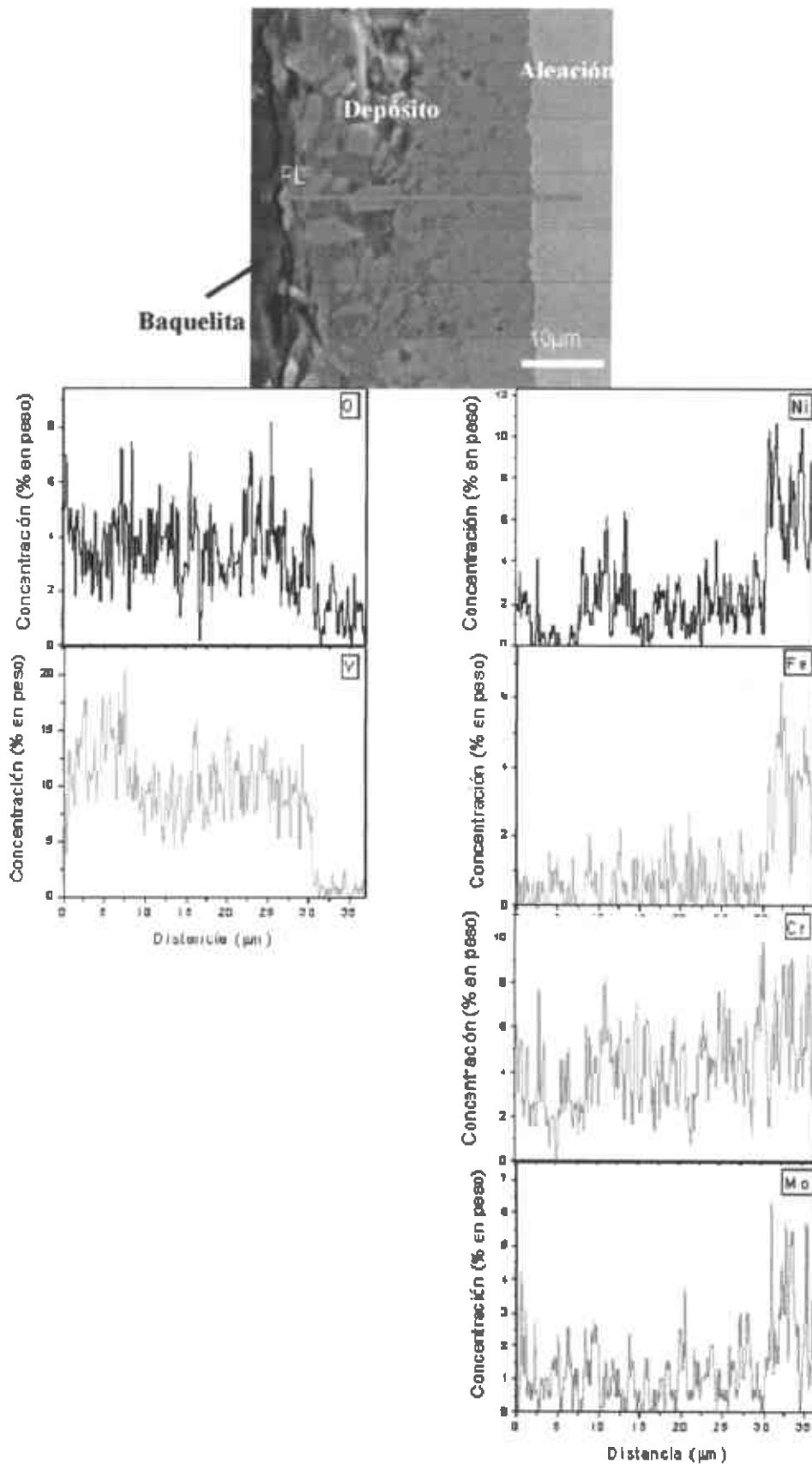


Figura 3.51. Perfil de línea del Inconel 718 en V_2O_5 a 683°C.

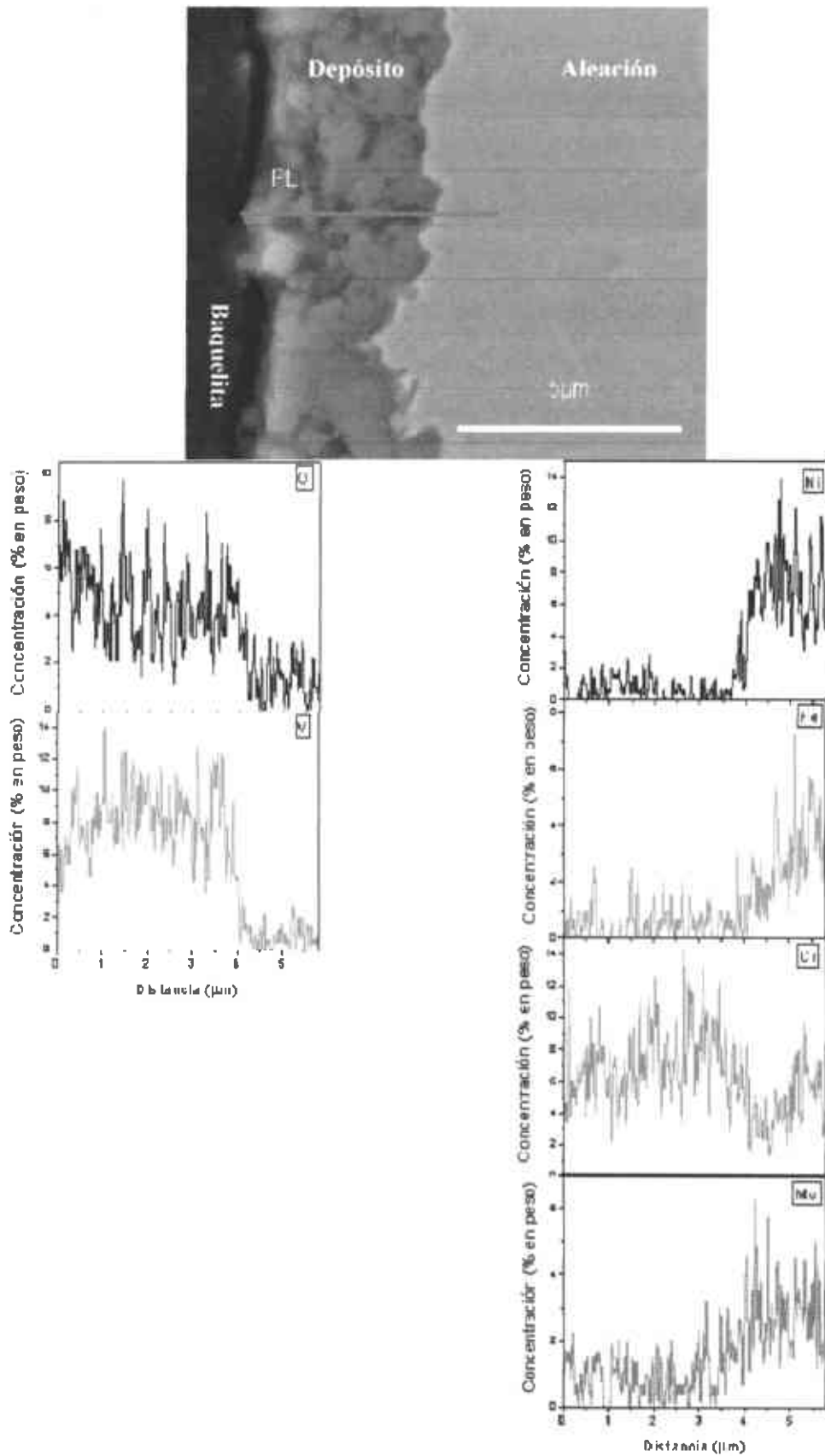


Figura 3.52. Perfil de línea del Inconel 718 en V_2O_5 a $733^\circ C$.

3.6.2.4. Perfiles de línea del Inconel 718 en una mezcla de sales 80% (en peso) V_2O_5 -20% (en peso) Na_2SO_4 a diferentes temperaturas.

En la figura 3.53 se tiene un perfil de línea el cual, nos dice que el depósito presente esta formado por V, O, Na y con el Cr distribuido a lo largo del perfil de línea, se tiene un aumento en la concentración de S en aproximadamente entre 10 y 12 μ m de distancia, lo cual fue observado anteriormente en la figura 3.40(a) donde se tiene la presencia de una banda de S.

En la figura 3.54 se tiene un perfil de línea el cual indica que el depósito esta formado por V, O, Cr y en menor concentración se encuentra S y Na, la presencia de Cr se acentúa conforme se acerca más a la aleación.

En la figura 3.55 se tiene que, de acuerdo al perfil de línea, el depósito que esta presente se forma de O, V, Cr y Na en menor concentración, el S se hace presente solo hasta estar dentro de la aleación, pudiendo ser el causante del ataque por sulfidación interna el cual esta presente en la aleación base Ni, además de que éste puede ser observado en la imagen.

