



Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

**CARACTERIZACIÓN POR SALES FUNDIDAS DE
LOS RECUBRIMIENTOS METÁLICOS
NiCrFeNbMoTiAl, NiCrAlY, MEDIANTE TÉCNICAS
ELECTROQUÍMICAS.**

T E S I S.

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES.

PRESENTA:

M.C. JOSÉ LUIS TRISTANCHO REYES.

DIRECTORES DE TESIS:

**DR. FACUNDO ALMERAYA CALDERÓN.
DR. JOSÉ GUADALUPE CHACÓN NAVA.**

**EGRESADO DEL PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIA DE
MATERIALES CON EL ACUERDO DE RECONOCIMIENTO OFICIAL
DE ESTUDIOS 965032**

Chihuahua, Chih. México

Julio 2011.

AGRADECIMIENTOS.

El autor expresa sus más sinceros agradecimientos:

A la *FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA* de la *UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA*, al *DEPARTAMENTO ADMINISTRATIVO DE CIENCIA, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN (COLCIENCIAS)* y al *CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TÉCNOLOGÍA (CONACYT)* por el apoyo económico dado para el desarrollo de la presente investigación.

Al *CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS S. C. (CIMAV)* por poner a disposición sus instalaciones, equipos y personal para culminar con éxito el presente estudio.

A los doctores: Facundo Almeraya Calderón, José Guadalupe Chacón Nava, Alberto Martínez Villafañe y Citlalli Gaona Tiburcio, a los maestros Adán Borunda Terrazas y Víctor Manuel Orozco Carmona por sus consejos y apoyo incondicional durante el desarrollo de la investigación.

A todos y cada uno de los integrantes del Grupo de Corrosión y Protección, al personal administrativo y de posgrado del Centro de Investigación en Materiales Avanzados por brindarme su amista y apoyo.

DEDICATORIA.

A Dios por permitirme culminar una etapa más de mi vida.

A mis padres Heriberto José y Sofía, a mi hermano Iván Darío, a mi esposa Nubia Edith, a mi hija María Camila y a todas aquellas personas y familiares que de una u otra manera ayudaron para llevar a feliz término mis estudios de doctorado.

A Heriberto Tristancho C y Heriberto José Tristancho R, quienes ya no están a mi lado y me enseñaron que la verdad, la sencillez, la honradez y la sinceridad son virtudes que hacen a un hombre grande. A ustedes dos especialmente donde quieran que estén. "*DIOS LOS BENDIGA*"

José Luis Tristancho Reyes.

ÍNDICE GENERAL.

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	1
 CAPITULO I. CORROSIÓN POR SALES FUNDIDAS.	
1.1. PRINCIPIOS BÁSICOS.....	6
1.2. DISOLUCIÓN DE LOS ÓXIDOS METÁLICOS EN LOS DÉPOSITOS DE SALES FUNDIDAS.....	7
1.2.1. Mecanismo de Flujo.....	9
1.2.1.1. Flujo Básico.....	11
1.2.1.2. Flujo Ácido.....	14
1.3. MECANISMOS DE CORROSIÓN POR SALES FUNDIDAS.....	14
1.3.1. Deposición Química.....	15
1.3.2. Deposición Física.....	15
1.3.3. Corrosión en Caliente Tipo I (HTHC).....	15
1.3.4. Corrosión en Caliente Tipo II (LTHC).....	15
1.3.5. Sulfidación – Oxidación.....	16
1.4. ASPECTOS TERMODINÁMICOS.....	16
1.5. ELECTROQUÍMICA DE LA CORROSIÓN POR SALES FUNDIDAS....	18
1.6. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN POR SALES FUNDIDAS.....	20
1.6.1. Potencial de Electrodo.....	22
1.6.2. Curvas de Polarización.....	22
1.6.3. Resistencia a la Polarización lineal (RPL).....	24
1.6.4. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE).....	26
1.6.5. Ruido Electroquímico.....	34
1.7. MÉTODOS DE PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSION POR SALES FUNDIDAS.....	36
1.7.1. Inhibidores de Corrosión.....	36
1.7.2. Rociado Térmico ó Proyección Térmica.....	36
1.7.2.1. Proyección Térmica por Combustión Convencional.....	38

1.7.2.2. Proyección Térmica por Oxígeno – Combustible a alta velocidad (HVOF).....	39
1.7.2.3. Proyección Térmica por Detonación (D – Gun).....	40
1.7.2.4. Proyección Térmica por Arco Eléctrico.....	41
1.7.2.5. Proyección Térmica por Arco Eléctrico con Propulsión (Jet).....	42
1.7.2.6. Proyección Térmica por Plasma con Arco no Transferido (APS).....	43

CAPITULO II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

2.1. REVISIÓN BIBLIOGRAFÍA.....	49
2.2. MATERIALES Y EQUIPOS.....	49
2.2.1. Electrodo de Trabajo.....	49
2.2.2. Electrodo de Referencia y Contraelectrodo.....	51
2.2.3. Agente Corrosivo.....	52
2.2.4. Horno para ensayos de corrosión a alta temperatura.....	52
2.2.5. Equipo para ensayos electroquímicos.....	53
2.2.6. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	54
2.2.7. Difracción de Rayos X (DRX).....	54
2.3. CELDA ELECTROQUÍMICA.....	55
2.4. TEMPERATURA Y ATMÓSFERA DE TRABAJO.....	56
2.5. MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS.....	56
2.5.1. Resistencia a la Polarización Lineal (RPL).....	56
2.5.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE).....	56
2.6. NOMENCLATURA DE ENSAYOS.....	57

CAPITULO III. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

3.1. CARACTERIZACIÓN DE METAL BASE.....	58
3.2. ANÁLISIS DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	59
3.3. CURVAS DE POLARIZACIÓN (CP).....	61
3.4. RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL (RPL).....	64
3.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE).....	69
3.6. POSIBLE MECANISMO DE DAÑO.....	86
3.7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	89
3.8. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	95

CAPITULO IV. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIÓN.

4.1. CONCLUSIONES.....	97
4.2. RECOMENDACIONES.....	98

CAPITULO V. BIBLIOGRAFÍA.

5.1. BIBLIOGRAFÍA.....	99
------------------------	----

ÍNDICE DE TABLAS.

	Pág.
Tabla 1. Fuentes de Calor y Temperatura.....	38
Tabla 2. Propiedades de los Recubrimientos.....	45
Tabla 3. Nomenclatura de Ensayos.....	57
Tabla 4. Composición Química de la Aleación T22.....	58
Tabla 5. Composición Química Recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl	59
Tabla 6. Composición Química Recubrimiento NiCrAlY.....	59
Tabla 7. Valores de espesores antes y después de ensayo.....	60
Tabla 8. Valores de las constantes Tafel, anódica (ba) y catódica (bc) y constante de Stern -Geary (β).....	63
Tabla 9. Valores de resistencia a la polarización (Rp), corriente de corrosión (Icorr) y velocidad de corrosión (Vcorr).....	67
Tabla 10. Valores de resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), corriente de corrosión (Icorr) y velocidad de corrosión (Vcorr).....	84
Tabla 11. Elementos del circuito equivalente determinados por simulación en software Z - View.....	86

ÍNDICE DE FIGURAS.

	Pág.
Figura 1. Precipitación de óxidos porosos en la película de sal fundida.....	8
Figura 2. Casos establecidos de corrosión en caliente de un metal puro.....	9
Figura 3. Esquema representativo de un metal sometido a ataque corrosivo a alta temperatura por sales fundidas.....	13
Figura 4. Diagrama de Ellingham para óxidos.....	17
Figura 5. Reducción catódica del SO ₃ ó del oxígeno molecular.	19
Figura 6. Reacciones de reducción estándar para el Na ₂ SO ₄ puro a 900°C.....	21
Figura 7. Diagrama de Tafel.....	23
Figura 8. Diagrama de Resistencia a la Polarización.....	24
Figura 9. Diagrama de Argand, fasores corriente (I) y potencial (V).....	29
Figura 10. Diagrama de Nyquist y su correspondiente circuito equivalente.....	30
Figura 11. Representación Bode (/Z/ vs. f).....	31
Figura 12. Representación Bode (Φ vs. f).....	32
Figura 13. Sección transversal de la primera antorcha del proceso de rociado térmico.....	37
Figura 14. (a) Esquema del rociador y (b) Antorcha de aspersión del proceso de proyección térmica por combustión convencional.....	38
Figura 15. (a) Esquema de la antorcha y (b) Antorcha de aspersión del proceso HVOF.....	39
Figura 16. (a) Esquema de la antorcha y (b) Antorcha de aspersión del proceso D - Gun.....	40
Figura 17. (a) Esquema de la antorcha y (b) Antorcha de aspersión del proceso de proyección térmica por arco eléctrico.....	42
Figura 18. Antorcha de aspersión del proceso JET.....	43

Figura 19.	(a) Esquema de la antorcha y (b) Antorcha del proceso APS.....	44
Figura 20.	(a) Esquema de probetas y (b) probetas antes de aplicación de recubrimientos.....	50
Figura 21.	(a) Consola de controles y (b) Antorcha de aspersion del equipos PRAXAIR PLASMA SPRAY.....	51
Figura 22.	Probetas después de aplicación de los recubrimientos.....	51
Figura 23.	Electrodos de referencia y contraelectrodo.....	52
Figura 24.	Medios agresivos.....	52
Figura 25.	Reactor para ensayos de corrosión a alta temperatura.....	53
Figura 26.	Potenciostato/galvanostato/ZRA ACM Gill 8.....	53
Figura 27.	Microscopio Electrónico de Barrido.....	54
Figura 28.	Difractómetro de Rayos X.....	54
Figura 29.	Celda de corrosión electroquímica.....	55
Figura 30.	Arreglo experimental.....	55
Figura 31.	Micrografías de la Aleación T22.....	58
Figura 32.	Micrografías MEB (a) Recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl y (b) Recubrimiento NiCrAlY.....	60
Figura 33.	Curvas de Polarización Recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl expuesto en 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄	61
Figura 34.	Curvas de Polarización Recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl expuesto en 80%V ₂ O ₅ – 20%K ₂ SO ₄	62
Figura 35.	Curvas de Polarización Recubrimiento NiCrAlY expuesto en 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄	62
Figura 36.	Curvas de Polarización Recubrimiento NiCrAlY expuesto en 80%V ₂ O ₅ – 20%K ₂ SO ₄	63
Figura 37.	Diagramas de Resistencia a la Polarización Lineal Recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl expuesto en 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄	65
Figura 38.	Diagramas de Resistencia a la Polarización Lineal Recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl expuesto en 80%V ₂ O ₅ – 20%K ₂ SO ₄	65
Figura 39.	Diagramas de Resistencia a la Polarización Lineal	

	Recubrimiento NiCrAlYI expuesto en 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄	66
Figura 40.	Diagramas de Resistencia a la Polarización Lineal Recubrimiento NiCrAlYI expuesto en 80%V ₂ O ₅ – 20%K ₂ SO ₄	66
Figura 41.	Comportamiento de la velocidad de corrosión en función de la temperatura, a partir de Rp.....	68
Figura 42.	Circuito equivalente propuesto.....	70
Figura 43.	(a) Diagrama de Nyquist, (b) Representación Bode, (c) Circuito Equivalente propuesto, (d) Diagrama de Nyquist Simulado y (e) Representación Bode simulada para el recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl expuesto en 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ a 700°C.....	72
Figura 44.	(a) Diagrama de Nyquist, (b) Representación Bode, (c) Circuito Equivalente propuesto, (d) Diagrama de Nyquist Simulado y (e) Representación Bode simulada para el recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl expuesto en 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ a 800°C.....	73
Figura 45.	(a) Diagrama de Nyquist, (b) Representación Bode, (c) Circuito Equivalente propuesto, (d) Diagrama de Nyquist Simulado y (e) Representación Bode simulada para el recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl expuesto en 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ a 900°C.....	74
Figura 46.	(a) Diagrama de Nyquist, (b) Representación Bode, (c) Circuito Equivalente propuesto, (d) Diagrama de Nyquist Simulado y (e) Representación Bode simulada para el recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl expuesto en 80%V ₂ O ₅ – 20%K ₂ SO ₄ a 700°C.....	75
Figura 47.	(a) Diagrama de Nyquist, (b) Representación Bode, (c) Circuito Equivalente propuesto, (d) Diagrama de Nyquist Simulado y (e) Representación Bode simulada para el recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl expuesto en 80%V ₂ O ₅ – 20%K ₂ SO ₄ a 800°C.....	76
Figura 48.	(a) Diagrama de Nyquist, (b) Representación Bode, (c) Circuito Equivalente propuesto, (d) Diagrama de Nyquist Simulado y (e) Representación Bode	

	simulada para el recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl expuesto en 80%V ₂ O ₅ – 20%K ₂ SO ₄ a 900°C.....	77
Figura 49.	(a) Diagrama de Nyquist, (b) Representación Bode, (c) Circuito Equivalente propuesto, (d) Diagrama de Nyquist Simulado y (e) Representación Bode simulada para el recubrimiento NiCrFeAlY expuesto en 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ a 700°C.....	78
Figura 50.	(a) Diagrama de Nyquist, (b) Representación Bode, (c) Circuito Equivalente propuesto, (d) Diagrama de Nyquist Simulado y (e) Representación Bode simulada para el recubrimiento NiCrFeAlY expuesto en 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ a 800°C.....	79
Figura 51.	(a) Diagrama de Nyquist, (b) Representación Bode, (c) Circuito Equivalente propuesto, (d) Diagrama de Nyquist Simulado y (e) Representación Bode simulada para el recubrimiento NiCrFeAlY expuesto en 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ a 900°C.....	80
Figura 52.	a) Diagrama de Nyquist, (b) Representación Bode, (c) Circuito Equivalente propuesto, (d) Diagrama de Nyquist Simulado y (e) Representación Bode simulada para el recubrimiento NiCrFeAlY expuesto en 80%V ₂ O ₅ – 20%K ₂ SO ₄ a 700°C.....	81
Figura 53.	(a) Diagrama de Nyquist, (b) Representación Bode, (c) Circuito Equivalente propuesto, (d) Diagrama de Nyquist Simulado y (e) Representación Bode simulada para el recubrimiento NiCrFeAlY expuesto en 80%V ₂ O ₅ – 20%K ₂ SO ₄ a 800°C.....	82
Figura 54.	(a) Diagrama de Nyquist, (b) Representación Bode, (c) Circuito Equivalente propuesto, (d) Diagrama de Nyquist Simulado y (e) Representación Bode simulada para el recubrimiento NiCrFeAlY expuesto en 80%V ₂ O ₅ – 20%K ₂ SO ₄ a 900°C.....	83
Figura 55.	Comportamiento de la velocidad de corrosión en función de la temperatura a partir de EIE.....	85
Figura 56.	Micrografías MEB interface Sal (80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄) – Recubrimiento (NiCrFeNbMoTiAl) – Metal Base (SA213 – T22). a) 700°C, b) 800°C y c)	

	900°C.....	89
Figura 57.	Micrografías MEB interface Sal (80%V ₂ O ₅ – 20%K ₂ SO ₄) – Recubrimiento (NiCrFeNbMoTiAl) – Metal Base (SA213 – T22). a) 700°C, b) 800°C y c) 900°C.....	90
Figura 58.	Micrografías MEB interface Sal (80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄) – Recubrimiento (NiCrAlY) – Metal Base (SA213 – T22). a) 700°C, b) 800°C y c) 900°C.....	90
Figura 59.	Micrografías MEB interface Sal (80%V ₂ O ₅ – 20%K ₂ SO ₄) – Recubrimiento (NiCrAlY) – Metal Base (SA213 – T22). a) 700°C, b) 800°C y c) 900°C.....	91
Figura 60.	Mapeos realizados en la capa de recubrimiento (NiCrFeNbMoTiAl) como en el depósito salino (80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄) después de ensayo a 700°C.....	92
Figura 61.	Mapeos realizados en la capa de recubrimiento (NiCrFeNbMoTiAl) como en el depósito salino (80%V ₂ O ₅ – 20%K ₂ SO ₄) después de ensayo a 900°C.....	93
Figura 62.	Mapeos interfaces sal (80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄) - recubrimiento (NiCrFeNbMoTiAl) – aleación base (SA213 – T22) después de ensayo a 800°C.....	94
Figura 63.	Mapeos interfaces sal (80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄) - recubrimiento (NiCrFeNbMoTiAl) – aleación base (SA213 – T22) después de ensayo a 900°C.....	94
Figura 64.	Difractograma de la mezcla salina (80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄) obtenida después exponer el recubrimiento (NiCrFeNbMoTiAl) a 700°C.....	95
Figura 65.	Difractograma de la mezcla salina (80%V ₂ O ₅ – 20%K ₂ SO ₄) obtenida después exponer el recubrimiento (NiCrFeNbMoTiAl) a 700°C.....	96

INTRODUCCIÓN.

La *CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA POR SALES FUNDIDAS* es considerada uno de los mayores problemas que se presenta en la industria generadora de energía eléctrica, especialmente en los componentes que hacen parte de equipos generadores de vapor (calderas) que por lo general operan a altas temperaturas (600°C – 1100°C) y que involucran el contacto de los materiales metálicos con gases producto de la combustión que contienen impurezas inorgánicas, al disminuir la temperatura de estos gases, algunos de sus vapores se condensan y forman finas películas de sales fundidas sobre la superficie metálica, esta circunstancia genera una condición altamente agresiva.

Este tipo de corrosión se presenta por la formación de cenizas durante el proceso de combustión, las cenizas poseen altas concentraciones de compuestos de vanadio, sodio, potasio y azufre, principalmente como complejos de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ y $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ y mezclas de sodio vanadio (Cuevas, et al., 2004). Las impurezas más agresivas son el vanadio, el potasio y el azufre; el vanadio y el potasio proceden del combustible fósil utilizado, en forma de sulfuros alcalinos.

Esta clase de compuestos (Na_2SO_4 , K_2SO_4 y V_2O_5) forman sistemas binarios que sufren una reacción eutéctica a temperaturas cercanas a los 650°C causando la fusión y formando una capa estable de electrolito sobre la superficie metálica. Los compuestos de vanadio son altamente corrosivos y estables bajo condiciones normales de operación de caldera.

El comportamiento electroquímico del proceso de corrosión por sales fundidas depende del transporte iónico o másico en las capas de depósitos y en la costra de óxido. En el caso de la corrosión que se presenta en los tubos de los recalentadores y sobrecalentadores el ataque es causado por finas películas de sal fundida, este depósito de sal se convierte en un electrolito y la corriente fluye a través de él.

En la actualidad no existe una aleación metálica capaz de soportar, por tiempo indefinido, trabajo a alta temperatura; las aleaciones que

presentan mejor comportamiento operan a temperaturas cercanas a los 500°C y es por esto que se presenta la tecnología de las capas rociadas térmicamente como una solución a los problemas superficiales ocasionados por la corrosión a alta temperatura, mediante la aplicación de recubrimientos metálicos, cerámicos o mezclas de ellos (CERMET).

Entre estas tecnologías se destaca el sistema de proyección térmica (*ROCIADO TÉRMICO*) que consiste básicamente, en el rociado térmico de una gran variedad de materiales (metálicos, cerámicos, combinaciones de ellos e incluso algunos polímeros en forma de polvos o alambres) en estado fundido o semifundido a través de una pistola o antorcha que le aportará energía cinética y térmica por medio de corriente de gas o aire comprimido, para así ser proyectado a alta velocidad y con una determinada temperatura contra una superficie metálica (sustrato) preparado con anterioridad (Vásquez y Damborenza., 2001).

En las últimas décadas el proceso de rociado térmico ha tenido un amplio desarrollo y reconocimiento a nivel industrial, esto debido al avance tecnológico que presentan los materiales utilizados en la elaboración de nuevos recubrimientos y sus aplicaciones. Para obtener excelentes resultados en el recubrimiento aplicado por rociado térmico, se debe conocer, tanto el proceso como cada una de las variables que afectan sus propiedades finales y por consiguiente su desempeño en una aplicación específica.

Las aplicaciones típicas incluyen la preparación y protección de superficies y la recuperación de piezas desgastadas en servicio, además el proceso de rociado térmico está ganando espacio en el área de la ingeniería de producción por sus grandes ventajas ya que cada vez se están desarrollando nuevos recubrimientos para aplicaciones específicas de alta tecnología permitiendo así una notoria reducción de costos al disminuir el uso de materiales avanzados y aumentando el ciclo de vida útil de los sistemas de alto desempeño, lo que genera un aumento en la productividad industrial (Trevisan y Lima., 2002).

Teniendo en cuenta lo anterior, se propone como objetivo general de este trabajo de investigación, estudiar el comportamiento electroquímico, ante el ataque corrosivo por sales fundidas ($80\%V_2O_5 - 20\%Na_2SO_4$ y $80\%V_2O_5 - 20\%K_2SO_4$) de recubrimientos metálicos NiCrFeNbMoTiAl y Ni-31Cr-11Al-0,65Y empleando las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización lineal (RPL) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Para cumplir con éste, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Proyectar por rociado térmico asistido por plasma con arco no transferido (APS, por sus siglas en inglés) los recubrimientos NiCrFeNbMoTiAl y NiCrAlY sobre la aleación SA213 - T22 ($2\frac{1}{4}Cr - 1Mo$).
- Caracterizar mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) los recubrimientos proyectados por rociado térmico por plasma.
- Determinar por medio de resistencia a la polarización lineal la cinética de corrosión de los recubrimientos NiCrFeNbMoTiAl y NiCrAlY al ser expuestos a corrosión a alta temperatura por sales fundidas ($80\%V_2O_5 - 20\%Na_2SO_4$ y $80\%V_2O_5 - 20\%K_2SO_4$) en un intervalo de temperatura de 700 a 900°C.
- Determinar la resistencia a la corrosión por sales fundidas ($80\%V_2O_5 - 20\%Na_2SO_4$ y $80\%V_2O_5 - 20\%K_2SO_4$) a 700, 800 y 900°C de los recubrimientos NiCrFeNbMoTiAl y NiCrAlY mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).
- Caracterizar mediante difracción de rayos X (DRX), las sales obtenidas después de realizar los ensayos electroquímicos
- Establecer un circuito equivalente que ayude a definir el mecanismo de corrosión de los sistemas investigados.

El contenido de este trabajo de investigación está dividido en cinco capítulos de la siguiente manera:

En el capítulo 1 "*CORROSIÓN POR SALES FUNDIDAS*", se realiza una revisión del estado del arte, en lo referente al fenómeno de corrosión a alta temperatura por sales fundidas, a las técnicas electroquímicas utilizadas en la evaluación de proceso corrosivo y los métodos de control y protección más representativos, consultando libros, artículos publicados en revistas indexadas y no indexadas, internet y en memorias de congresos nacionales e internacionales.

En el capítulo 2 "*METODOLOGÍA*" se presenta la metodología experimental utilizada durante el desarrollo de la investigación haciendo énfasis en los siguientes aspectos:

- Selección y adquisición de materiales y recubrimientos.
- Aplicación de los recubrimientos seleccionados.
- Adecuación y calibración de equipos y de la celda electroquímica.
- Selección de condiciones de ensayo.
- Realización de pruebas en laboratorio.

En el capítulo 3 "*RESULTADOS Y ANALÍISIS DE RESULTADOS*" se presentan los resultados obtenidos durante el desarrollo de la presente investigación. Se reportan los valores de las densidades de corriente de corrosión (I_{corr}) y de las velocidades de corrosión (V_{corr}) obtenidas por cada una de las técnicas y para cada temperatura de ensayo, se presentan, además, la micrografías obtenidas por microscopia electrónica de barrido (MEB), los mapeos EDS y los difractogramas obtenido de difracción de rayos X y el respectivo análisis de los resultados obtenidos.

Las "*CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES*" se presentan en el capítulo 4 y estas se derivan de los resultados obtenidos.

En el capítulo 5 "*BIBLIOGRAFÍA*" se presenta las referencias bibliográficas consultadas y citadas en este trabajo.

Al final del documento se incluyen algunos anexos con información que se consideran de importancia.

CAPITULO I. CORROSIÓN POR SALES FUNDIDAS.

1.1. PRINCIPIOS BÁSICOS.

La corrosión por sales fundidas o corrosión por depósitos salinos, es un tipo de corrosión a alta temperatura que afecta principalmente a la industria generadora de energía eléctrica, especialmente a los componentes (sobrecalentadores y recalentadores) de equipos generadores de vapor (calderas) que operan a alta temperatura (600 – 1000°C) en donde se presenta el contacto de los materiales metálicos con gases productos de la combustión que contienen impurezas inorgánicas (cenizas) (Cuevas, et al., 2004; Almeraya, et al., 1998; Almeraya, et al., 1998; Elias, et al., 2002).

Las cenizas contienen una alta concentración de compuestos de vanadio, sodio, potasio y azufre, principalmente como complejos de $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ y $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ que sufren una reacción eutéctica a temperaturas cercanas a los 600°C, causando la fusión del depósito salino y dando origen a una capa estable de electrolito sobre la superficie metálica. La corrosión de estos sistemas de combustión es el principal obstáculo en la eficiencia térmica de las plantas que queman combustible fósil (Birks y Meier., 1982; y Rapp y Zhang., 1994).

La corrosión por sales fundidas presenta básicamente dos etapas:

- Etapa de iniciación: que puede tener una duración desde unos pocos segundos hasta miles de horas y está depende de un gran número de variables en donde se incluyen la composición y la microestructura de la aleación, la composición de la mezcla salina, la geometría de la capa adherida y la presencia o ausencia de condiciones corrosivas.

- Etapa de propagación: es la penetración local de la sal a través de la capa de óxido y el subsiguiente avance a lo largo de la interface óxido – aleación, en donde la sal alcanza los sitios de baja actividad de oxígeno con una aleación agotada en Al, Si o Cr. Esta etapa se puede

desarrollar de varias formas dependiendo de las condiciones de exposición de la aleación.

La deposición de la ceniza es inevitable y se lleva a cabo por diferentes procesos, teniendo en cuenta, su naturaleza química y el tamaño de la partícula: por difusión, condensación y/o impacto (Tristancho, J., 2005; Lee, et al., 2005; Bao, et al., 2009). La operación de materiales bajo condiciones severas de trabajo genera el aumento de la velocidad de corrosión en depósitos de sales fundidas y depende de varios factores:

- La composición química del depósito, que está en función del contenido de contaminantes en el combustible y de la calidad de la combustión.
- El tipo del material sobre el cual se deposita la sal fundida.
- La temperatura de los gases de combustión.
- La temperatura de las superficies metálicas que dependen del diseño específico del equipo.

Los depósitos de sales fundidas pueden causar la corrosión por medio de la difusión en solución de los constituyentes del material base, ataque selectivo, picaduras, por reacciones electroquímicas, por medio de transporte de masa debido a los gradientes térmicos, por medio de reacción de los constituyentes de la sal fundida con la aleación y por reacción de las impurezas presentes en el depósito de sales con la aleación (Metals Handbook Ninth Edition., Vol 13).

1.2. DISOLUCIÓN DE LOS ÓXIDOS METÁLICOS EN LOS DEPÓSITOS DE SALES FUNDIDAS.

El ataque corrosivo se acelera cuando los sistemas ingenieriles alcanzan temperaturas de fusión de los depósitos salinos, esto genera una acción fundente sobre el óxido protector deteriorándolo por disolución y favoreciendo el transporte de especies oxidantes hacia el metal y de

iones metálicos hacia la sal, desatando así la etapa de propagación (Rapp y Goto., 1981).

Asumiendo que la solubilidad de los óxidos complejos exhibe solutos con acides y basicidad individual y concentraciones dependientes de la basicidad del fundido y de la presión parcial de oxígeno se proponen un gradiente de solubilidad negativo como un criterio general para la continuidad del ataque por corrosión a alta temperatura en sales fundidas. (Figura 1)

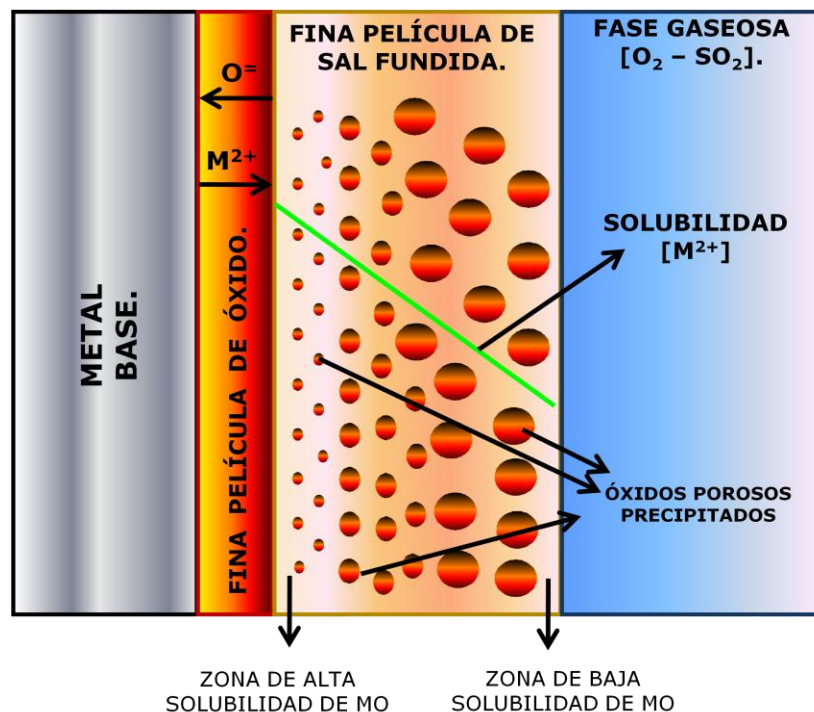


Figura 1. Precipitación de óxidos MO porosos en la película de sal fundida.

Tres ejemplos específicos, que satisfacen la condición del gradiente de solubilidad negativo, se ilustran en la figura 2, en el caso A, se favorece la disolución básica y la precipitación debido a que un soluto básico dominante tiene mayor estabilidad en la interface óxido – sal que en la interface sal – gas. En el caso B, siempre se realiza con gradiente de solubilidad negativo, porque las condiciones locales y las correspondientes solubilidades giran sobre un mínimo y en el caso C, un

soluto ácido dominante tiene una mayor solubilidad en la interface óxido – sal que en la interface sal – gas.

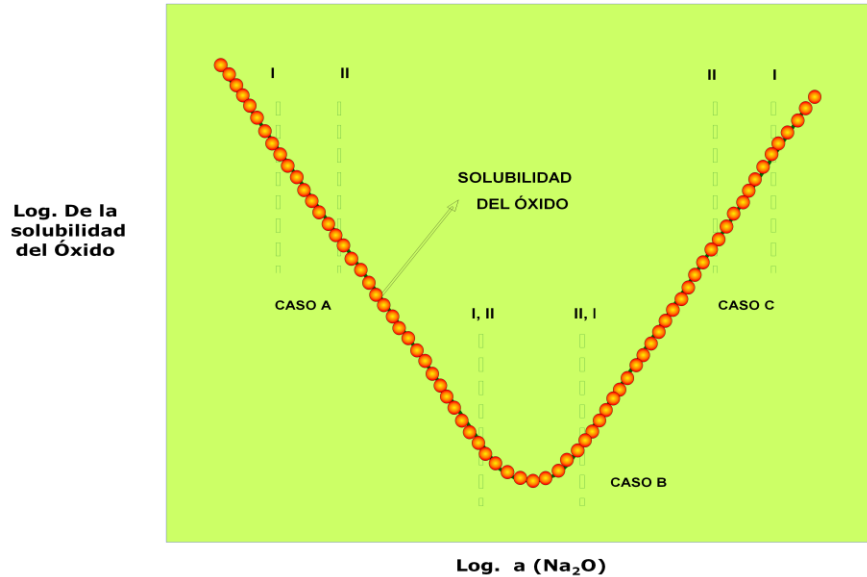
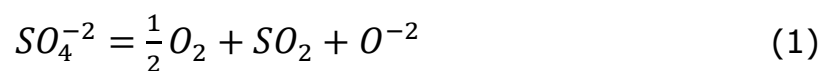


Figura 2. Casos establecidos de Corrosión en Caliente de un Metal Puro (I. corresponde a la interface óxido – sal y II corresponde a la interface sal – gas). Rapp, R., y Goto, S. 1981. The Hot Corrosion of Metals by Molten Salts 1. Electrochem Soc. 2. 159 – 177.

1.2.1. Mecanismo de Flujo: las reacciones de flujo en el depósito salino involucran el “flujo básico” en donde la capa de óxido reacciona con el Na_2SO_4 y se disuelve en el depósito salino como una especie aniónica y el “flujo ácido” en donde el óxido reacciona con el SO_3 y se disuelve como una especie catiónica (Nava, et al., 1987; Luthra., 1983; Shores., 1983; Zhang y Rapp., 1994).

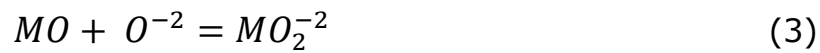
En un depósito líquido de sulfato de sodio que contiene el ión oxígeno o el Na_2O , la actividad está definida por los potenciales del dióxido de azufre y del oxígeno; en este mismo fundido, el ión sulfato se descompone de acuerdo a:



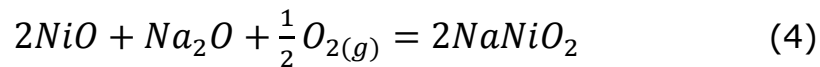
Para el caso del "flujo ácido", la concentración del ión oxígeno en el depósito de sales fundidas, es muy baja, comparada con el valor requerido para mantener el equilibrio en la reacción de disociación del óxido metálico, se tiene entonces que:



En consecuencia a bajas concentraciones del ión oxígeno en el fundido, el flujo ácido puede ocurrir cuando el óxido del metal se disuelva en el sulfato de acuerdo a la ecuación anterior. Si la actividad del ión oxígeno en el fundido es alta, comparada con la requerida para formar aniones complejos, estos se pueden formar de acuerdo al equilibrio:



Y el óxido metálico se disuelve en el sulfato como un anión complejo, esto se conoce como "flujo básico". Para el caso del NiO (óxido de níquel), su solubilidad aumenta con el incremento de la actividad del Na₂O (decreciendo la P_{O₂}) de la siguiente forma:

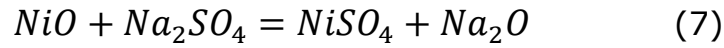


Lo que corresponde a un "flujo básico" (disolución básica) y se incrementa con la disminución en la actividad del Na₂O de la siguiente manera:

$$\log[NaNiO_2] / \log a_{Na_2O} = -\frac{1}{4}P_{O_2} \quad (5)$$

$$\log[NaNiO_2] / \log P_{O_2} = \frac{1}{4}a_{Na_2O} \quad (6)$$

En el caso del “flujo ácido” (disolución ácida) se tiene que:



Donde:

$$\log[NiSO_4] / \log a_{Na_2O} = 1 \quad (8)$$

Y es independiente de la presión parcial de oxígeno.

