



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Instituto de
Investigación en
Ciencias
Básicas y
Aplicadas

UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE MORELOS

***“EFECTO DE LOS ELEMENTOS ALEANTES EN LA
CORROSIÓN POR SALES FUNDIDAS DE NaCl -KCl
EN LA ALEACIÓN AL ALTO CARBONO - ALTO CROMO”***

**TESIS QUE PARA OBTENER EL
TITULO DE:**

**DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
con opción terminal en TECNOLOGÍA DE MATERIALES.**

PRESENTA: SILOE VUELVAS RAYO

ASESOR: DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

CUERNAVACA, MORELOS

NOVIEMBRE 20

INDICE

Capítulo I Introducción y antecedentes	
Antecedentes.....	2
Introducción.....	4
Capítulo II Fundiciones del hierro	
Fundición del hierro.....	9
Transformaciones de fase en los hierros fundidos.....	10
Tipos de fundiciones.....	13
Fundiciones blancas.....	14
Influencia de la adicción de elementos aleantes en las fundiciones.....	16
Efecto de otros elementos.....	18
Hierro fundido blanco y de alta aleación.....	22
Capítulo III corrosión en sales fundidas	
Proceso de corrosión a alta temperatura.....	24
Capítulo IV Desarrollo experimental	
Materiales.....	29
Preparación de la muestra	
Materiales para prueba de pérdida de peso.....	35
Capítulo V Resultados	
Morfología de las aleaciones.....	36
Pérdida de peso.....	43
Micrografía y mapeo de la corrosión de las aleaciones en Sales fundidas de NaCl y KCl a 96 horas.....	47

ANTECEDENTES

El transporte neumático de hierro esponja a alta temperatura es un avance tecnológico propuesto por HYL SA para hacer más eficiente la producción de aceros a partir de la tecnología HYL. HYL SA busca constantemente reducir los costos, ya sea modificando sus procesos o reduciendo los consumos de energía. Los consumos de energía en la industria siderúrgica, son muy altos en cualquiera de los procesos que se manejen, bien sea, el alto horno, reducción directa o cualquier proceso que lleve al acero a tener una forma útil comercial: varilla, lámina, perfiles, tubos, etc. HYL SA emplea para fabricar estos productos comerciales, horno de arco eléctrico para producir acero y reactores de reducción directa para producir hierro esponja. El proceso del hierro esponja consiste en reducir **químicamente** la cantidad de **oxígeno** del hierro, lo que se consigue mezclándolo con **hidrógeno** (H) y **monóxido de carbono** (CO) a 800° C. Tanto el hidrógeno, como el monóxido de carbono, sustraen el oxígeno del hierro, es decir, se oxidan, y forman H₂O y CO₂. Durante el proceso, el **óxido de hierro** Fe₂O₃ se convierte en Fe₃O₄, después en FeO y al terminar el proceso en el elemento Fe. El hierro reducido (o hierro esponja) es poroso, carece de impurezas y resulta fácil de manejar en el proceso de fabricación de acero. Sin embargo, existían paradigmas que establecían que el hierro esponja debería llegar frío al horno eléctrico porque introducirlo caliente implicaba su re-oxidación. Y se tenía mucha razón en este sentido no por la simple observación sino que se justifica termodinámicamente. La pregunta que se estableció es como transportar el 'pellet' de hierro esponja caliente al horno eléctrico sin que se re-oxidara y de una manera eficiente. Se pensaron varias formas incluso la de montar el reactor de reducción encima del horno eléctrico pero lo que más sobresalió fue el transporte neumático en caliente. Con este concepto nacían una serie de retos tecnológicos a vencer como era absorber la dilatación de más de 200