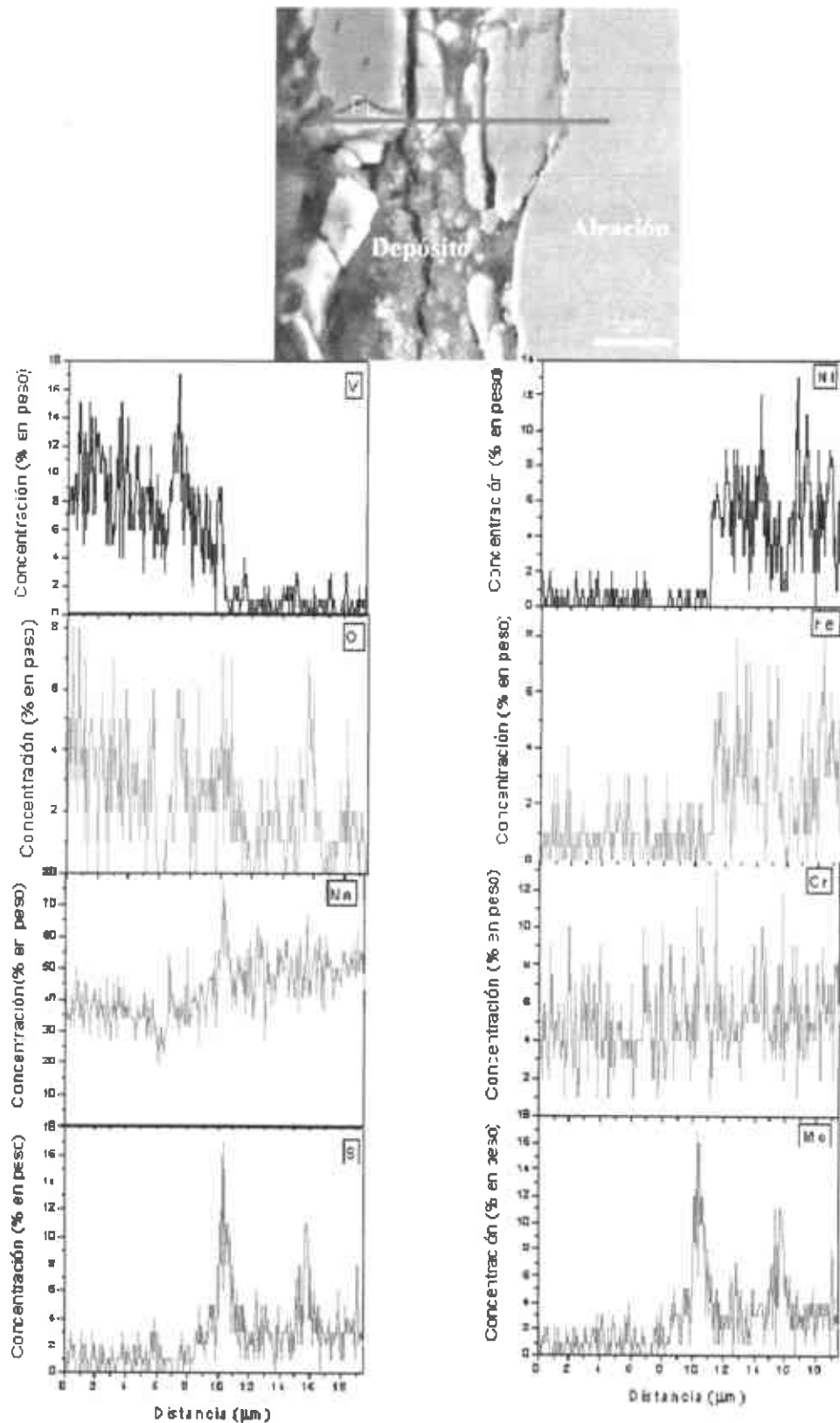


Figura 3.53. Perfil de línea del Inconel 718 en 80% (en peso) V_2O_5 -20% (en peso) Na_2SO_4 a $537^\circ C$

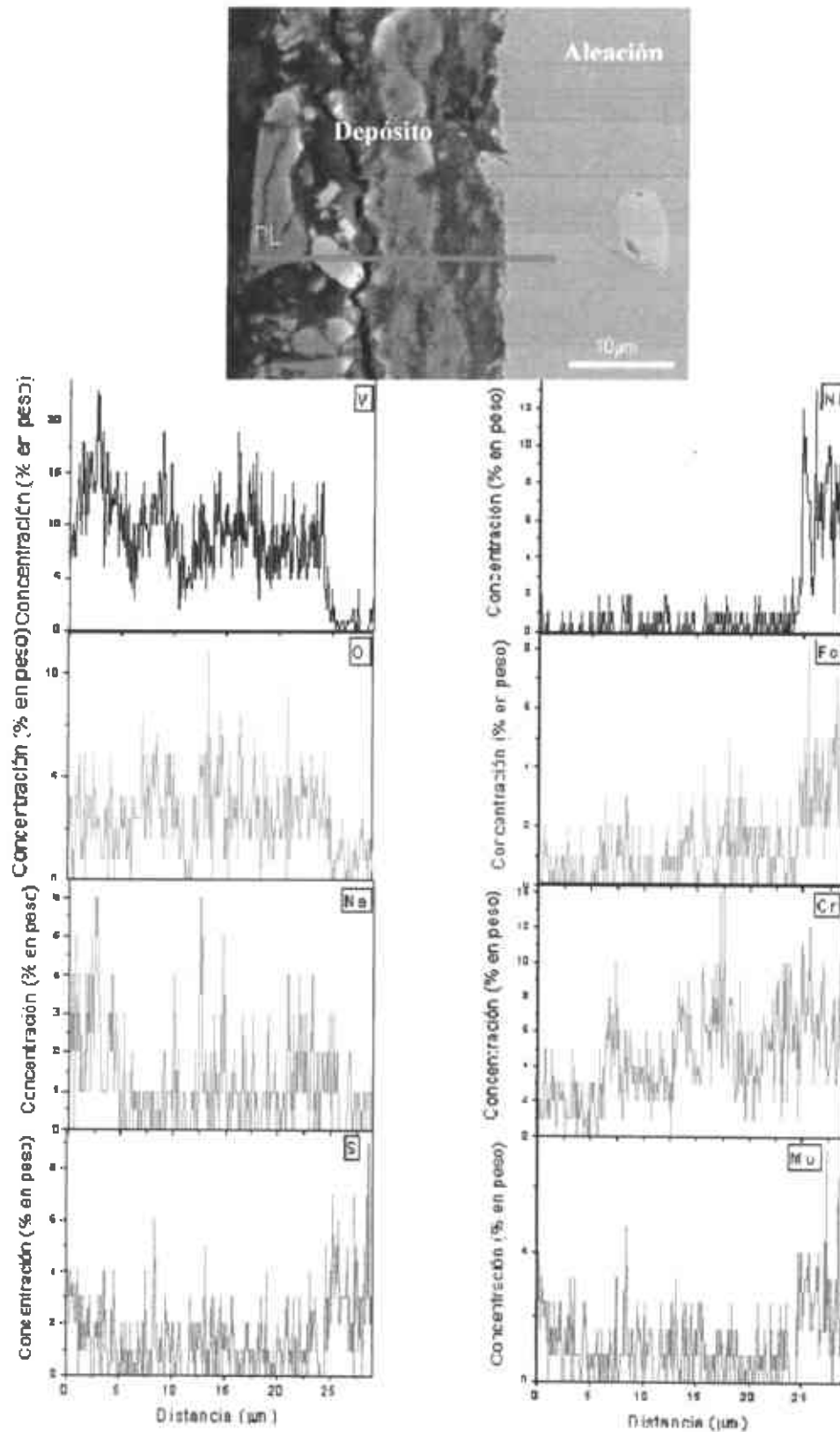


Figura 3.54. Perfil de línea del Inconel 718 en 80% (en peso) V_2O_5 -20% (en peso) Na_2SO_4 a $587^\circ C$.

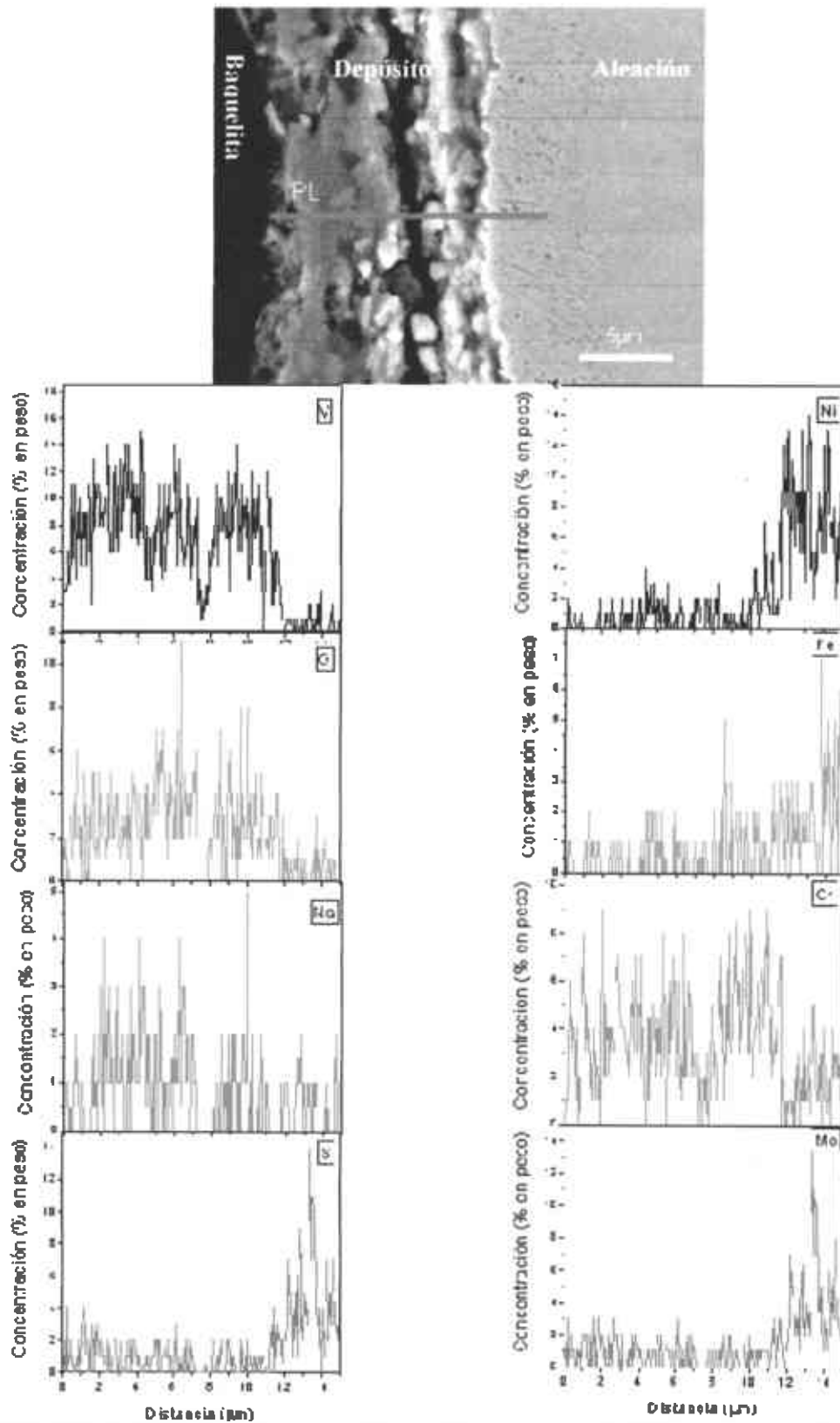


Figura 3.55. Perfil de línea del Inconel 718 en 80% (en peso) V_2O_5 -20% (en peso) Na_2SO_4 a $637^\circ C$.

3.6.2.5. Perfiles de línea del Inconel 718 en presencia de ceniza natural extraída de termoeléctrica a diferentes temperaturas.

El perfil de línea correspondiente a la figura 3.56, muestra que el depósito presente esta formado por O, V y Cr, en este caso esta presente S contenido en la ceniza natural el cual se hace presente en mayor concentración dentro de la aleación.

En la figura 3.57 se tiene un perfil de línea con lo cual se identifica que el depósito presente esta formado por O, V y Cr, en menor concentración se encuentra presente el Na y nuevamente la concentración del S va aumentando conforme el perfil de línea se acerca a la aleación base Ni. En la imagen se aprecian diferentes tipos de morfología en los depósitos, esto es porque el oxido que se forma para proteger el material es disuelto por la sal y este se reprecipita distribuyéndose en el depósito^[51], morfología similar se presenta en la figura 3.58.