Por supuesto la estabilidad de los diferentes aniones complejos varía y las condiciones que conllevan a un “flujo ácido” podrían, igualmente, causar “flujo básico” en otro óxido dependiendo de la estabilidad relativa de los compuestos involucrados.

1.2.1.1. Flujo Básico: en general se considera que la película de óxido protector es disuelta por el depósito de sales fundidas en el sitio de reacción y el óxido se precipita en algún otro sitio en donde la solubilidad sea más baja.

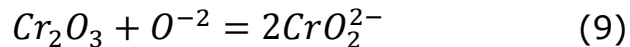
La cinética de oxidación de un metal que sufre corrosión a alta temperatura por sales fundidas puede explicar mejor este fenómeno, en la figura 3 se muestra de manera esquemática la secuencia de la reacción. Durante el calentamiento y sobre la superficie metálica se forma una fina película de Cr_2O_3 que es cubierta por el Na_2SO_4 mientras éste se está fundiendo; la formación continua del óxido hace que disminuya rápidamente la presión parcial de oxígeno en el depósito salino y el potencial del azufre se incrementa promoviendo el transporte iónico a través de la capa de óxido y la formación de sulfuros en la interfaz metal – óxido.

El probable mecanismo es el transporte de moléculas de SO_2 a través de los defectos de la capa, tales como microgrietas. La fuente de SO_2 es la disociación del ión sulfato de acuerdo a la ecuación 1; como se puede ver, a medida que el SO_2 y el O_2 son consumidos, la actividad del ión

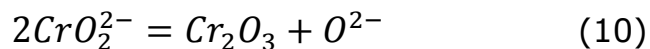
óxido en la sal se incrementa para mantener el equilibrio, provocando que la sal sea más básica. El incremento en la basicidad será más alto en las áreas donde se forman los sulfuros, es decir, donde el SO_2 se consume más rápidamente, y en esas regiones la capa de Cr_2O_3 reaccionará para formar iones cromato solubles en el fundido, como lo indica la Figura 3B, los cuales difunden hacia la interfaz sal-gas, donde la concentración del ión óxido es baja, reprecipitando como Cr_2O_3 .

La disolución del óxido permite entonces que la sal penetre y sea esparcida a lo largo de la interfaz óxido-metal levantando y quebrando la capa; este rompimiento del óxido, también permite la penetración del oxígeno que actúa como oxidante de los sulfuros, de ese modo se libera azufre que posteriormente penetra en el metal. La Figura 3C muestra este fenómeno.

La regeneración de este proceso produce un óxido de Cr_2O_3 poroso, similar a una colmena, permitiendo la difusión del azufre y posteriormente la del oxígeno a lo largo de los límites de grano del metal, Figura 3D. De esta manera las condiciones establecidas para el flujo básico del Cr_2O_3 están dadas por la reacción:



formando ione cromato en el depósito de sal fundida, los cuales migran a través de la capa de sal hacia los sitios de potencial de oxígeno más alto, esto es, sitios cercanos a la interfaz sal-gas donde precipitan como Cr_2O_3 , liberando iones oxígeno de acuerdo a:



El alto potencial de oxígeno en esta posición hace que la reacción 6 se reverse de tal manera que la actividad del ión de óxido o Na_2O , llegue a ser demasiado baja para soportar la existencia de los iones complejos (Lai., 1996).

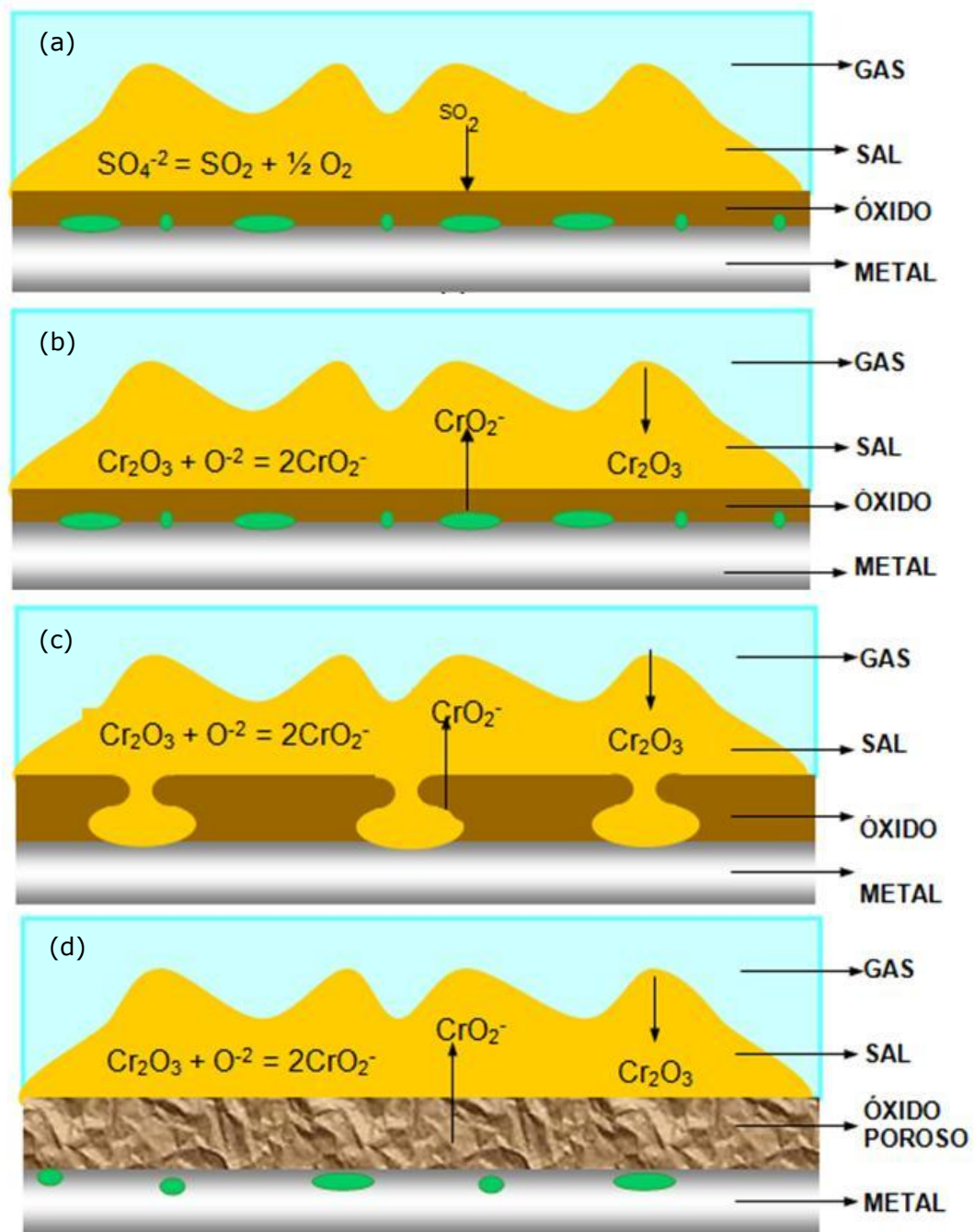


Figura 3. Esquema representativo de un metal sometido a ataque corrosivo a alta temperatura por sales fundidas.

1.2.1.2. Flujo Ácido: el flujo ácido puede ser subdividido en; flujo ácido inducido por la aleación en donde las condiciones de acidez en el depósito de sales fundidas son determinadas por la disolución de especies provenientes de la aleación, las cuales reaccionan con el Na_2O y en flujo ácido inducido por el ambiente gaseoso, en este caso las condiciones de acidez son establecidas por la interacción con la fase gaseosa.

El flujo ácido debido a la aleación, generalmente resulta de la disolución de los óxidos metálicos en el Na_2SO_4 fundido, es decir, molibdatos, tungstanatos y vanadatos, disminuyendo la concentración del ión óxido en la sal fundida y haciendo que la sal sea mucho más ácida para que de esta forma ocurra la disolución de los óxidos en la sal, por disociación. Después de un período corto de incubación, ocurre una ganancia rápida en peso y de manera acelerada. La capa de óxido formada sobre la superficie durante la reacción es muy porosa y gruesa, con una textura en forma estratificada, que se desprende cuando se enfría a temperatura ambiente.

El ataque ácido inducido por el gas, ocurre cuando la atmósfera contiene presiones parciales de SO_3 relativamente altas; bajo estas condiciones, resulta un fundido de baja actividad de Na_2O o de ión óxido. Esta forma de corrosión en caliente predomina a bajas temperaturas, entre 600 y 800°C y su mecanismo exacto es incierto, pero las morfologías de los fenómenos de corrosión producidos, que por lo general son en forma de picado, han sido bien caracterizadas

1.3. MECANISMOS DE CORROSIÓN POR SALES FUNDIDAS.

A elevadas temperaturas suele presentarse la oxidación directa sin necesidad de la presencia de un electrolito, lo que se denomina como corrosión seca, pero la presencia de los depósitos de sales fundidas puede modificar el mecanismo de reacción, haciéndolo de naturaleza electroquímica. El rango de temperatura en el que se presenta el ataque por sales fundidas se estima entre 800 y 950°C, aproximadamente, para el sulfato de sodio en donde la temperatura más baja se considera como

el punto de fusión de la sal y la más alta como el punto de rocío de la misma (Carrascos, et al., 1989; y Stringer, J., 1980; Rapp, R., 1986).

La deposición de la película de líquido condensado sobre el sistema, puede ser el resultado de alguno de los siguientes procesos (Rapp., 2002; Rapp y Zhang., 1994; Luthra., 1982; y Oliver, et al., 1989).

1.3.1. Deposición Química: se presenta cuando la presión de vapor del Na_2SO_4 dentro de la fase gaseosa y a la temperatura del sustrato, excede su presión parcial de equilibrio.

1.3.2. Deposición Física: se presenta cuando varias sales en estado sólido o líquido se desprenden de componentes, que se encuentran en niveles superiores, y se adhieren al sustrato metálico por impacto.

1.3.3. Corrosión en Caliente Tipo I (HTHC): este mecanismo fue observado en el intervalo de temperatura comprendido entre 750 y 950°C, cuando la película de sal, formada a partir de los contaminantes de vanadio, azufre, potasio y sodio de los combustibles, está completamente líquida, presentando máximas velocidades de corrosión aproximadamente a 900°C. Se presenta la formación de sulfuros y se nota un agotamiento o disminución de los componentes activos en el sustrato metálico.

En este tipo de corrosión se presenta la formación de sulfuros y un agotamiento

1.3.4. Corrosión en Caliente Tipo II (LTHC): se presenta a temperaturas entre 650 y 750°C, aproximadamente, donde la fase líquida de la sal es formada únicamente por la disolución de varios productos de corrosión. Se presenta un ataque no uniforme en forma de huecos con una pequeña formación de sulfuros cerca de la interface metal – óxido y una disminución de Cr o Al en el sustrato de la aleación. La máxima velocidad de corrosión en aleaciones Fe – Cr se presenta a los 700°C (Rapp, R., 1987).

1.3.5. Sulfidación – Oxidación: este mecanismo describe como el azufre reacciona con el metal para formar sulfuros superficiales e internos. A medida que el frente de oxidación avanza en el metal, los sulfuros se oxidan en una película no protectora. La oxidación del sulfuro libera el azufre que puede migrar más lejos en el metal, sosteniendo por lo tanto la reacción. El mecanismo de Sulfidación – Oxidación solamente es aplicable a la corrosión en caliente tipo I, donde se forman sulfuros interiores (Broinstein, et al., 1973).

1.4. ASPECTOS TERMODINÁMICOS.

Las reacciones de corrosión se dan a través de una reacción química directa y para que esta se lleve a cabo debe estar termodinámicamente favorecida. Esta cualidad se determina mediante la energía libre de Gibbs, ΔG , que relaciona la entalpía, ΔH , y la entropía, ΔS , de la reacción a través de la ecuación de Gibbs – Helmholtz (Jansson y Gulbransen., 1969).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11)$$

En donde, T corresponde al valor de temperatura absoluta. Para que una reacción sea termodinámicamente favorable el valor de ΔG debe ser menor a cero, si ΔG es igual a cero la reacción esta en equilibrio y si el valor de ΔG es mayor a cero la reacción es inversamente posible.

Por otra parte la energía libre, ΔG , de una reacción está relacionada con la constante de acción de masa, K, mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (12)$$

La constante de acción de masa, K, no es más que la relación de las actividades de cada mol de los productos de reacción y cada mol de los reactantes, a manera de ejemplo se tiene:



Así, se tiene que:

$$K = \frac{(a_C^c a_D^d)}{(a_A^a a_B^b)} \quad (14)$$

En el diagrama de Ellingham, que se obtiene al graficar ΔG° contra la temperatura (figura 4), se observan rectas con pendientes positivas a consecuencia de que el cambio de entropía en la formación de los óxidos es siempre negativo. Teniendo en cuenta que en el intervalo de temperatura comprendido entre la ambiente y la correspondiente al punto de fusión del metal, el valor de ΔG° es negativo se puede concluir que las reacciones de corrosión que se dan a alta temperatura tienen siempre una tendencia termodinámica natural a ocurrir (Otero., 1991).

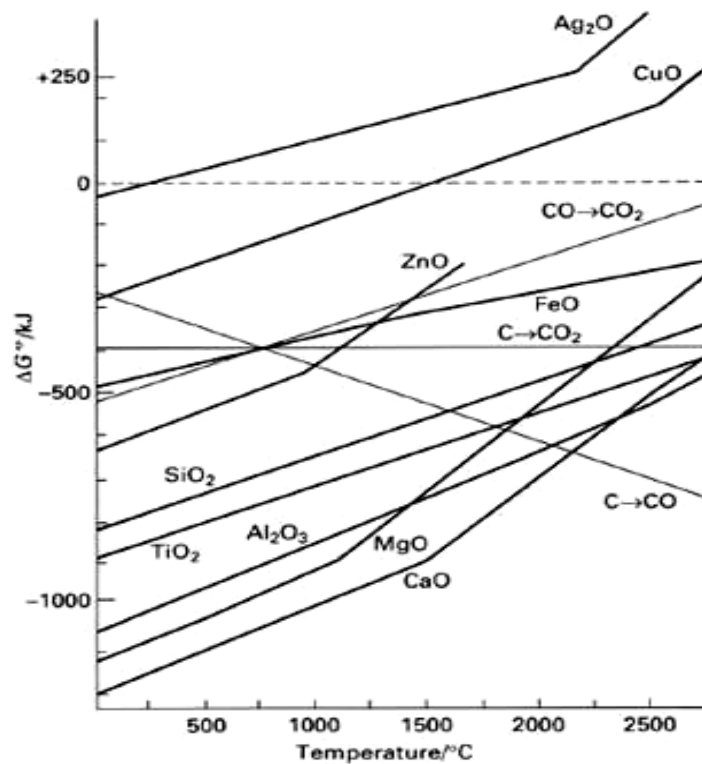


Figura 4. Diagrama de Ellingham para Óxidos.

1.5. ELECTROQUÍMICA DE LA CORROSIÓN POR SALES FUNDIDAS.

Fue Luigi Galvani, en 1771, quien propone las primeras hipótesis sobre la naturaleza electroquímica de los procesos corrosivos al sugerir que la combinación de dos conductores eléctricos (electrodos) sumergidos en un electrolito (conocido hoy en día como *pila Galvánica*) convierte la energía química en energía eléctrica cuando se cierra el circuito se presenta flujo de corriente desde el ánodo hacia el cátodo. En 1932 Evans y Hoar demuestran la correlación cuantitativa existente entre las pilas de corrosión y la magnitud de ésta, dentro del marco de las leyes de Faraday (Morris., 1968).

La naturaleza electroquímica de los procesos corrosivos involucra la existencia de una zona anódica, una zona catódica y un conductor eléctrico entre ambas. La corrosión por depósitos de sales fundidas tiene similitud al sistema metal/solución acuosa aunque se presenten algunas diferencias como lo son la temperatura y la conductividad eléctrica. Las finas películas de sales fundidas son predominantemente iónicas, pero presentan una proporción de constituyentes moleculares, mientras que en la corrosión acuosa el carácter dominante es el molecular, presentando muy baja actividad de los iones hidrogeno e hidroxilo (Neri., 2008; Rapp., 1987).

En investigaciones realizadas, se muestra como una característica importante del proceso de corrosivo por sales fundidas es la disolución y posterior reprecipitación de la capa de óxido protector formada sobre la superficie metálica (Goebel y Pettit., 1970; Meier y Pettit., 1985; Luthra y Shores., 1980; y Viswanathan., 1980).

Rapp y Gotto (Rapp y Goto., 1981), proponen un modelo, representado esquemáticamente en la figura 5, basados en la suposición de que la reacción de reducción electroquímica para las películas de Na_2SO_4 puro se presentaría en la interfaz óxido metálico/sal, en donde los electrones están disponibles debido a la reacción de oxidación del metal.

En un sistema en estado estacionario (capa de óxido sana, sin fisuras) el factor limitante de la velocidad de deterioro sería la permeación y reducción del oxidante a través de la fina película de sal fundida. Si está contiene una cantidad suficiente de iones metálicos, resultantes de la disolución de la capa de óxido, sería la interface sal/gas el sitio ideal para la ocurrencia de la reacción de reducción, figura 5b.

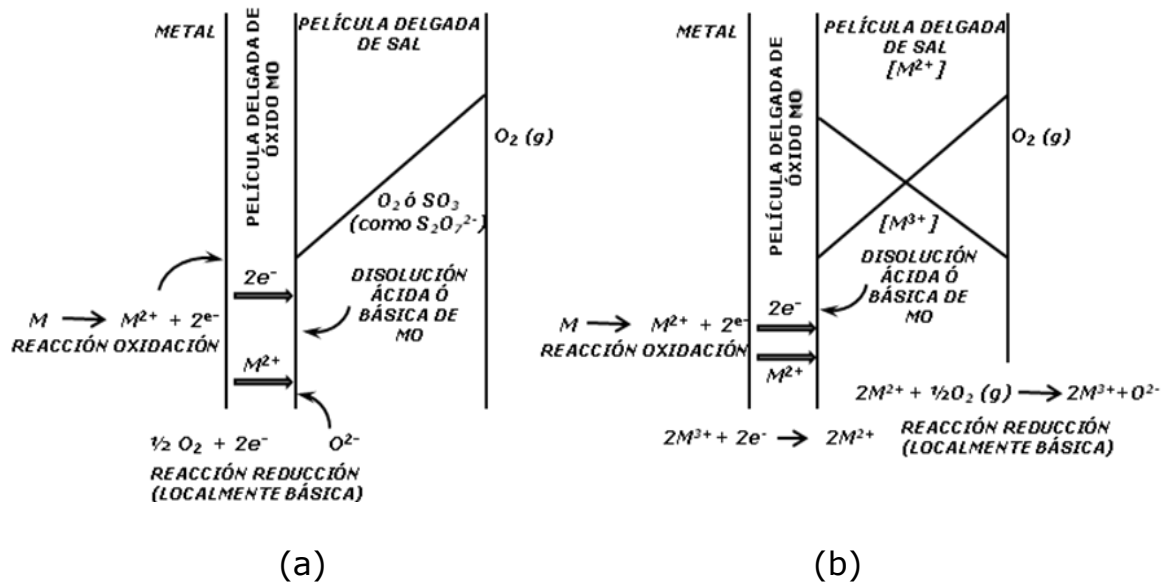


Figura 5. Reducción catódica del SO_3 ó del oxígeno molecular. a). Para alta permeabilidad de SO_3 o O_2 en la película de sal. b). Para altas concentraciones y difusividad de M^{2+} y M^{3+} o para la conducción electrónica en la película de sal.

Se presentan dos mecanismos alternativos para que el transporte de cargas a través de la película de sal se dé:

- El primero, cuando la contradifusión de M^{2+} y M^{3+} se presenta más rápidamente que la difusión del oxidante, figura 5a.
- Segundo, cuando se da el intercambio electrónico entre los iones $\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+}$ a $\text{M}^{3+} + \text{M}^{2+}$, lo que equivale a la conducción electrónica a través del depósito de sal fundida, como lo establecieron Engell y Vygen (Engell y Vygen., 1968) para las escorias de $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$, figura 5b.

En la figura 6, se grafica el potencial de electrodo estándar en función de la basicidad del Na_2SO_4 puro y fundido a 900°C , se observan algunas de las reacciones de reducción que pueden presentarse, reacción del siguiente tipo:



El potencial de media celda se expresa en función de las actividades de las especies involucradas de la siguiente manera:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Oxi}}} \right) \quad (16)$$

Donde E^0 es el potencial de electrodo estándar.

Al aplicarse una corriente neta al sistema, la ecuación anterior describe el potencial de electrodo solamente para la etapa de intercambio de electrones, para este caso, la relación de las actividades hace referencia a los valores locales en la interface electrodo/sal y por esto se considera una polarización por concentración.

1.6. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN POR SALES FUNDIDAS.

La corrosión por sales fundidas es el resultado de una acción electroquímica donde participan los gases de combustión y la escoria depositada sobre las superficies metálicas que forman una capa de electrolito sólido fundido que a temperaturas elevadas ocasiona severos fenómenos de corrosión.

Los procesos de corrosión por sales fundidas, al ser de carácter electroquímicos, pueden ser monitoreados por técnicas electroquímicas y estas están divididas en técnicas de corriente alterna y técnicas de corriente directa que suministran la información necesaria para entender con total claridad este tipo de fenomenología (Gonzales., 1989; INTERVEP. S.A., 1994; Murray., 1997).

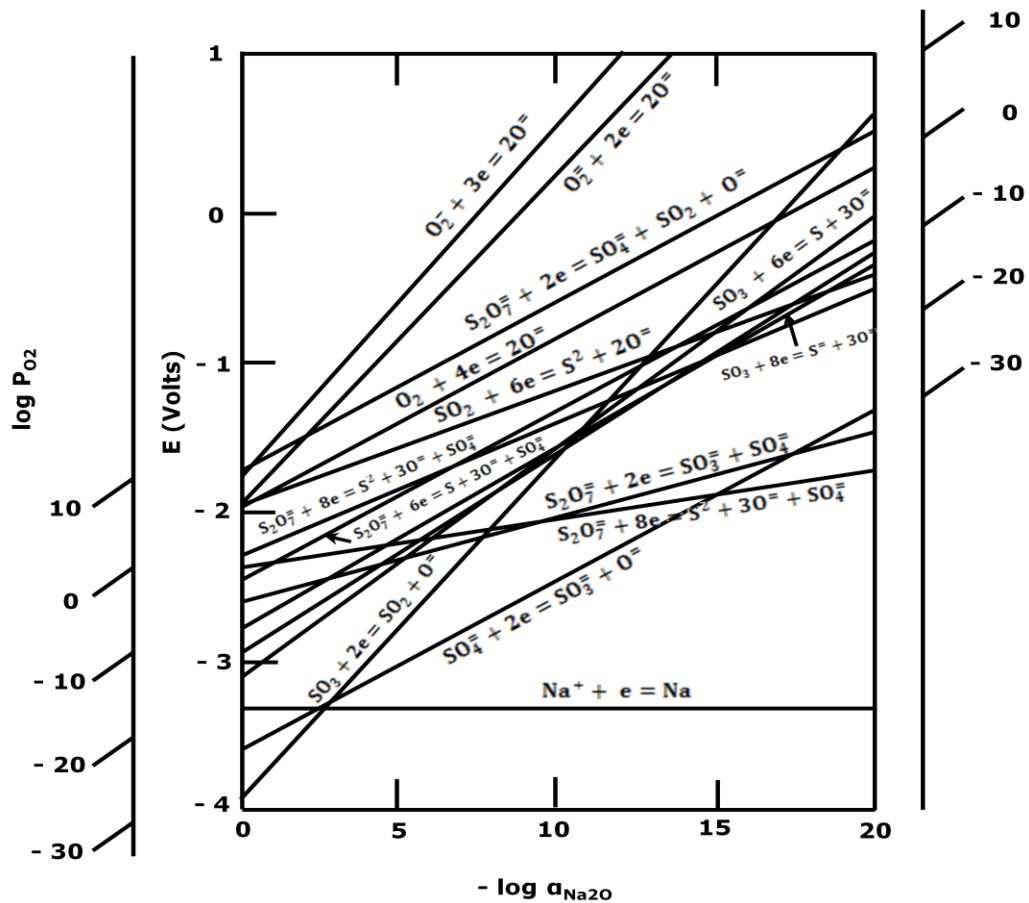


Figura 6. Reacciones de reducción estándar para Na_2SO_4 puro a 900°C .

Entre estas técnicas se incluyen la extrapolación de Tafel, curvas de resistencia a la polarización (R_p), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) y ruido electroquímico que presentan como principal característica el poder ser empleadas en el monitoreo en línea del proceso corrosivo y proveer información sobre:

- **Velocidad de Corrosión:** (cinética de corrosión) se obtiene al determinar el valor de la densidad de corriente de corrosión (I_{CORR}) ya sea por resistencia a la polarización lineal (R_p) o por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).

- **Mecanismos de Corrosión:** Se definen a partir de los diagramas de Nyquist, obtenidos al aplicar la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), indicando si el mecanismo es controlado por difusión, adsorción o transferencia de carga.
- **Tipo de Corrosión:** se determina a partir de los registros obtenidos de la aplicación de la técnica de ruido electroquímico, si en el registro se observan fenómenos transitorios anódicos y catódicos se presenta corrosión localizada, pero sí se presentan fluctuaciones erráticas se considera corrosión uniforme.

La termodinámica de las reacciones de equilibrio permite determinar si el proceso corrosivo tendrá lugar pero nunca dará una idea sobre la velocidad con que se llevara a cabo la reacción; se debe entonces observar factores cinéticos que ayuden a predecir la velocidad a la cual el metal se va a corroer indicando la cantidad de metal por unidad de tiempo que se disolverá en un medio dado, esto contempla un sistema fuera de su condición de equilibrio (Sykes., 1990).

1.6.1. Potencial de Electrodo: para la medición del potencial de un electrodo o potencial de corrosión (E_{CORR}), se hace la medición de este con respecto a un electrodo de referencia dentro de un fluido de prueba (electrolito). El potencial que presenta el electrodo de referencia debe ser lo más estable posible y no presentar variaciones considerables con la temperatura, sus propiedades no deben cambiar con el tiempo, ni polarizarse con el paso de pequeñas corrientes. Esta prueba permite determinar el tiempo necesario para lograr la estabilización del sistema.

1.6.2. Curvas de Polarización: ó extrapolación de Tafel; el potencial de un metal, que se hace actuar como un electrodo en una celda electroquímica, además de poderse modificar en función del tiempo, cambia de la misma forma, en función de la densidad de corriente que se le aplique (procedimiento potencioestático). En el procedimiento galvánico se mantiene constante la densidad de corriente aplicada (Bilurbina, et al., 2003).

Para la obtención de las curvas de polarización se aplica un barrido de potencial de ± 20 mV respecto al potencial de corrosión y se observan los datos derivados de las polarizaciones tanto anódica como catódica. El barrido del potencial se grafica en función del logaritmo de la densidad de corriente (E vs. $\text{Log } i$). Figura 7.

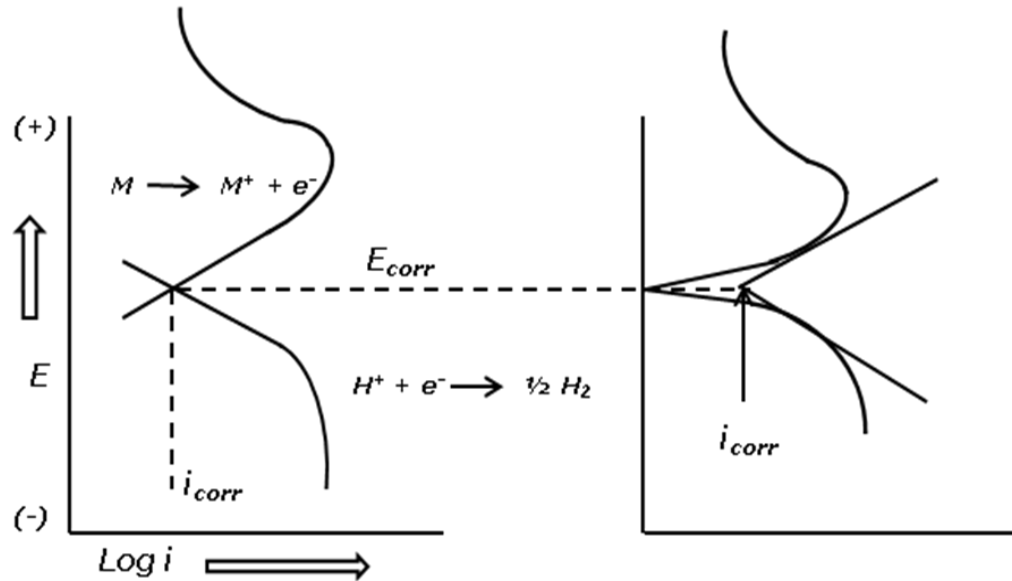


Figura 7. Diagrama de Tafel.

Mediante extrapolación de Tafel se evaluó la resistencia a la corrosión de recubrimientos NiCrBSi depositados mediante HVOF en soluciones de NaOH 1N, H₂SO₄ 1N, HCl 1N y NaCl 3.5% en peso (Wei - Min, et. al., 2004). Los resultados obtenidos mostraron que este tipo de recubrimientos presentan excelente resistencia a la corrosión en soluciones alcalinas debido a que pueden mantener una condición de autopasivación. Determinaron que el valor de la densidad de corriente de corrosión en soluciones ácidas es mucho mayor que en NaCl al 3,5% y que el ataque corrosivo por Cl⁻ es mucho más agresivo que el causado por SO₄⁼.

La validez y las limitaciones del método de extrapolación de Tafel al determinar las velocidades de corrosión en procesos controlados por activación fueron discutidas (McCafferty., 2005). Las velocidades de

corrosión determinadas se compararon con las obtenidas por métodos no electroquímicos concluyendo que el método de extrapolación de Tafel es válido siempre y cuando se cumpla que: al menos una de las ramas de la curva de polarización este bajo control de activación; las regiones de Tafel anódica y catódica deben estar bien definidas y que los cambios en el potencial de electrodo no deben inducir reacciones electroquímicas adicionales ni en dirección anódica ni en dirección catódica.

1.6.3. Resistencia a la Polarización Lineal (RPL): es una de las técnicas de monitoreo continuo más comúnmente usadas en la determinación de la velocidad de corrosión y se puede definirse como la resistencia que ofrece un material a la oxidación durante la aplicación de un potencial externo. Presenta la ventaja de requerir solo la aplicación de pequeñas polarizaciones que no alteran la superficie del electrodo de trabajo (material de prueba). La resistencia a la polarización (R_p) se determina calculando la pendiente de la región lineal de la curva en el diagrama E vs i. figura 8.

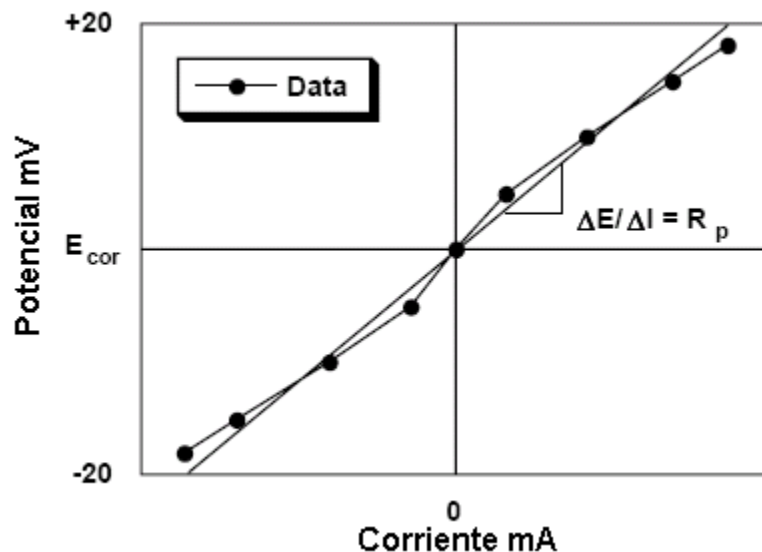


Figura 8. Diagrama de Resistencia a la Polarización.

El ensayo consiste en la aplicación, mediante un potenciostato, de un potencial de ± 20 mV, alrededor del potencial de reposo con una velocidad de barrido de 0.1 mV/seg. y obtener una respuesta de corriente lineal con el voltaje (1999, Calculation of Corrosion Rates and

Related Information from Electrochemical Measurements, ASTM G – 102, EE.UU). Con la resistencia a la polarización (R_p) y las pendientes de Tafel obtenidas de las curvas de polarización, la densidad de corriente de corrosión puede ser determinada mediante el uso de la ecuación de Stern – Geary (Stern y Geary., 1957; 1997, Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, ASTM G – 59, EE.UU).

$$I_{CORR} = \frac{\beta}{R_p} \quad (17)$$

Donde,

$$\beta = (b_a b_c) / [2.303(b_a + b_c)] \quad (18)$$

Se tiene que:

- I_{Corr} = densidad de corriente de corrosión ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
- R_p = resistencia a la polarización ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
- b_a = pendiente anódica de Tafel (V)
- b_c = pendiente catódica de Tafel (V)

La velocidad de corrosión puede determinarse de la siguiente manera:

$$V_{Corr} = 3.27 * 10^{-3} (I_{Corr} P.E / \rho) \quad (19)$$

Donde,

- V_{CORR} = velocidad de corrosión (mpy).
- PE = peso equivalente del material (g)
- ρ = densidad del material (g/cm^3)

Estudios sobre el efecto de la adición de Cu y Ni en el comportamiento ante la corrosión de aceros al carbono, fueron realizados mediante la técnica de resistencia a la polarización lineal (Mohammad., 2008). Los resultados obtenidos mostraron un aumento en los valores de corriente de corrosión I_{CORR} y una disminución en la resistencia a la polarización al aumentar el contenido de Cu y Ni en la aleación.