m de longitud de una tubería de 12" sometida a temperaturas entre 500 y 700 °C y además que su interior no se desgastara por la acción de la erosión y abrasión al transportar hierro esponja y que no estuviera en condiciones de ser atacado por la acción de los gases carburizantes-reductores que se usan para acarrear los 'pellets'. Las diversas pruebas iniciales fueron muy desalentadoras, pues en cuestión de horas la tubería se perforó por la acción abrasiva del hierro esponja. Diversas medidas se pensaron para contrarrestar este efecto. Una de ellas fue manejar la "T" con "caja de piedras" en lugar de codos, pero quedaba la pregunta ¿Qué material podría resistir las condiciones agresivas de temperatura, corrosión y abrasión-erosión?" De las aleaciones que se probaron, solamente una respondía satisfactoriamente y su costo era muy alto porque implicaba la aplicación de anchas y gruesas capas de soldadura con alto contenido de carbono y cromo, entre otros elementos como el boro. De allí nació la idea de desarrollar una aleación de alto contenido de cromo y carbono, austenítica y con suficiente resistencia contra la erosión-abrasión. Se llevaron a cabo los experimentos necesarios para llevar a cabo la preparación de las aleaciones que cubrieran el interior del tubo y al solidificar formarían un recubrimiento duro, se llevaron a cabo los experimentos y los resultados fueron sorprendentes [M. R. Simitrio].

El objetivo de este proyecto es saber si las aleaciones que se produjeron para el transporte neumático de pellets de hierro esponja, sometidas a temperaturas entre 500 y 700°C, funcionan para aplicaciones en corrosión de sales fundidas a una temperatura de 670 °C y utilizando sales de NaCl y KCl. Impurezas como el sodio y el potasio presentes en forma de cloruros o sulfuros son muy corrosivas bajo ciertas condiciones de combustión, como los incineradores y los boiler. Hasta la fecha se ha estudiado la influencia que tiene el NaCl y KCl de forma individual y en mezcla con cloruros de metales pesados o sulfatos, en el comportamiento corrosivo de una serie de aleaciones. Este estudio describe el efecto sinérgico de los depósitos fundidos NaCl-KCl, en la degradación de algunas aleaciones Fe-Cr. [Y.S. Li]. La recuperación de energía de biomasa y varios residuos derivados del combustible por combustión llegan a ser un importante tema debido a su potencial para reducir las emisiones de dióxido de carbono (CO₂), así como el innecesario uso de

basureros. La biomasa libera componentes de gas cloro y componentes gaseosos de metales alcalinos tales como el ácido clorhídrico (HCl), cloruro de potasio (KCl), hidróxido de potasio (KOH) y cloruro de sodio (NaCl) en la fase gas dentro de la combustión. Estos componentes pueden condensarse causando depósitos en tubos de calentadores que interfiere con la operación del boiler y puede ser la primera causa de corrosión o bloquear el paso del gas por el tubo de los incineradores [J. Lehmusto]. La corrosión a alta temperatura de tubos de supercalentadores resulta ser un problema cuando ocurre en la combustión de biomasa ya que contienen metales alcalinos y cloruros, la reacción entre el KCl y los óxidos de Cr_2O_3 es una de las causas principales para que se lleve a cabo las reacciones de corrosión [D. Lindberg].

INTRODUCCIÓN

El fenómeno de corrosión en caliente, es la degradación acelerada de los materiales, cuya superficie está cubierta por una capa delgada de sales fundidas expuestas a un medio ambiente gaseoso lo cual produce adelgazamiento del espesor de los materiales y por tanto reduce la vida útil de los mismos. Una característica de las sales fundidas es que se comportan como electrolitos, por tanto se puede considerar que la corrosión en caliente es un proceso de naturaleza electroquímica, involucrando la transferencia de electrones (C. Cuevas Arteaga). La corrosión en sales fundidas están presentes en muchos procesos técnicos, en depósitos que contienen sulfatos y cloruros, por ejemplo en los tubos de calderas que queman residuos, calderas de biomasa y de carbón, los cuales son responsables de una severa corrosión inducida por fallos (M. Spiegel). En este tipo de corrosión en caliente las sales fundidas remueven la capa protectora de óxido que se forma en las aleaciones y recubrimientos. La composición exacta de las sales depende principalmente del proceso industrial, de las impurezas, de la atmosfera expuesta, y del refrigerante. En algunos casos la composición de la sal se modifica significativamente por que se lleva a cabo la reacción con el metal o

reacción de fases de óxido. Se ha encontrado que el papel que desempeñan los diversos elementos de la aleación y revestimiento depende de los detalles del mecanismo de la corrosión en caliente (Sudhangshu Bose).