El perfil de línea de la figura 3.58, indica que los elementos presentes en el depósito son principalmente de O y V en lo que es el depósito de corrosión, en menor medida están presentes Na y S, este último aumenta su concentración dentro de la aleación. El Cr esta presente pero no tanto en el depósito, la concentración de Cr se incrementa entre 20 y 28 μm al igual que el O, en este caso el oxido protector es disuelto por la sal y es reprecipitado.

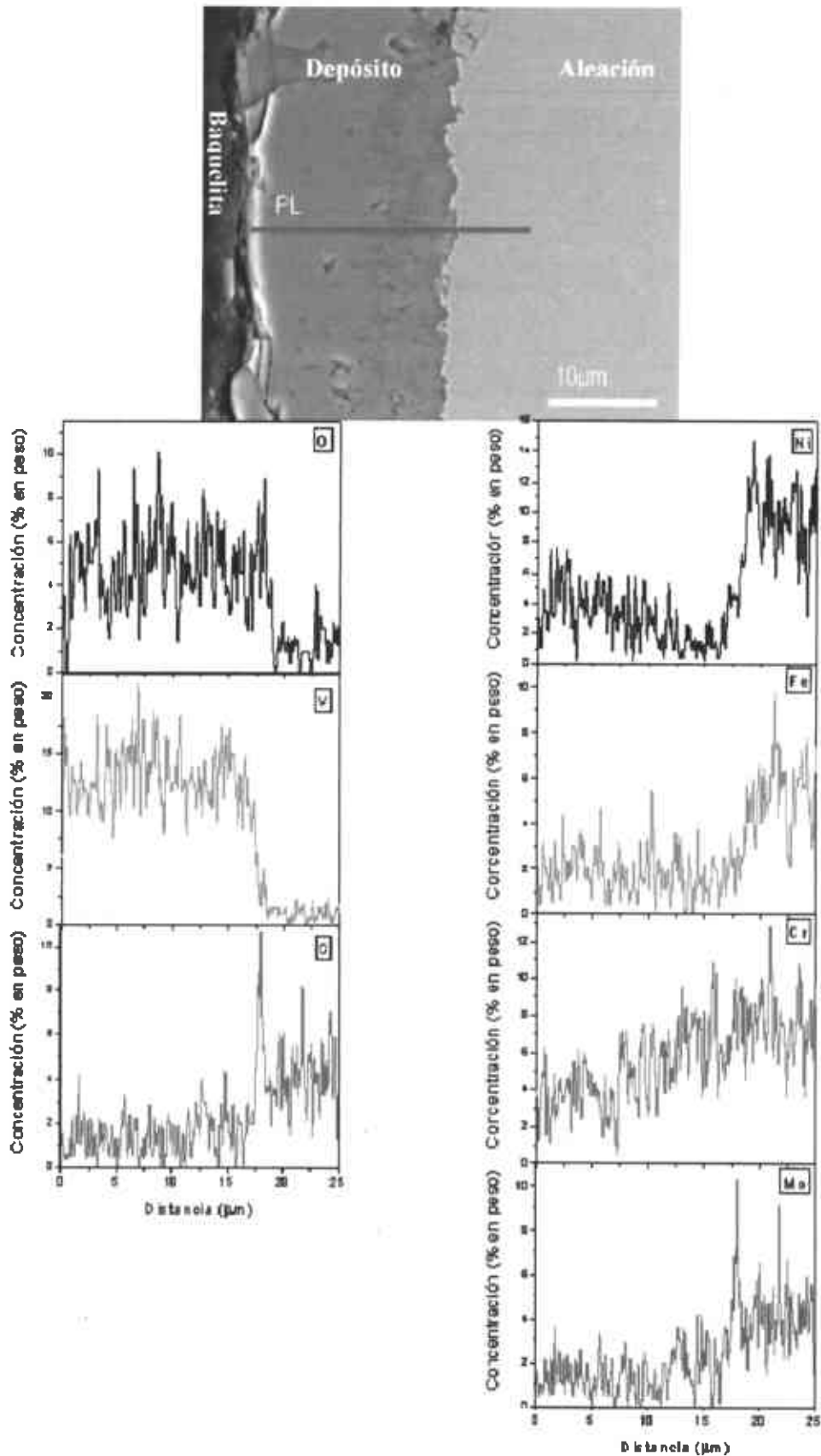


Figura 3.56. Perfil de línea del Inconel 718 en ceniza natural a 706°C.

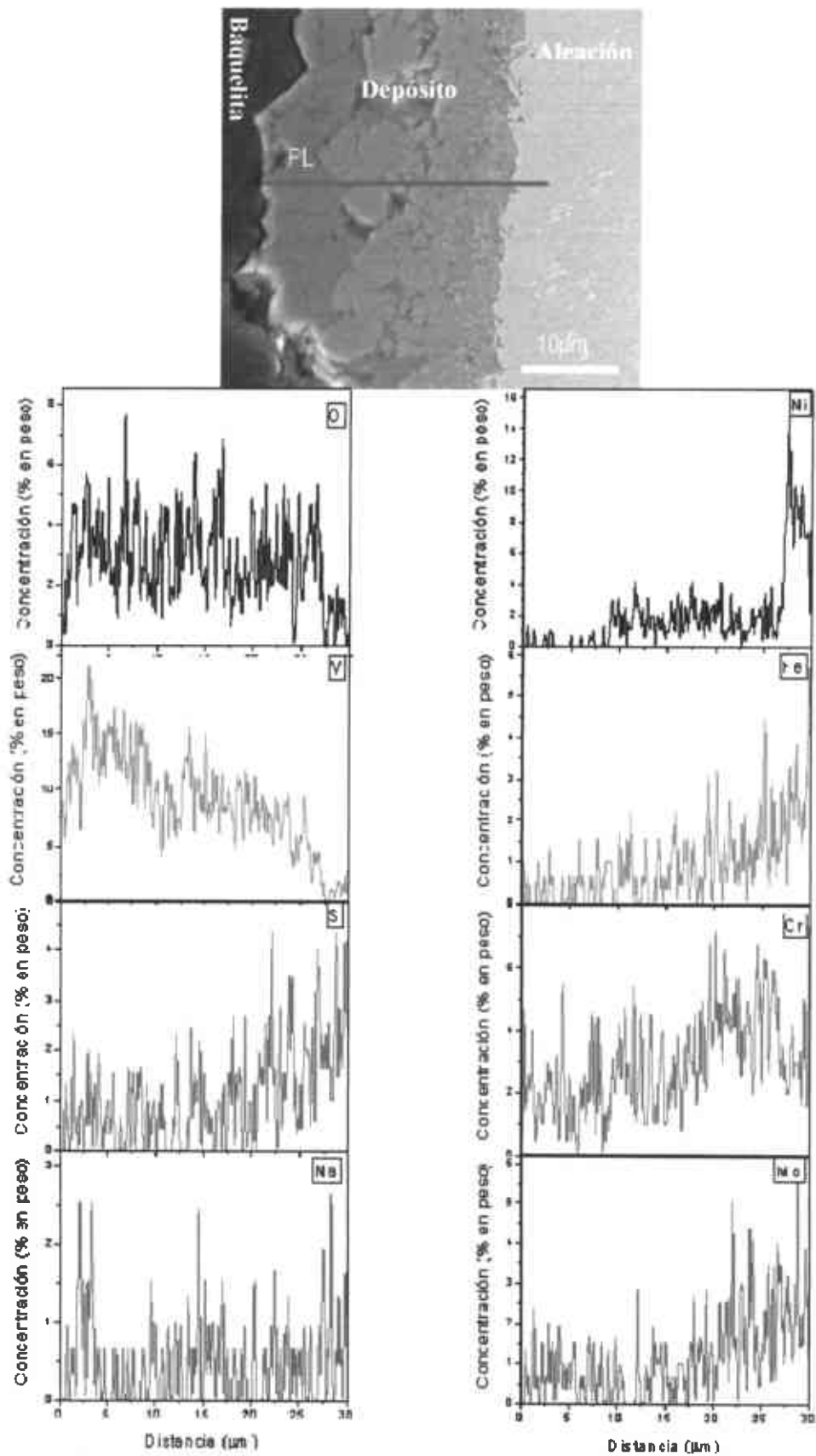


Figura 3.57. Perfil de línea del Inconel 718 en ceniza natural a 756°C.

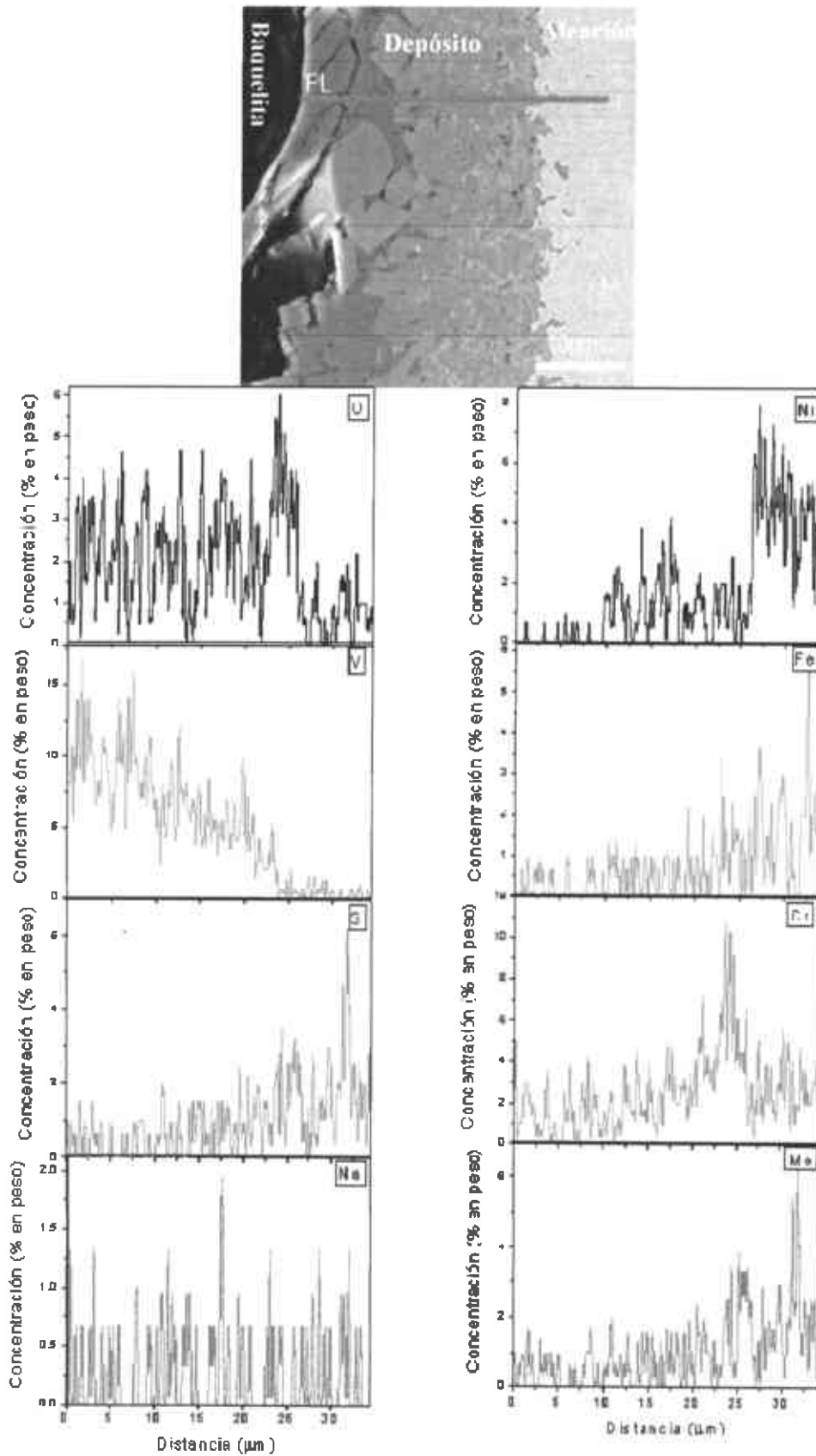


Figura 3.58. Perfil de línea del Inconel 718 en ceniza natural a 806°C.