El comportamiento electroquímico de recubrimientos WC-Co-Cr, WC-Ni-Cr, Cr-Mo-Si-Ni y Ni-Cr-C-B depositados sobre la aleación AISI-316 mediante HVOF fue evaluado por medio de resistencia a la polarización lineal (RPL) (Chidambaram, et al., 2004). De acuerdo a los resultados obtenidos se concluyó que los recubrimientos con altos contenidos de cromo (Cr) y de níquel (Ni) ofrecen mayor resistencia a la corrosión comparados con los valores obtenidos para la aleación AISI-316 sin recubrir.

La cinética de la corrosión en la aleación INCOLOY – 800H, al ser expuesta a ataque corrosivo por sales fundidas, 80%Na₂SO₄ – 20%V₂O₅, a altas temperaturas (700 y 900°C) fue estudiada por medio de resistencia a la polarización lineal (RPL) y la técnica convencional de pérdida de peso (PP), (Cuevas, et al., 2003). La degradación de la aleación fue discutida en términos de la disolución de la capa externa de Cr₂O₃ con la posterior oxidación y sulfidación de la aleación. Las velocidades de corrosión obtenidas por ambas técnicas mostraron un valor más alto a 900°C que a 700°C.

La densidad de corriente de corrosión de los recubrimientos Ni-20Cr, NiCrAl, NiCrAlY y NiCrAlYCo depositados por proyección térmica de polvos por flama oxiacetilénica y del recubrimiento Cr₃C₂ depositado por HVOF, en solución Hank a 37°C fue determinada mediante resistencia a la polarización lineal (Arrieta, et al., 2009). Se concluyó que los recubrimientos con acabado superficial pulido muestran valores de corriente de corrosión menores que los mismos recubrimientos sin acabado superficial, debido a que el área de reacción real es mayor en estos últimos por su rugosidad superficial.

1.6.4. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE):

Método electroquímico de monitoreo continuo usado en estudios de corrosión, basado en el uso de una señal de corriente alterna (CA) aplicada a un electrodo (metal que sufre corrosión) determinando su respuesta correspondiente. Esta técnica proporciona información completa sobre los fenómenos corrosivos que suceden en la interface electrodo – electrolito (Cottis y Turgoose., 1999; y 1999., Verification of

Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements., ASTM G - 106-89., EE.UU.).

El procedimiento experimental consiste en la aplicación de una pequeña señal sinusoidal de potencial (E), con amplitudes de ± 20 mV respecto al potencial de corrosión, a un electrodo y medir su respuesta en corriente (i) a diferentes frecuencias (0.01Hz - 10000Hz); cuando la corriente alterna (CA) atraviesa la interface electrodo - electrolito, esta se divide en dos: una motivada por el comportamiento capacitivo de la interface y la otra como una corriente de transferencia que hace referencia al intercambio de cargas de las reacciones electroquímicas. Los datos de potencial - tiempo y corriente - tiempo son procesados en un equipo electrónico obteniéndose una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia (espectro de impedancia).

Los espectros de impedancia son analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc., dispuestos de tal manera que reproduzcan los espectros obtenidos, estos circuitos eléctricos se denominan "*Circuitos eléctricos equivalentes*".

El concepto de impedancia (Z) aplicado en circuitos de corriente alterna (CA); definido como la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna, la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase, asemeja al término de resistencia (R) de los circuitos de corriente directa (CD) se expresa en unidades de ohm (Ω) y depende de la frecuencia (f) de la señal que se aplica dada en unidades de herzt (Hz) o número de ciclos por segundo (s^{-1}). Por analogía con la ley de Ohm, para circuitos de corriente directa ($E = I.R$) se tiene que:

$$E = I.Z \quad (20)$$

Donde:

E = Potencial (Volts).

I = Corriente (Amp.).

Z = Impedancia (Ω).

Para lograr un entendimiento de la teoría que da soporte a la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) se hace necesario describir el voltaje y la corriente como vectores giratorios "FASORES" representados en un plano complejo "DIAGRAMA DE ARGAND". El voltaje sinusoidal está representado por la siguiente ecuación:

$$E = \Delta E \sin \omega t \quad (21)$$

En donde,

E = Potencial.

ΔE = Amplitud Máxima de Potencial.

ω = Frecuencia Angular.

T = Tiempo.

La frecuencia angular (ω) puede ser relacionada con el valor de la frecuencia (f) de la siguiente manera:

$$\omega = 2\pi f \quad (22)$$

Por lo general, la corriente (I) asociada a una señal de potencial sinusoidal, es también sinusoidal, de la misma frecuencia angular (ω) pero con amplitud y fase diferentes a la del potencial, lo anterior puede expresarse mediante la siguiente relación:

$$I = \Delta I \sin(\omega t + \Phi) \quad (23)$$

En término de fasores, esto significa, que estos están separados por un ángulo Φ . Ver figura 9.

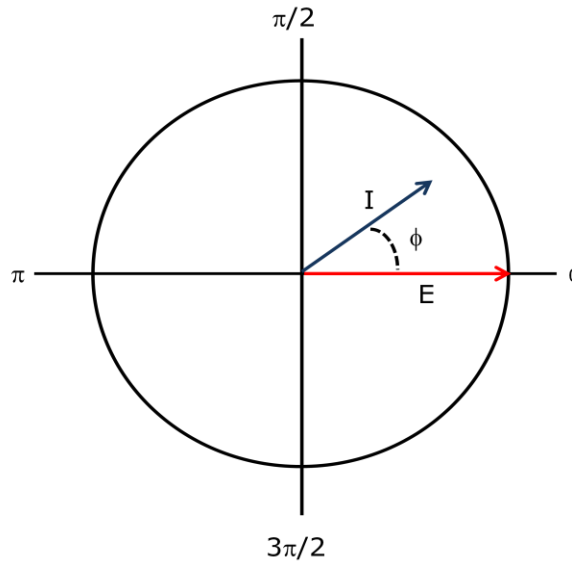


Figura 9. Diagrama de Argand, fasores corriente (I) y potencial (R) separados por un ángulo Φ .

El comportamiento anterior es característico de un circuito en donde se presentan capacitancias (C) e inductancias (L) en conjunto con las resistencias (R).

La impedancia puede estar definida en función de su magnitud $|Z|$ y el ángulo Φ formado con el eje real, en forma compleja se expresaría de la siguiente manera:

$$Z = Z' + jZ'' \quad (24)$$

En donde, $Z' = |Z| \cos \Phi$ es la componente real (elemento resistivo), $Z'' = |Z| \sin \Phi$ es la componente imaginaria (elemento capacitivo) y $j = \sqrt{-1}$. La magnitud de la impedancia ó el modulo de impedancia estará dado por:

$$|Z|^2 = |Z'|^2 + |Z''|^2 \quad (25)$$

Los datos obtenidos a partir de la aplicación de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) son representados

en los diagramas de Nyquist y Bode. En el diagrama de Nyquist, o gráfico en el plano complejo, la componente real de la impedancia (Z') es graficada sobre la abscisa y el negativo de la componente imaginaria de la impedancia ($-Z''$) es graficada sobre la ordenada.

La figura 10 muestra un ejemplo de diagrama de Nyquist, para un electrodo simple sometido a corrosión con su correspondiente circuito equivalente, de donde es posible determinar el valor de la resistencia de la solución (R_s) como el límite a alta frecuencia de la componente real de la impedancia (Z') o la distancia ente el origen de la grafica y el primer intercepto con el eje de las abscisas. La suma de la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) y la resistencia de la solución (R_s) se identifica como el límite de Z' a baja frecuencia ó segundo intercepto con la abscisa. La capacitancia del sistema, asociada a la doble capa eléctrica (C_{dl}) se puede determinar a partir de la frecuencia en la cima del semicírculo del diagrama de Nyquist y del valor de resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}). El valor de R_{tc} se asume como la resistencia a la polarización (R_p) y puede ser reemplazado en la ecuación de Stern-Geary (Ecu. 17) para determinar velocidades de corrosión.

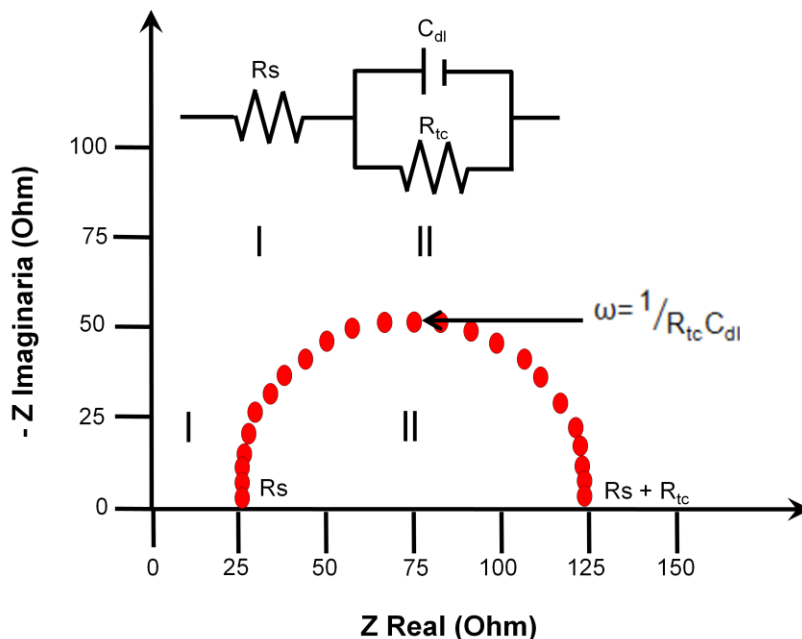


Figura 10. Diagrama de Nyquist y Circuito Equivalente correspondiente.

Los diagramas de Bode corresponden a representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra la frecuencia y a diferencia de los diagramas de Nyquist involucran toda la información del ensayo de espectroscopia de impedancia electroquímica al identificar plenamente la totalidad de las frecuencias. Las representaciones Bode más comunes son:

- Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia $|Z|$ contra el logaritmo base 10 de la frecuencia (f), figura 11.

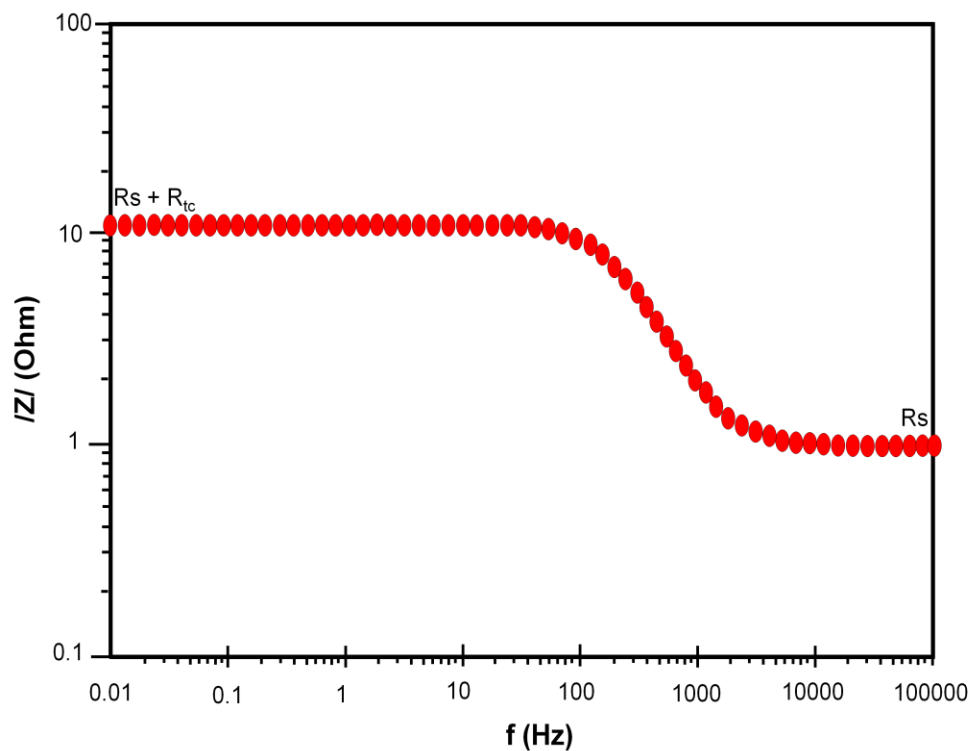


Figura 11. Representación Bode ($|Z|$ vs. f) correspondiente a los datos de la figura 9

- Ángulo de fase (Φ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f). figura 12.

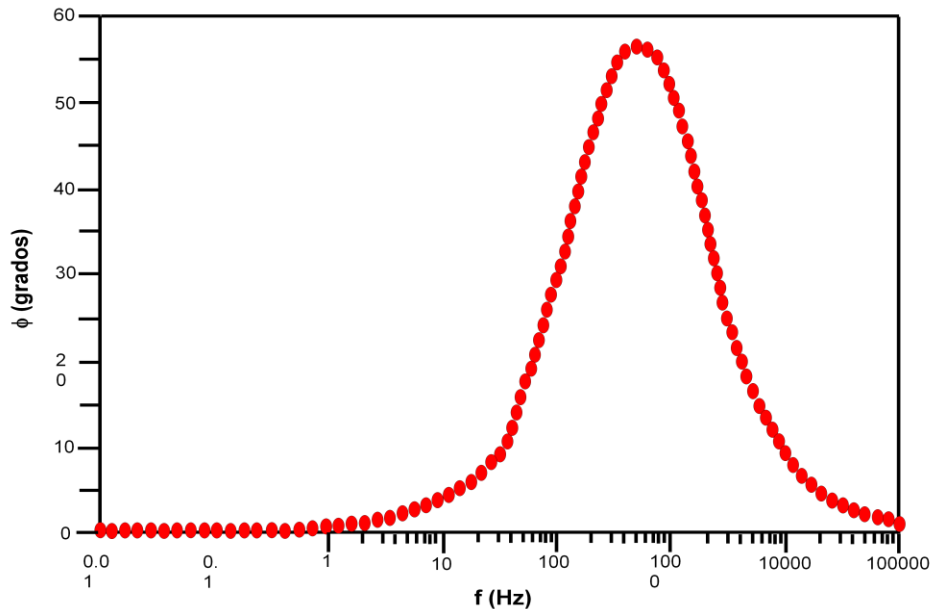


Figura 12. Representación Bode (Φ vs. f) correspondiente a los datos de la figura 10

Cuatro modelos de impedancia electroquímica se han propuesto para representar la respuesta de metales en sistemas de sales fundidas (Zeng, et al., 2001) determinando que en los sistemas con metales no activos el factor limitante de la velocidad del proceso es la transferencia de carga electroquímica, mientras que para los sistemas que involucran metales activos los factores que toman importancia son la transferencia iónica a través de la capa de óxido y la difusión de oxidantes en el depósito de sales fundidas.

Mediante EIE se evaluó el comportamiento electroquímico de cuatro tipos de recubrimientos de acero inoxidable depositados por proyección térmica por oxígeno combustible a alta velocidad (HVOF) (Suegama, et al., 2005) llegando a la conclusión que dicho comportamiento se vio fuertemente influenciado por la porosidad, por la presencia de macro y micro grietas y material no fundido en la capa de los recubrimientos.

Se aplicó espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) al estudio de la corrosión por sales fundidas en la aleación AISI-SAE 304H en un rango de temperatura de 550 a 700°C (Tristancho, et al., 2007) los

resultados obtenidos muestran que el ataque corrosivo está controlado por la difusión de oxidantes en el depósito de sales fundidas y no se presentó evidencia de que sea el transporte de carga electroquímica el factor limitante del proceso.

Un análisis de la degradación del recubrimiento de barrera térmica, sistema formado por una capa cerámica de $ZrO_2 \cdot 8Y_2O_3$ (% en peso) y un anclaje metálico Ni22Cr10Al1Y (% en peso) depositados sobre una aleación INCONEL 600 por proyección térmica asistida por plasma, fue realizado por espectroscopia de impedancia electroquímica (Gómez – García, et al., 2007). Los datos arrojados por la técnica, en el intervalo de frecuencias analizadas, muestran dos procesos de relajación en todos los sistemas estudiados. Uno de ellos se mantiene tanto en el material sin tratar como en los recubrimientos degradados por oxidación isoterma y representa la contribución de los elementos metálicos que hacen parte de la barrera, el otro proceso de relajación cambia significativamente con la degradación de los recubrimientos y representa el contacto del electrolito con el recubrimiento.

Una descripción de cómo se pueden utilizar empíricamente los datos obtenidos del espectro de impedancia a bajas frecuencia, al someter recubrimientos metálicos a ensayos acelerados de corrosión en laboratorio, ha sido presentada (Hinderliter, et al., 2006). Se proponen modelos, que consideran la pérdida de espesor del recubrimiento por radiación UV y ataque directo de un electrolito, como una representación de un circuito equivalente simple RC. Los resultados obtenidos proporcionan una prueba fehaciente del poder de los procesos de modelado físico en la interpretación de los datos obtenidos de EIE y lograr predecir la vida útil de una capa protectora.

Se ha hecho uso de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) para evaluar la resistencia a la corrosión de paneles metálicos recubiertos (Floyd, et al., 2009). Los resultados obtenidos mostraron ser fuertemente dependientes del tiempo de residencia en la celda electroquímica antes del inicio del ensayo y de la elección del electrolito utilizado. Se observó buena correlación entre los datos

obtenidos por EIE y ensayos de cámara de niebla salina y pruebas de corrosión cíclicas.

La técnica EIE fue aplicada al estudio del mecanismo de la corrosión en caliente por sales fundidas (80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄) en las aleaciones AISI 304H y T22 entre 550 y 800°C con la adición de inhibidores de corrosión como el óxido de calcio y el óxido de magnesio (Baéz, et al., 2000). Los resultados mostraron que a temperaturas inferiores a 750°C se presenta control por difusión en la película de óxido y a temperaturas inferiores el control fue por difusión en el depósito de sales fundidas.

1.6.5. Ruido Electroquímico (ENM): técnica electroquímica estudiada a finales de los años 70 como un medio para detectar la corrosión general, ataque por picaduras, corrosión por rendijas, cavitación, etc. El ruido, en términos científicos, es aquello que no puede ser explicado en relación a la variabilidad de las mediciones obtenidas a partir de un experimento (Uruchurtu y Malo, 1997).

En el estudio del ruido electroquímico no se trata con señales audibles sino con oscilaciones en los valores de potencial y de corriente electroquímica, se conoce como ruido en potencial a oscilaciones estocásticas del potencial electroquímico de un electrodo respecto a otro que se toma como referencia y ruido electroquímico en corriente como la oscilación estocástica de la corriente. Cada tipo de corrosión: general, picaduras, bajo esfuerzos, etc., tendrá un "*huella o firma*" en la señal de ruido que puede ser utilizada para predecir el tipo y la severidad del ataque corrosivo que se está presentando (Cottis y Turgose., 1999; y Cottis, 2001).

La señal de ruido es de baja frecuencia y requiere de equipos digitales muy sensibles que puedan registrar correctamente la información. La selección del intervalo de muestro debe hacerse con mucho cuidado pues dos fenómenos pueden darse: el primero, un muestreo rápido que trae consigo resultados erróneos a bajas frecuencia y segundo un muestreo lento que no permite la resolución de la componente de alta frecuencia en el dominio de la frecuencia. (Gabrielli, et al., 1991).

Se presenta una correlación entre la morfología de los fenómenos corrosivos y los datos reportados por la técnica (Dawson, et al., 1986) de la siguiente manera:

- Corrosión débil o pasivación: caracterizado por la presencia de bajas frecuencias y altas amplitudes. Procesos controlados por difusión que traen consigo un aumento en el valor de la desviación estándar a valores altos ($1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-4}$).
- Corrosión generalizada: se presentan altas frecuencias y bajas amplitudes. Procesos controlados por transferencia de carga caracterizados por desviaciones estándar pequeñas (1×10^{-5} o menores).
- Corrosión localizada o picado: se observan altas frecuencias y altas amplitudes. Se presentan procesos transitorios de rompimiento – repasivación caracterizados por un aumento en el valor de la desviación estándar ($1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2}$).

La técnica de ruido electroquímico ha sido aplicada con éxito en la clasificación y predicción del desempeño de recubrimientos orgánicos de alta impedancia (Bierwagen, et al., 1996). Para todos los recubrimientos estudiados la técnica ENM arroja datos numéricos (de resistencia en ruido e impedancia en ruido) objetivos y útiles en la predicción del comportamiento de estos recubrimientos a través del tiempo.

El comportamiento ante el ataque corrosivo por sales fundidas ($80\%V_2O_5 - 20\%Na_2SO_4$) de las aleaciones AISI 304H y T22 ($2\frac{1}{4}Cr - 1Mo$) en un rango de temperatura de 550 a 750°C fue evaluado por ruido electroquímico y comparado con los resultados obtenidos por pérdida de peso (Tristancho, et al., 2004). El análisis estadístico de los datos proporciona los valores de skewness, kurtosis, resistencia en ruido y velocidades de corrosión. La similitud entre los valores obtenidos por las dos técnicas fue bastante aceptable y se observó un aumento en la velocidad de corrosión al incrementar la temperatura de ensayo.

1.7. MÉTODOS DE PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN POR SALES FUNDIDAS.

1.7.1. Inhibidores de la corrosión: los inhibidores o aditivos para combustibles han sido utilizados con éxito en el control y la prevención de la corrosión por sales fundidas. Un sin número de sustancias como el MgO, MgSO₄, CaO, MnO, Cr₂O₃, TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, etc., son ofrecidas para tal fin. Son los aditivos base magnesio son los más efectivos al reaccionar con el vanadio, presente en el combustible fósil, evitando la formación de compuestos de vanadato de sodio. (Jones, et al., 1983; Lowell, et al., 1978; y Fichera, et al., 1987)

Teniendo en cuenta su efectividad y bajo costo es el óxido de magnesio (MgO) el aditivo más empleado, este reacciona con el V₂O₅ formando compuestos con altos puntos de fusión como 3MgO.V₂O₅ (1215°C) y 2MgO.V₂O₅ (850°C), al aumentar los puntos de fusión de los constituyentes de las cenizas producto de la combustión, se incrementa su viscosidad y se reduce la posibilidad de difusión de oxígeno, hasta en un orden de magnitud, evitando la destrucción de la película de óxido protector. (Mahmood, et al., 1988; y Jones, et al., 1983).

1.7.2. Rociado Térmico ó Proyección Térmica: Las técnicas de rociado térmico se han empleado desde 1902 cuando el ingeniero suizo Max Ulrich Schoop recubrió superficies metálicas sin el uso de adhesivos o inmersión. El primer proceso empleaba metal fundido, el cual se vertía en un recipiente y se hacía pasar por un pequeño inyector, rodeado por un orificio anular a través del cual el aire comprimido u otro gas era alimentado, pero antes esté gas era calentado al pasar por un serpentín tubular. La corriente del gas pulveriza el metal fundido en pequeñas partículas formando un spray y al ser la presión del gas alta, cada partícula viaja hacia el sustrato metálico, previamente preparado, para recibirlo a altas velocidades. Si la gotita golpea la superficie mientras está fundida se adhiere formando un solo componente entre el sustrato metálico y el depósito líquido (Okazaki., 2001; Uusitalo, et al., 2004).

El proceso de proyección térmica fue originalmente conocido como rociado por llama o metalización, inicialmente usado para reparar piezas

desgastadas y aplicación de recubrimientos protectores. Un primer uso práctico de este proceso se hizo en Francia y en Alemania durante la primera guerra mundial, pero el desarrollo comercial se lleva a cabo en Inglaterra en los años 20. La figura 13 muestra el esquema de la primera antorcha usada para el proceso de rociado térmico. (Lancheras y Esteban., 1978; Bala, et al., 2010; Sampath, et al., 2004)

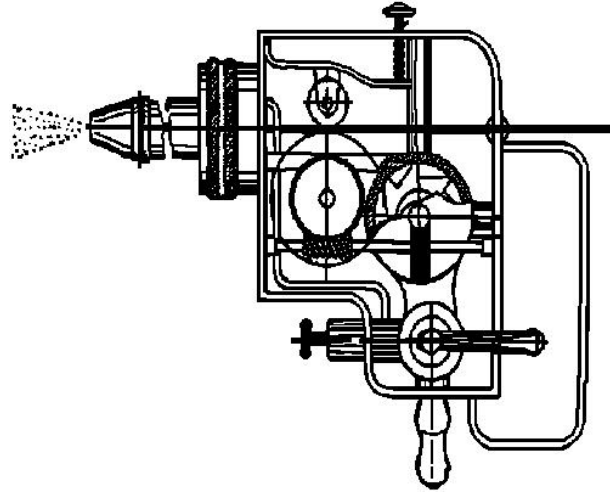


Figura 13. Sección transversal de la primera antorcha de rociado térmico.

Las técnicas de proyección térmica utilizan sistemas de combustión por: combustible, plasma ó arco eléctrico. Los recubrimientos pueden ser aplicados bajo condiciones atmosféricas normales o en atmósferas especiales. En función del material del material proyectado, del sistema de proyección térmica elegido y de los parámetros del proceso, se obtendrá una superficie con características específicas de porosidad, dureza, rugosidad, resistencia al desgaste o a la corrosión. (Colonia., 2008).

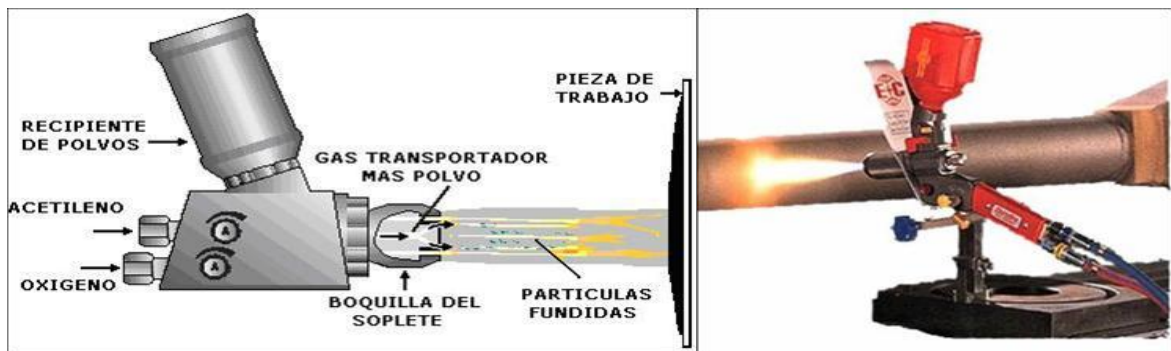
En todo proceso de rociado (proyección) térmica se requiere la presencia de dos tipos de energía, térmica y cinética, la primera se hace indispensable para fundir el material a proyectar y la segunda para impartir altas velocidades a las partículas que forman el recubrimiento, todo esto influye en las características (adhesión, cohesión, propiedades mecánicas, etc.) del recubrimiento. La tabla 1, presenta las variaciones

de la temperatura de acuerdo a la fuente de calor. (Beason, et al., 1995)

Tabla 1. Fuentes de Calor y Temperaturas.

FUENTE.	TEMPERATURA °C.
Propano – Oxígeno.	2526 – 2640
Gas Natural – Oxígeno.	2538 – 2735
Hidrógeno – Oxígeno.	2660 – 2690
Propileno – Oxígeno.	2843
Acetileno – Oxígeno.	3000 – 3100
Arco.	4500 – 5500
Plasma.	10000 – 28000

1.7.2.1. Proyección térmica por combustión convencional: es el proceso en el cual el material de aporte se va fundiendo en forma continua en una llama de gas combustible (acetileno, hidrógeno, propano) y oxígeno. Con la ayuda de gases de combustión en expansión se lanza el material fundido o en estado plástico sobre la superficie del material a recubrir. Este método genera recubrimientos porosos y con limitaciones de adherencia. En la figura 14 se muestra un esquema del proceso de proyección térmica por combustión convencional.



(a)

(b)

Figura 14. (a) Esquema del rociador (b) antorcha de aspersión del proceso de proyección térmica por combustión convencional.

1.7.2.2. Proyección Térmica por Oxí – Combustible de Alta Velocidad (HVOF): sistema en el que se utiliza alta energía cinética y una salida controlada de temperatura para producir recubrimientos densos de baja porosidad y adherencia que supera los 13000 psi. Se utiliza una mezcla de gas combustible (propano, propileno, hidrógeno, mezcla de metil-acetileno-propadieno) junto con oxígeno a alta presión, que se quema, dando origen a un chorro con alta velocidad. La figura 15 esquematiza el proceso (Wu, et al., 2001).

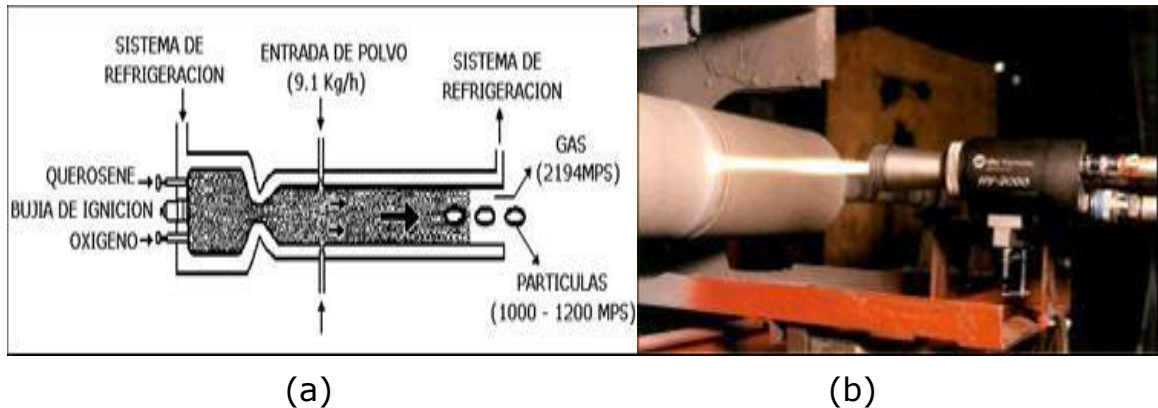


Figura 15. (a) Esquema del rociador (b) antorcha de aspersion del proceso HVOF.

La resistencia a la corrosión en caliente por sales fundidas de los recubrimientos Cr_3C_2 - NiCr, NiCrBSi, Stellite - 6 y Ni - 20Cr, depositados sobre superaleaciones base Ni (19.5Cr-3Fe-0.3Ti-0.1C-Ni balance) mediante HVOF a 900°C bajo condiciones cíclicas se evaluó por medio termogravimetría (Sidhu, et al., 2006). La resistencia a la corrosión en caliente de todos los recubrimientos fue superior a la presentada por la superaleación sin recubrir. El máximo valor de la resistencia a la corrosión se presentó en el recubrimiento Ni - 20Cr y el menor valor en el recubrimiento Stellite - 6. La resistencia a la corrosión presentada por todos los recubrimientos puede atribuirse a la formación de óxidos y espinelas de níquel y cromo.

Una capa amorfa del recubrimiento $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ fue obtenida mediante HVOF (Ni, et al., 2009). El análisis Microestructural ofrece información sobre la porosidad, la oxidación y la precipitación de nanocristales. Se demostró que la microdureza y la resistencia al

desgaste del recubrimiento fueron superiores a las presentadas por el recubrimiento de Cr electrolítico en solución de HCl 1M.

El comportamiento ante el ataque corrosivo por sales fundidas ($\text{Na}_2\text{SO}_4 - 60\%\text{V}_2\text{O}_5$) del recubrimiento NiCrAl proyectado por HVOF, sobre superaleaciones base Ni y base Fe, a 900°C fue evaluado (Mahesh, et al., 2008). Para establecer la cinética de corrosión se hizo uso de la técnica termogravimétrica y el análisis de los productos de corrosión se realizó mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido (SEM/EDS). Los resultados mostraron mayores velocidades de corrosión en los especímenes sin recubrir y se puede relacionar a la formación de óxidos protectores de níquel, cromo y aluminio la mayor resistencia a la corrosión obtenida en las probetas recubiertas.

El desempeño del recubrimiento NiCrBSi proyectado por HVOF sobre superaleaciones Ni - Fe a 900°C fue estudiado por análisis termogravimétrico (Sidhu, et al., 2006). El recubrimiento resultó ser muy eficaz al presentarse una disminución de la velocidad de corrosión comparada con la determinada en las aleaciones sin recubrir. La resistencia a la corrosión que presentó el recubrimiento es debida a la formación de óxidos protectores de níquel, silicio y cromo.

1.7.2.3. Proyección Térmica por Detonación (D - Gun): este es un proceso de aplicación intermitente que utiliza la energía de explosión de mezclas oxígeno - acetileno para calentar e impulsar los materiales en polvo hacia la superficie del sustrato que los ha de recibir, obteniéndose recubrimientos muy duros, densos y con alta adherencia. Ver figura 16.



Figura 16. (a) Esquema de la antorcha (b) antorcha de aspersión del proceso D - Gun.

El excelente nivel de calidad de las capas de recubrimiento justifica en muchos casos, el mayor costo de la aplicación. En cada detonación se obtiene un círculo o disco de revestimiento de pocos micrones de espesor y cerca de 25 mm de diámetro. La uniformidad en el espesor del revestimiento es conseguida por la sobre posición precisa de estos círculos en muchas capas. El revestimiento consiste en múltiples capas densamente empacadas con partículas lenticulares delgadas, que están altamente unidas a la superficie, generando revestimientos de espesor uniforme, lisos y con una superficie plana. (Trevisan y Lima., 2002; Kamal, et al., 2009)

El comportamiento ante el ataque corrosivo por sales fundidas (75% Na_2SO_4 – 25% K_2SO_4) del recubrimiento Cr_3C_2 – 25%NiCr proyectado por D – gun sobre superaleaciones base Ni y base Fe fue evaluado (Kamal, et al., 2009). El estudio se realizó durante 100 ciclos a 900°C determinando la cinética de corrosión por análisis termogravimétrico llegando a la conclusión que las superaleaciones recubiertas mostraron mejor resistencia a la corrosión, este comportamiento puede relacionarse con la formación de óxidos protectores de níquel y cromo.