Los mecanismos de degradación de estos materiales se determinan con respecto a la estabilidad química térmica del Cr, y los óxidos y cloros particularmente, considerando la alta reactividad del cromo y Cr_2O_3 con sales de cloro (Y. S. Li).

En un mecanismo de degradación pueden ocurrir dos procesos el de oxidación y reducción. Se han realizado cálculos termoquímicos de sistemas en equilibrio que comprenden metal, sal y gas, todo en función de la actividad local del oxígeno el cuál puede ayudar a identificar las reacciones que se llevan a cabo en la corrosión en caliente. Estos cálculos termoquímicos han conducido a la identificación de dos nuevos factores que resisten la corrosión en caliente en cloruros en comparación con sulfatos. En primer lugar los cloruros presentan mayor compatibilidad en la sal permitiendo el transporte de los cloruros hasta la interfase facilitando la oxidación del metal. En segundo lugar bajo condiciones de oxidación los cloruros tienen mayor solubilidad de disolver Fe y Cr, más que los sulfatos (David A. Shores).

Los aceros al alto cromo se utilizan a menudo en aplicaciones corrosivas, de alta temperatura debido a que forman una capa protectora de Cr_2O_3 . Cuando estas aleaciones están expuestas a condensados de sales fundidas especialmente sulfatos y cloruros, estas aleaciones son propensas a sufrir corrosión en caliente incluso a temperaturas moderadas comparada con la temperatura de aplicación (Bani P. Mohanty). La adición de cromo en la aleación da la mejor resistencia a la oxidación a temperaturas de entre 750 y 800°C. La adición de cromo reduce la pérdida del metal pero no mejora la resistencia a la corrosión en sales fundidas (Chaur-Jeng Wang). Mientras que el cromo muestra un efecto perjudicial en la resistencia a la corrosión de las aleaciones Fe- Cr, la presencia de Ni en las aleaciones mejora la resistencia a la corrosión comparado con los otros materiales. Generalmente el cromo no es un elemento efectivo en la corrosión de las aleaciones base Fe y base Ni debido al ataque por cloruros, impurezas como el sodio y el

potasio presentes en forma de cloruros o sulfuros son muy corrosivas bajo ciertas condiciones de combustión (Y. S. Li). Los resultados anteriores de las muestras a tratar se comparan con un acero inoxidable 314 para determinar el nivel de protección. Varios aceros inoxidables fueron examinados para investigar los efectos de los elementos de aleación en NaCl a alta temperatura. Los resultados fueron que la velocidad de corrosión aumenta con la temperatura, los aceros inoxidables austeníticos presentan una mejor resistencia a la corrosión en caliente que los aceros inoxidables ferríticos. El aluminio resulto eficaz como aleante en los aceros inoxidables ferríticos para mejorar la resistencia a la corrosión así como el níquel. Se encontró que la corrosión se incrementa cuando el Cr_2O_3 reacciona con el NaCl y forman el Na_2CrO_4 formando así una película que protege al material. Se considero también que el acero inoxidable austenítico con alto contenido de silicio forma el SiO_2 que no reacciona con el NaCl (N. Hiramatsu).