3.6.3. Morfología en sección transversal del Inconel 718 y productos de corrosión.

La morfología de los productos de corrosión ocasionado por los depósitos de sales sintéticas y ceniza natural en la aleación Inconel 718 en una atmósfera de aire son presentadas en sección transversal, de esta manera se observa la aleación y el depósito de corrosión presente.

Las imágenes fueron tomadas en aumentos de 1500x y 3000x con el fin de tener un patrón de comparación entre los diferentes medios utilizados. En algunos casos el espesor del depósito de corrosión es muy grande y en otros muy pequeño, sin embargo se mantuvieron los aumentos igual para poder compararlos.

En la figura 3.59 (a) y (b) se tiene la aleación Inconel 718 en presencia de Na_2SO_4 a una temperatura de 842°C con una magnificación de 3000x y 1500x, en ella se observa una capa de aproximadamente 2 a $3\mu\text{m}$, además se presenta lo que es sulfidación interna, en particular a 3000x.

En la figura 3.60 se tiene la misma sal que en la figura 3.63 solo que ahora esta a una temperatura de 892°C con magnificaciones de 1500x y 3000x, en ella se observa que nuevamente la costra es muy pequeña, presentando también sulfidación interna.

En la figura 3.61 se tiene la misma sal solo que a la temperatura de 942°C , en ella se observa que el espesor de la costra aumento un poco en alrededor de unas $4\mu\text{m}$, se aprecia también daño por sulfidación.

En la figura 3.62 se tiene la aleación Inconel 718 en presencia de la sal sintética NaVO_3 a magnificaciones de 3000x y 1500x y una temperatura de 579°C , en ella se observa un depósito o costra más compacta de un espesor aproximado de unas 3 o $4\mu\text{m}$. A la temperatura de 629°C , se tiene que la costra presente es de un espesor variable entre 3 y $5\mu\text{m}$, esto se observa en la figura 3.63.

En la figura 3.64 se tiene la misma sal a una temperatura de 679°C , aquí el depósito es de aproximadamente 2 o $3\mu\text{m}$.

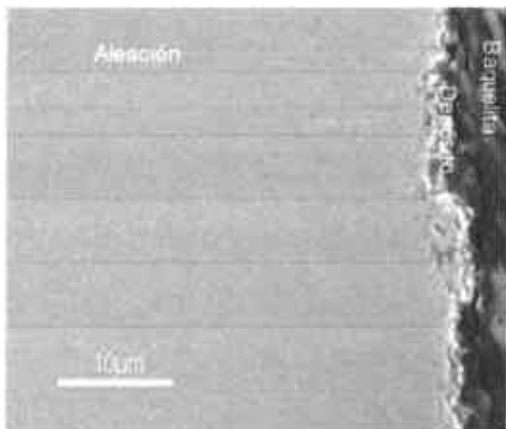
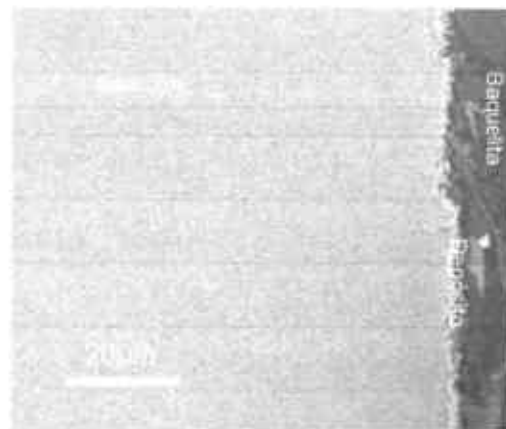


Figura 3.59 (a) y (b). Aleación Inconel 718 en Na_2SO_4 a 842°C , amplificación de 3000x.



(b). Aleación Inconel 718 en Na_2SO_4 a 842°C , amplificación de 1500x.

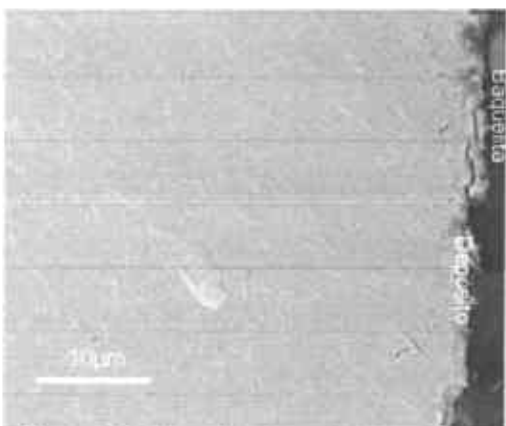
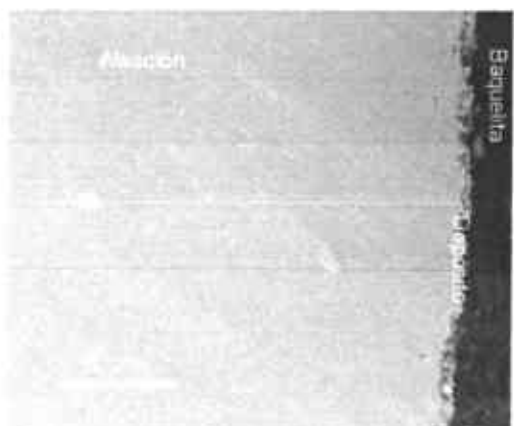


Figura 3.60 (a) y (b). Aleación Inconel 718 en Na_2SO_4 a 892°C , amplificación de 3000x.



(b). Aleación Inconel 718 en Na_2SO_4 a 892°C , amplificación de 1500x.

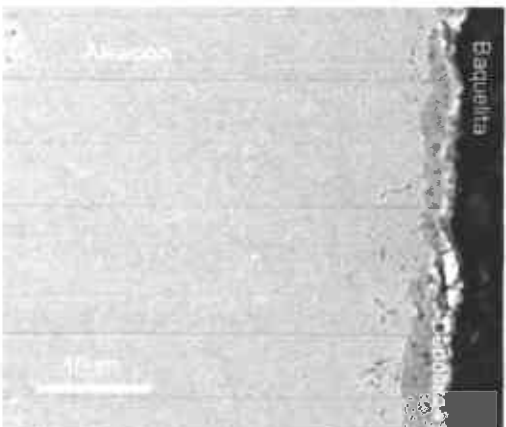
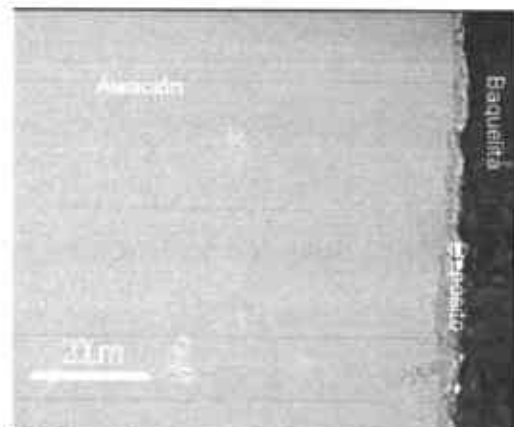


Figura 3.61 (a) y (b). Aleación Inconel 718 en Na_2SO_4 a 942°C , amplificación de 3000x.



(b). Aleación Inconel 718 en Na_2SO_4 a 942°C , amplificación de 1500x.

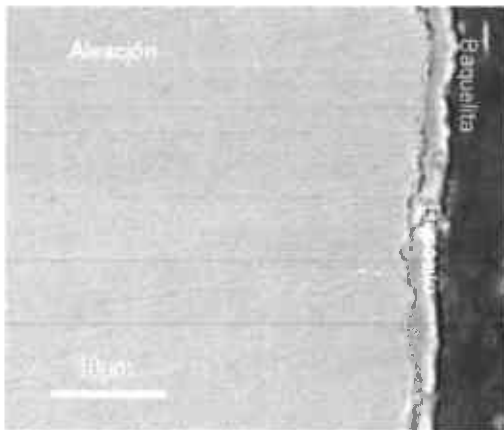
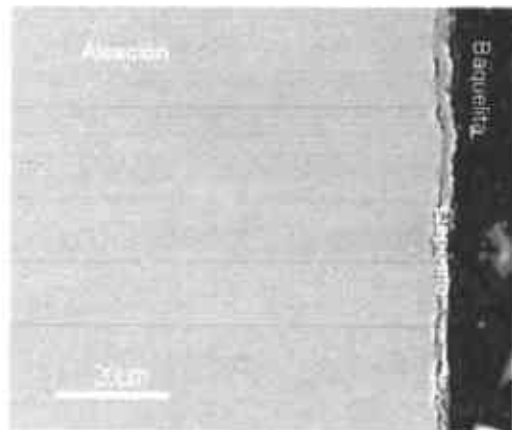


Figura 3.62 (a) y (b). Aleación Inconel 718 en NaVO_3 a 579°C , amplificación de 3000x.



(b). Aleación Inconel 718 en NaVO_3 a 579°C , amplificación de 1500x.

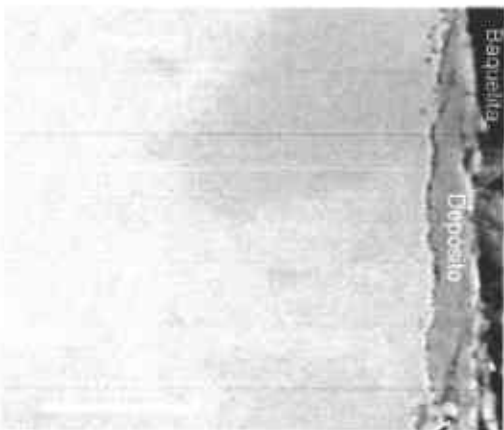
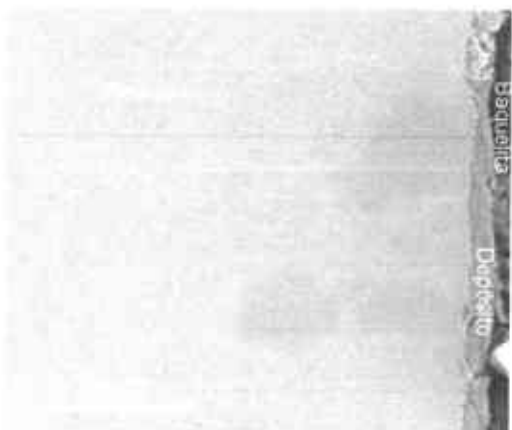


Figura 3.63 (a) y (b). Aleación Inconel 718 en NaVO_3 a 629°C , amplificación de 3000x.