1.7.2.4. Proyección Térmica por Arco Eléctrico: para este proceso se usa un arco voltaico para el calentamiento y la fusión de dos electrodos consumibles de alambre, cargados eléctricamente con cargas opuestas (alambre positivo, ánodo, alambre negativo, cátodo) que se encuentran inicialmente aislados uno del otro. Se aplica una diferencia de potencial, entre 18 – 40 V. entre los alambres generando un arco eléctrico controlado en su intersección que funde y pulveriza las puntas de los alambres que actúan como electrodos.

Un gas, usualmente aire comprimido, se dirige a través de la zona del arco atomizando el metal fundido y proyectando partícula sobre el sustrato previamente preparado. Se generan recubrimientos con excelente resistencia adhesiva y cohesiva, bajos niveles de porosidad pero con altos contenidos de óxidos. Este proceso es de gran rendimiento pero solo se pueden aplicar elementos conductores. (Figura 17).

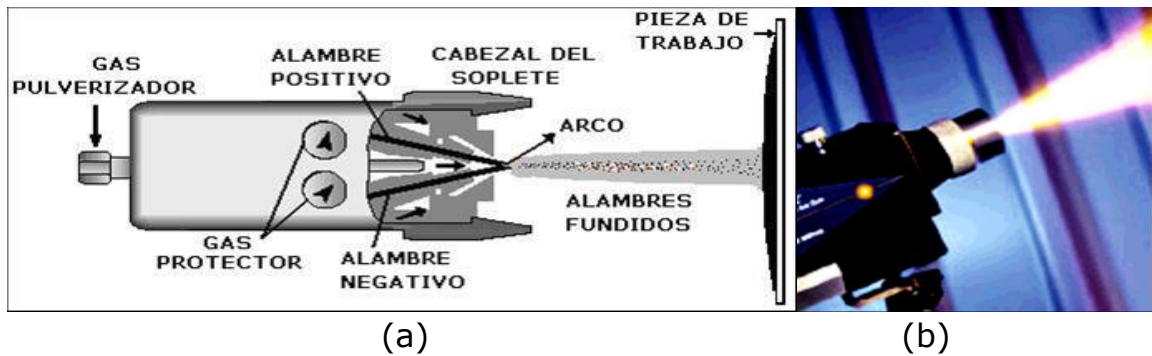


Figura 17. (a) Esquema de la antorcha (b) antorcha de aspersion del proceso de proyección térmica por arco eléctrico.

Recubrimientos de acero al carbono, inoxidable y nanocomposito de Fe-Nb-Cr-W fueron depositados sobre sustrato de acero mediante proyección térmica por arco eléctrico, se estudio la capacidad de estos recubrimientos de mejorar las propiedades de piezas utilizadas en la industria naval (Dimaté, et al., 2010). La resistencia a la corrosión fue evaluada mediante ensayos electroquímicos de polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica en NaCl al 3%. Se concluyó que el nanocomposito Fe-Nb-Cr-W mostró mejores propiedades en cuanto a resistencia a la corrosión, dureza, resistencia al desgaste abrasivo y propiedades de barrera térmica, seguido por el recubrimiento de acero inoxidable y por último el acero al carbono.

1.7.2.5. Proyección Térmica por Arco Eléctrico con Propulsión (Jet): equipo de alta velocidad, de arco pulsado, con alambres para rociado térmico. El material de aporte (en alambre) es atomizado en el arco y propulsado hacia el sustrato que se ha de recubrir por un jet de plasma pulsado. Este dispositivo integra las características de aceleración de plasma pulsado con la simplicidad del sistema de arco eléctrico por alambre. Figura 18

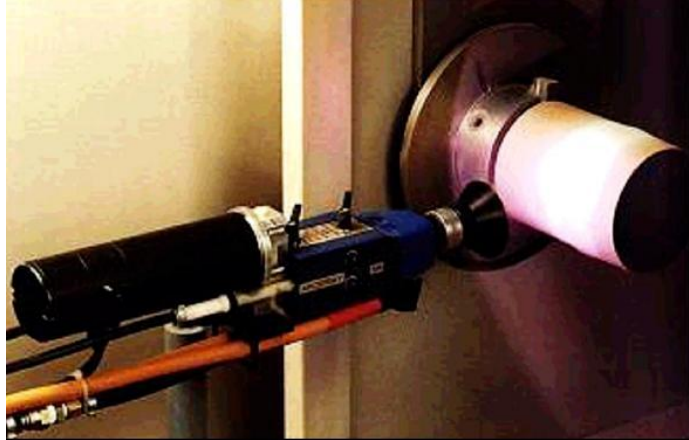


Figura 18. Antorcha de aspersión del proceso jet.

Un acercamiento básico es sustituir la corriente comprimida del gas, usada en la proyección convencional por arco eléctrico, por un repetidor de alta presión y alto flujo del jet pulsado por plasma. El jet de plasma es generado por una descarga capilar, del arco en un gas o un líquido situado entre los extremos de los electrodos, en un tubo estrecho y largo de cerámica. El jet plasma de alta velocidad que sale del inyector por un extremo, abierto, del tubo capilar se orienta para dirigirse a través del arco entre las extremidades de los alambre.

1.7.2.6. Proyección Térmica por Plasma con Arco no Transferido (APS): en este proceso se utiliza el calor de un arco que se forma dentro de una boquilla, entre un ánodo de cobre y un cátodo de tungsteno, ambos refrigerados por agua. El gas (argón, nitrógeno, hidrógeno, helio o una mezcla de ellos) fluye alrededor del cátodo y a través del ánodo siendo empujados hacia la boquilla para que atraviesen el arco y se calienten a temperaturas muy altas, así se ioniza el gas originando el plasma. En la salida de la boquilla el gas se asocia de nuevo liberando una gran cantidad de calor fundiendo el material del recubrimiento, en polvo (Fauchais, et al., 1996; Xue, et al., 2008; Wu, et al., 2001; Nusair, et al., 2007). Ver figura 19.

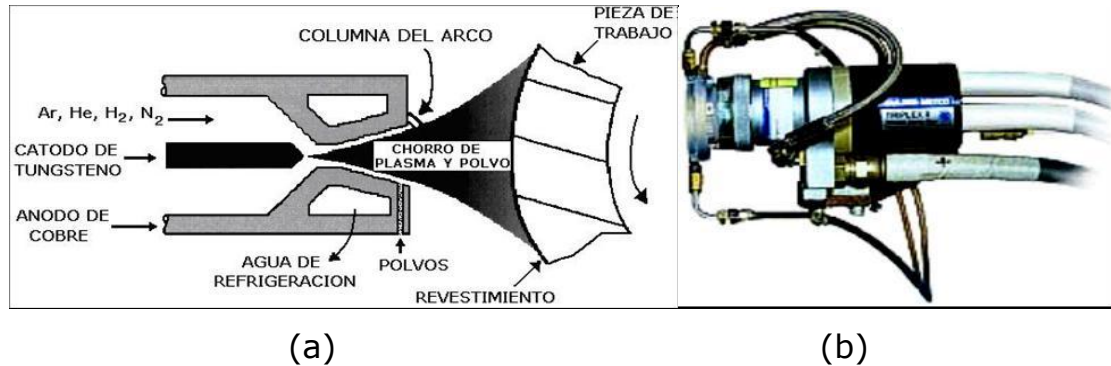


Figura 19. (a) Ilustración esquemática de la antorcha y (b) antorcha del proceso de rociado térmico por plasma.

El material a depositar es transportado por medio de un gas inyectado en la llama de plasma, las partículas deben fundirse completamente y permanecer en ese estado hasta que colisionen con la superficie a recubrir. Es de importancia factores como la distancia entre la antorcha y la superficie a recubrir que debe estar entre 25mm. y 150mm., el tamaño de partícula, de los polvos, que debe estar entre 5 μ m y 60 μ m, tamaños superiores a estos originan que las partículas no se fundan y rebotarían al entrar en contacto con el sustrato a recubrir sin adherirse y tamaños menores producen la vaporización de dichas partículas.

En este sistema el arco voltaico no se transfiere, es decir, se mantiene dentro de la antorcha, entre el electrodo de tungsteno (cátodo) dispuesto concéntricamente y la boquilla de inyección (ánodo), pudiéndose aplicar bajo ambiente normal, con corriente de gas protector (argón) atmosfera inerte, en vacío ó bajo agua. La intensidad del arco, la relación de mezcla de los gases, la velocidad de flujo del gas y la velocidad de salida del chorro de plasma son parámetros controlados por el tipo de boquilla.

Los gases primarios utilizados en este sistema son el argón y el nitrógeno debido a la facilidad que presentan para ionizarse, a estos gases se la adiciona un gas secundario, hidrógeno o helio, normalmente del 5% al 25% consiguiendo así aumentar la energía por disociación de sus moléculas que junto con la energía de ionización producen un aumento considerable del contenido calorífico del plasma. Sin embargo,

el uso de estos gases secundarios, se ve limitado por el efecto que puede llegar a tener sobre los electrodos. La tabla 2 presenta las propiedades de los recubrimientos aplicados por la técnica APS.

Tabla 2. Propiedades de los Recubrimientos.

Categoría del Recubrimiento.	Rango de Adherencia (psi.)	Rango de Densidad (% Material Sólido)	Rango de dureza.
Base Fe, Ni, Co			
Acero Inoxidable.	3000 – 7000	90%	C20 – C50
Acero al Carbono.	3000 – 7000	90%	C20 – C50
Un solo Paso.	5000 – 8000	90%	B75 – C85
No Ferrosos.			
Bronce.	3000 – 5000	90%	B50 – 80
Cobre.	2000 – 2500	90%	H40 – 90
Níquel.	2000 – 4000	90%	B50 – 70
Recubrimientos Fundidos			
Níquel – Cromo.	>10000	100%	C50 – 60
Carburo de Cobalto.	>10000	100%	C45 – 60
Óxidos Cerámicos	4000 – 7000	90%	C60 – 70
Carburos de Tungsteno.	5000 – 10000	90%	C60 – 70

El proceso de rociado térmico por plasma con arco no transferido presenta las siguientes características:

- Se pueden hacer depósitos de materiales metálicos, cerámicos o cualquier combinación de estos.
- Se obtienen microestructuras de grano fino, equiaxiales y sin límites columnares.
- Se producen recubrimientos que no cambian su composición con el espesor.
- Se trabaja a altas velocidades de aplicación 4Kg./h.
- El depósito se aplica de diferentes maneras, en cualquier ambiente (aire, gas inerte, baja o alta presión, agua) y sobre cualquier material.

El recubrimiento Ni₃Al se proyectó sobre la superficie de aceros usados en tubería de caldera (ASTM-SA210 grado A1, ASTM-SA213 (T11) y ASTM-SA213 (T22)) mediante proyección térmica asistida por plasma utilizando como anclaje Ni-Cr-Al (Sidhu, et al., 2003). La caracterización del comportamiento ante la corrosión a alta temperatura por sales fundidas (Na₂SO₄ - 60%V₂O₅) a 900°C se realizó bajo condiciones cíclicas. El recubrimiento Ni₃Al mostro ser muy eficaz al disminuir la velocidad de corrosión en el caso de los aceros ASTM-SA210 y T11 mientras que fue menos eficaz en el acero T22.

El comportamiento a la corrosión, en solución de H₂SO₄ 1N, de recubrimientos Al₂O₃, Al₂O₃ + TiO₂, Cr₂C₃ + NiCr, NiCrAl, ZrO₂ + NiAl y MgZrO₃ + NiAl proyectados sobre sustratos de acero inoxidable AISI304L por APS fue evaluado (Celik, et al., 2005). La porosidad de los recubrimientos fue medida por impregnación con agua, técnicas electroquímicas y métodos ópticos. Mediciones de polarización potenciodinámicas se llevaron a cabo para determinar la resistencia a la corrosión. Se concluye que la resistencia a la corrosión depende en gran medida de la porosidad de cada recubrimiento, además se determinó que la resistencia a la corrosión de los recubrimientos Al₂O₃, Al₂O₃ + TiO₂ y ZrO₂ + NiAl fue mayor que la presentada por los recubrimientos Cr₂C₃ + NiCr, NiAl y NiCrAl.

Los recubrimientos NiCrAlY, Ni - 20Cr, Ni₃Al y Stellite-6 fueron depositados mediante proyección térmica por plasma sobre sustratos de una superaleación base hierro (32Ni-21Cr-0.3Al-1.5Mn-1Si-0.1C-Fe(bal)), usando como recubrimiento primario NiCrAlY en todos los casos (Singh, et al., 2005). Estudios de corrosión en caliente a 900°C se llevaron a cabo en especímenes sin y con recubrimiento bajo condiciones cíclicas. Mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido y análisis de energía dispersa (SEM/EDAX) y microanálisis por sonda electrónica (EPMA) fueron analizados los productos de corrosión. Se observó que todos los recubrimientos mostraron mejor resistencia a la corrosión en comparación con las superaleaciones sin recubrimiento. El recubrimiento NiCrAlY presentó la mayor protección seguido del Ni - 20Cr. Se estableció que la formación

de óxidos de níquel, cromo o aluminio puede estar contribuyendo al buen comportamiento de los recubrimientos a alta temperatura.

Material amorfo $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Sr}_2\text{Sn}_3$ fue depositado mediante APS sobre sustratos de Fe y Cu a fin de investigar su comportamiento ante la corrosión en soluciones de HCl (1M) y H_2SO_4 (0.5M) (Jayaraj, et al., 2006). Ensayos de polarización potenciodinámicos se llevaron a cabo tanto en el sustrato sin recubrimiento como en el sustrato recubierto, observándose que la formación de capas de óxidos pasivos de Zr y Ti genera una alta resistencia a la corrosión en H_2SO_4 (0.5M) mientras que la ruptura de la capa superficial por adsorción de iones cloruro es la responsable de la corrosión por picadura en la solución de HCl (1M).

La resistencia a la oxidación a alta temperatura de las superaleaciones puede ser incrementada mediante la aplicación de recubrimientos por proyección térmica asistida por plasma, cobrando esta técnica considerable importancia a nivel industrial. Polvo de Ni_3Al fue preparado por molienda mecánica y aplicado por APS sobre tres superaleaciones base Ni (600, 601, 718) y una superaleación base Fe (800H) (Singh, et al., 2007). Los estudios de oxidación se realizaron en aire a 900°C bajo condiciones cíclicas (50 ciclos) y para evaluar la cinética de corrosión se hizo uso de la técnica termogravimétrica. El recubrimiento Ni_3Al mostro buen comportamiento ante la oxidación a alta temperatura debido a la presencia de fases como NiO , Al_2O_3 y NiAl_2O_4 en la superficie del recubrimiento que actúan como óxidos protectores.

El comportamiento ante la degradación térmica del recubrimiento CoNiCrAlY proyectado por APS sobre la aleación Inconel 718 (19Cr-19Fe-5.1Nb-3Mo-0.9Ti-0.5Al-Ni (balance)) fue evaluado (Seo, et al., 2007) haciendo hincapié en el cambio del contenido de oxígeno, porosidad, rugosidad de la superficie y el comportamiento a la oxidación. Los resultados mostraron que la degradación isoterma de los recubrimientos se vio fuertemente influenciada por el tiempo de exposición al calor y por la distribución de las partículas del polvo.

Un recubrimiento de barrera térmicas ($93\%\text{ZrO}_2$ - $7\%\text{Y}_2\text{O}_3$) fue proyectado por APS sobre sustratos de acero inoxidable AISI316L

usando como recubrimiento primario CoNiCrAlY (Khan y Lu., 2007). El comportamiento al ciclado térmico fue determinado en función de la rugosidad superficial, del espesor de la capa y de la temperatura de deposición final. Se observó que con la disminución de la rugosidad de la capa adherente, la vida ante el ciclado térmico disminuyó ligeramente.

CAPITULO II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

La metodología experimental empleada durante el desarrollo de esta investigación fue encaminada al estudio del comportamiento de los recubrimientos metálicos NiCrFeNbTaMoTiAl y Ni-31Cr-11Al-0.1Y, depositados mediante proyección térmica asistida por plasma con arco no transferido (APS), sobre la aleación T22 ($2\frac{1}{4}\text{Cr} - 1\text{Mo}$) ante el ataque corrosivo por sales fundidas ($80\%\text{V}_2\text{O}_5 - 20\%\text{Na}_2\text{SO}_4$ y $80\%\text{V}_2\text{O}_5 - 20\%\text{K}_2\text{SO}_4$). La cinética de corrosión se evaluó mediante las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización lineal (RPL) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) en un rango de temperatura de 700 a 900°C. Una breve descripción de cada etapa se hace a continuación.

2.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

Se realizó una completa revisión del estado del arte en lo referente a: recubrimientos metálicos, aplicación y análisis de los recubrimientos metálicos, corrosión en caliente por sales fundidas, técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización lineal (RPL) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), en libros, revistas nacionales e internacionales, revistas indexadas, bases de datos disponibles en internet, memorias de congresos nacionales e internacionales y sí es posible se contactaran investigadores de otros centros y grupos de investigación.

2.2. MATERIALES Y EQUIPOS.

2.2.1. Electrodo de Trabajo: se maquinaron probetas cilíndricas con 5mm. de diámetro y 25mm. de altura (figura 20), de la aleación T22 ($2\frac{1}{4}\text{Cr} - 1\text{Mo}$) cuya composición química se muestra en la tabla 4.

Las probetas fueron preparadas superficialmente, mediante chorro con granalla metálica, para obtener un adecuado perfil de anclaje, garantizando la adecuada adherencia de los recubrimientos.

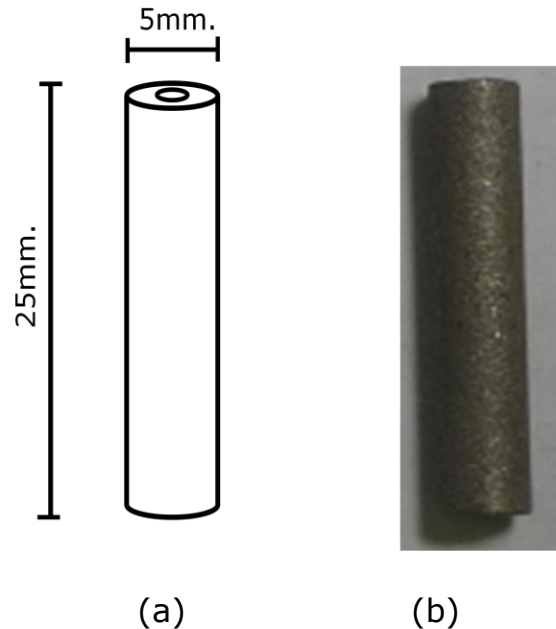


Figura 20. (a) Ilustración esquemática de las probetas y (b) probeta antes de la aplicación de los recubrimientos.

Los recubrimientos metálicos *NiCrFeNbMoTiAl* y *NiCrAlY* fueron depositados por proyección térmica asistida por plasma con arco no transferido (APS) mediante el uso del equipo "PRAXAIR PLASMA SPRAY" (figura 21), bajo las siguientes condiciones de operación:

- Presión del gas primario (Ar): 50 psi.
- Presión del gas secundario (He): 110 psi.
- Presión del gas de arrastre (Ar): 35 psi.
- Corriente: 500 A.
- Voltaje: 35,8 V.

En la figura 22, se muestran las probetas (electrodos de trabajo) recubiertas y listas para ser sometidas a ensayos acelerados de corrosión a alta temperatura por sales fundidas.



(a)

(b)

Figura 21. (a) Consola de controles y (b) Antorcha de aspersión del equipo PRAXAIR PLASMA SPRAY

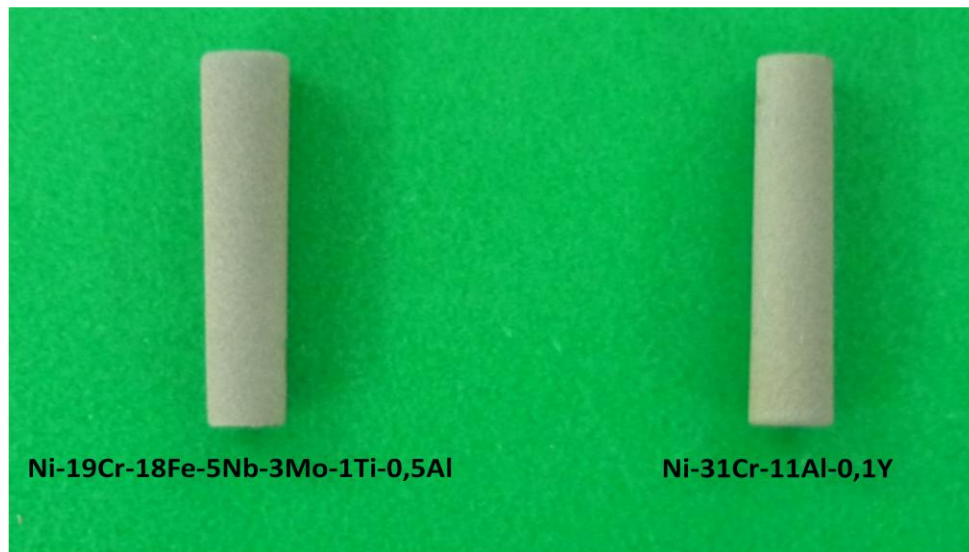


Figura 22. Probetas después de aplicación de los recubrimientos.

2.2.2. Electrodo de referencia y contraelectrodo: como electrodos de referencia y auxiliar (electrodos idénticos) se utilizó alambre de platino de alta pureza embebidos en tubos de cuarzo sellados por los extremos con cemento cerámico. (Figura 23)



Figura 23. Electrodos de referencia y contraelectrodo.

2.2.3. Agente Corrosivo: los medios agresivos empleados (figura 24) consistieron en dos mezclas de sales sintéticas grado analítico de $80\%V_2O_5 - 20\%Na_2SO_4$ (% en peso) y $80\%V_2O_5 - 20\%Na_2SO_4$ (% en peso). La cantidad de mezcla utilizada en cada ensayo fue de 30grs.



Figura 24. Medios agresivos utilizados.

2.2.4. Horno: para la realización de los ensayos de corrosión a alta temperatura se utilizó un reactor cilíndrico de 22cm de diámetro y 40cm de altura "Termolyne 2110" (figura 25). El horno opera desde temperatura ambiente hasta $1100^{\circ}C$.



Figura 25. Reactor para ensayos de corrosión a alta temperatura.

2.2.5. Equipo para ensayos electroquímicos: las pruebas electroquímicas fueron realizadas mediante el uso de un "potenciostato/galvanostato/ZRA ACM Instruments Gill8" (figura 26). Este equipo cuenta con 8 canales de función múltiple para ensayos de corrosión y es controlado por una computadora por medio de su respectivo software.

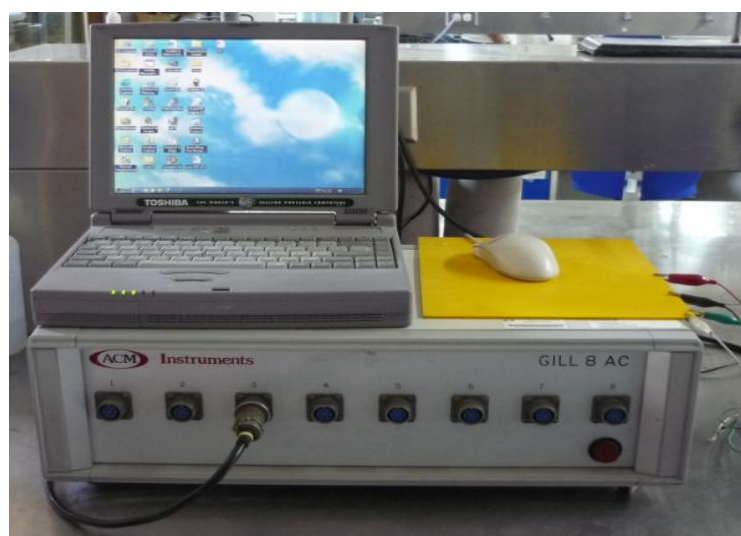


Figura 26. Potenciostato/Galvanostato/ZRA ACM Gill 8.

2.2.6. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB): después de realizar los ensayos electroquímicos las muestras fueron cortadas y encapsuladas en bakelita para realizar un análisis mediante microscopio electrónico de barrido "JEOL JMS - 5800 LV/EDAX" (figura 27), en donde además de observar la morfología de los productos de corrosión, determinar espesores de recubrimiento y morfología del recubrimiento, se realizaron mapeos elementales y perfiles de línea.



Figura 27. Microscopio Electrónico de Barrido.

2.2.7. Difracción de Rayos X: mediante el uso del difractómetro de rayos X "XD5000 Siemens" (figura 28) fueron analizados los residuos de sales obtenidos después de cada ensayo identificando los compuestos agresivos generados a alta temperatura.



Figura 28. Difractómetro de Rayos X.

2.3. CELDA ELECTROQUÍMICA.

Para la realización de ensayos electroquímicos se utilizó un arreglo de tres electrodos (electrodo de trabajo y electrodos de referencia y contraelectrodo) dispuestos en un crisol de cuarzo que contenía las sales agresivas (figura 29). Esta celda de corrosión se introdujo en un horno para ensayos acelerados de corrosión a alta temperatura por sales fundidas acoplando el sistema al equipo electroquímico (figura 30).



Figura 29. Celda de Corrosión Electroquímica.



Figura 30. Arreglo experimental.

2.4. TEMPERATURA Y ATMÓSFERA DE TRABAJO.

Los ensayos acelerados de corrosión a alta temperatura por sales fundidas se llevaron a cabo en el intervalo de temperatura de 700 a 900°C, incrementado en 100°C la temperatura para cada ensayo. La atmósfera de trabajo fue aire.

2.5. MEDICIONES ELECTROQUÍMICAS.

A fin de obtener valores de velocidad de corrosión para cada recubrimiento, a las temperaturas de ensayo y en el agente corrosivo correspondiente, se hizo uso de las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización lineal (RPL) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE).

Para dar inicio a cada prueba, se introduce la celda de ensayos electroquímicos al horno; se lleva a temperatura de ensayo y se da un tiempo (10 – 15 min. aproximadamente) para estabilizar el sistema y se realizan las conexiones con el equipo electroquímico para hacer las mediciones correspondientes.

2.5.1. Resistencia a la polarización lineal (RPL): la técnica de resistencia a la polarización lineal fue aplicada bajo los siguientes parámetros de operación.

- Barrido de potencial de ± 20 mV. a partir del potencial de corrosión (E_{CORR}).
- Velocidad de Barrido de 10 mV/min.

2.5.2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE): para la aplicación de la técnica de EIE se tuvieron en cuenta los siguientes parámetros.

- Barrido de frecuencia de 0,01 hasta 10000Hz.
- Amplitud de 10mV.

2.6. NOMENCLATURA DE ENSAYOS.

A cada uno de los ensayos se les asigno un nombre, teniendo en cuenta las variables que lo rigen. Así, por ejemplo, el ensayo R1S1700 corresponde al recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl expuesto en el agente corrosivo 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C. En la tabla 4 se indican las condiciones de ensayos y sus respectivos nombres.

Tabla 3. Nomenclatura de Ensayos.

Ensayo.	Recubrimiento.		Agente Corrosivo.		Temperatura (°C).		
	NiCrFeNbMoTiAl	NiCrAlY	80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄	80%V ₂ O ₅ – 20%K ₂ SO ₄	700	800	900
R1S1700	♣		♣		♣		
R1S1800	♣		♣			♣	
R1S1900	♣		♣				♣
R1S2700	♣			♣	♣		
R1S2800	♣			♣		♣	
R1S2900	♣			♣			♣
R2S1700		♣	♣		♣		
R2S1800		♣	♣			♣	
R2S1900		♣	♣				♣
R2S2700		♣		♣	♣		
R2S2800		♣		♣		♣	
R2S2900		♣		♣			♣

CAPITULO III. RESULTADOS Y ANALISIS.

Los resultados obtenidos del estudio del comportamiento electroquímico de los recubrimientos NiCrFeNbMoTiAl y Ni - 31Cr - 11Al - 0,1Y, depositados sobre la aleación T22 (2¼Cr - 1Mo) mediante proyección térmica asistida por plasma con arco no transferido (APS), sometidos a ensayos de corrosión aceleradas a alta temperatura por sales fundidas (80%V₂O₅ - 20%Na₂SO₄ y 80%V₂O₅ - 20%K₂SO₄) en un rango de temperatura de 700 a 900°C se presentan a continuación.

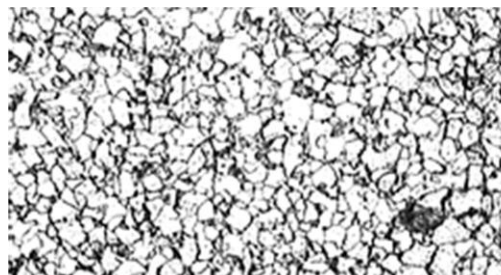
3.1. CARACTERIZACIÓN DE METAL BASE.

El material base utilizado durante el desarrollo de esta investigación fue la aleación T22 (2¼Cr - 1Mo). En la tabla 4 se muestra su composición química, obtenida mediante absorción atómica e ICP.

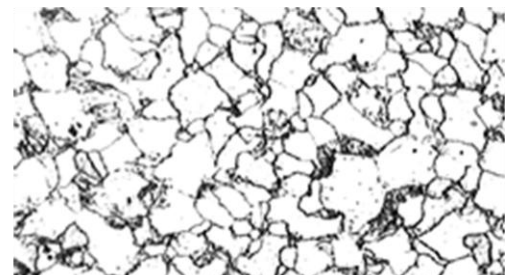
Tabla 4. Composición Química Aleación T22.

%Cr	%Mo	%Mn	%Si	%P	%C	%S	%Fe
2,18	0,93	0,48	0,30	0,016	0,09	0,01	Bal.

El análisis metalográfico (figura 31) reveló una estructura de grano poliédrico de ferrita, reforzada por una dispersión homogénea de carburos compuestos de cromo y molibdeno, por el contenido de estos dos elementos, precipitados tanto en el interior de los granos como en los límites de los mismos. No se observa coalescencia de carburos y el tamaño de grano ASTM se encuentra en 6 y 7.



100X



200X

Figura 31. Micrografías de la aleación T22.

3.2. ANÁLISIS DE LOS RECUBRIMIENTOS.

Un recubrimiento para uso a altas temperaturas puede ser definido como una capa superficial de un material que puede ser metálico, cerámico o de una combinación de éstos y que puede evitar o inhibir la interacción directa entre las aleaciones y un ambiente potencialmente dañino (Agüero, 2007 y Goward, 1998; Mayoral, et al., 2008). El daño causado por esta interacción puede traducirse en pérdida de sustrato por oxidación y/o corrosión debida a la difusión de especies dañinas a alta temperatura.

Los recubrimientos metálicos NiCrFeNbMoTiAl ($\rho = 4,08$ grs/cc. y peso equivalente (P.E) = 25,2614 grs.) y NiCrAlY ($\rho = 3,72$ grs./cc. y peso equivalente (P.E) = 20,0473 grs.), depositados por proyección térmica asistida por plasma con arco no transferido (APS), reaccionan con los componentes del medio agresivo formando capas de óxidos densas y adherentes que inhiben la difusión de especies perjudiciales tales como el oxígeno, azufre, potasio, vanadio y sodio hacia la interface metal base – recubrimiento. En las tablas 5 y 6 se muestra la composición química de cada uno de estos recubrimientos.

Tabla 5. Composición Química del Recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl.

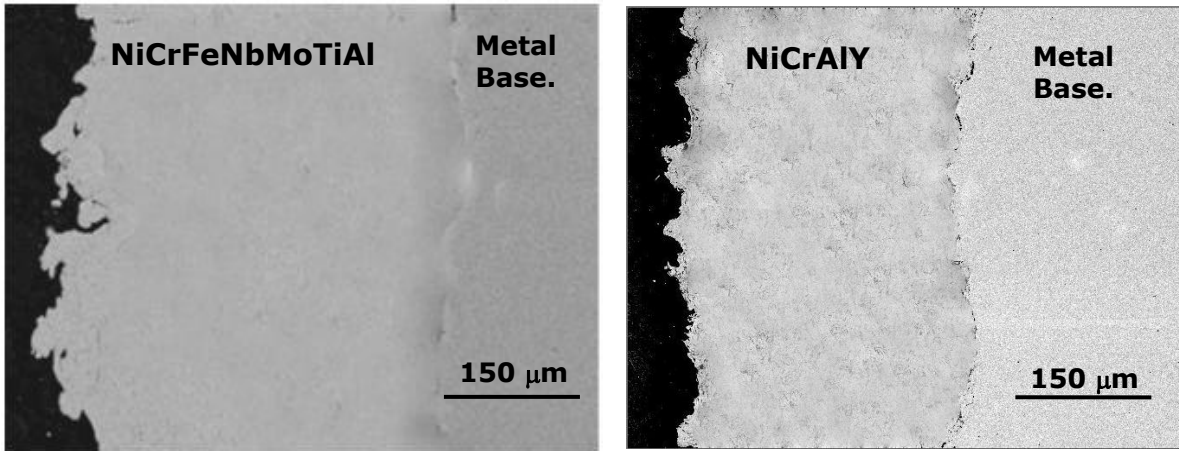
%Cr	%Fe	%Nb	%Mo	%Ti	%Al	%Ni
19	18	5	3	1	0,5	Balance

Tabla 6. Composición Química del Recubrimiento NiCrAlY.

%Cr	%Al	%Y	%Ni
31	11	0,1	Balance

En la figura 32 (a) y (b), se observan las micrografías MEB de los recubrimientos proyectados, se observan capas de recubrimiento homogéneas, poco porosas, sin grietas y con buena adherencia, que actúan como barreras protectoras que impiden el contacto directo del metal base con los medios agresivos (sales fundidas).

Los valores de los espesores obtenidos antes y después de realizados los ensayos de corrosión se presentan en la tabla 7.



(a) 400X

(b) 400X

Figura 32. Micrografías MEB (a) Recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl y (b) Recubrimiento NiCrAlY.

Tabla 7. Valores de los espesores antes y después de ensayo.