El comportamiento de la corrosión a alta temperatura del acero inoxidable 310 se ha estudiado a 750°C en aire con una mezcla de sales de NaCl/ Na_2SO_4 , donde se concluyo que el NaCl es la principal especie corrosiva en la corrosión de alta temperatura de mezclas de NaCl/ Na_2SO_4 y es responsable de la formación del ataque interno. La corrosión mas severa se lleva a cabo con las mezclas del 75% de NaCl. El ataque interno uniforme es la morfología típica de NaCl inducidos por la corrosión en caliente, mientras que el grado de ataque intergranular es más pronunciado a medida que el contenido de Na_2SO_4 en la mezcla se incrementa (Charng Cheng Tsaur). La corrosión de estos aceros inoxidables es mas acelerada por la presencia del NaCl, pero la corrosión más rápida se lleva a cabo por encima del punto de fusión de la sal de NaCl. En la corrosión en caliente el cromo se oxida formando una capa de productos de corrosión de Cr_2O_3 que no es muy protectora. Por lo tanto la pérdida de masa de los aceros inoxidables aumenta con el aumento del contenido de cromo de la aleación. El contenido de níquel en la aleación disminuye la velocidad de corrosión debida al cromo. En un acero inoxidable SUS 329J1 duplex, la fase ferrítica es atacada mas que la fase austenítica por que la ferrita contiene un alto contenido de cromo y un bajo contenido de níquel (Yutaka

Shinata). Se hizo un estudio del comportamiento de la corrosión en caliente de una aleación base hierro pero conteniendo manganeso, aluminio y carbón en intervalos de temperatura de 750 a 850 °C en depósitos de NaCl, los resultados muestran que el NaCl acelera la oxidación del Fe-Mn-Al-C y concluye que en corrosión en caliente la adición de cromo reduce la pérdida del metal pero no mejora la resistencia a la corrosión (Chaur Jeng Wang).

CAPÍTULO II FUNDICIONES DEL HIERRO

Previas investigaciones indican que la corrosión de los metales se ve afectada por factores tales como, tipos de haluros, cantidad de depósitos, temperatura de reacciones, atmosfera, bajo punto de fusión, elementos de aleación y tiempo de reacción en el medio de corrosión en caliente. Para incrementar la resistencia a la corrosión por altas temperaturas es común usar métodos que modifiquen la composición de las aleaciones y la superficie para formar otra capa de óxidos sobre la superficie que sea protectora para reducir la atmósfera corrosiva en aplicaciones prácticas. Por ejemplo la adición del Cr en una aleación para incrementar la resistencia a la oxidación a alta temperatura formando una capa protectora de Cr_2O_3 . También adicionando algunos elementos aleantes para cambiar las características del agente corrosivo así como también algún efecto en la resistencia a la corrosión a alta temperatura [Chaur-Jeng Wang]. A elevada temperatura, metales y aleaciones son dependientes de la formación de una capa de óxido protectora para prevenir la degradación del material. Películas de Cr_2O_3 , Al_2O_3 o SiO_2 se consideran como protectoras y materiales designados para aplicaciones a alta temperatura son aleaciones con cromo, aluminio o silicio para minimizar la corrosión [P. Viklund]. Los aceros altos en carbono y en cromo contienen hasta un 2.35 % de carbono y un 12 % de cromo, pudiendo también contener molibdeno, tungsteno, vanadio y cobalto. La combinación del carbono y cromo en cantidades elevadas proporciona una excelente resistencia al desgaste e indeformabilidad. Se caracterizan también por su buena resistencia a la abrasión y mínima variación de dimensiones en el temple, lo que los hace particularmente aptos para la fabricación de matrices de corte y de punzonar, de estampas para el estirado de alambre, barras y tubos, rodillos de laminar roscas y patrones de medida [Sidney H. Avner]. Hierros fundidos blancos pueden ser muy resistentes a la abrasión si la composición se controla para producir una micro-estructura de carburos (Fe_3C ó Cr_7C_3) en martensita con una pequeña cantidad de austenita retenida para aumentar su tenacidad. Hierros fundidos martensíticos resistentes a la abrasión contienen

típicamente cromo, en cantidades hasta 35%. Hierros martensíticos de bajo cromo son aleados con 4 a 5% de Ni para lograr máxima dureza; grandes cantidades promueven la retención de austenita. Las cantidades pequeñas de molibdeno o cobre se agregan a veces para aumentar la endurecibilidad en secciones gruesas. La adición de elementos de aleación al hierro influye en las temperaturas a que se producen las transformaciones alotrópicas.