(b). Aleación Inconel 718 en NaVO_3 a 629°C , amplificación de 1500x.

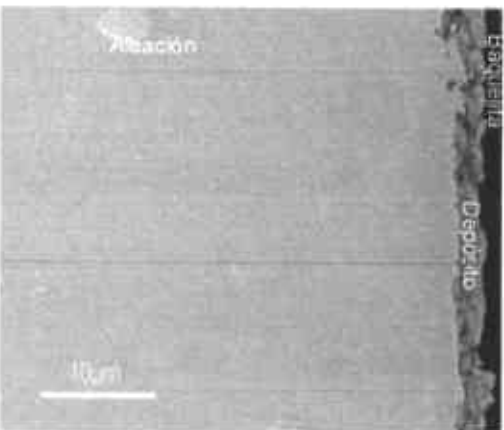
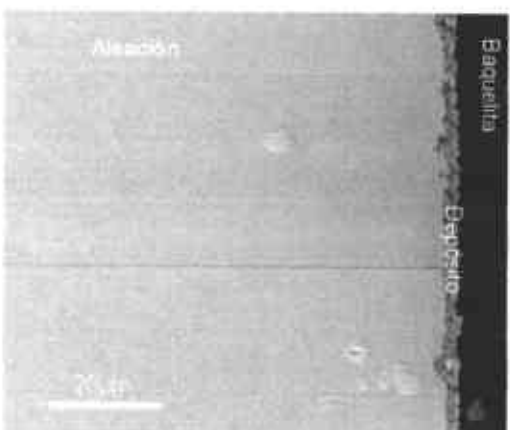


Figura 3.64 (a) y (b). Aleación Inconel 718 en NaVO_3 a 679°C , amplificación de 3000x.



(b). Aleación Inconel 718 en NaVO_3 a 679°C , amplificación de 1500x.

En la figura 3.65 se tiene imágenes del Inconel 718 en presencia de la sal de V_2O_5 con magnificaciones de 3000x y 1500x a una temperatura de 633°C, en ella se observa un depósito de aproximadamente unos 30 μ m, el contenido de Cr en este depósito aumenta donde se observa cierta porosidad en el depósito y es de aproximadamente unos 5 μ m. La misma sal a una temperatura de 683°C se presenta en la figura 3.66 se tiene un depósito de aproximadamente 25 μ m, el depósito contiene aglomerados de óxidos dispersos en la película de sal.

En la figura 3.67 con la misma sal pero a una temperatura de 733°C se tiene un depósito de aproximadamente 20 μ m, en general para el V_2O_5 en las tres temperaturas el depósito presente es casi del mismo tamaño en los tres casos. La porosidad del óxido en este medio, según se aprecia en las micrografías, va incrementándose conforme aumenta la temperatura a 683°C, pequeñas partículas de la costra se van distribuyendo en la sal, haciéndose mas notorio este efecto a la temperatura de 733°C, donde ya no hay unión de los aglomerados dentro del deposito como se aprecia a 683°C.

En las figuras 3.68, 3.69 y 3.70 se tiene el Inconel 718 en presencia de una mezcla de sales de 80%(en peso) V_2O_5 -20%(en peso) Na_2SO_4 a las temperaturas de 537°C, 587°C y 637°C, en los tres casos se tiene un depósito de un espesor aproximado a las 20 μ m. En la figura 3.70 se presenta en la matriz de la aleación un ataque por sulfidación observándose con mayor claridad en la figura 3.70(a).

Las figuras 3.71, 3.72 y 3.73 corresponden a la aleación Inconel 718 en presencia de ceniza natural extraída de termoeléctrica y corresponden a las temperaturas de 706°C, 756°C y 806°C, el espesor del depósito presente es aproximadamente entre 20 y 25 μ m, para el caso de las figuras 3.72(a) y 3.73(a) se observa presencia de azufre en la matriz de la aleación, observándose mejor en la figura 3.73(a). La morfología del depósito muestra que al irse incrementando la temperatura, en este medio, se van generando aglomerados de óxidos, los cuales a estas condiciones brindan protección al material, estas partículas son ricas en cromo. Al igual que lo observado en la morfología de la aleación en la sal de V_2O_5 se aprecia la dispersión del óxido en la película de sal, pero sin llegar al grado de que se dispersen totalmente como en el caso de la figura 3.67.

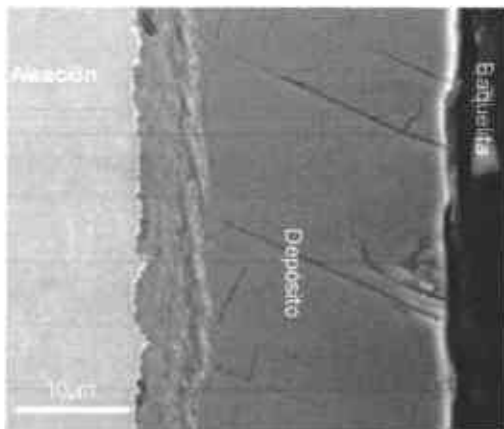
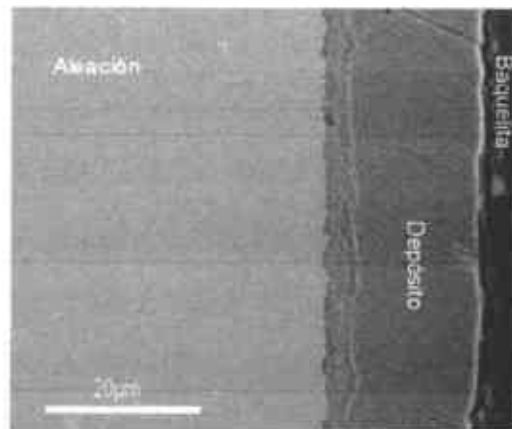


Figura 3.65 (a) y (b). Aleación Inconel 718 en V_2O_5 a 633°C, amplificación de 3000x.



(b). Aleación Inconel 718 en V_2O_5 a 633°C, amplificación de 1500x.

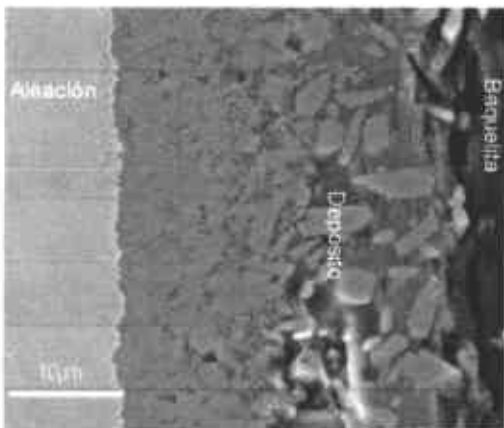
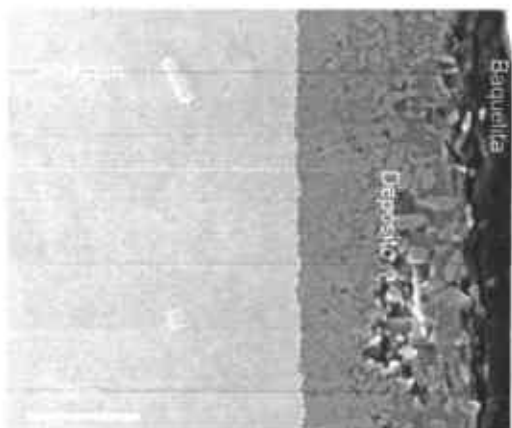


Figura 3.66 (a) y (b). Aleación Inconel 718 en V_2O_5 a 683°C, amplificación de 3000x.



(b). Aleación Inconel 718 en V_2O_5 a 683°C, amplificación de 1500x.

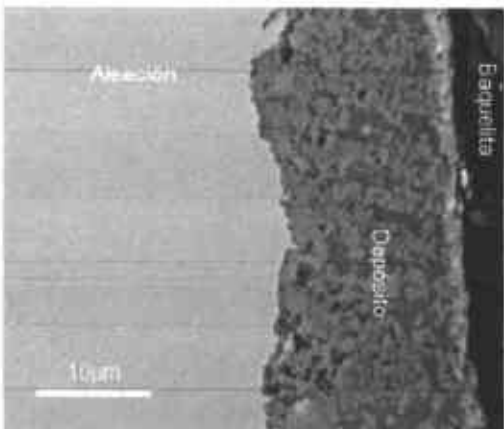
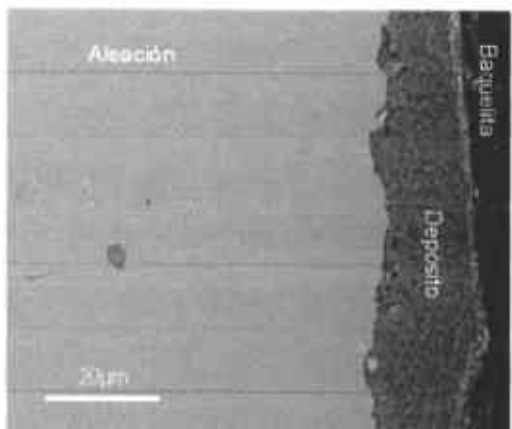


Figura 3.67 (a) y (b). Aleación Inconel 718 en V_2O_5 a 733°C, amplificación de 3000x.



(b). Aleación Inconel 718 en V_2O_5 a 733°C, amplificación de 1500x.

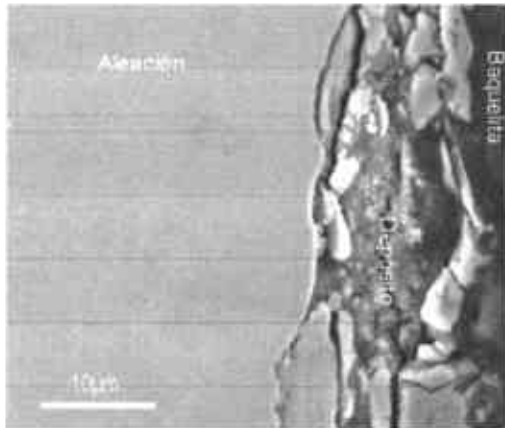
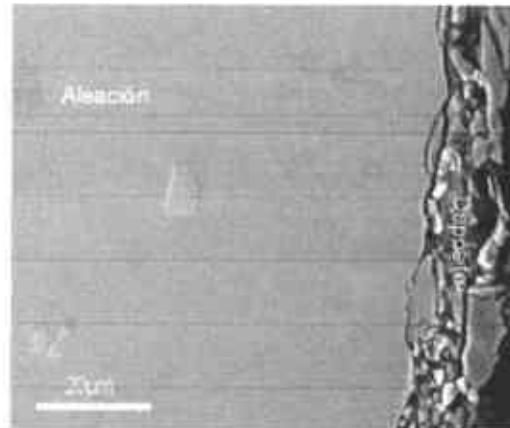


Figura 3.68 (a) y (b). Aleación Inconel 718 en 80%(en peso) V_2O_5 -20%(en peso) Na_2SO_4 a 537°C, amplificación de 3000x.