Ensayo.	Espesor antes de Ensayo. (μm)	Espesor después de Ensayo. (μm)	Diferencia de espesor (μm)
R1S1700	210	156	54
R1S1800	210	119	91
R1S1900	194	26.4	168
R1S2700	267	238	29
R1S2800	230	145	85
R1S2900	200	25	175
R2S1700	215	190	25
R2S1800	220	180	40
R2S1900	205	135	70
R2S2700	247	223	24
R2S2800	255	207	48
R2S2900	220	165	55

3.3. CURVAS DE POLARIZACIÓN (CP).

En las figuras 33 a la 36 se muestran las curvas de polarización (Tafel) obtenidas al exponer los sistemas de recubrimientos metálicos protectores NiCrFeNbMoTiAl y NiCrAlY a ataque corrosivo por sales fundidas 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ y 80%V₂O₅ – 20%K₂SO₄ en un rango de temperatura de 700 a 900°C. A partir de estas graficas se obtienen los valores de las pendientes anódicas y catódicas, mostrados en la tabla 8, que junto con los valores de resistencia a la polarización (resistencia a la polarización lineal, R_p) y resistencia a la transferencia de carga (espectroscopia de impedancia electroquímica, EIE) fueron utilizados para determinar la cinética de corrosión de cada sistema.

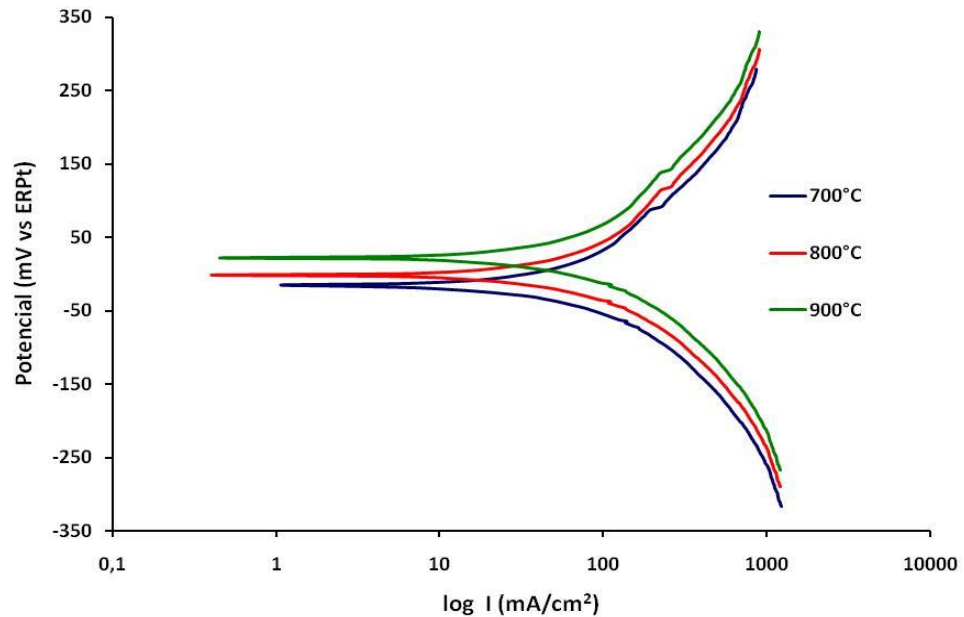


Figura 33. Curvas de Polarización Recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl expuesto en 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄.

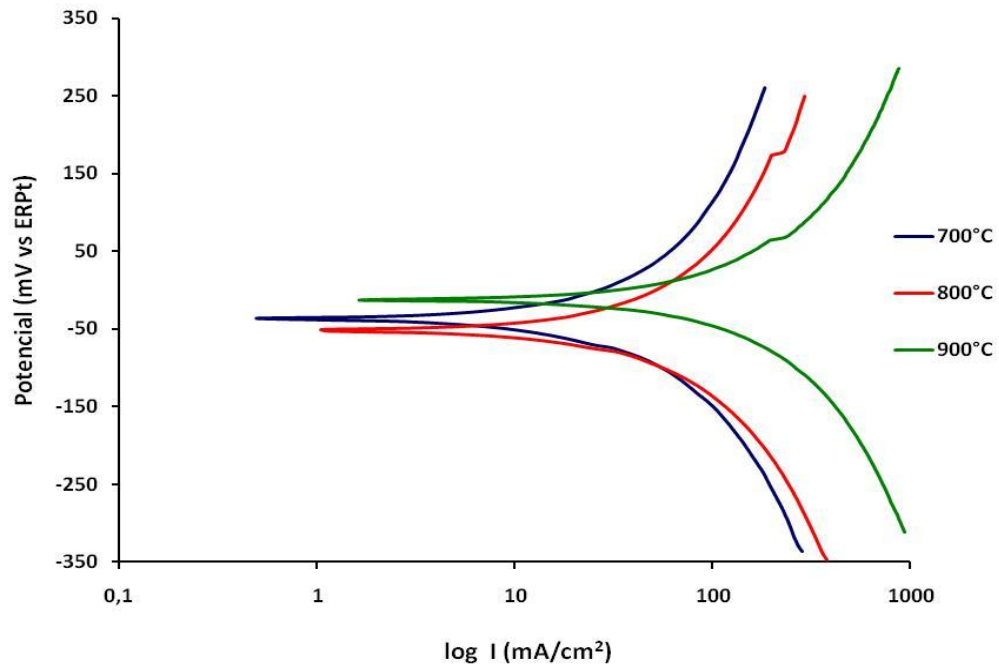


Figura 34. Curvas de Polarización Recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl expuesto en 80%V₂O₅ - 20%K₂SO₄.

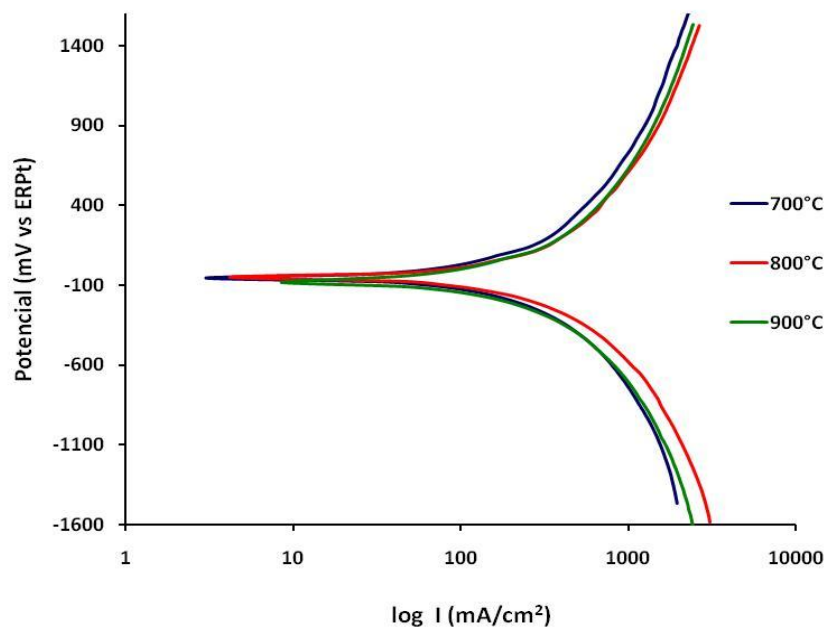


Figura 35. Curvas de Polarización Recubrimiento NiCrAlY expuesto en 80%V₂O₅ - 20%Na₂SO₄.

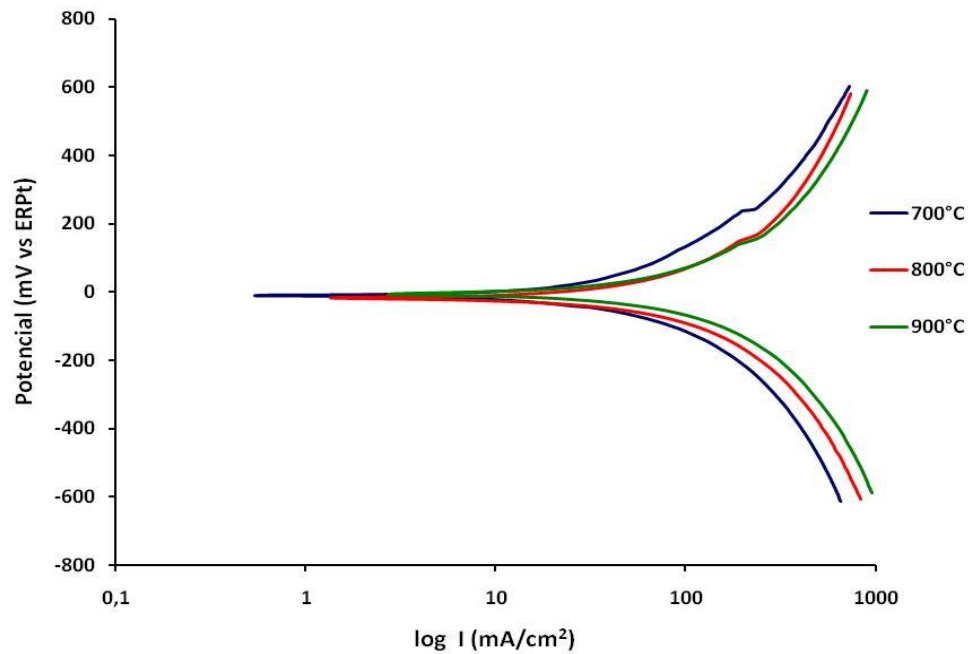


Figura 36. Curvas de Polarización Recubrimiento NiCrAlY expuesto en 80%V₂O₅ - 20%K₂SO₄.

Tabla 8. Valores de las constantes de Tafel anódica (β_a), catódica (β_c) y constante de Stern - Geary (β).

Ensayo.	β_a	β_c	β
R1S1700	0.05783627	0.05831593	0.01260858
R1S1800	0.04381416	0.04340629	0.00946793
R1S1900	0.04670585	0.04608948	0.01007287
R1S2700	0.07755912	0.07756844	0.01683973
R1S2800	0.07196623	0.07195432	0.01562316
R1S2900	0.06937651	0.06808741	0.01492095
R2S1700	0.03581627	0.03667734	0.00786837
R2S1800	0.02474669	0.02404490	0.00529543
R2S1900	0.03641315	0.03583894	0.00784276
R2S2700	0.03419616	0.03303828	0.00729641
R2S2800	0.04740371	0.04640106	0.01018173
R2S2900	0.02323420	0.02307171	0.00502663

3.4. RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL (RPL).

En la tabla 9, se muestran los valores de resistencia a la polarización (R_p), densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) y velocidades de corrosión (V_{corr}) determinados a partir de la técnica de resistencia a la polarización lineal (RPL). Los diagramas de resistencia a la polarización lineal obtenidos al someter a corrosión a alta temperatura por sales fundidas los recubrimientos metálicos NiCrFeNbMoTiAl y NiCrAlY, se muestran en las figuras 37 a la 40.

Para determinar la cinética de corrosión se hizo uso de la ecuación de Stern and Geary (Stern y Geary, 1957), que relaciona la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) en mA/cm^2 con el valor de resistencia a la polarización (R_p) en $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

$$R_p = \frac{\beta}{I_{CORR}} \quad (26)$$

En donde β corresponde a una constante adimensional que se determina a partir de los valores de las pendientes de Tafel anódica (b_a) y catódica (b_c), de la siguiente forma:

$$\beta = \frac{(b_a \times b_c)}{2,303 (b_a + b_c)} \quad (27)$$

La velocidad de corrosión está dada entonces en función de la densidad de corriente de corrosión, I_{corr} (mA/cm^2), del peso específico, P.E (g) y de la densidad de cada recubrimiento, ρ (g/cm^3) mediante la siguiente relación:

$$V_{CORR} = 3,27 \times 10^{-3} \left(\frac{I_{CORR} \times P.E}{\rho} \right) \quad (28)$$

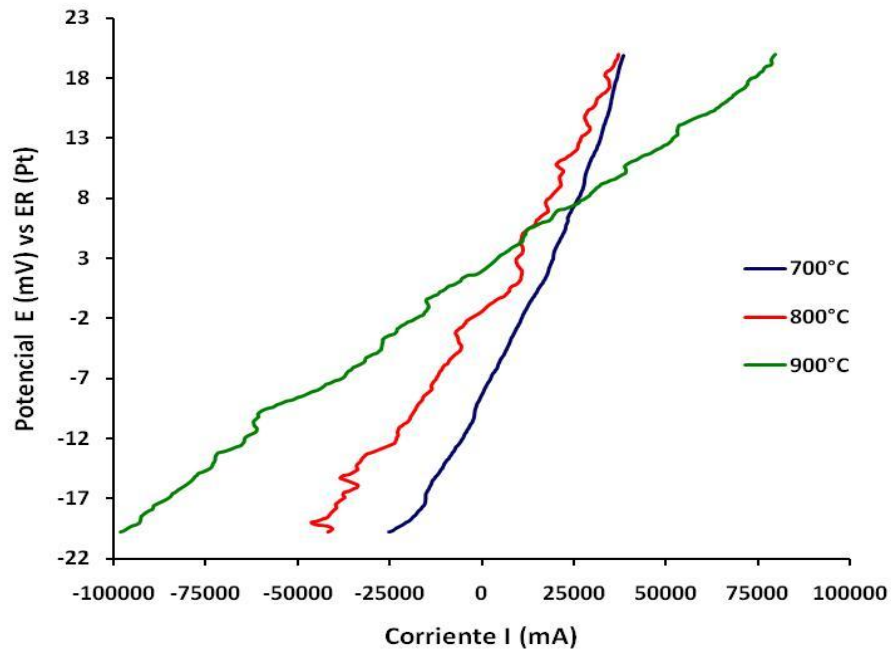


Figura 37. Diagramas de Resistencia a la Polarización Lineal Recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl expuesto en 80%V₂O₅ - 20%Na₂SO₄.

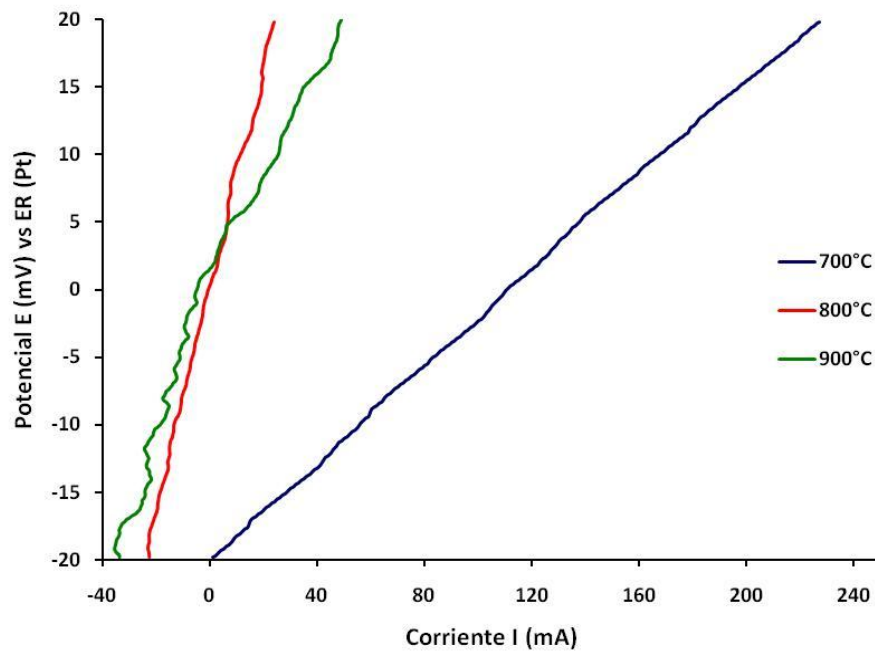


Figura 38. Diagramas de Resistencia a la Polarización Lineal Recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl expuesto en 80%V₂O₅ - 20%K₂SO₄.

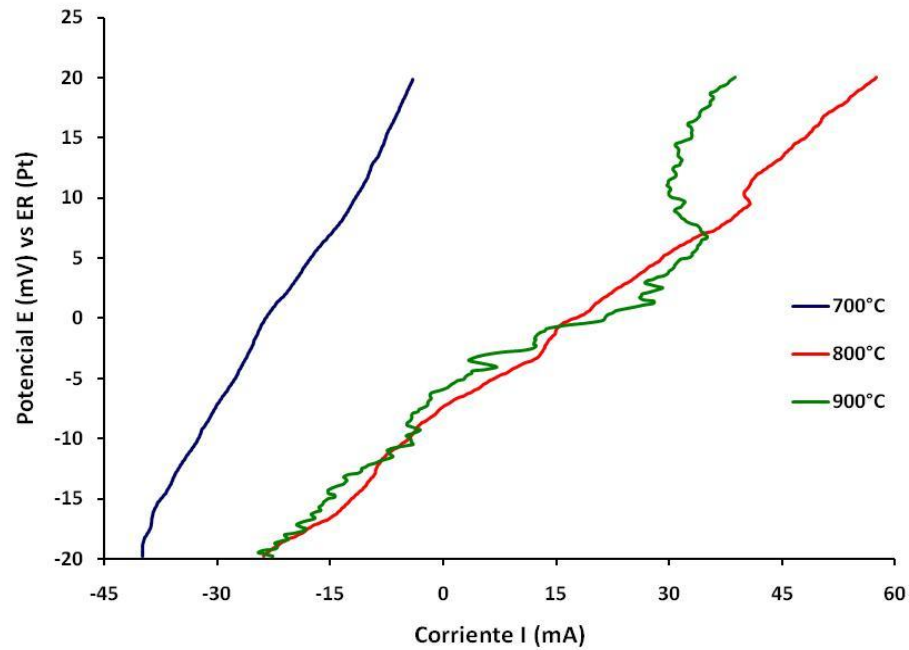


Figura 39. Diagramas de Resistencia a la Polarización Lineal Recubrimiento NiCrAlYI expuesto en 80%V₂O₅ - 20%Na₂SO₄.

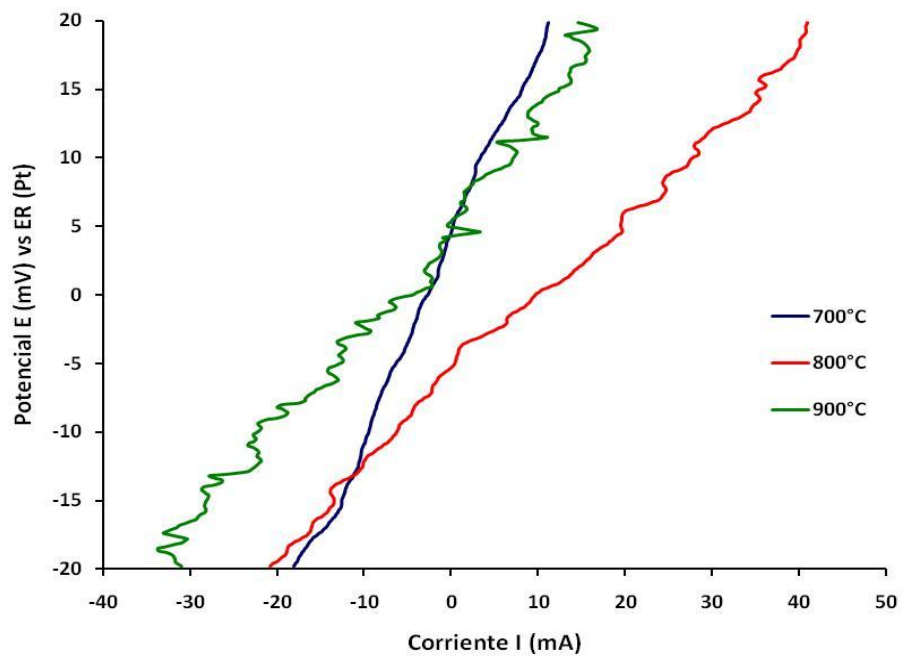


Figura 40. Diagramas de Resistencia a la Polarización Lineal Recubrimiento NiCrAlYI expuesto en 80%V₂O₅ - 20%K₂SO₄.

Tabla 9. Valores de Resistencia a la Polarización (R_p), Corriente de Corrosión (I_{corr}) y Velocidad de Corrosión (V_{corr}).

Ensayo.	R_p (Ohm)	I_{corr} (mA/cm²)	V_{corr} (mpy)
R1S1700	0.6460	0.01952	0.3952
R1S1800	0.4708	0.02011	0.4072
R1S1900	0.4885	0.02062	0.4175
R1S2700	1.4160	0.01189	0.2408
R1S2800	0.8191	0.01907	0.3862
R1S2900	0.6054	0.02465	0.4343
R2S1700	1.02	0.00771	0.1359
R2S1800	0.6823	0.00776	0.1368
R2S1900	0.544	0.01442	0.2541
R2S2700	1.433	0.00509	0.0897
R2S2800	0.8605	0.01183	0.2085
R2S2900	0.4575	0.01099	0.2224

La figura 41, muestra el comportamiento de la velocidad de corrosión en función de la temperatura al exponer los recubrimientos metálicos a corrosión a alta temperatura por sales fundidas, el comportamiento general observado indica una disminución en el valor de la resistencia a la polarización (R_p) con forme aumenta la temperatura de ensayo. En general, al exponer los recubrimientos metálicos protectores NiCrFeNbMoTiAl y NiCrAlY a ataque corrosivo a alta temperatura por sales fundidas 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ y 80%V₂O₅ – 20%K₂SO₄ a 700, 800 y 900°C, y teniendo en cuenta los resultados obtenidos a partir de la técnica de resistencia a la polarización lineal se observó un aumento en la cinética de corrosión al incrementar la temperatura de ensayo.

De los resultados obtenidos a partir de la técnica de resistencia a la polarización lineal (RPL) se observó, que para el recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl, se presentó la mayor velocidad de corrosión, 0.4343 mpy, al exponerlo al agente corrosivo 80%V₂O₅ – 20%K₂SO₄ a 900°C, mientras que al someterlo a ataque corrosivo en la mezcla 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ presentó la menor velocidad de corrosión, 0.3952 mpy, a 700°C. Por otra parte, se notó, que 700 y 800°C fue la mezcla 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ más agresiva, mostrando velocidades de corrosión de

0.3952 mpy y 0.4072 mpy respectivamente, comparada con el otro agente corrosivo en el que se observaron velocidades de corrosión de 0.2408 mpy y 0.3862 mpy para estas dos temperaturas, mientras que a 900°C fue el agente corrosivo 80%V₂O₅ – 20%K₂SO₄ el que presentó una mayor cinética de corrosión, 0.4343 mpy, que la presentada al exponer el recubrimiento a ataque corrosivo a alta temperatura en la otra mezcla salina en donde se observó una velocidad de corrosión de 0.4175 mpy.

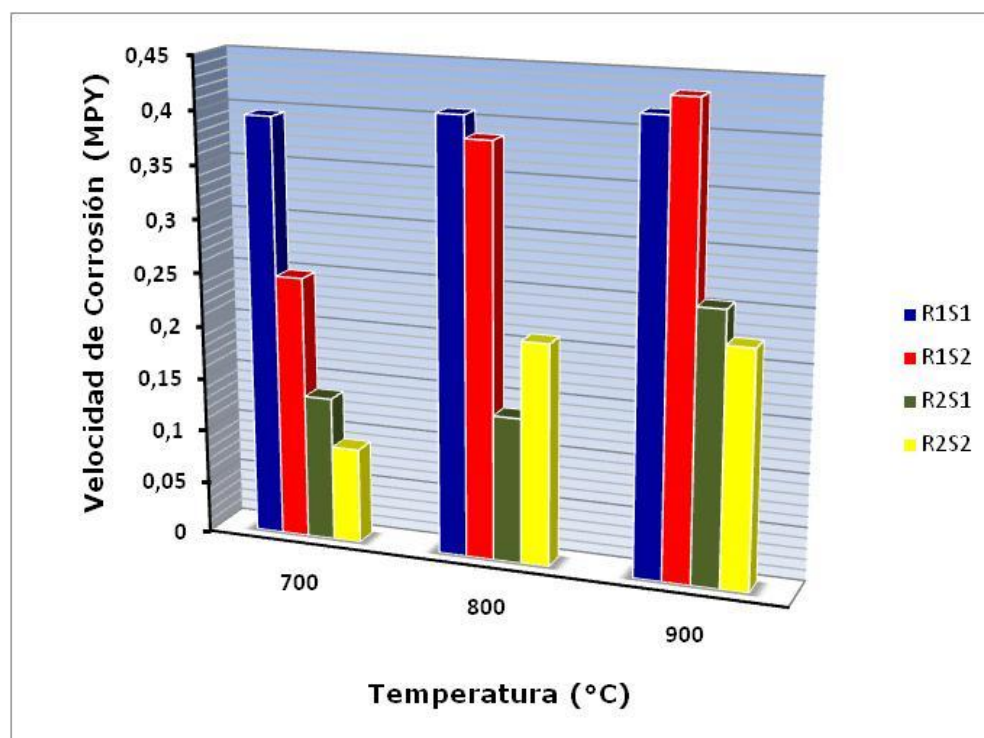


Figura 41. Comportamiento de la velocidad de corrosión en función de la temperatura, a partir de Rp.

Para el recubrimiento NiCrAlY, se observó que a 700 y 900°C el agente corrosivo 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ presentó mayor severidad de ataque, mostrando velocidades de corrosión de 0.1359 mpy y 0.2541 mpy respectivamente, comparado con la cinética de corrosión determinada al exponerlo en la mezcla salina de 80%V₂O₅ – 20%K₂SO₄, en donde se identificaron velocidades de corrosión de 0.089 mpy y 0.2224 mpy, mientras que a 800°C fue la segunda mezcla más agresiva, con

velocidad de corrosión de 0.2085 mpy, que la primera en donde se presentó una velocidad de corrosión de 0.1368 mpy.

3.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE).

Al trabajar con sistemas de sólidos, como lo son los recubrimientos metálicos, la respuesta de la capacitancia medida es "NO IDEAL", es decir no se comporta como un capacitor puro. Esta desviación puede ser modificada mediante el uso de un elemento de fase constante (CPE, por sus siglas en ingles) para dar ajuste a los espectros de impedancia en vez de utilizar un elemento capacitivo ideal (Song y Xiao, 2003).

La impedancia del CPE puede ser expresada de la siguiente manera:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A(j\omega)^n} \quad (29)$$

Donde A, es un parámetro de ajuste independiente de la frecuencia. Para el caso ideal, $n = 1$, el CPE opera como un capacitor ideal y el término A representa a la capacitancia C. en la mayoría de los casos el valor de n es menor que 1, por lo tanto los resultados del ajuste se deben representar en términos de A y n. se debe aclarar que n es factor matemático que no tiene significado físico, su única función es permitir una aproximación efectiva al modelamiento de las relaciones complejas en algunos de los elementos circuitales (R, C, etc.).

Por lo general, el CPE, es asociado a un comportamiento no homogéneo como la rugosidad superficial o la porosidad que pueden causar dispersión en los valores de la frecuencia. El valor de la capacitancia del sistema puede ser determinado por:

$$C = R^{(1-n)/n} A^{1/n} \quad (30)$$

En los diagramas de Nyquist, figuras 43(a) a la 54(a), se observa la presencia de dos semicircunferencias, una a altas frecuencias que puede ser atribuida al comportamiento de la capa de recubrimiento metálico (representada por $R_R \parallel C_R$) y otra a bajas a frecuencias que describe el

fenómeno de corrosión (representado por $R_p \parallel CPE$). Debido a que el proceso corrosivo es controlado por la transferencia de carga a través de la capa de recubrimiento y no por la difusión de especies en el depósito de sales fundidas, el radio de la segunda semicircunferencia debe ser mayor que el de la primera y el valor total de la impedancia electroquímica está dado por la siguiente relación. (Zeng. et al, 2001)

$$Z = R_S + \frac{1}{JC_R\omega + C_R\omega \text{Cot}\left(\frac{\beta_R\pi}{2}\right) + \frac{1}{R_R} + \frac{1}{JCPE\omega + CPE\omega \text{Cot}\left(\frac{\beta_{dl}\pi}{2}\right) + \frac{1}{R_{tc}}} \quad (31)$$

Donde β_R y β_{dl} corresponden a los coeficientes de dispersión en el primer y segundo ciclo de la capacitancia, en consecuencia $C_R\omega \text{Cot}(\beta_R\pi/2)$ y $CPE\omega \text{Cot}(\beta_{dl}\pi/2)$ son elementos de impedancia causados por el efecto de dispersión.

Al presentarse una capa de recubrimiento protector, sobre la superficie metálica, la cinética del proceso corrosivo puede disminuirse; ese fenómeno puede ser representado por un circuito equivalente, figura 42. (Floyd et al., 2009; Mansfeld., 1993).

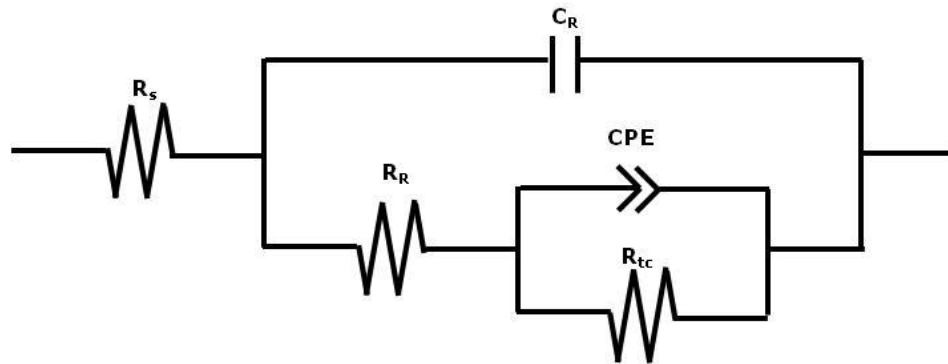


Figura 42. Circuito equivalente propuesto.

Donde: R_s , es la resistencia de la solución (también conocida como la resistencia no compensada) y es asociada con el electrolito (sales fundidas) y se asume invariante durante la aplicación de la técnica AC, independiente de la geometría de la muestra y del tiempo de duración

del ensayo. R_R , Resistencia de la capa de recubrimiento (resistencia de poro ó resistencia a la transferencia de iones en la capa de recubrimiento). C_R , corresponde a la capacitancia de la capa de recubrimiento. R_{tc} , es la resistencia a la transferencia de carga (resistencia interfacial ó resistencia a la corrosión) y CPE, corresponde al elemento de fase constante, estos dos últimos son asociados al sustrato metálico y/o posiblemente con la interface sustrato metálico/recubrimiento.

En la tabla 9, se muestran los valores de resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), que se asemeja a la resistencia a la polarización (R_p), densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) y velocidades de corrosión (V_{corr}) determinados a partir de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).

La figura 55, muestra el comportamiento de la velocidad de corrosión en función de la temperatura al exponer los recubrimientos metálicos NiCrFeNbMoTiAl y NiCrAlY a ataque corrosivo a alta temperatura por sales fundidas 80% V_2O_5 - 20% Na_2SO_4 y 80% V_2O_5 - 20% K_2SO_4 , el comportamiento observado indica una disminución en el valor de la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) al aumentar la temperatura de ensayo, generando un aumento en la cinética de corrosión.

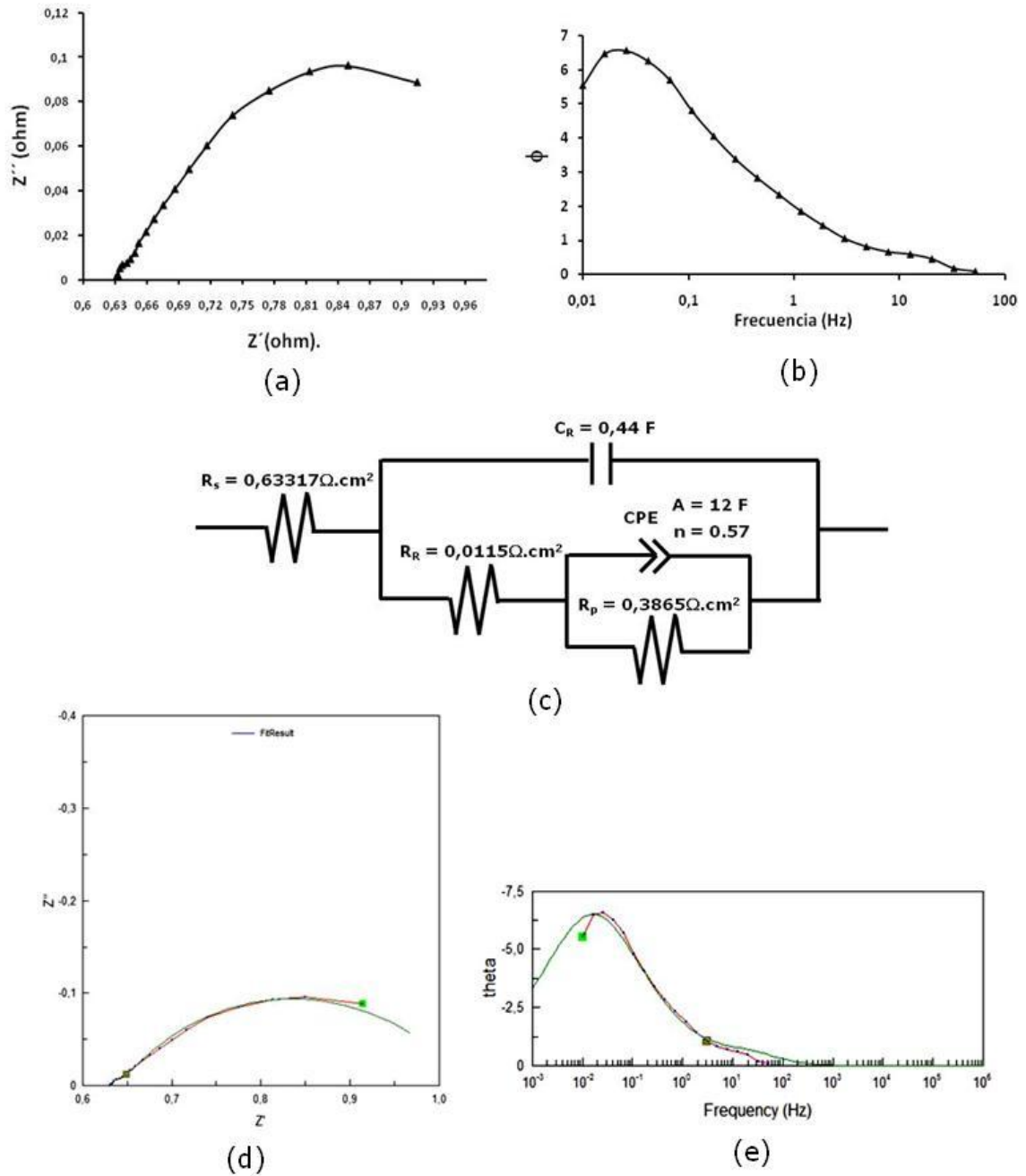


Figura 43. (a) Diagrama de Nyquist, (b) Representación Bode, (c) Circuito Equivalente propuesto, (d) Diagrama de Nyquist Simulado y (e) Representación Bode simulada para el recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl expuesto en 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C.