FUNDICION DEL HIERRO

Las fundiciones como los aceros son en esencia aleaciones de hierro y carbono, considerando el diagrama hierro-carbono las fundiciones contienen una cantidad de carbono superior a la de saturación de la austenita a la temperatura eutéctica. Por tanto, el contenido de carbono de las fundiciones varía de 2 a 6.67 %. Sin embargo, como los contenidos de carbono elevados confieren una gran fragilidad a la fundición, la mayoría de los tipos comerciales fabricados contienen una cantidad de carbono comprendida entre el 2.5 y el 4 %.

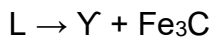
La ductilidad de la fundición es muy baja, por lo que no puede laminarse, estirarse o deformarse a temperatura ambiente, no siendo la mayor parte de ellas maleables a ninguna temperatura. Sin embargo, funden fácilmente y pueden moldearse formas complicadas que usualmente se mecanizan después a dimensiones. Como la fundición es el único procedimiento de trabajo adecuado a este tipo de aleaciones, se denomina hierro colado o fundición. Aunque las fundiciones corrientes son quebradizas y tienen menos resistencia que el acero, presentan una serie de ventajas con relación a éstos, entre las que podemos citar su menor precio y una mayor facilidad para fundir. Además, la adición de determinados elementos de aleación, un buen control del proceso de fabricación y un tratamiento térmico adecuado permiten variar ampliamente las propiedades de cualquier tipo de ellas. Los notables progresos logrados en el control de la fabricación han dado lugar a la producción de grandes cantidades de fundición con características similares.

TRANSFORMACIONES DE FASE EN LOS HIERROS FUNDIDOS

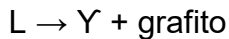
Las fundiciones o hierros fundidos son aleaciones hierro-carbono-silicio que típicamente contienen de 2% a 4% C y de 0.5% a 3% Si, y que durante su solidificación experimentan la reacción eutéctica. Para comprender el origen de estos hierros fundidos se debe examinar el diagrama de fases, la solidificación y las transformaciones de fase de las aleaciones.

La reacción eutéctica en los hierros fundidos.

Con base en el diagrama de fases Fe-Fe₃C, la reacción eutéctica que ocurre en las aleaciones Fe-C a 1140°C es:



Si se produce un hierro fundido utilizando sólo aleaciones hierro-carbono, esta reacción produce *hierro fundido blanco* con una microestructura compuesta de Fe₃C y perlita. El sistema Fe-Fe₃C es sin embargo, realmente un diagrama de fases metaestable. Bajo condiciones de equilibrio verdadero, la reacción eutéctica es:



El diagrama de fases Fe-C aparece como líneas sólidas en la Fig 1. Cuando ocurre la reacción eutéctica estable $L \rightarrow \gamma + \text{grafito}$ a 1146 °C, se forma la fundición gris, la dúctil o la de grafito compacto.

En las aleaciones Fe-C el líquido se sobreenfría fácilmente 6°C (diferencia de temperatura entre las temperaturas eutécticas estable y metaestable) formándose hierro blanco. Al agregar aproximadamente 2 por ciento de silicio al hierro, se incrementa la diferencia de temperatura entre eutécticos, aumentando la tolerancia de subenfriamientos mayores y de más tiempo para que el grafito eutéctico estable se nucleee y crezca. El silicio es, por tanto, un estabilizador del grafito. Elementos como el cromo y el bismuto tienen un efecto opuesto y promueven la fundición blanca. También se pueden introducir inoculantes, como las aleaciones FeSi, para

promover la nucleación del grafito o se puede obtener más tiempo para su crecimiento al reducir la rapidez de enfriamiento de la fundición.