(b). Aleación Inconel 718 en 80%(en peso) V_2O_5 -20%(en peso) Na_2SO_4 a 537°C, amplificación de 1500x.

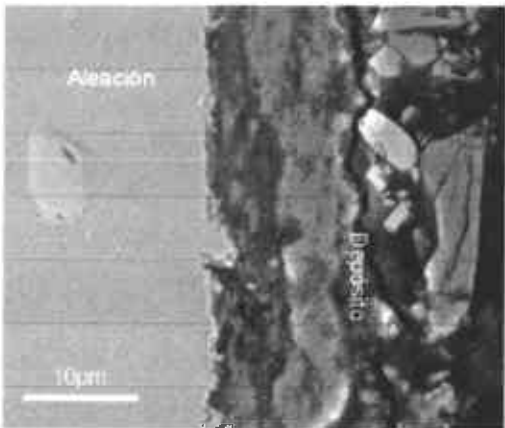
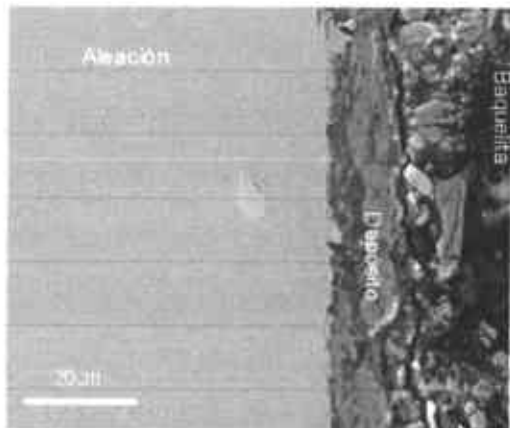


Figura 3.69 (a) y (b) Aleación Inconel 718 en 80%(en peso) V_2O_5 -20%(en peso) Na_2SO_4 a 587°C, amplificación de 3000x.



(b). Aleación Inconel 718 en 80%(en peso) V_2O_5 -20%(en peso) Na_2SO_4 a 587°C, amplificación de 1500x.

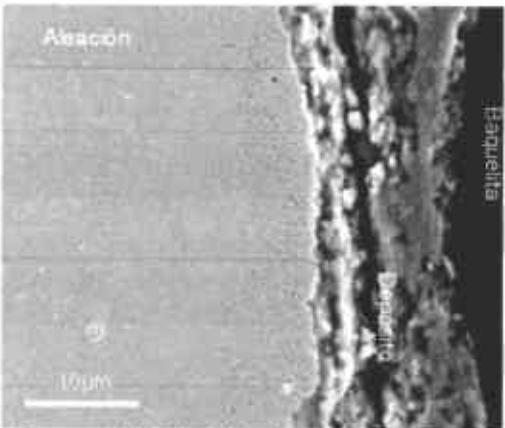
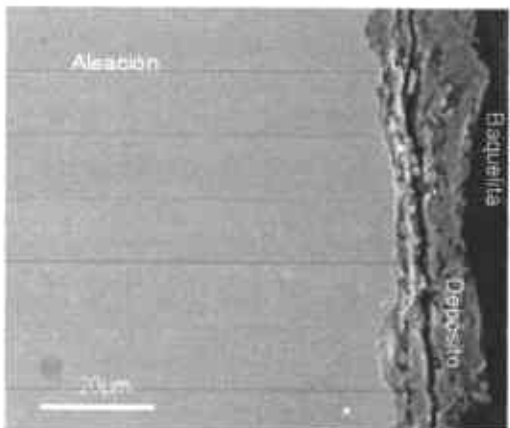


Figura 3.70 (a) y (b). Aleación Inconel 718 en 80%(en peso) V_2O_5 -20%(en peso) Na_2SO_4 a 637°C, amplificación de 3000x.



(b). Aleación Inconel 718 en 80%(en peso) V_2O_5 -20%(en peso) Na_2SO_4 a 637°C, amplificación de 1500x.

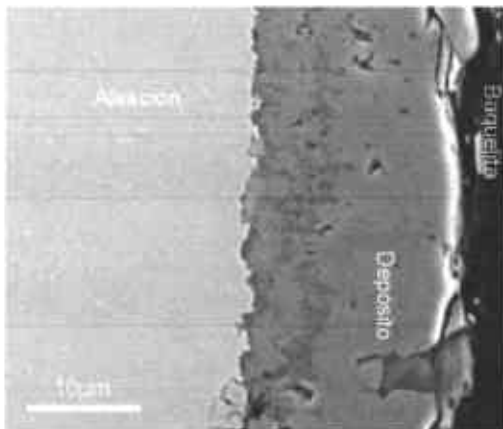
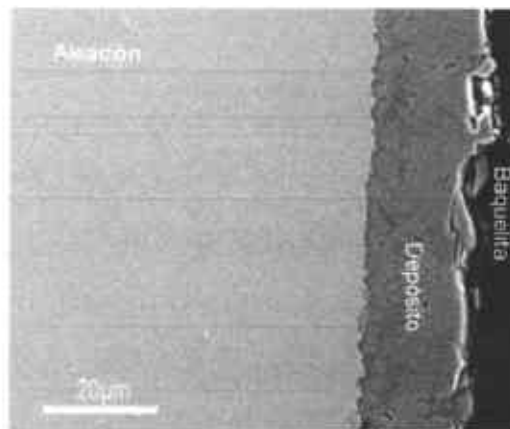


Figura 3.71 (a) y (b). Aleación Inconel 718 en ceniza natural a 706°C, amplificación de 3000x.



(b). Aleación Inconel 718 en ceniza natural a 706°C, amplificación de 1500x.

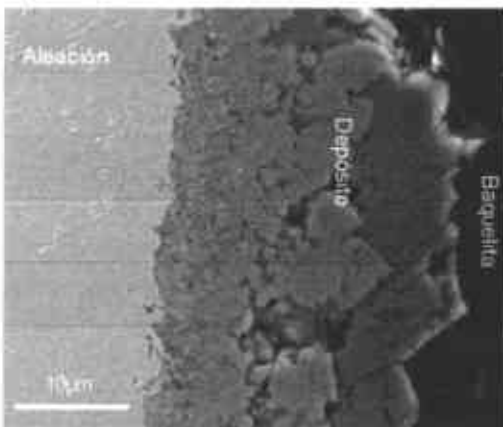
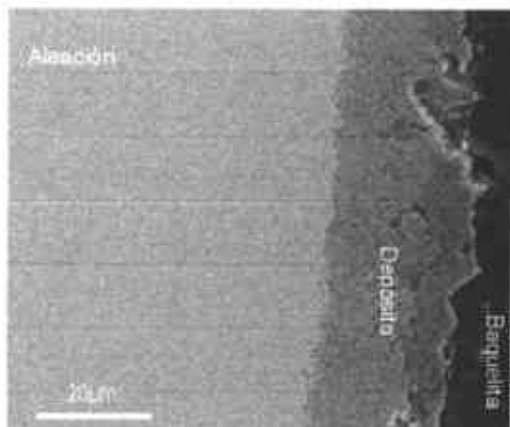


Figura 3.72 (a) y (b). Aleación Inconel 718 en ceniza natural a 756°C, amplificación de 3000x.



(b). Aleación Inconel 718 en ceniza natural a 756°C, amplificación de 1500x.

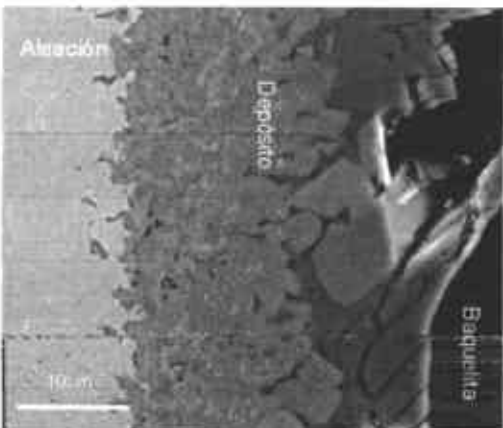


Figura 3.73 (a) y (b). Aleación Inconel 718 en ceniza natural a 806°C, amplificación de 3000x.



(b). Aleación Inconel 718 en ceniza natural a 806°C, amplificación de 1500x.

En la tabla 3.7 se muestran los espesores de los depósitos de las sales de trabajo a las temperaturas utilizadas.

Tabla 3.7. Espesor de los depósitos de corrosión a las temperaturas de trabajo.

Sal de trabajo	Espesor del depósito a las temperaturas de trabajo		
	-50°C	Punto de fusión	+50°C
Na ₂ SO ₄	2-3 μm	2-3 μm	4 μm
NaVO ₃	3-4 μm	3-5 μm	2-3 μm
V ₂ O ₅	20 μm	30 μm	20 μm
80%V ₂ O ₅ (en peso)- 20%Na ₂ SO ₄ (en peso)	18-20 μm	25 μm	18-20 μm
Ceniza Natural	20 μm	22 μm	23 μm

En la figura 3.74 se presentan los espesores en función de las temperaturas y los medios expuestos, corroborando de esta manera que donde se tienen mayores espesores la Icorr es mayor y a menores espesores la Icorr decrece.