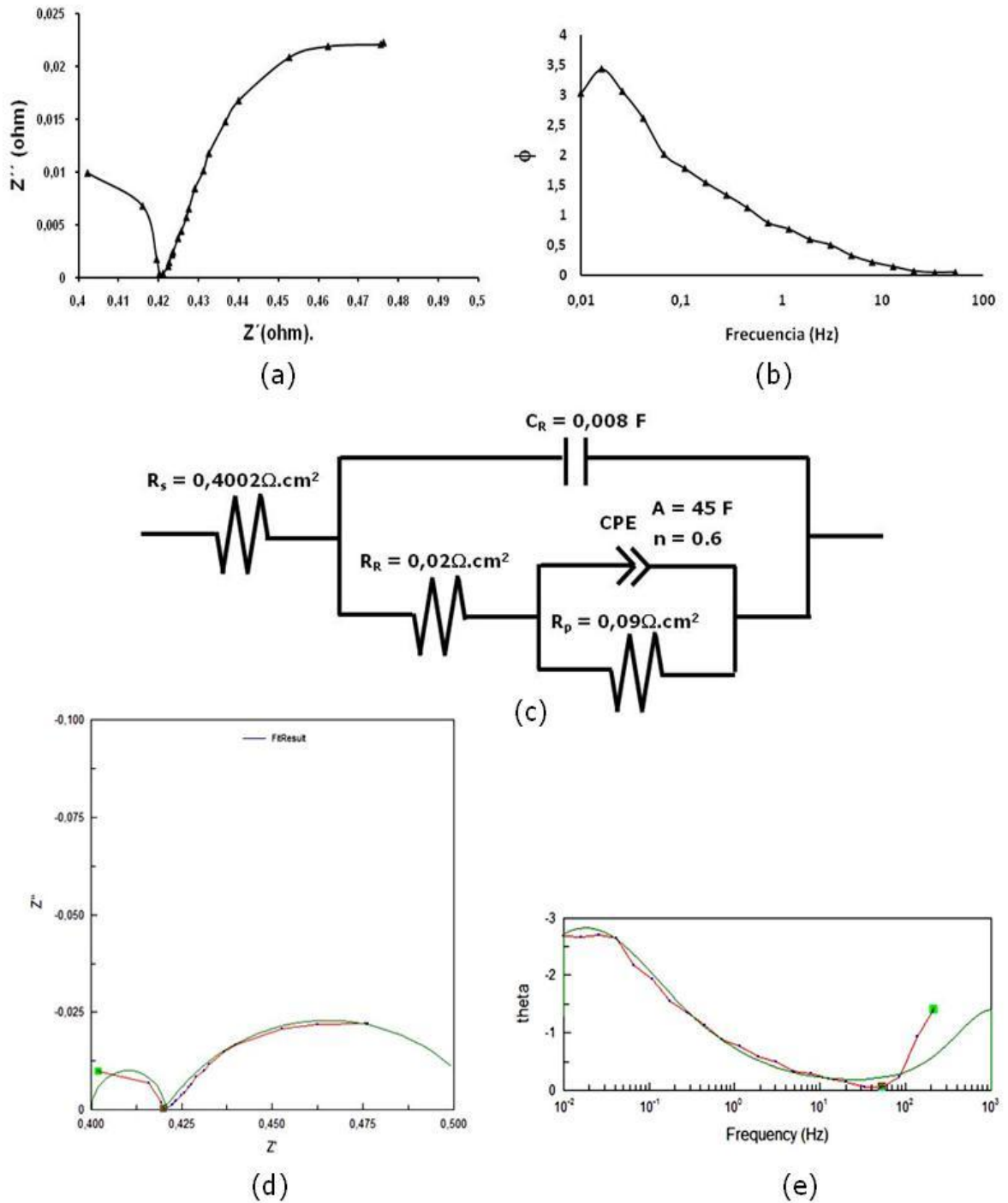


Figura 44. (a) Diagrama de Nyquist, (b) Representación Bode, (c) Circuito Equivalente propuesto, (d) Diagrama de Nyquist Simulado y (e) Representación Bode simulada para el recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl expuesto en 80% V_2O_5 – 20% Na_2SO_4 a 800°C.

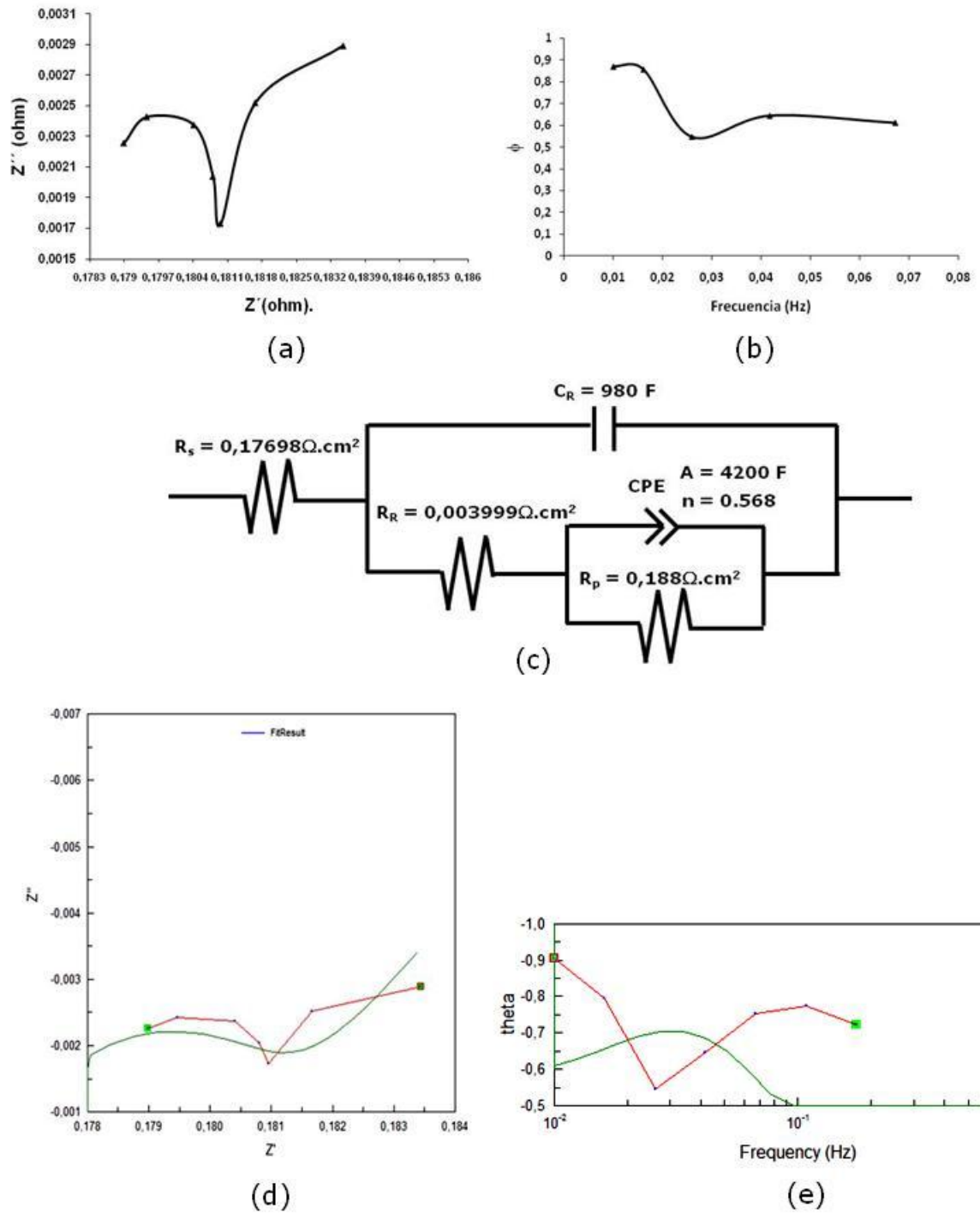


Figura 45. (a) Diagrama de Nyquist, (b) Representación Bode, (c) Circuito Equivalente propuesto, (d) Diagrama de Nyquist Simulado y (e) Representación Bode simulada para el recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl expuesto en 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 900°C.

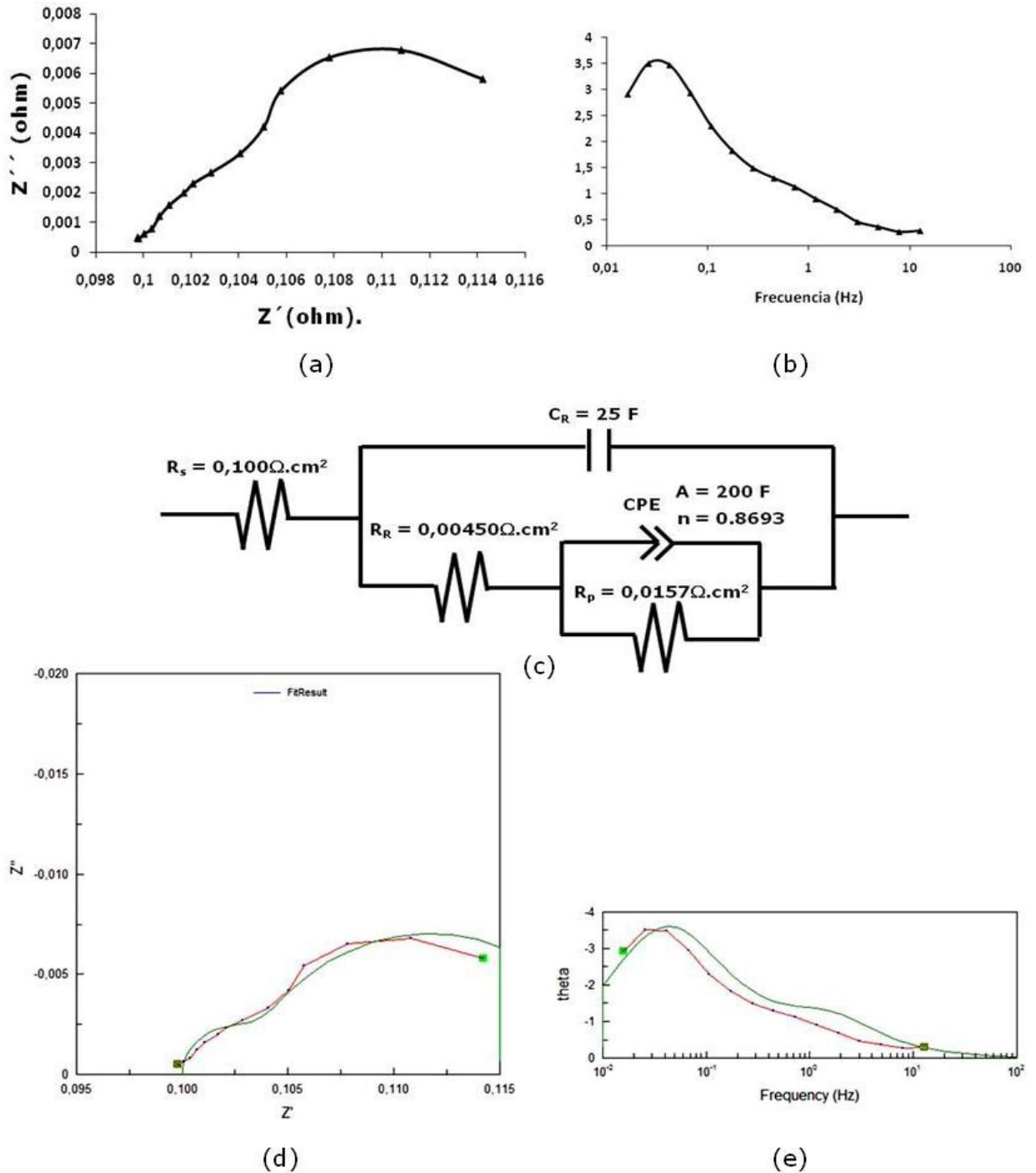


Figura 46. (a) Diagrama de Nyquist, (b) Representación Bode, (c) Circuito Equivalente propuesto, (d) Diagrama de Nyquist Simulado y (e) Representación Bode simulada para el recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl expuesto en 80%V₂O₅ – 20%K₂SO₄ a 700°C.

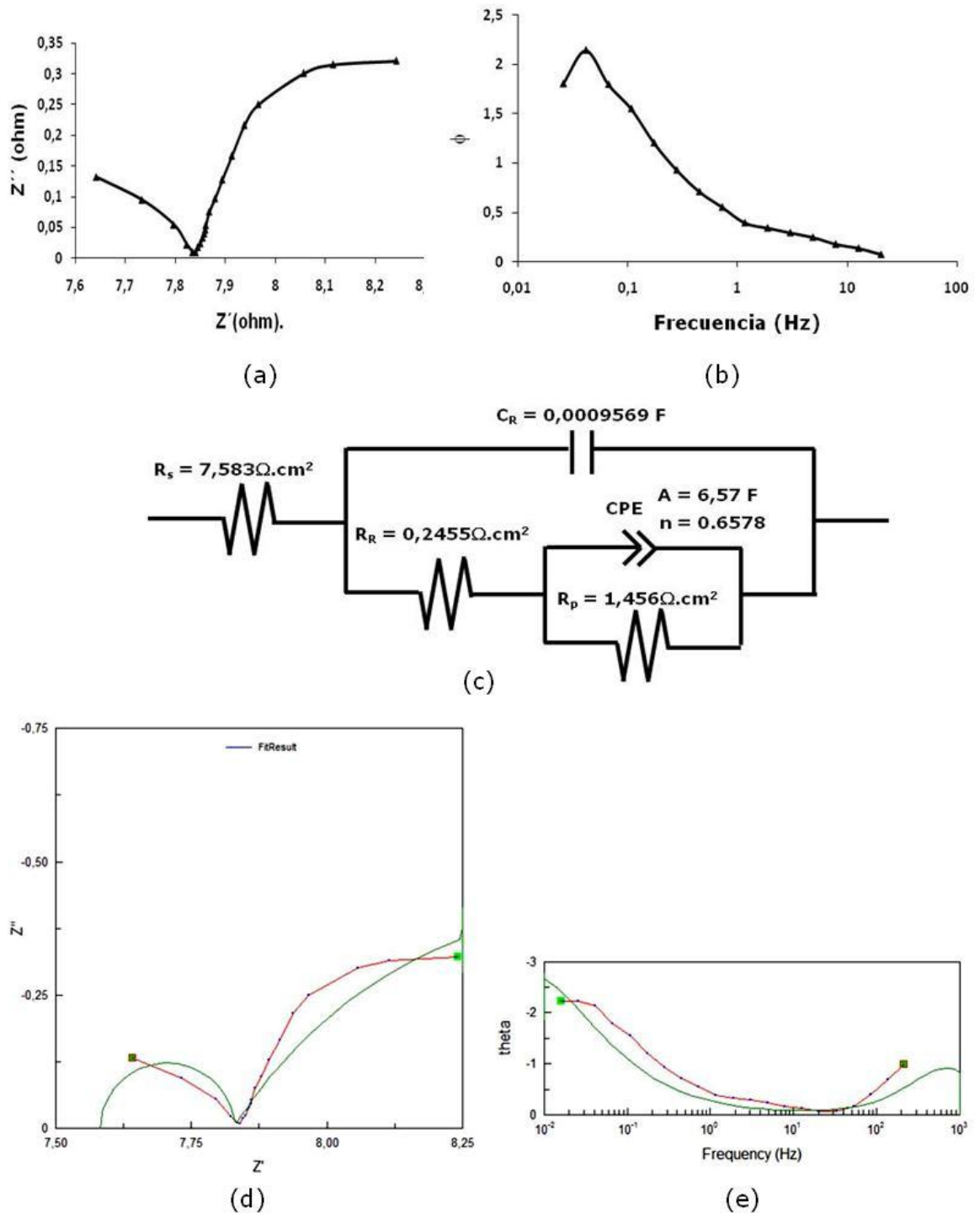


Figura 47. (a) Diagrama de Nyquist, (b) Representación Bode, (c) Circuito Equivalente propuesto, (d) Diagrama de Nyquist Simulado y (e) Representación Bode simulada para el recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl expuesto en 80%V₂O₅ – 20%K₂SO₄ a 800°C.

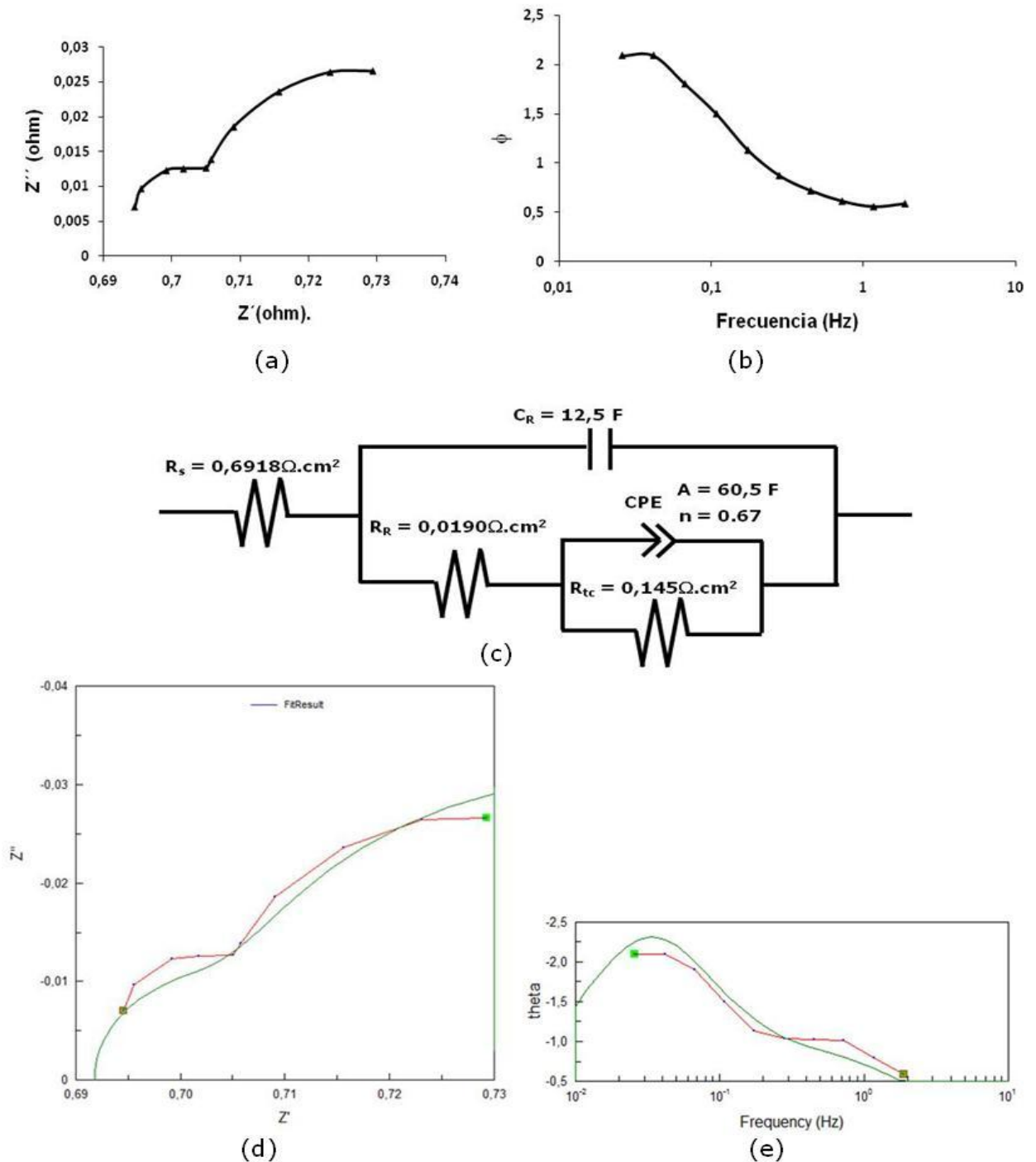


Figura 48. (a) Diagrama de Nyquist, (b) Representación Bode, (c) Circuito Equivalente propuesto, (d) Diagrama de Nyquist Simulado y (e) Representación Bode simulada para el recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl expuesto en 80%V₂O₅ – 20%K₂SO₄ a 900°C.

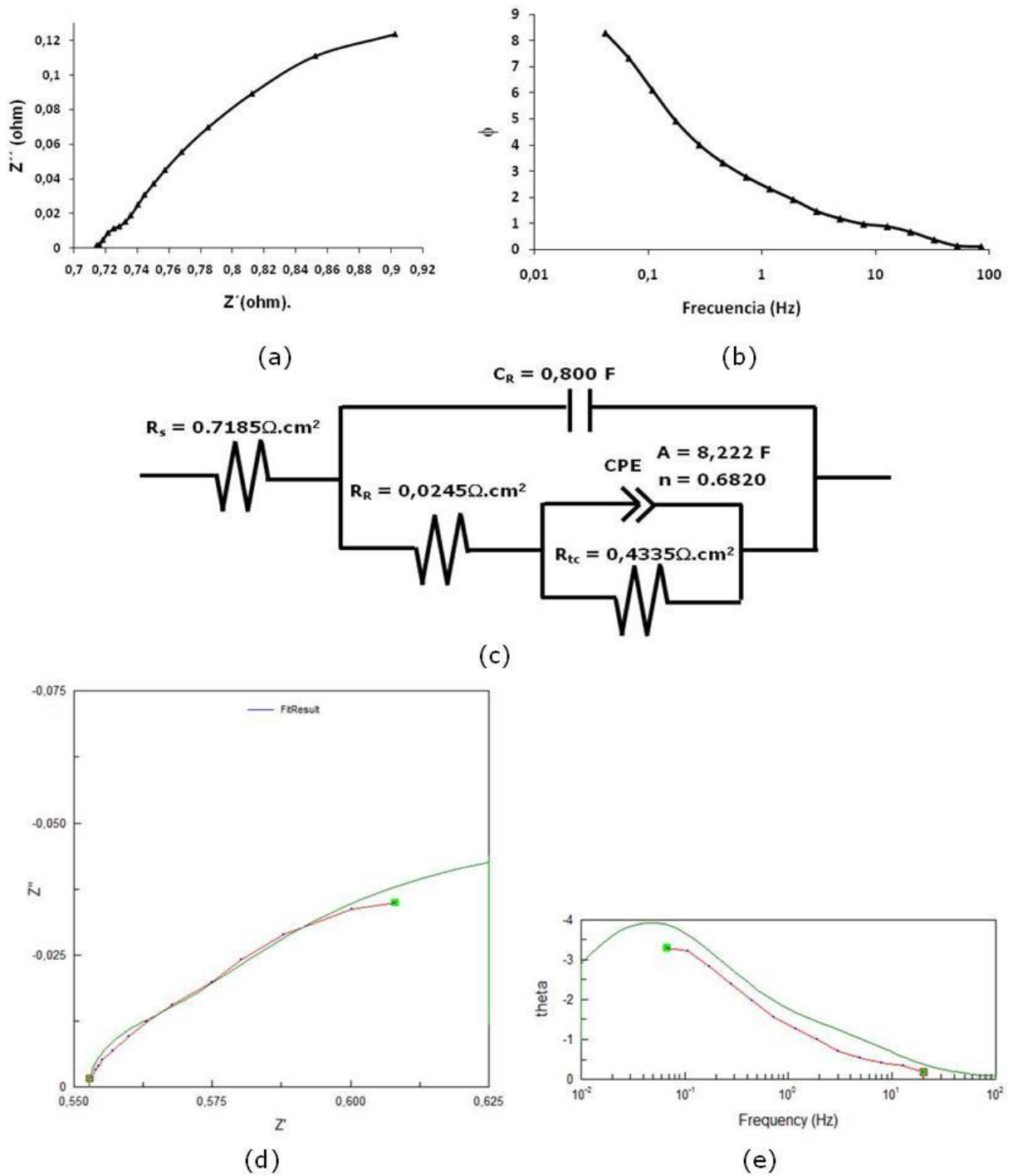


Figura 49. (a) Diagrama de Nyquist, (b) Representación Bode, (c) Circuito Equivalente propuesto, (d) Diagrama de Nyquist Simulado y (e) Representación Bode simulada para el recubrimiento NiCrFeAlY expuesto en 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C.

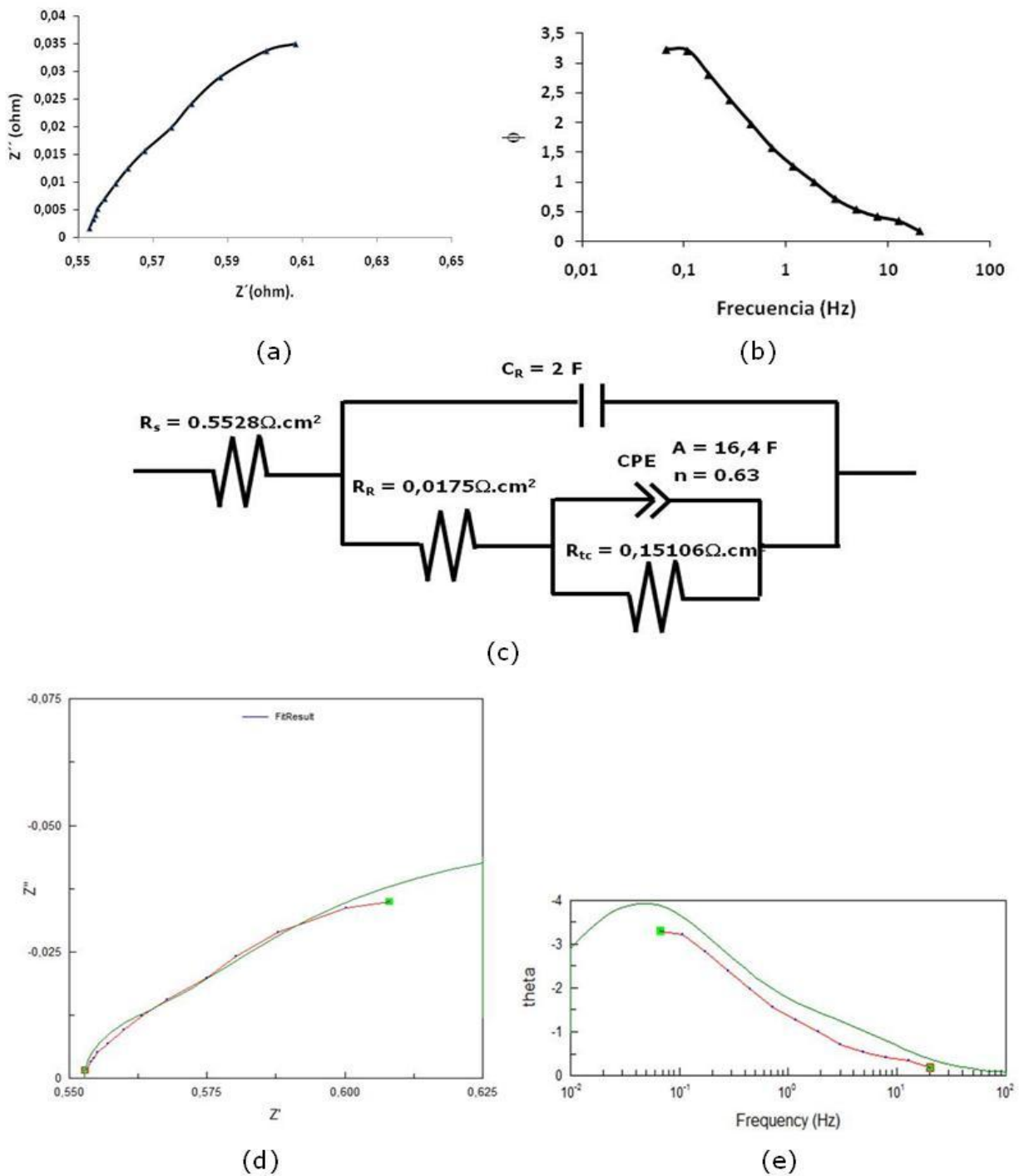


Figura 50. (a) Diagrama de Nyquist, (b) Representación Bode, (c) Circuito Equivalente propuesto, (d) Diagrama de Nyquist Simulado y (e) Representación Bode simulada para el recubrimiento NiCrFeAlY expuesto en 80% V_2O_5 – 20% Na_2SO_4 a 800°C.

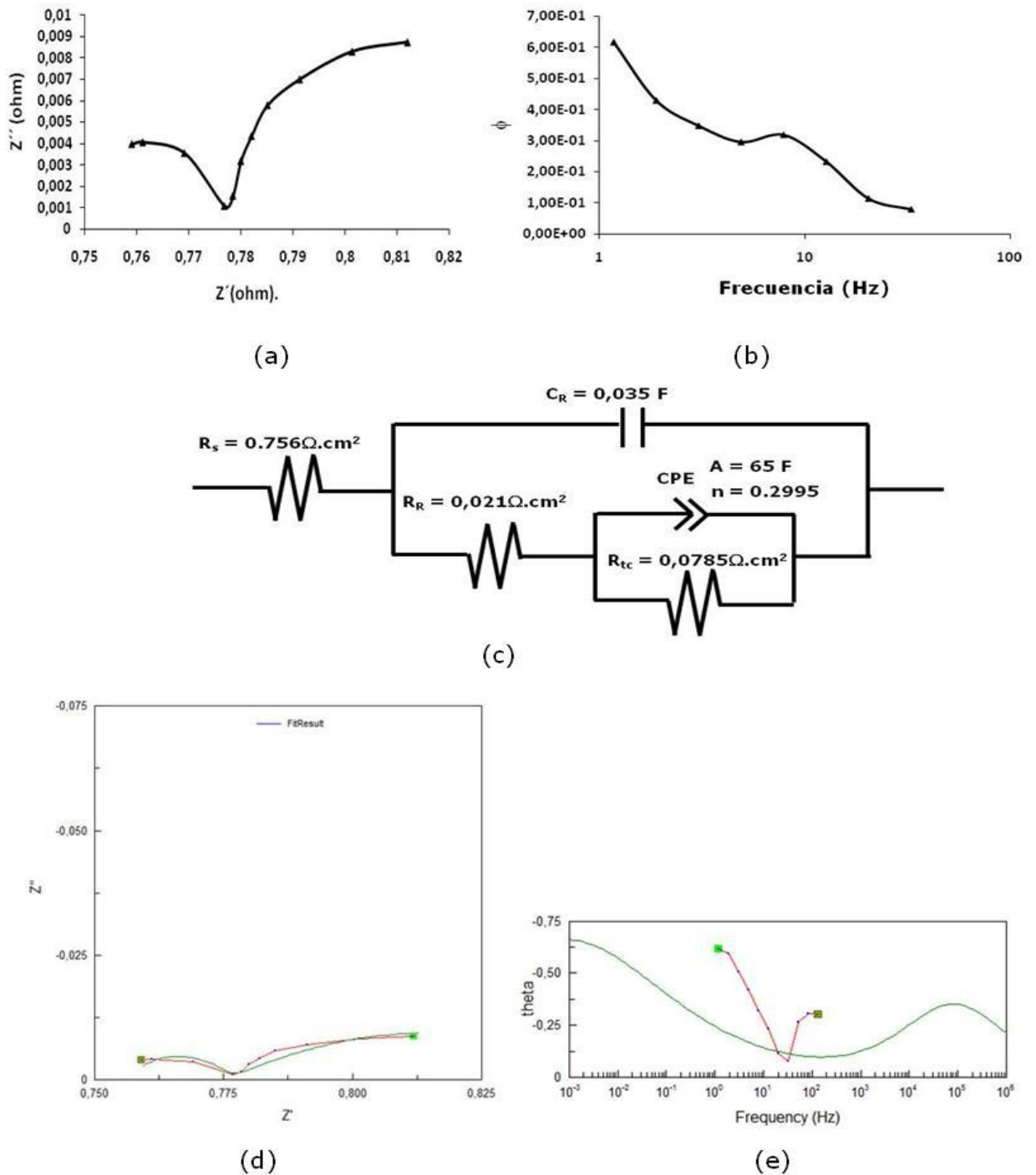


Figura 51. (a) Diagrama de Nyquist, (b) Representación Bode, (c) Circuito Equivalente propuesto, (d) Diagrama de Nyquist Simulado y (e) Representación Bode simulada para el recubrimiento NiCrFeAlY expuesto en 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 900°C.

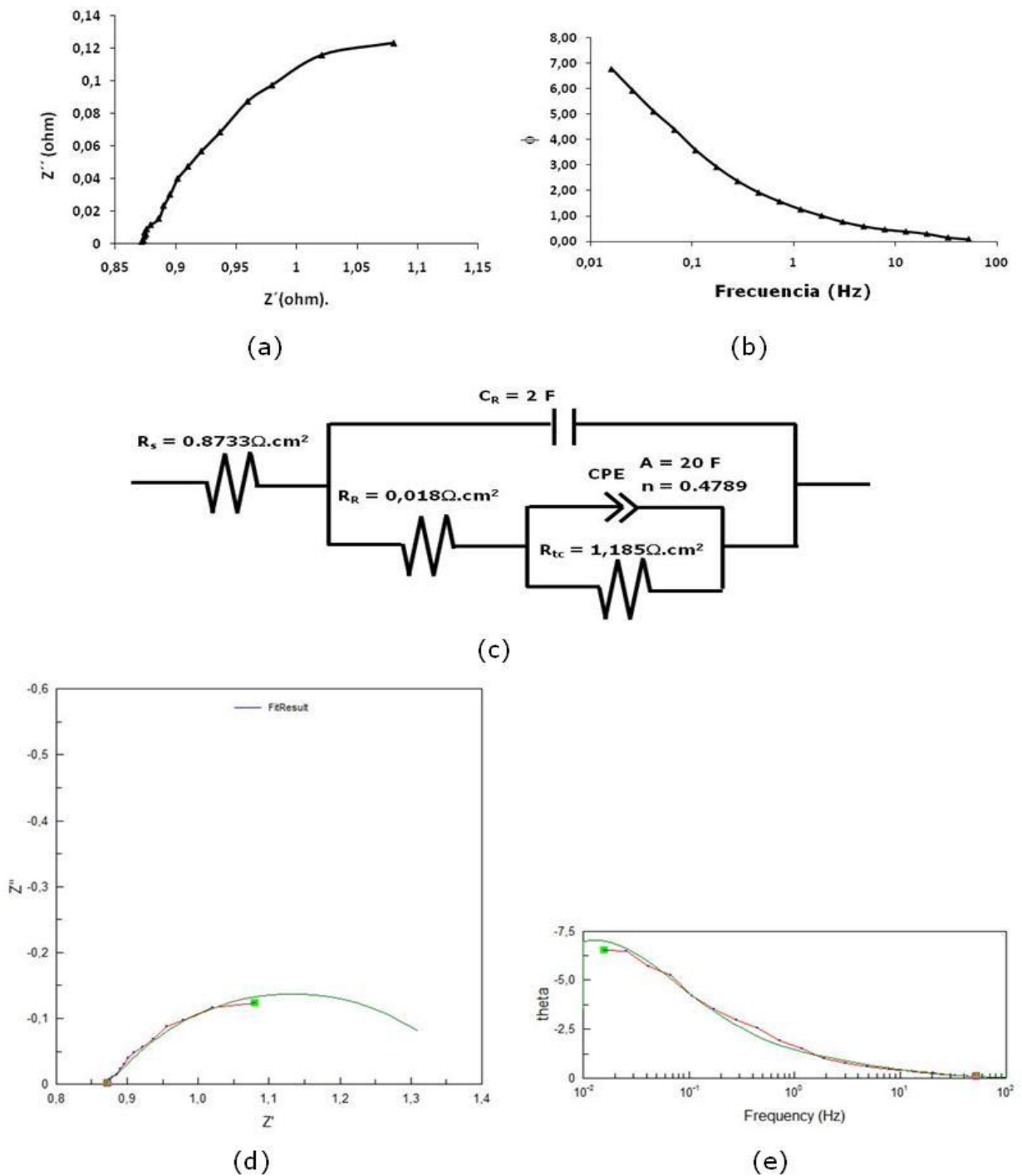


Figura 52. (a) Diagrama de Nyquist, (b) Representación Bode, (c) Circuito Equivalente propuesto, (d) Diagrama de Nyquist Simulado y (e) Representación Bode simulada para el recubrimiento NiCrFeAlY expuesto en 80%V₂O₅ – 20%K₂SO₄ a 700°C.

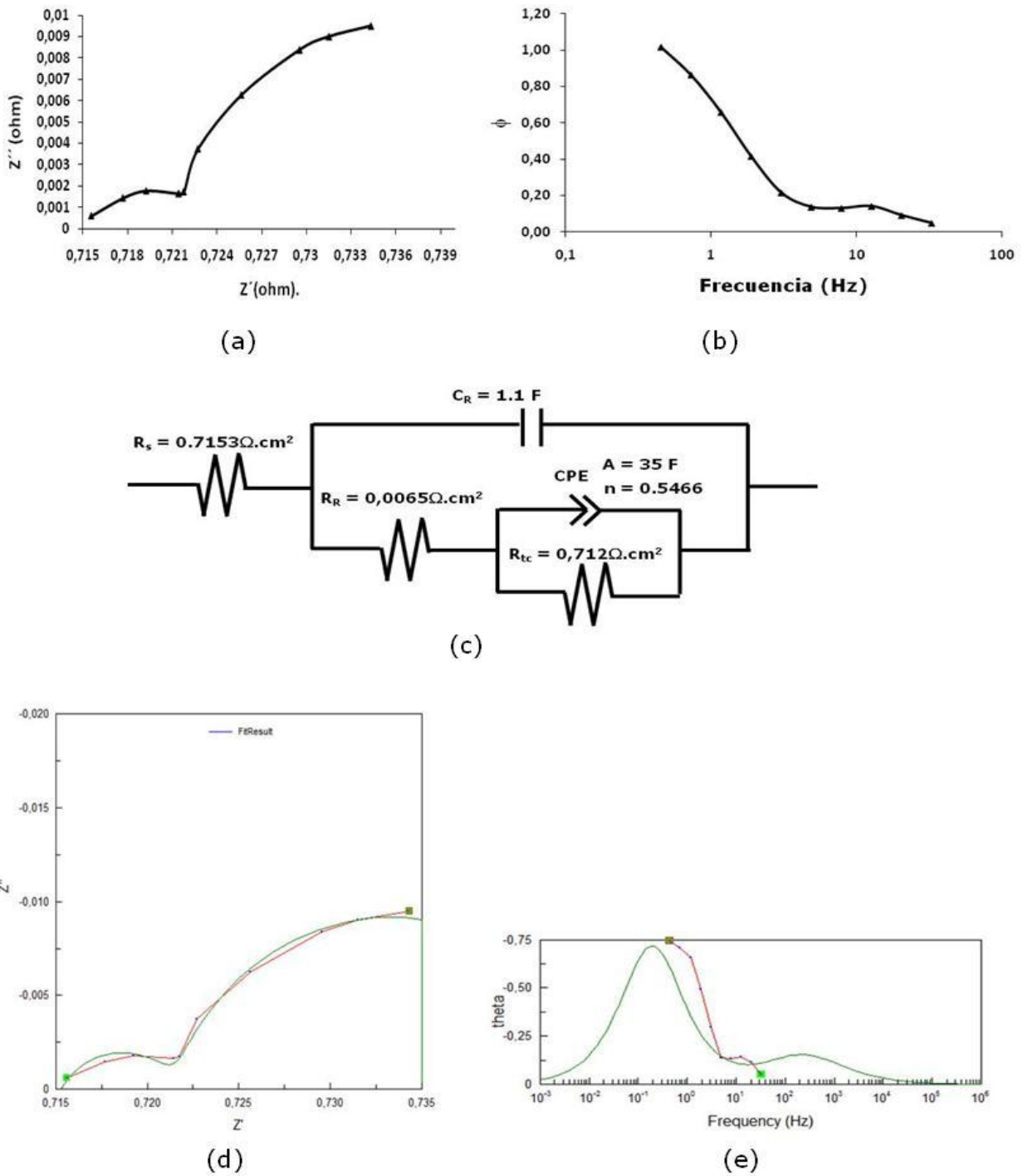


Figura 53. (a) Diagrama de Nyquist, (b) Representación Bode, (c) Circuito Equivalente propuesto, (d) Diagrama de Nyquist Simulado y (e) Representación Bode simulada para el recubrimiento NiCrFeAlY expuesto en 80%V₂O₅ – 20%K₂SO₄ a 800°C.

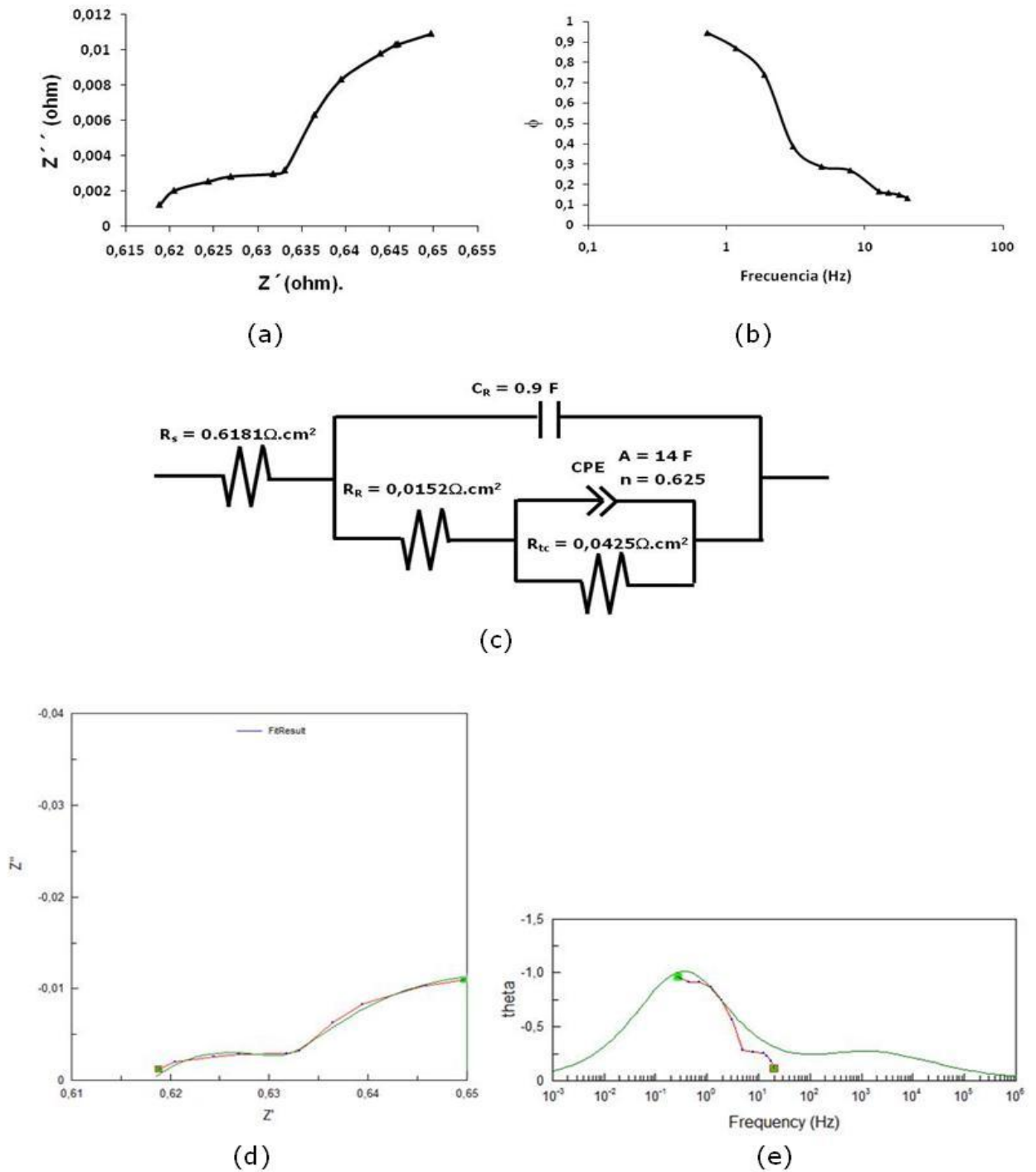


Figura 54. (a) Diagrama de Nyquist, (b) Representación Bode, (c) Circuito Equivalente propuesto, (d) Diagrama de Nyquist Simulado y (e) Representación Bode simulada para el recubrimiento NiCrFeAlY expuesto en 80%V₂O₅ – 20%K₂SO₄ a 900°C.

Tabla 10. Valores de Resistencia a la Transferencia de Carga (R_{tc}), Corriente de Corrosión (I_{corr}) y Velocidad de Corrosión (V_{corr}).

Ensayo.	R_{tc} (Ohm)	I_{corr} (mA/cm²)	V_{corr} (mpy)
R1S1700	0.3865	0.03262	0.6605
R1S1800	0.1295	0.07311	1.4802
R1S1900	0.1050	0.09593	1.9423
R1S2700	1.0800	0.01559	0.3157
R1S2800	0.480	0.03255	0.6590
R1S2900	0.08788	0.16979	2.9920
R2S1700	0.4335	0.01815	0.3199
R2S1800	0.1511	0.03506	0.6177
R2S1900	0.0785	0.09991	1.7606
R2S2700	1.1850	0.00616	0.1085
R2S2800	0.7120	0.01430	0.2520
R2S2900	0.145	0.03467	0.7019

De los resultados obtenidos a partir de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) se observó que para el recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl, la mayor cinética de corrosión se presentó al someterlo a corrosión a alta temperatura por sales fundidas en el agente corrosivo 80%V₂O₅ - 20%K₂SO₄ a 900°C, obteniéndose una velocidad de corrosión de 2.9920 mpy, esto se debe a que a esta temperatura se presentó mayor disolución de la capa de recubrimiento en el depósito de sales fundidas, y la menor velocidad de corrosión se presentó sobre los 700°C al exponerlo en la misma mezcla salina, presentándose una velocidad de corrosión de 0.1085 mpy. Por otra parte cuando se expone este recubrimiento en la mezcla salina 80%V₂O₅ - 20%Na₂SO₄ se obtiene la menor cinética de corrosión a 700°C, 0.6605 mpy, siendo menos atacada la capa de recubrimiento protector por acción directa del depósito de sales fundidas y la mayor velocidad de corrosión se presentó a 900°C, 1.9423 mpy.

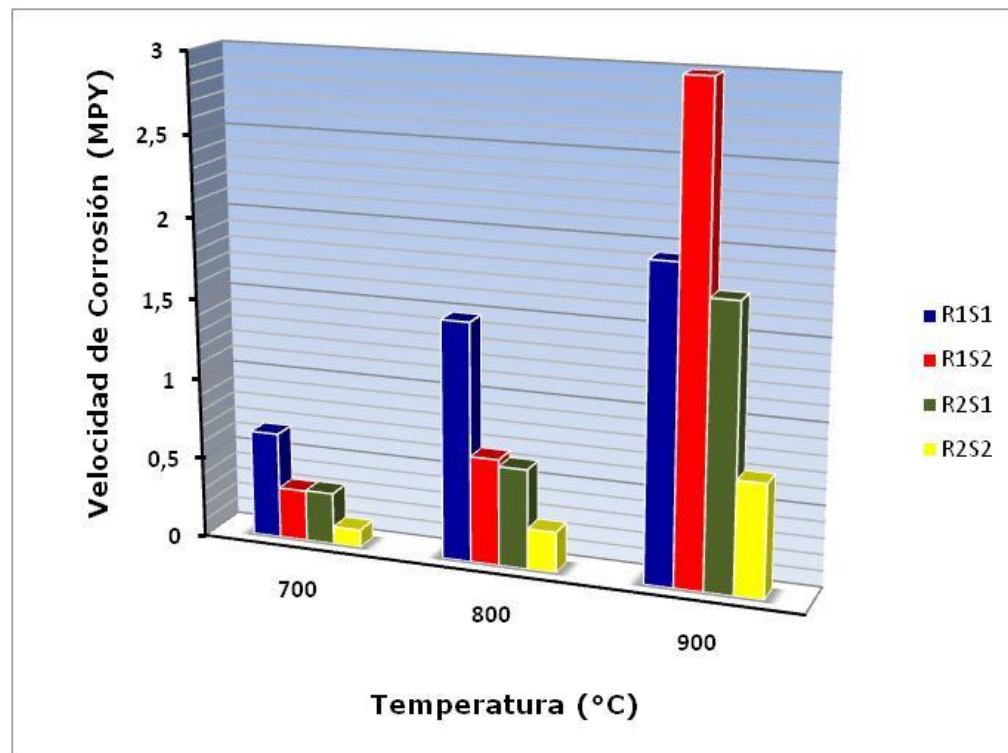


Figura 55. Comportamiento de la velocidad de corrosión en función de la temperatura a partir de EIE.

Para el recubrimiento metálicos NiCrAlY, se presentó la mayor cinética de corrosión, 1.7606 mpy, a 900°C al someterlo a ataque corrosivo por sales fundidas 80%V₂O₅ - 20%Na₂SO₄ y la menor velocidad de corrosión, 0.1085 mpy, se presentó sobre los 700°C en la mezcla corrosiva 80%V₂O₅ - 20%K₂SO₄. En general, al someter los dos recubrimientos a ataque corrosivo a alta temperatura en las dos mezclas salinas, se observó un aumento en la cinética de corrosión al aumentar la temperatura de ensayo.

En la tabla 10, se muestran los valores de resistencia de la solución (R_s), capacitancia del recubrimiento (C_R), resistencia del recubrimiento (R_R), resistencia a la transferencia a la transferencia de carga, que asemeja a la resistencia a la polarización (R_{tc}), y los componentes del elemento de fase constante (CPE), determinados a partir de simulación en software en Z- VIEW.

Tabla 11. Elementos del circuito equivalente determinados por simulación en software Z – VIEW.

Ensayo.	R_s (Ω)	C_R (F)	R_R (Ω)	R_{tc} (R_P) (Ω)	CPE.	
					A (F)	N
R1S1700	0.6332	0.44	0.0115	0.3865	12	0.57
R1S1800	0.4002	0.008	0.02	0.09	45	0.6
R1S1900	0.1770	980	0.004	0.188	4200	0.57
R1S2700	0.100	25	0.0045	0.0157	200	0.87
R1S2800	0.758	0.0009	0.2455	1.456	6.57	0.66
R1S2900	0.692	12.5	0.019	0.145	60.5	0.67
R2S1700	0.712	0.8	0.0245	0.434	8.22	0.68
R2S1800	0.553	2	0.018	0.1511	16.4	0.63
R2S1900	0.756	0.035	0.021	0.0785	65	0.299
R2S2700	0.873	2	0.018	1.185	20	0.479
R2S2800	0.715	1.1	0.0065	0.712	35	0.547
R2S2900	0.618	0.9	0.0152	0.0425	14	0.625

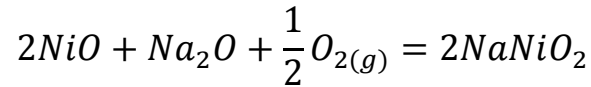
3.6. POSIBLE MECANISMO DE DAÑO.

En general cualquier proceso de corrosión a alta temperatura por sales fundidas depende de las reacciones electroquímicas en donde se involucra la transferencia de electrones. Las curvas obtenidas a partir de las técnicas electroquímicas de corriente directa y de corriente alterna, al someter a ataque corrosivo por sales fundidas (80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ y 80%V₂O₅ – 20%K₂SO₄) a 700, 800 y 900°C los recubrimientos metálicos NiCrFeNbMoTiAl y NiCrAlY, mostraron una forma similar a las obtenidas en ambientes acuosos. Al incrementar la temperatura de ensayo se presenta un aumento en la cinética de corrosión debido a que se inicia la solubilización de los recubrimientos metálicos en los depósitos de sales fundidas.

A partir de los diagramas de solubilidad para Cr₂O₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄ y NiO a las temperaturas de trabajo y de la revisión de los resultados de otras investigaciones, se observó una buena concordancia entre los resultados experimentales y las expectativas teóricas, esto es de gran importancia

para la postulación del mecanismo de flujo o disolución de las capas de recubrimiento metálico en los depósitos de sales fundidas.

Para el caso del óxido de níquel (NiO), su "disolución básica" (flujo básico) aumenta con el incremento de la actividad del Na₂O de la siguiente forma:



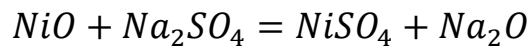
Teniéndose entonces que:

$$-\frac{1}{4}P_{O_2} = \frac{\log[NaNiO_2]}{\log a_{Na_2O}}$$

Y

$$\frac{1}{4}a_{Na_2O} = \frac{\log[NaNiO_2]}{\log P_{O_2}}$$

En el caso del "flujo ácido" (disolución ácida) se tiene que:



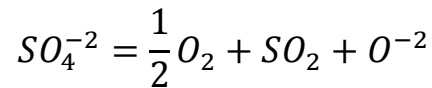
Donde,

$$1 = \frac{\log[NiSO_4]}{\log a_{Na_2O}}$$

Se debe tener en cuenta que la estabilidad de los diferentes aniones complejos varía y que las condiciones que generan una "disolución ácida" podrían, igualmente, llevar a una "disolución básica" en otros óxidos dependiendo de la estabilidad relativa de los compuestos involucrados.

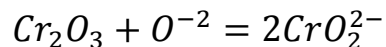
Para el caso del Cr_2O_3 , éste es cubierto por el depósito de sales fundidas, la formación continua de este óxido protector hace que se disminuya rápidamente la presión parcial de oxígeno incrementando el potencial del azufre y promoviendo el transporte iónico a través de la capa de óxido.

El probable mecanismo de daño es el transporte de moléculas de SO_2 a través de los defectos de la capa de recubrimiento, tales como poros, grietas y microgrietas. La fuente de SO_2 es la disociación del ión sulfato de la siguiente manera:

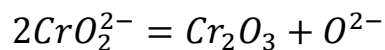


A medida que el SO_2 y el O_2 son consumidos, la actividad del óxido en la sal se incrementa para mantener el equilibrio ocasionando que el depósito salino sea mucho más básico. El incremento en la basicidad será mayor en los lugares en donde se presenta la formación de sulfuros o en donde el SO_2 se consume con mayor rapidez.

De esta manera las condiciones establecidas para el "flujo básico" del Cr_2O_3 están dadas por:



formando iones cromato en el depósito de sal fundida, los cuales migran a través de la capa de sal hacia los sitios de potencial de oxígeno más alto, esto es, sitios cercanos a la interfaz sal-gas donde precipitan como Cr_2O_3 , liberando iones oxígeno de acuerdo a:



El alto potencial de oxígeno en esta posición hace que la reacción 6 se reverse de tal manera que la actividad del ión de óxido o Na_2O , llegue a ser demasiado baja para soportar la existencia de los iones complejos (Lai., 1996).

3.7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).

Mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) se observó el aspecto general en sección transversal de las interfaces sal – recubrimiento – aleación base, figuras 56 a la 59, para los recubrimientos metálicos NiCrFeNbMoTiAl y NiCrAlY, depositados mediante proyección térmica asistida por plasma (APS) sobre la aleación SA213 – T22, sometidos a corrosión a alta temperatura por sales fundidas compuestas de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ y 80%V₂O₅ – 20%K₂SO₄.

Se observan con claridad tres zonas correspondientes al metal base, aleación SA213 – T22 (2¼Cr – 1Mo), a la capa de recubrimiento metálico (NiCrFeNbMoTiAl y NiCrAlY) y una última correspondiente al depósito salino (80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ y 80%V₂O₅ – 20%K₂SO₄) adherido a la probeta analizada.

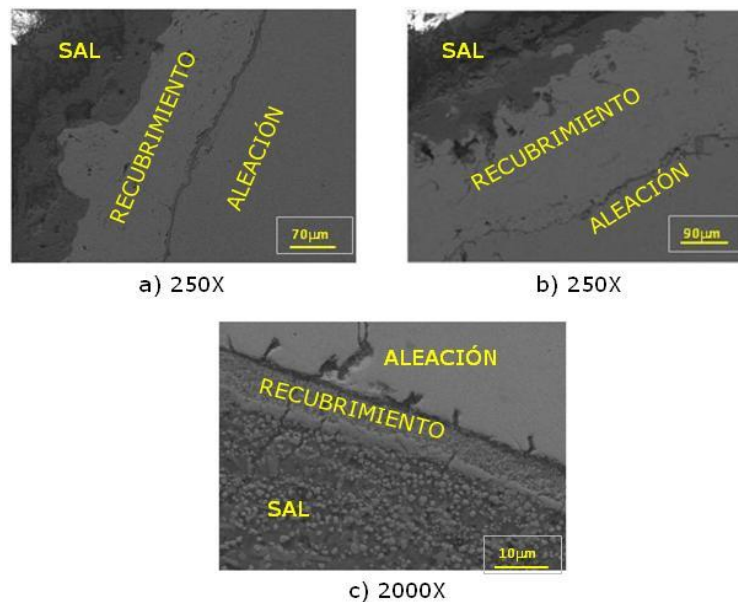


Figura 56. Micrografías MEB interface Sal (80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄) – Recubrimiento (NiCrFeNbMoTiAl) – Metal Base (SA213 – T22). a) 700°C, b) 800°C y c) 900°C

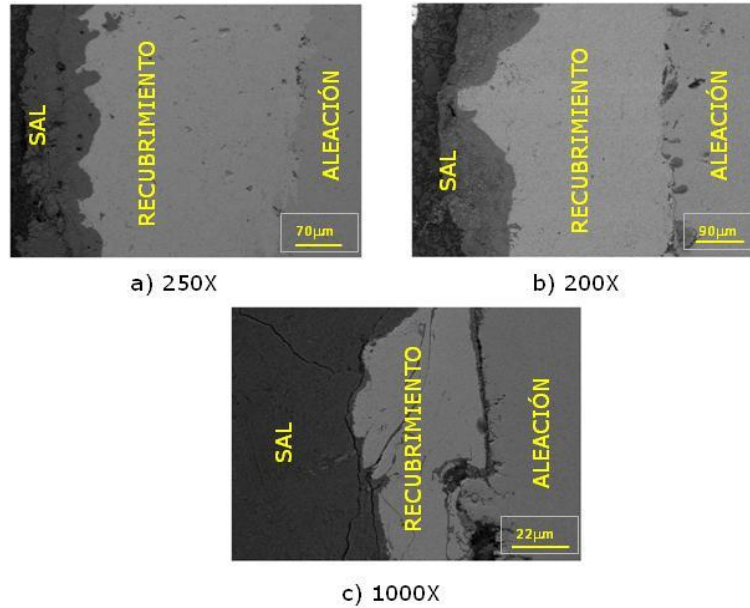


Figura 57. Micrografías MEB interface Sal (80%V₂O₅ – 20%K₂SO₄) – Recubrimiento (NiCrFeNbMoTiAl) – Metal Base (SA213 – T22). a) 700°C, b) 800°C y c) 900°C

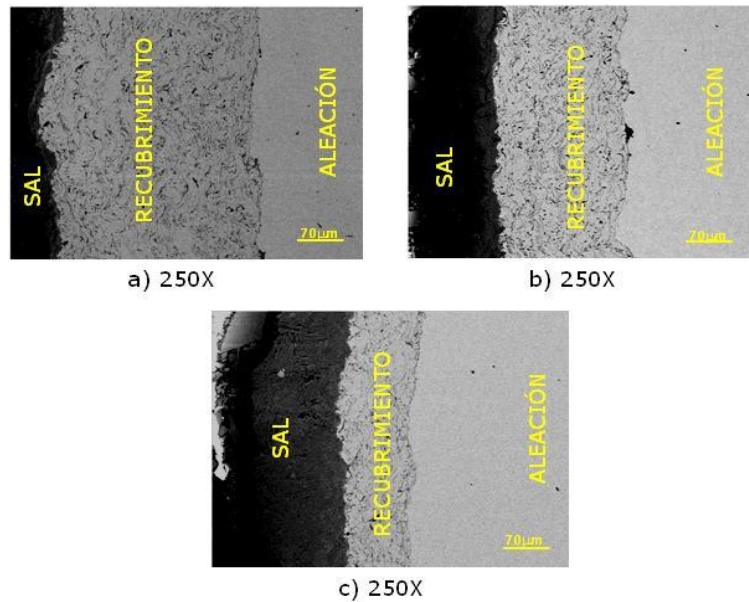


Figura 58. Micrografías MEB interface Sal (80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄) – Recubrimiento (NiCrAlY) – Metal Base (SA213 – T22). a) 700°C, b) 800°C y c) 900°C

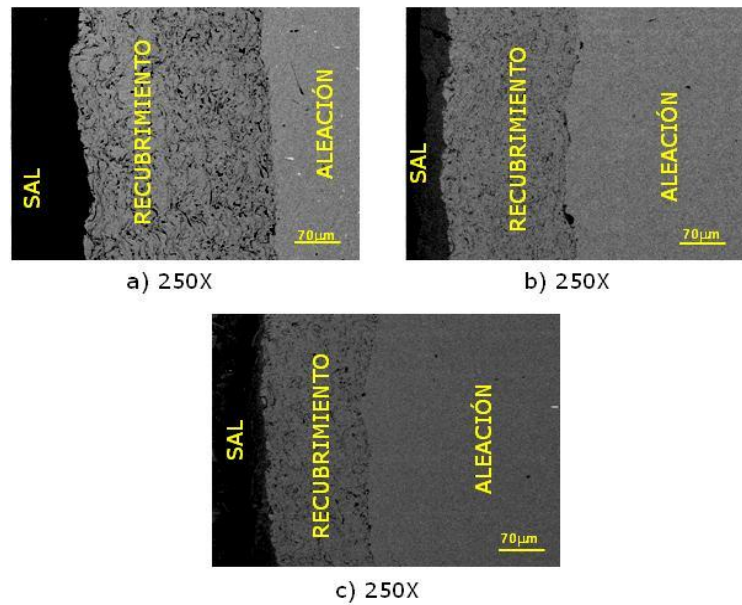


Figura 59. Micrografías MEB interface Sal ($80\%V_2O_5 - 20\%K_2SO_4$) – Recubrimiento (NiCrAlY) – Metal Base (SA213 – T22). a) 700°C, b) 800°C y c) 900°C.

Para el caso del recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl, se observó un mayor deterioro de la capa de recubrimiento conforme aumenta la temperatura de ensayo, esto se ve reflejado en la disminución del espesor de la capa. Al exponer el recubrimiento a ataque corrosivo por sales fundidas en la mezcla $80\%V_2O_5 - 20\%K_2SO_4$ a 900°C se presentó la mayor severidad de ataque mostrando un valor de espesor, después de realizado el ensayo, de 25 μm . por otra parte a 700°C en la misma mezcla de sales corrosiva se presentó el menor deterioro de la capa de recubrimiento obteniéndose un espesor final de 238 μm .

En el recubrimiento NiCrAlY, se observó un mejor comportamiento comparado con el anterior recubrimiento, aunque se mantiene el lineamiento de disminuir espesor en más proporción al aumentar la temperatura de ensayo. El mayor deterioro se presentó al exponerlo en el agente corrosivo $80\%V_2O_5 - 20\%Na_2SO_4$ a 900°C presentando una pérdida de espesor de 70 μm , por el contrario al exponerlo a ataque corrosivo por sales fundidas en $80\%V_2O_5 - 20\%K_2SO_4$ a 700°C, se presentó en menor deterioro de la capa de recubrimiento, mostrando un espesor final de 223 μm y una pérdida de espesor de tan solo 24 μm .

En las figuras 60 y 61, se muestran los mapeos realizados tanto en la capa de recubrimiento (NiCrFeNbMoTiAl) como en los depósitos salinos, $80\%V_2O_5 - 20\%Na_2SO_4$ y $80\%V_2O_5 - 20\%K_2SO_4$, adheridos después de ensayo a 700 y $900^\circ C$ respectivamente, en el mapeo correspondiente al recubrimiento no se presentaron indicios de elementos componentes del agente corrosivo, mientras que en el mapeo de los depósitos salinos sí se presentaron elementos componentes del recubrimiento, lo que indica que éste se disuelve en los agentes corrosivos, la severidad del deterioro de la capa de recubrimiento va de la mano con el aumento en la temperatura de ensayo y de la composición de la mezcla corrosiva.

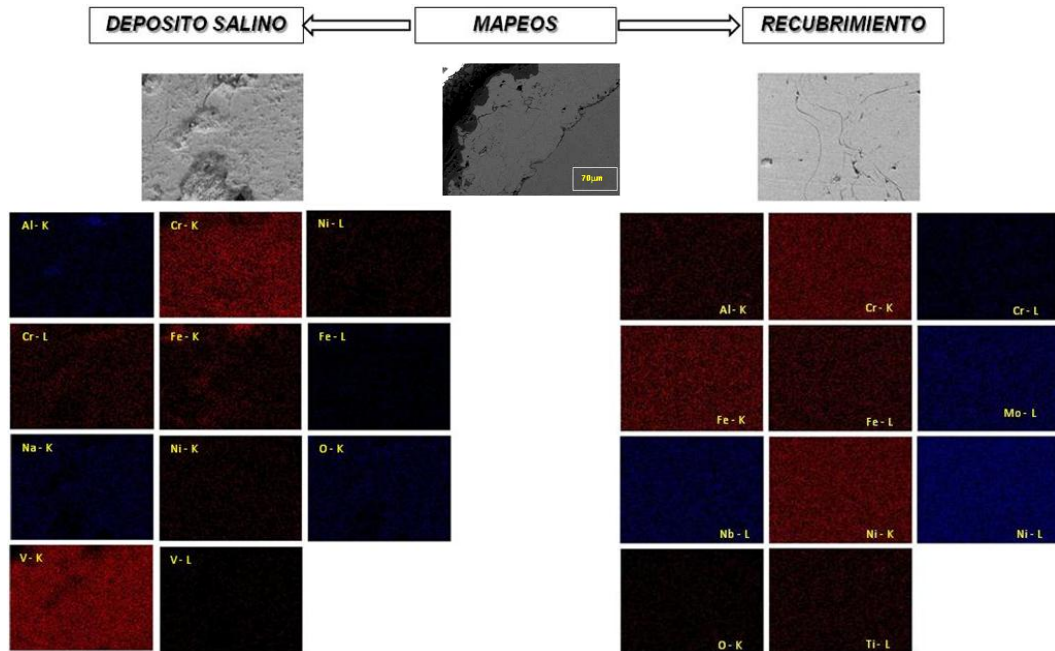


Figura 60. Mapeos realizados en la capa de recubrimiento (NiCrFeNbMoTiAl) como en el depósito salino ($80\%V_2O_5 - 20\%Na_2SO_4$) después de ensayo a $700^\circ C$.

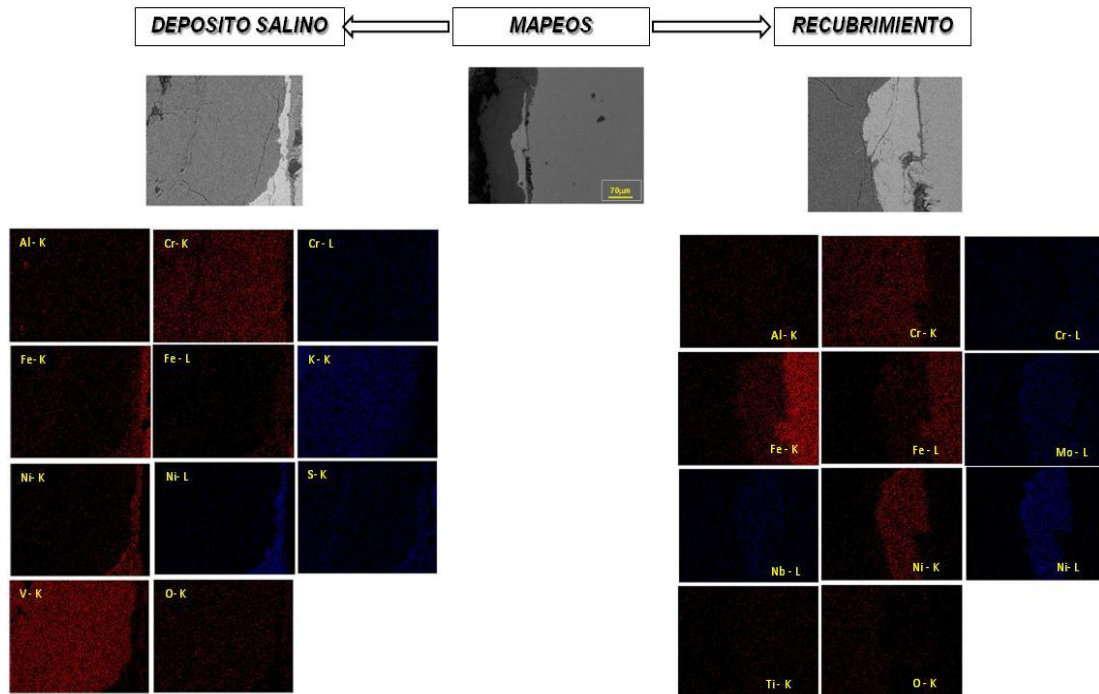


Figura 61. Mapeos realizados en la capa de recubrimiento (NiCrFeNbMoTiAl) como en el depósito salino ($80\%V_2O_5 - 20\%K_2SO_4$) después de ensayo a $900^\circ C$.