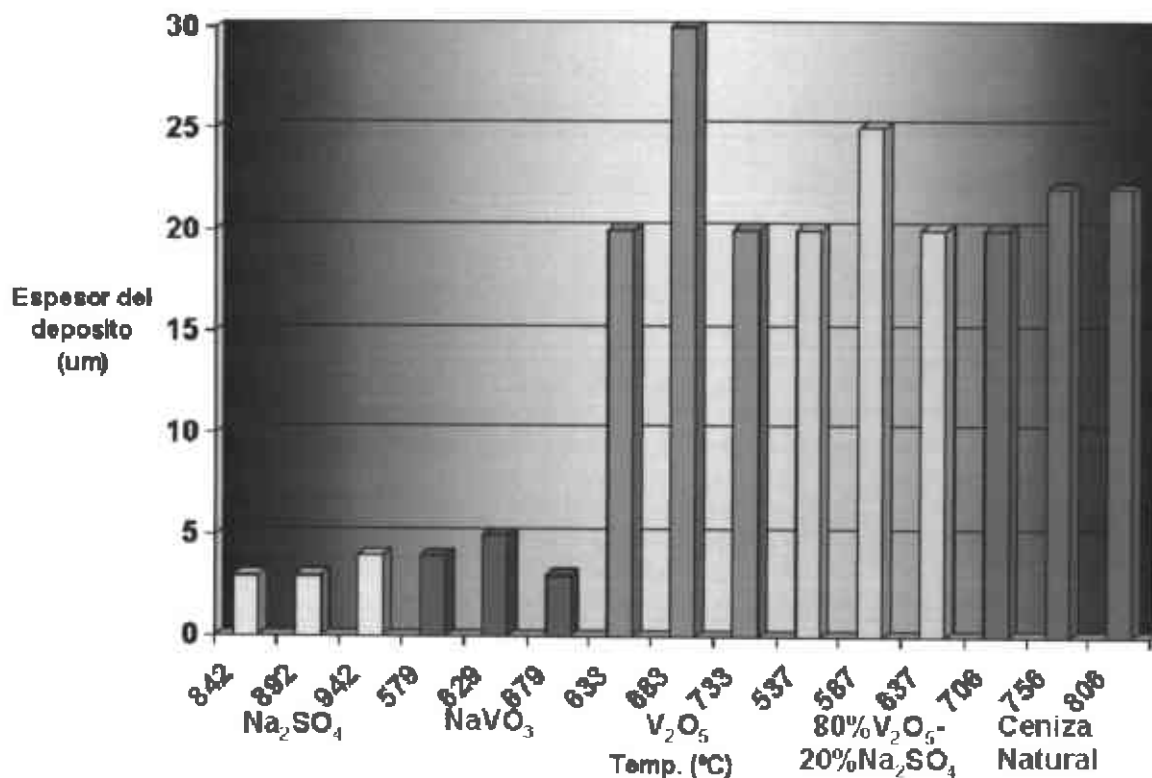


Figura 3.74. Espesor de los depósitos de corrosión del Inconel 718 en función de la temperatura y medio corrosivo.

Capítulo IV. Conclusiones y Recomendaciones.

4.1. Conclusiones.

Los diagramas de Nyquist, en general presentan procesos en los cuales el mecanismo dominante fue por activación, a excepción de Na_2SO_4 a 842°C y NaVO_3 a 679°C donde, además de la activación se tiene también difusión.

El medio menos agresivo fue la sal sintética de Na_2SO_4 a las temperaturas de experimentación, siendo esta sal donde se observa la menor cinética de corrosión, mientras que el medio más agresivo fue en la presencia de la sal de V_2O_5 .

La velocidad de corrosión en las sales fundidas de Na_2SO_4 , NaVO_3 y V_2O_5 aumenta conforme se incrementa la temperatura alrededor del punto de fusión.

Por el contrario, en las sales fundidas de $80\%\text{V}_2\text{O}_5$ - $20\%\text{Na}_2\text{SO}_4$ y ceniza natural conforme se aumenta la temperatura alrededor del punto de fusión, la velocidad de corrosión disminuye.

Medios con alto contenido de vanadio son muy agresivos para la aleación en estudio.

Los resultados obtenidos por las dos técnicas electroquímicas no tienen diferencias de más de un orden de magnitud, lo que nos muestra, que ambas técnicas son complementarias y ratifican los valores de cinética de corrosión en los sistemas evaluados en este estudio.

Las combinaciones temperatura-ambiente corrosivo empleadas en esta experimentación, nos permite concluir, que la superaleación 718 no puede ser empleada en un sistema con alta temperatura en el que se presenten problemas por sales fundidas por cenizas naturales y la mezcla $80\%\text{V}_2\text{O}_5$ - $20\%\text{Na}_2\text{SO}_4$ (en peso), ya que la cinética de corrosión presente es muy elevada.

Se corrobora que las técnicas electroquímicas son adecuadas para el monitoreo de la corrosión por sales fundidas utilizando sales sintéticas y ceniza natural, en particular espectroscopia de impedancia electroquímica y la resistencia a la polarización lineal.

4.2. Recomendaciones.

El desarrollar estudios en la aleación 718 en otro tipo de atmósferas (como reductoras, clorinantes, etc.), sería enriquecedor, ya que no se han reportado trabajos además de oxidación en alta temperatura para la aleación.

Sería interesante efectuar pruebas gravimétricas en conjunto con pruebas electroquímicas para ratificar velocidades de corrosión instantánea.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. R. A. Rapp. "Hot corrosion of materials", Pure and appl. Chem., vol. 62, No. 1, Pp.113-122, 1990.
2. John Stringer. "Hot corrosion of high temperature alloys", Ann. Rev. Mater. Sci. 1977. 7: 477-509.
3. <https://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/2774/1/40880-1.pdf> . "Estudio y caracterización del comportamiento en caliente del Inconel 718".
4. A. Rahmel. "Electrochemical Aspects of Molten-salt-enhanced Corrosion", Materials Science and Engineering, 87 (1987) 345-352.
5. G. Gao, F. H. Stott, J. L. Dawson, and D. M. Farrell. "Electrochemical Monitoring of High-Temperature Molten-Salt Corrosion", Oxidation of Metals, Vol. 33, Nos. 1/2, 1990.
6. Atsushi Nishikata, Hiroo Numata and Tooru Tsuru. "Electrochemistry of molten salt corrosion", Materials Science and Engineering, A 146 (1991) 15-31.
7. A. Pardo, E. Otero, F. J. Pérez, J. F. Álvarez y M. B. Utrilla. "Estudio de la cinética de corrosión a alta temperatura de las superaleaciones In-657 y HK-40 en presencia de la mezcla eutéctica fundida $82\%K_2S_2O_7-18\%V_2O_5$ ", Rev. Metal. Madrid, 29 (5) 1993, Pág. 300-306.
8. Carl E. Jaske, John A. Beavers, and Neil G. Thompson. "Improving Plant Reliability Through Corrosion Monitoring", Fourth International Conference on Process Plant Reliability, November 15-17, 1995.
9. M. Mohamedi, J. Bouteillon and J. C. Poignet. "Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of Indium couples in LiCl-KCl eutectic at 450°C", Electrochimica Acta. Vol. 41. No. 9. pp. 1495-1504. 1996.
10. F. Almeraya-Calderón, A. Martínez-Villafañe and J. G. González-Rodríguez. "Electrochemical studies of hot corrosion of type 347H stainless steel", British Corrosion Journal 1998, Vol. 33, No. 4.
11. L. Martínez, M. Amaya, J. Porcayo-Calderón, E.J. Lavernia. "High-temperature electrochemical testing of spray atomized and deposited iron aluminides alloyed with boron and reinforced with alumina particulate", Materials Science and Engineering A258 (1998) 306-312.
12. M. Camuth, D. Baxter, F. Oliveira and K. Coley. "Hot corrosion of silicon carbide in combustion gases at temperatures above the dew points of salts", Journal of the European ceramic Society 8 (1998) pp. 2331-2338.
13. A. Martínez-Villafañe, M.F. Almeraya-Calderón, C. Gaona-Tiburcio, J.G. González-Rodríguez, and J. Porcayo-Calderón. "High-Temperature Degradation and Protection of Ferritic and Austenitic Steels in Steam Generators", Journal of Materials Engineering and Performance Volume 7(1) February 1998, Pp.108-113.
14. F. Almeraya, A. Martínez Villafañe, C. Gaona, M. A. Romero y J. M. Malo. "Corrosión por depósitos salinos de los aceros SA213-T22 y SA213-TP347H en presencia de una mezcla $80\%V_2O_5-20\%Na_2SO_4$ ", Rev. Metal Madrid, 34(1), 1998.
15. J. G. González-Rodríguez, A. Luna-Ramírez and A. Martínez-Villafañe. "Effect of hot corrosion on the creep properties of types 321 and 347 stainless steels", Journals of materials Engineering and performance, Vol. 8(1) February 1999, Pp. 91-97.
16. C. L. Zeng, W. Wang, and W. T. Wu. "Electrochemical-Impedance Study of the Corrosion of Ni and FeAl Intermetallic Alloy in Molten $(0.62Li, 0.38K)2CO_3$ at 650°C", Oxidation of Metals, Vol. 53, Nos. 3/4, 2000.


17. C. Cuevas-Arteaga, J. Porcayo-Calderón, G. Izquierdo, A. Martínez-Villafañe and J. G. González-Rodríguez. "Study of hot corrosion of alloy 800 using linear polarization resistance and weight loss measurement", *Materials Science and Technology*, July 2001, Vol. 17.
18. C. L. Zeng, W. Wang, W. T. Wu. "Electrochemical impedance models for molten salt corrosion", *Corrosion Science* 43 (2001) 787-801.
19. M. A. Espinosa-Medina, M. Casales, A. Martínez-Villafañe, J. Porcayo-Calderón, L. Martínez, J.G. González-Rodríguez. "Hot corrosion of atomized iron aluminides doped with boron and reinforced with alumina", *Materials Science and Engineering A300* (2001) 183-189.
20. G. A. Greene and C. C. Finfrock. "Oxidation of Inconel 718 in air at high temperatures", *Oxidation of metals*, Vol. 55, Nos. 5/6, 2001.
21. A. Martínez Villafañe, F. Almeraya Calderón, C. Gaona Tiburcio, J. Chacón Nava and G. González Rodríguez. "Evaluation of corrosion resistance of two engineering alloys in molten salts by electrochemical techniques", *Materials and Corrosion* 54, 32-36 (2003).
22. M. A. Espinosa, G. Carbajal De la Torre, J. Porcayo-Calderón, A. Martínez-Villafañe, J. G. Cachón-Nava, M. Casales and J. G. González-Rodríguez. "Corrosion of atomized Fe40Al based intermetallics in molten Na₂SO₄", *Materials and Corrosion* 54, 304-310 (2003).
23. M. Amaya, M.A. Espinosa-Medina, J. Porcayo-Calderón, L. Martínez, J.G. González-Rodríguez. "High temperature corrosion performance of FeAl intermetallic alloys in molten salts", *Materials Science and Engineering A* 349 (2003) 12-19.
24. V. B. Singh, Archana Gupta. "Active, passive and transpassive dissolution of In-718 alloy in acidic solutions, *Materials Chemistry and Physics* 85 (2004) 12-19.
25. C. Cuevas-Arteaga, J. Uruchurtu-Chavarín, J. González, G. Izquierdo-Montalvo, J. Porcayo-Calderón, and U. Cano-Castillo. "Corrosion Evaluation of Alloy 800 in Sulfate/Vanadate Molten Salts", 2004, NACE Internacional, CORROSION—Vol. 60, No. 6—JUNE 2004.
26. C. L. Zeng y T. Zhang. "Electrochemical impedance study of corrosion of B-1900 alloy in the presence of a solid Na₂SO₄ and a liquid 25 wt.% NaCl-75 wt.% Na₂SO₄ film at 800°C in air", *Electrochimica Acta* 49 (2004) 1429-1433.
27. Shuangqun Zhao, Xishan Xie, Gaylord D. Smith. "The oxidation behavior of the new nickel-based superalloy Inconel 740 with and without Na₂SO₄ deposit", *Surface & Coatings Technology* 185 (2004) 178- 183.
28. C. Cuevas-Arteaga, J. Uruchurtu-Chavarín, J. Porcayo-Calderón, G. Izquierdo-Montalvo, J. González. "Study of molten salt corrosion of HK-40m alloy applying linear polarization resistance and conventional weight loss techniques", *Corrosion Science* 46 (2004) 2663-2679.
29. Jyh-Wei Lee, Hong-Liang Chien, Chaur-Jeng Wang. "Cyclic Oxidation Behavior of The Aluminide Coating on The Ni-base Superalloy Inconel 718 at 1100°C", 16th international corrosion congress, September 19-24, 2005, Beijing, China.
30. O. L. Arenas, J. Porcayo-Calderón, A. Martínez-Villafañe, C. Gaona-Tiburcio, V. M. Salinas-Bravo and J.G. González-Rodríguez. "An Electrochemical Study of the Effect of B on the Corrosion of Atomized Fe40Al Intermetallics in Molten Na₂SO₄", III Congreso Internacional De Materiales - Simposio Materia 2005 - VIII Congreso Nacional De Corrosión Y Protección.
31. J. G. González-Rodríguez, A. Luna-Ramírez, M. Salazar, J. Porcayo-Calderón, G. Rosas, A. Martínez-Villafañe. "Molten salt corrosion resistance of FeAl alloy with additions of Li, Ce and Ni", *Materials Science and Engineering A* 399 (2005) 344-350.