En las figuras 62 y 63 se muestran los mapeos realizados a las interfaces sal ($80\%V_2O_5 - 20\%Na_2SO_4$) – recubrimiento (NiCrAlY) – aleación base (SA213 – T22) a 800 y $900^\circ C$ respectivamente. Al igual que el caso anterior no se observa la presencia de elementos componentes del agente corrosivo en la capa de recubrimiento, pudiéndose afirmar que no se presenta difusión de especies nocivas a través de la capa del mismo, mientras que en la zona perteneciente al depósito salino se nota la presencia de elementos que forman el recubrimiento, lo que confirma lo dicho anteriormente en lo referente a la disolución del recubrimiento metálico en los agentes corrosivos.

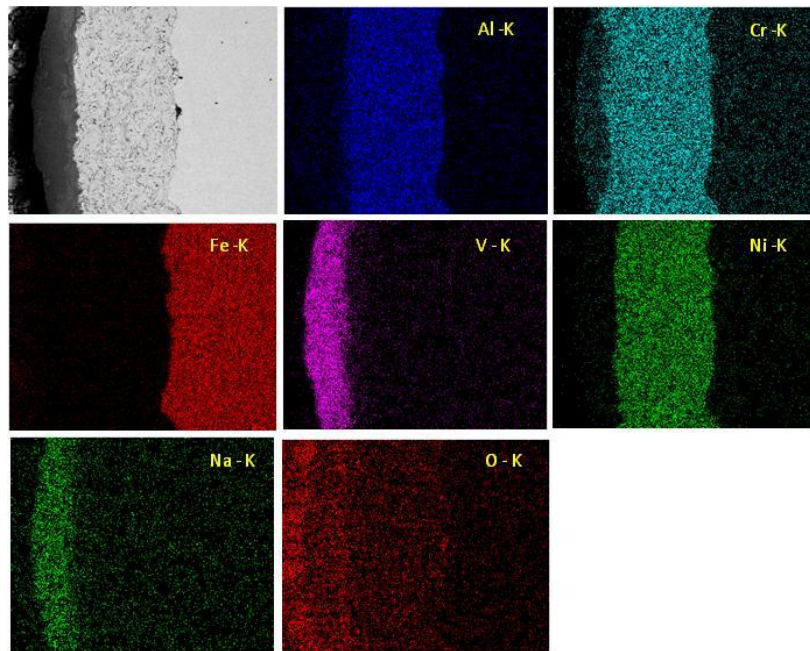


Figura 62. Mapeos interfaces sal ($80\%V_2O_5 - 20\%Na_2SO_4$) - recubrimiento (NiCrFeNbMoTiAl) - aleación base (SA213 - T22) después de ensayo a $800^\circ C$.

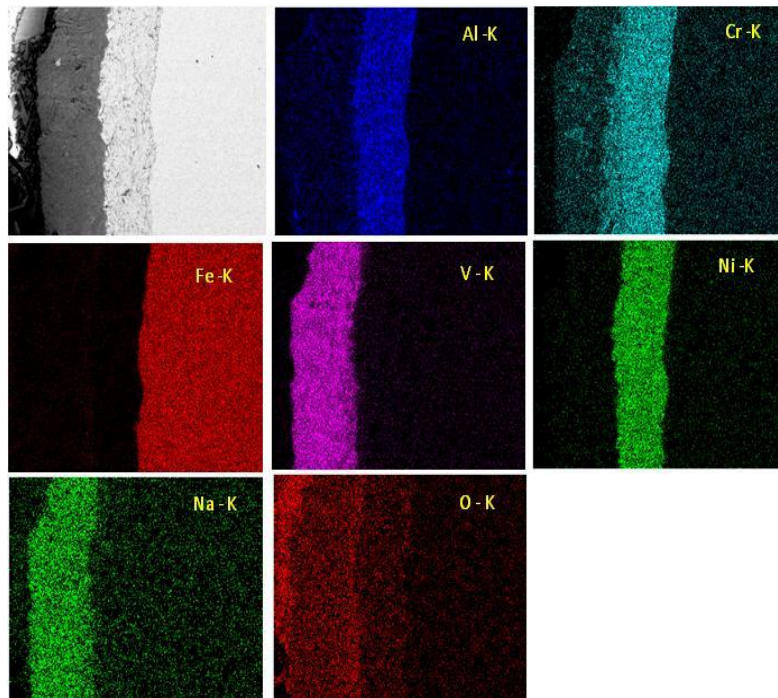


Figura 63. Mapeos interfaces sal ($80\%V_2O_5 - 20\%Na_2SO_4$) - recubrimiento (NiCrFeNbMoTiAl) - aleación base (SA213 - T22) después de ensayo a $900^\circ C$.

3.8. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Mediante difracción de rayos X se analizaron los depósitos de sales producto de cada uno de los ensayos identificando compuestos formados a partir de los elementos de componentes de las mismas como de los recubrimientos metálicos. Las figuras 64 y 65 muestran los difractogramas de los agentes corrosivos 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ y 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄, después de exponer en estos la aleación SA213-T22 recubierta con NiCrFeNbMoTiAl a 700°C. En general se confirmó la disolución de los recubrimientos NiCrFeNbMoTiAl y NiCrAlY en los agentes corrosivos 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ y 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄.

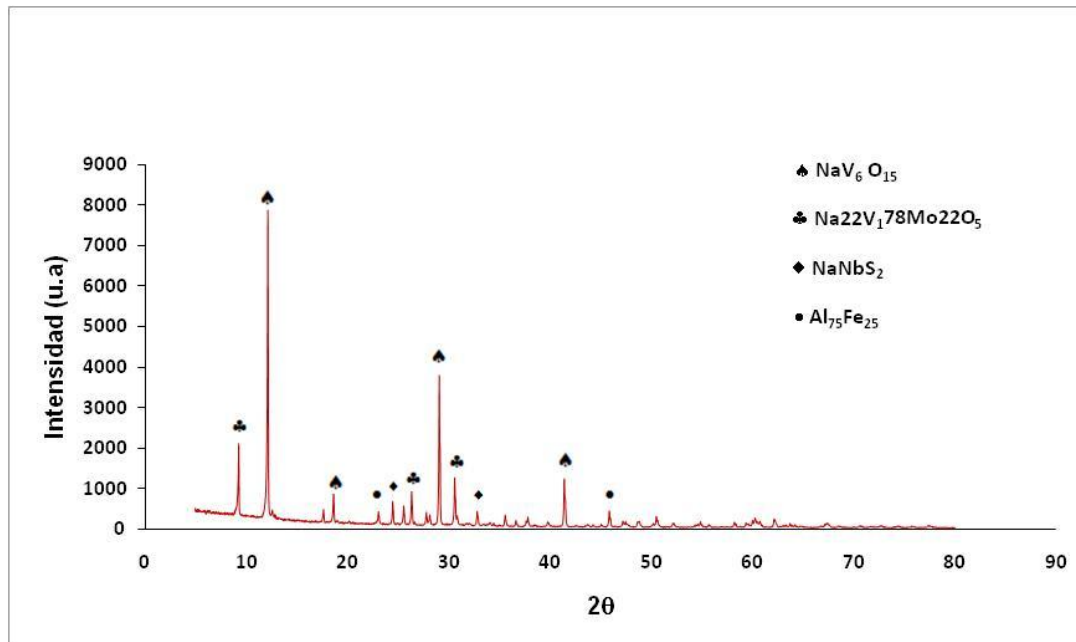


Figura 64. Difractograma de la mezcla salina (80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄) obtenida después de exponer el recubrimiento (NiCrFeNbMoTiAl) a 700°C.

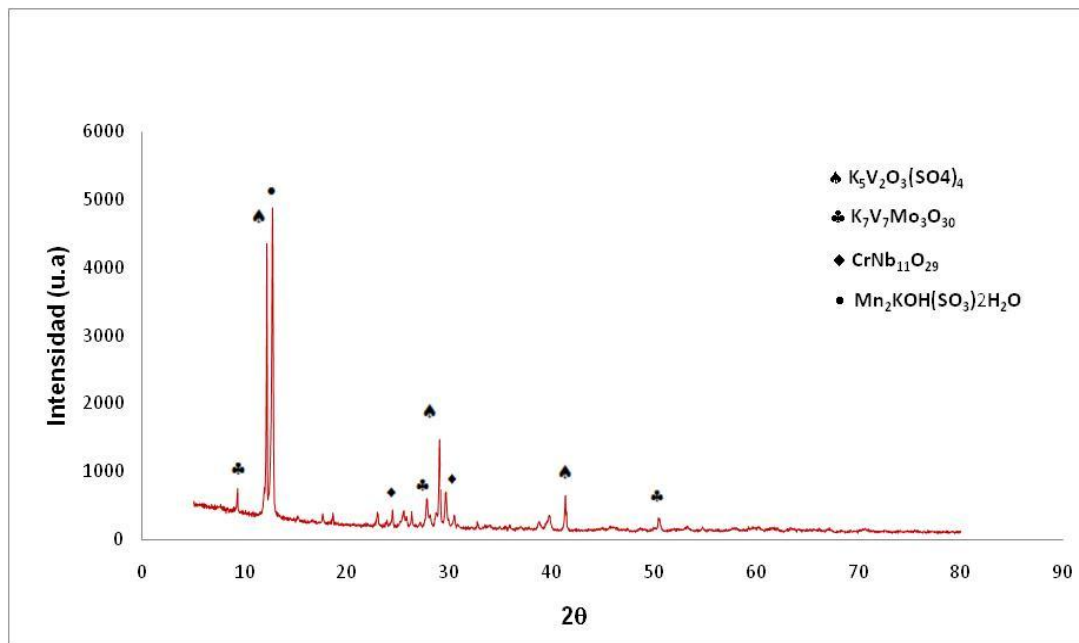


Figura 65. Difractograma de la mezcla salina (80% V_2O_5 – 20% K_2SO_4) obtenida después exponer el recubrimiento (NiCrFeNbMoTiAl) a 700°C.

CAPITULO IV. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

4.1. CONCLUSIONES.

- Se logró obtener mediante proyección térmica asistida por plasma con arco no transferido (APS) capas de recubrimientos densos, poco porosos, con excelente adherencia y sin grietas que actuaron como barreras protectoras evitando el contacto directo del material base con los agentes corrosivos.
- Se estudio el comportamiento electroquímico de los recubrimientos NiCrFeNbMoTiAl y NiCrAlY en dos mezclas de sales sintéticas (80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ y 80%V₂O₅ – 20%K₂SO₄) a 700, 800 y 900°C, empleando satisfactoriamente las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización lineal (RPL) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).
- Mediante resistencia a la polarización lineal (RPL), se identifico que fue el recubrimiento NiCrAlY, al ser expuesto a ataque corrosivo por sales fundidas (80%V₂O₅ – 20%K₂SO₄) a 700°C, el que presento mayor resistencia de polarización (R_p), 1.433Ω, reflejándose esto en un menor valor de cinética de corrosión, 0.08973 mpy. Por otra parte fue el recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl al exponerse en el agente corrosivo (80%V₂O₅ – 20%K₂SO₄) a 900°C el que mostro un menor valor de resistencia a la polarización, 0.6054Ω, traducido a un mayor valor de velocidad de corrosión de 0.4343 mpy.
- Los resultados obtenidos a partir de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) se estableció que fue el recubrimiento NiCrAlY, al someterse a ataque corrosivo por sales fundidas (80%V₂O₅ – 20%K₂SO₄) a 700°C, el que presentó el mayor valor de resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), 1.185Ω, trayendo como consecuencia el menor valor de velocidad de corrosión, 0.1085 mpy. en otro sentido, fue el recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl al exponerse en la misma mezcla salina a 900°C el que reportó el mayor valor de

cinética de corrosión, 2.992 mpy, deteriorándose más rápidamente que al ser expuesto a 700 y 800°C.

- El análisis por microscopia electrónica de barrido MEB/EDAX generó información importante sobre la morfología de las interfaces sal – recubrimiento – aleación base y sobre la distribución de los elementos que conforman tanto el depósito salino como el recubrimiento.
- Se presentó una buena correspondencia entre los resultados obtenidos por microscopia electrónica de barrido y la cinética de corrosión (V_{corr}) obtenida por medio de las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización lineal (RPL) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), a mayores valores de velocidad de corrosión mayor deterioro de la capa de recubrimiento (mayor disminución en el espesor de capa).
- Mediante difracción de rayos X, se lograron identificar compuestos formados a partir de los elementos que hacen parte de los recubrimientos NiCrFeNbMoTiAl y NiCrAlY y de los depósitos salinos (80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ y 80%V₂O₅ – 20%K₂SO₄), esto debido a la disolución de los recubrimientos en los depósitos de sales fundidas.

4.2. RECOMENDACIÓN.

- Evaluar el comportamiento al ataque corrosivo por sales fundidas de los recubrimientos metálicos NiCrFeNbMoTiAl y NiCrAlY, proyectados por medio de oxígeno combustible a alta velocidad (HVOF) en dos mezclas de sales sintéticas (80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ y 80%V₂O₅ – 20%K₂SO₄) a 700, 800 y 900°C.

CAPITULO V. BIBLIOGRAFÍA.

1. Agüero, A., 2007., Recubrimientos contra la corrosión a alta temperatura para componentes de turbinas de gas., *Revista de Metalurgia.*, 43., N° 5., 384 – 398.
2. Almeraya, F., Martínez – Villafañe, A., Gaona, C., Malo, J., Romero, M., 1998., Corrosión por depósitos salinos de los aceros SA213 – T22 y SA213Tp – 347H en presencia de una mezcla 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄., *Revista Metalurgia.*, 34., N° 1: 11 – 17.
3. Almeraya, F., Martínez – Villafañe, A., González, J., 1998., Electrochemical studies of the hot corrosion of 347H type stainless steel., *British Corrosion journal.*, 33., N° 4: 288 – 291.
4. Arrieta, C., Porcayo, J., Salinas, V., Chacón, J., González, J., 2009., Resistencia a la corrosión por picadura de recubrimientos base NiCr en ambientes ricos en cloruros., *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales.*, S1(1): 93 – 103.
5. Baéz. S., Tristancho. J., Peña. D., Vázquez. C., Anaya. H., 2004., La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) aplicada al estudio del mecanismo de la corrosión en caliente por sales fundidas., *DYNA.*, 144., 39 – 47.
6. Bala, N., Harpreet, S., Prakash, S., 2010., Accelerated hot corrosion studies of cold spray Ni – 50Cr coating on boiler steels ., *Materials and Design.*, 31., 244 – 253.
7. Bao, Z., Wang, Q., Li, W., Liu, X., Cong, J., Xieng, T., Sun, C., 2009., Preparation and hot corrosion behaviour of an Al – gradient NiCoCrAlYSiB coating on a Ni – base superalloy., *Corrosion Science.*, 51., 860 – 867.
8. Beason. G., Mckenchnie. T., Zimmerman. F., 1995., Advances in thermal spray science and technology., 8th National Thermal Spray Conference and ASM International Materials Park., Ohio – USA.

-
9. Bierwagen. G., Jcffcoate. C., Li. J., Balbyshev. S., Tallman. D., Mills. D., 1996., The use electrochemical noise methods (ENM) to study thick high impedance coatings., *Progress in Organic Coatings.*, 29., 21 – 29.
 10. Bilurbina. L., Liesa. F., Iribarren. J., 2003., Corrosión y Protección., Universitat Politècnica de Catalunya (Eds.), Barcelona., España., 77 – 81.
 11. Birks, N., Meier, G., 1983., Introduction to high temperature oxidation of metals., Edward Arnold (Eds.), USA.
 12. Broinstein, N., DeCrecente, M., y Roth, H., 1973., The relationship between relative Oxide Ion content of Na_2SO_4 , the presence of liquid metal oxides and sulfidation attack., *Metallurgical and Materials Transactions.*, 4., 1799 – 1810.
 13. Carrascos, J., Adeva, P., Aballe, M., 1989., Oxidación y Corrosión a Alta Temperatura de Aleaciones base Níquel., Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas de Madrid., 20., 35 – 39.
 14. Celik. E., Ocdemir. I., Avci. E., Tsunckawa. Y., 2005., Corrosion behaviour of plasma sprayed coatings., *Surface and Coatings Technology.*, 193., 297 – 302.
 15. Colonia. R., 2008., Depósitos por flame – Spray., Universidad Nacional de Ingeniería (eds.), Lima – Perú.
 16. Cottis. R., 2001., Interpretation of electrochemical noise data., *Corrosion.*, 67., 265 – 279.
 17. Cottis, R y Turgoose. J., 1999., Electrochemical Impedance and Noise., Series Corrosion Testing Made Easy., Syrett B. C. (Eds.), NACE International., USA.
 18. Cuevas-Arteaga. C., Porcayo-Calderón. J., Izquierdo-Montalvo. G., González-Rodríguez. G., 2003., Corrosión del INCOLOY-800H por sales

fundidas a alta temperatura., *Revista Mexicana de Ingeniería Química.*, 2., 135 – 142.

19. Cuevas, C., Uruchurtu, J., Izquierdo, G., 2004., Study of molten salts corrosion of HK-40m alloy applying linear polarization and weight loss techniques., *Corrosion Science.*, 46., 2664 – 2672.

20. Chidambaram. D., Clayton. C., Dorfman. M., 2004., Evaluation of the Electrochemical behavior of HVOF sprayed alloy coatings., *Surface & Coatings Technology.*, 176., 307 – 317.

21. Dawson. J., Cox. W., Eden. D., Hladky. K., John. D., 1986., Corrosion monitoring in process plant using advanced electrochemical techniques., First International Conference on On-Line Surveillance and Monitoring. Venezia, Italia.

22. Dimaté. L., Ortiz. M., Morales. J., Olaya. J., 2010., Recubrimientos producidos por proyección térmica por arco eléctrico para aplicaciones en la industria naval., IBEROMET XI – X CONAMET/SAM., Viña del Mar – Chile.

23. Elias, N., Shemesh, G., Latanision, R., 2002., Hot Corrosion in gas turbines components., *Engineering Failures Analysis.*, 9., 31 – 43.

24. Engell. H. and Vygen. P., 1968., Iones-und electronenleitung in CaO-FeO-Fe₂O₃-schmelzen., *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische chemie.* 72, 5 – 12.

25. Fauchais. P., Vardelle. M., Vardelle. A., Bianchi. L., 1996., Plasma spray: study of the coating generation., *Ceramic International.*, 22., 295 – 303.

26. Fichera. M., Leonards. R., Farina. C., 1987., Fuel ash corrosion and its prevention with MgO adition., *Electrochimica Acta.*, 32., 955 – 960.

27. Floyd. F., Avudaiappan. S., Gibson. J., Mehta. B., Simth. P., Provder. T., Escarsega. J., 2009., Using electrochemical impedance spectroscopy

to predict the corrosion resistance of unexposed coated metal panels., *Progress in Organic Coatings.*, 66., 8 – 34.

28. Gabrielli. C., Huet. F., Keddam. M., 1991., Investigation of metallic corrosion by electrochemical noise techniques., in electrochemical and optical techniques for studies and monitoring of metallic corrosion., Kluwer Academic Publisher., 135 – 190.

29. Goebel. J and Pettit. F., 1970., Na₂SO₄ Induced accelerated oxidation (hot corrosion) of nickel., *Metallurgical Transactions.*, 1., 1943 – 1954.

30. Gómez-García. J., Salazar, A., Múnez. C., Urtilla. V., Poza. P., 2007., Análisis de la degradación de recubrimientos de barrera térmica por espectroscopía de impedancia electroquímica., *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.*, 46(5)., 232 – 239.

31. González. J. A., 1989., Control de la corrosión, estudio y medida por técnicas electroquímicas., Consejo Superior de Investigaciones científicas (Eds)., Vol. 1., Madrid., España.

32. Goward. G. W., 1998., Progress in coatings for gas turbine airfoils., *Surface and Coatings Technology.*, 108 – 109., 73 – 79.

33. Hinderliter. B., Croll. S., Tallman. D., Su. Q., Bierwagen. G., 2006., Interpretation of EIS data from accelerated exposure of coated metals based on modeling of coating physical properties., *Electrochimica Acta.*, 51., 4505 – 4515.

34. INTERVEP. S.A. 1994. Electroquímica de corrosión en la Industria Petrolera. Primer Congreso NACE región Latinoamericana.

35. Jansson, S and Gulbransen. E., 1969., Evaluation of gas – metal reactions by means of thermo chemical diagrams. Process of the Fourth International Congress on Metallic Corrosion – NACE., USA., 331 – 335.

-
36. Jayaraj. J., Sordelet. D., Kim. D., Kim. Y., Fleury. E., 2006., Corrosion behaviour of Ni-Zr-Ti-Si-Sn amorphous plasma spray coating., *Corrosion Science.*, 48., 950 – 964.
37. Jones. R., Nicholls. J., Hancock. P., 1983., Effects of SO/SO₂ on the efficiency with which MgO inhibits vanadate corrosion in residual fuel fired gas turbines., *Corrosion Science.*, 23., 139 – 149.
38. Jones. R., Williams. C., 1987., Hot corrosion of Co – Cr – Al – Y by molten sulfate – vanadate deposit., *Materials Science and Engineering.*, 87., 353 – 360.
39. Kamal, S., Jayaganthan, R., Prakash, S., 2009., Evaluation of cyclic hot corrosion behaviour of detonation gun sprayed Cr₃C₂ – 25%NiCr coatings on nickel and iron based superalloys., *Surface and Coatings Technology.*, 203., 1004 – 1013.
40. Khan. A., Lu. J., 2007., thermal cyclic behavior of air plasma sprayed thermal barrier coatings sprayed on stainless steel substrates., *Surface and Coatings Technology.*, 201., 4653 – 4658.
41. Lasheras y Esteban. J. M., 1978., Tecnología del Acero., Tercera Edición., CEDEL (eds.), Barcelona – España.
42. Lai, G., 1996., High temperature corrosion of engineering alloys., ASM International., USA., 117 – 142.
43. Lee, D. B., Lee, C., 2005., High – Temperature oxidation of NiCrAlY / (ZrO₂ - Y₂O₃ and ZrO₂ – CeO₂ – Y₂O₃) composites coatings., *Surface and Coatings Technology.*, 193., 239 – 242.
44. Lowell. C., Deadmore. D., 1978., Effect of a Chromium containing fuel additive on hot corrosion., *Corrosion Science.*, 18., 747 – 763.
45. Luthra, K., 1982., Low Temperature Hot Corrosion of Cobalt base Alloys; part I: morphology of the Reaction Product., *Metallurgical and Materials Transactions.*, 13A., 1843 – 1852.

-
46. Luthra, K., 1983., Mechanism of low temperatures hot corrosion, High Temperature Corrosion NACE – 6, Rapp R. (Eds)., NACE., Houston, TX., 507
47. Luthra. K. and Shores. D., 1980., Mechanism of Na₂SO₄ induced corrosion at 600 – 900°C., *Journal of Electrochemical Society.*, 12., N° 10., 2202 – 2210.
48. Mahesh. R., Jayaganthan. R., Prakash. S., 2008., Evaluation of hot corrosion behaviour of HVOF sprayed NiCrAl coating on superalloys at 900°C., *Material Chemistry and Physics.*, 111., 524 – 533.
49. Mansfield, F., 1993., Models for the impedance behavior of protective coatings and cases of localized corrosion., *Electrochimical Acta.*, 38(14)., 1891 – 1897.
50. Mahmood. M., Suham. H., Huda. J., 1988., Thermochemical studies on hot ash corrosion of stainless steel 304 and inhibition by magnesium sulphate., *thermochimica Acta.*, 126., 43 – 49.
51. Mayoral, M., Andrés, J., Bona, M., Higuera, V., Belzune, F., 2008., Aluminium depletion in NiCrAlY bond coatings by hot corrosion as a function of projection system., *Surface and Coatings Technology.*, 202., 1816 – 1824.
52. McCafferty. E., 2005., Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method., *Corrosion Science.*, 47., 3202 – 3215.
53. Metals Handbook Ninth Edition, Vol. 13., Corrosion, Fundamentals of corrosion in gases., ASM International., 50 – 55.
54. Meier. D. and Pettit. F., 1985., Sulfidation and hot corrosion of alloys at elevated temperatures., In High Temperature Corrosion in Energy Systems., M. F. Rothman (Ed.)., The Metallurgical Society of AIME., 161 – 175.

-
55. Mohammad. M., 2008., Electrochemical studies on corrosion behavior of carbon steel in presence of Cu and Ni., *Portugaliae Electrochemical Acta.*, 26., 449 – 457.
56. Morris. L., 1968., Corrosion resistance of stainless steels at elevated temperaturas., *Metals Engineering Quarterly.*, 198 – 215.
57. Murray, J., 1997., Electrochemical test methods for evaluation organic coatings on metals: an update. Part I. Introduction and generalities regarding electrochemical testing of organic coatings., *Progress in Organic Coatings.*, 30., 225 – 233.
58. Murray, J., 1997., Electrochemical test methods for evaluation organic coatings on metals: an update. Part II. Single test parameter measurements., *Progress in Organic Coatings.*, 31., 255 – 264.
59. Murray, J., 1997., Electrochemical test methods for evaluation organic coatings on metals: an update. Part III. Multiple test parameter measurements., *Progress in Organic Coatings.*, 31., 375 – 391.
60. Nava. J. C., Shi. D. Z., Rapp. R., 1987., Electrochemical reactions of NaVO_3 and $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solutes in Na_2SO_4 . High – Temperature Materials Chemistry IV., *Electrochemical Society.*, Pennington N. J., 1.
61. Neri. F., 2008., Ph.D. Tesis., Centro de Investigación en Materiales Avanzados – CIMAV. S.C.
62. Ni. H., Liu. X., Chang. X., Hou. W., Liu. W., Wang. J., 2009., High performance amorphous steel coating prepared by HVOF thermal spraying., *Journal of Alloys and Compounds.*, 467., 163 – 167.
63. Nusair, A., Lu, J., 2007., Thermal cyclic behavior of air plasma sprayed thermal barrier coatings sprayed on stainless steel substrates., *Surface and Coatings Technolgt.*, 201., 4653 – 4658.

-
64. Okazaki, M., 2001., High - Temperature strength of Ni - Base superalloy coating., *Science and Technology of Advanced Materials.*, 2., 357 - 366.
65. Oliver, H., LeBlanc, Jr., Luthra, K., y Haskell, R., 1989., Thermodynamics of the $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{CoSO}_4$ System and their relevance to Low Temperature Hot Corrosion., *Oxidation of Metals.* 31. 393 - 414.
66. Otero. E., 1991., Corrosión y protección metálica., Vol. 1., Consejo Superior de Investigaciones Científicas., Madrid., 27 - 42 y 174 - 175.
67. Rapp, R., 1986., Chemistry and electrochemistry of the hot corrosion of metals., *Corrosion.*, 42 - 10., 566 - 577.
68. Rapp, R., 1987., Chemistry and electrochemistry of hot corrosion of metals., *Materials Science and Engineering.*, 87., 319 - 327.
69. Rapp R. 2002. Hot Corrosion of Materials; a Fluxing Mechanism?. *Corrosion Science.* 44. 209 - 221.
70. Rapp, R., Gotto, S., 1981., Hot corrosion of metals by molten salts 1., *Electrochemical Society.*, 2., 159 - 177.
71. Rapp, R., Zhang, Y., 1994., Hot Corrosion of materials: fundamentals studies., *J. Met.*, 36., 47 - 55.
72. Sampath, S., Jiang, X., Matejicek, J., Prchlik, L., Kulkarni, A., Vaidya, A., 2004., Role of thermal spray processing method on the microstructure residual stress and properties of coatings: an integrated study for Ni - 5%Wt. Al bond coats., *Materials Science and Engineering.*, A364., 216 - 231.
73. Seo. D., Ogawa. K., Tanno. M., Shoji. T., Murata. S., 2007., Influence of heat exposure time on isothermal degradation of plasma sprayed CoNiCrAlY coatings., *Surface and Coatings Technology.*, 201., 7952 - 7960.

-
74. Shores, D., 1983., New perspectives on hot corrosion mechanisms., High Temperature Corrosion NACE – 6, Rapp R. (Eds)., NACE., Houston, TX., 493
75. Sidhu. B., Prakash. S., 2003., Evaluation of the corrosion behaviour of plasma – sprayed Ni₃Al coatings on steel in oxidation and molten salt environments at 900°C., *Surface and Coatings Technology.*, 166., 89 – 100.
76. Sidhu. T., Prakash. S., Agrawal. R., 2006., Hot corrosion behaviour of HVOF – sprayed NiCrBSi coating on Ni and Fe based superalloys in Na₂SO₄ – 60%V₂O₅ environment at 900°C., *Acta Materialia.*, 54., 773 – 784.
77. Sidhu. T., Prakash. S., Agrawal. R., 2006., Evaluation of hot corrosion resistance of HVOF coatings on a Ni – based superalloy in molten salt environment., *Materials Science and Engineering.*, A430., 64 – 78.
78. Singh. H., Puri. D., Prakash. S., 2005., Some studies on hot corrosion performance of plasma sprayed coatings on Fe – based superalloy., *Surface and Coatings Technology.*, 192., 27 – 38.
79. Singh. H., Prakash. S., Puri. D., 2007., Some observations on the high temperature oxidation behaviour of plasma sprayed Ni₃Al coatings., *Materials Science and Engineering.*, A444., 242 – 250.
80. Song, S. H., Xiao, P., 2003., An impedance spectroscopy study of oxides films formed during high temperature oxidation of an austenitic stainless steel., *Journal of Materials Science.*, 38 (3)., 499 – 506.
81. Stern, M., Geary, L., 1957., Electrochemical polarization: a theoretical analysis of the Shape of polarization curves., *Journal of the Electrochemical Society.*, 104., 56 – 63.

-
82. Stringer. J., 1980., High Temperature Corrosion Problems in the Electric Power Industry and their Solutions., Electric Power Institute (Eds.), USA.
83. Suegama. P., Fugivara. C., Benedetti. A., Fernández. J., Delgado. J., Guilemany. J., 2005., Electrochemical behavior of thermally sprayed stainless steel coating in 3.4% NaCl solution., *Corrosion Science.*, 47., 605 – 620.
84. Sykes. J., 1990., Years of progress in electrochemical methods., Br. Corrs Jr. (Ed.), Vol 25., Nº 3., 175 – 183.
85. Trevisan. R., Lima, C., 2002., Aspersao Termica Fundamentos e Aplicacoes., ARTIBER (Eds.), Sao Pablo – Brasil.
86. Tristancho. J., Báez. S., Peña. D., Vázquez. C., 2004., Aplicación de la técnica de ruido electroquímico para la evaluación de la corrosión en caliente por sales fundidas., *DYNA.*, 144., 85 – 92.
87. Tristancho. J., 2005., M.Sc. Tesis., Facultad de Ciencias Físico – Químicas., Universidad Industrial de Santander – UIS.
88. Tristancho. J., Vázquez. C., Peña. D., 2007., Estudio de la Corrosión en Caliente de la Aleación AISI – SAE 304H, mediante la Técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)., *DYNA.*, 153., 119 – 124.
89. Uruchurtu. J., Malo.J., 1997., Electrochemical noise as a powerful electrochemical technique for corrosion studies., *Corrosion Research.*, 2., 49 – 60.
90. Uusitalo, M., Vuiristo, P., Mäntylä, T., 2004., High temperature corrosion of coatings and boilers steels below chlorine – containing salts deposits., *Corrosion Science.*, 46., 1311 – 1331.
91. Vázquez. A., Damborena, J., 2001., Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos., Consejo Superior de la

Investigación Científica – CENIM (Eds)., Textos Universitarios N° 31., 2^{da} Edición., Madrid – España.

92. Viswanathan. R., 1980., High temperature corrosion of some gas turbine alloys., *Corrosion.*, 24., N°11., 359 – 368.

93. Wei-Min Zhao., Yong Wang., Tao Han., Kai-Yuan Wu., Jin Xue., 2004., Electrochemical Evaluation of Corrosion Resistance of NiCrBSi Coatings deposited by HVOF., *Surface & Coatings Technology.*, 183., 118 – 125.

94. Wu, X., Weng, D., Chen, Z., Xu, L., 2001., Effects of plasma – sprayed NiCrAl/ZrO₂ intermediate on the combination ability of coatings., *Surface and Coatings Technology.*, 140., 231 – 237.

95. Xue – Mei, O., Zhi, S., Duan – Lian, Z., 2008., Hot corrosion mechanism of Ni – Cr coating at 650°C under simulated corrosion conditions., *Journal of China University of Mining and Technology.*, 18., 0444 – 0448.

96. Zeng. C., Wang. W., Wu.W., 2001., Electrochemical Impedance models for Molten Salt Corrosion., *Corrosion Science.*, 43., 787 – 801.

97. Zhang, Y., Rapp, R., 1994., Solubility of CeO in molten Na₂SO₄ – 10 mol%NaVO₃ salts solution at 900°C., Proc. Ninth International Symposium on Molten Salts., Electrochemical Society., Pennington N.J.

98. 1997., Standard Test Method for conducting Potentiodynamic Polarization Resistance measurements. ASTM G – 59., USA.

99. 1999., Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, ASTM G-102., EE.UU.

100. 1999., Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements., ASTM G – 106-89., EE.UU.