32. C.L. Zeng and J. Li. "Electrochemical impedance studies of molten $(0.9\text{Na},0.1\text{K})_2\text{SO}_4$ -induced hot corrosion of the Ni-based superalloy M38G at 900°C in air", *Electrochimica Acta* 50 (2005) 5533–5538.
33. Satya Prakash, Devendra Puri y Harpreet Singh. "Hot corrosion behaviour of plasma sprayed coatings on a Ni-Based superalloy in Na_2SO_4 -60% V_2O_5 environment", *ISIJ International*, Vol. 45 (2005), No. 6, pp. 886-895.
34. F. C. Nunes, L.H. de Almeida, and A.F. Ribeiro. "Correlation Between Molten Vanadium Salts and the Structural Degradation of HK-Type Steel Superheater Tubes", *Journal of Materials Engineering and Performance* Volume 15(6) December 2006, ASM International.
35. J. G. González-Rodríguez, S. Haro, A. Martínez-Villafañe, V.M. Salinas-Bravo, J. Porcayo-Calderón. "Corrosion performance of heat resistant alloys in Na_2SO_4 - V_2O_5 molten salts", *Materials Science and Engineering A* 435–436 (2006) 258–265.
36. José Luís Trisancho R. y Oscar Fabián Higuera C. "Evaluación De La Corrosión En Caliente Por Sales Fundidas, En La Aleación T22 ($2\frac{1}{2}\text{Cr} - 1\text{Mo}$), Por Medio De La Técnica De Ruido Electroquímico", *Scientia et Technica* Año XII, No 30, Mayo de 2006, Pág. 355-360.
37. William F. Smith and Javad Hashemi. "Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales". Mc Graw Hill cuarta edición pp. 719.
38. Mars G. Fontana. "Corrosion Engineering", Third edition, Pp. 4, 5, 14-16 McGraw-Hill Inc.
39. Michael Schütze. "Corrosion and Environmental Degradation", volumen I, Pp. 5.
40. Metals Handbook Ninth Edition, vol. 13, Corrosion, Fundamentals of corrosion in gases, ASM International, Pp. 50-55.
41. A. S. Khanna. "Introduction to high temperature oxidation and corrosion", .Pp. 172-175 ASM International.
42. R. A. Rapp. "Hot corrosion of materials", in Selected Topics in High Temperature Chemistry, Eds. O. Johannesen and A.G. Andersen, Amst., Oxford, N.Y., Tokio: Elsevier, (1989), pp 291-329.
43. R. A. Rapp. "Chemistry and electrochemistry of the hot corrosion of metals", *Corrosion*, Vol. 42, No 10, 1986, pp 568-577.
44. R. A. Rapp. "Chemistry and electrochemistry of hot corrosion of metals", *Materials Science and Engineering*, Vol. 87, 1987, pp 319-327.
45. R. L. Jones. "Oxide acid-base reactions in ceramic corrosion", *High Temperature Science*, Vol. 27, 1990, pp 369-379.
46. J. A. Goebel and F.S. Pettit. " Na_2SO_4 -induced accelerated oxidation (hot corrosion) of nickel", *Metallurgical Transactions*, Vol. 1, 1970, pp 1943-1954.
47. D. M. Johnson, D.P. Whittle and J. Stringer. "Mechanisms of Na_2SO_4 -induced accelerated oxidation", *Corrosion Science*, Vol. 15, 1975, pp 721-739.
48. G. H. Meier and F.S. Pettit. "Sulfidation and hot corrosion of alloys at elevated temperatures", in High Temperature Corrosion in Energy Systems, M.F. Rothman (Editor), The Metallurgical Society of AIME, 1985, pp 161-175.
49. K. L. Luthra and D.A. Shores. "Mechanism of Na_2SO_4 induced corrosion at 600° - 900°C ", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 127, No 10, 1980, pp 2202-2210.
50. R. Viswanathan. "High temperature corrosion of some gas turbine alloys", *Corrosion*, Vol. 24, No 11, 1968, pp 359-368.

51. R. A Rapp and K. S. Goto. "The hot corrosion of metals by molten salts", in: Proc. 2nd Inter. Symposium on Molten Salts, J. Braunstein and J.R. Selman (Eds), Electrochem. Soc., Pennington, N. J., USA, (1981), pp. 159-177.
52. Metals Handbook Ninth Edition, vol. 13, Corrosion, Fundamentals of corrosion in gases, ASM internacional, Pp. 100-101.
53. A. S. Khanna. "Introduction to high temperature oxidation and corrosion", .Pp. 125-126 ASM International.
54. James F. Shackelford. "Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros", Sexta edición, Pearson-Prentice hall, Pág. 398-400.
55. Michael Schütze. "Materials Science and Technology, Corrosion and environmental degradation", Volumen II Wiley-Vch, Pp.73, 74.
56. Michael Schütze. "Materials Science and Technology, Corrosion and environmental degradation", Volumen II Wiley-Vch, Pp.187.
57. A. S. Khanna. "Introduction to high temperature oxidation and corrosion", .Pp. 184-186 ASM International.
58. Robert Cottis and Stephen Turgoose. "Electrochemical impedance and noise, corrosion testing made easy", NACE, Pp. 1-18, 31, 32.
59. Carl E. Jaspe, John A. Beavers and Neil G. Thompson. "Improving plant reliability through corrosion monitoring", Fourth international conference on process plant reliability, November 15-17, 1995.
60. ASTM G106-89. "Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements".
61. Juan Mendoza F., Rubén Duran R. y Joan Genescá LI. "Espectroscopia de impedancia electroquímica en corrosión (notas)".

ANEXO A

LAQ: 07-105



Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

Carretera Zamora-Ciudad del Carmen
 Ciudad del Carmen, Campeche, México
 Tel: (994) 4374829
 Fax: (994) 4371152
 e-mail: cimat@ciqa.com.mx e-mail: alba@ciqa.com.mx

REPORTE DE ANALISIS QUIMICO

Técnica utilizada: 1 ICP 2 Absorción Atómica 3 Analizador Elemental CHNS-O 4 Volumétrica 5 Gravimetría

Nº DE REPORTE: 07-105 FECHA: 2007-06-29

NOMBRE DEL SOLICITANTE: Ing. Mario Sanchez y/o Dr. Alberlo Martínez Villafañe

PROYECTO O TESIS: Proyecto interno DEPARTAMENTO: Física de materiales

FECHA DE RECEPCIÓN DE LA MUESTRA: 2007-06-13

FECHA DE REALIZACIÓN DEL ANALISIS: 2007-06-14 al 29

DESCRIPCIÓN DE LA MUESTRA: Una muestra de acero especial en trozo

TRAZABILIDAD:		NIST						
Nº DE MUESTRA	Al %	Cr %	Fe %	Mo %	Ni %	Nb %	Ti %	
510-718	0,211	19,134	17,206	3,697	45,047	14,452	0,853	

Ni= Balance

Silvia Violeta Miranda

Q SILVIA VIOLETA MIRANDA
RESPONSABLE DEL LABORATORIO

Se prohíbe la reproducción total o parcial de este informe de resultados sin la autorización del laboratorio de análisis químico del CIMAV.

M.C. Myriam V. Moreno


M.C. MYRIAM V. MORENO
TÉCNICO DEL LABORATORIO

Alma Delia Rubio

ING. ALMA DELIA RUBIO
TÉCNICO DEL LABORATORIO

Los datos contenidos en el presente informe, amparan únicamente los resultados de las pruebas realizadas en la fecha y de la(s) muestra(s) señaladas en el mismo.

LAQ: 07-133



Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

Carretera Intercontinental Chetumal
 Mérida de Carrizosa No. 120 C.P. 23100
 Chetumal, Quintana Roo, México
 Tel: (997) 209 48 21
 Fax: (997) 209 48 12
 e-mail: almab@icmav.cimat.mx

REPORTE DE ANALISIS QUIMICO

Técnica utilizada:
 1. ICP 2. Absorción Atómica 3. Analizador Elemental CHNS-O 4. Volumetría 5. Gravimetría
 2.1 Generador de Hidruros

Nº DE REPORTE: 07-133 FECHA: 2007-08-31

NOMBRE DEL SOLICITANTE:
 Ing. Mario Sanchez y/o Dr. Alberto Martínez Villafañe

PROYECTO O TESIS: Tesis de maestría

FECHA DE RECEPCIÓN DE LA MUESTRA: 2007-07-19 DEPARTAMENTO: Física de Materiales

FECHA DE REALIZACIÓN DEL ANALISIS: 2007-08-08 al 31

DESCRIPCIÓN DE LA MUESTRA: Una muestra de acero especial

TRAZABILIDAD: NIST, CENAM

Nº DE MUESTRA	Mn %	Nb %	Si %	Fe %
623 - 716 b	0.058	4.502	N D	17.636

Los datos obtenidos en el presente informe, amparan únicamente los resultados de los análisis realizados en el fecha y de las muestras, referidas en el mismo.

Nº de Balance





Q SILVIA VIOLETA MIRANDA **M.C. MYRIAM V. MORENO** **ING. ALMA DELIA RUBIO**
 RESPONSABLE DEL LABORATORIO TECNICO DEL LABORATORIO TECNICO DEL LABORATORIO
 Se prohíbe la reproducción total o parcial de este informe de resultados sin la autorización del responsable de análisis químico, CIMAV.

LAOPT16/02/02