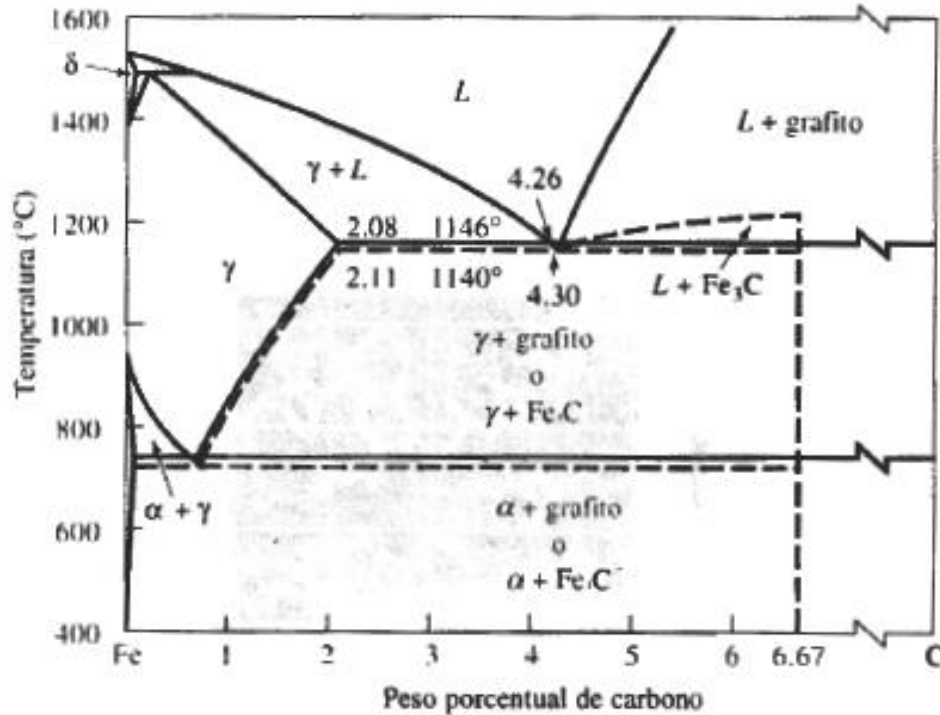


Fig. 2.1 Diagrama de fases hierro-carbono, mostrando la relación entre los equilibrios estables hierro-grafito (líneas sólidas) y las reacciones metaestables hierro-cementita (líneas punteadas)

El silicio también reduce la cantidad de carbono contenido en el eutéctico. Se puede tomar en consideración este efecto al definir el equivalente de carbono (EC):

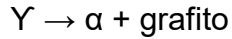
$$EC = \% C + 1/3 \% Si$$

La composición eutéctica es siempre cercana a 4.3% EC. Un equivalente de carbono alto promueve el crecimiento del eutéctico de grafito.

La reacción eutectoide en los hierros fundidos.

La estructura de la matriz y las propiedades de cada tipo de hierro fundido están determinadas por la forma en que la austenita se transforma durante la reacción eutectoide. En el diagrama de fases Fe-Fe₃C utilizado para los aceros, la austenita

se transformaba en ferrita y cementita, a menudo en forma de perlita. Sin embargo, el silicio también promueve la reacción eutectoide estable:



Bajo condiciones de equilibrio, los átomos de carbono se difunden de la austenita hacia las partículas existentes de grafito, dejando atrás ferrita de bajo carbono.

El diagrama de transformación Fig. 2.2 describe como se podría transformar la austenita durante un tratamiento térmico. El recocido (o enfriamiento en horno) del hierro fundido da una matriz ferrítica blanda. El normalizado, es decir el enfriamiento al aire, da una matriz perlítica. Los hierros fundidos también se pueden revenir en la fase austenítica para producir vainita, o se pueden templar hasta la martensita y luego revenir. El hierro dúctil revenido en la fase austenítica, son resistencia de hasta 200, 000 psi se utiliza para engranes de alto rendimiento.

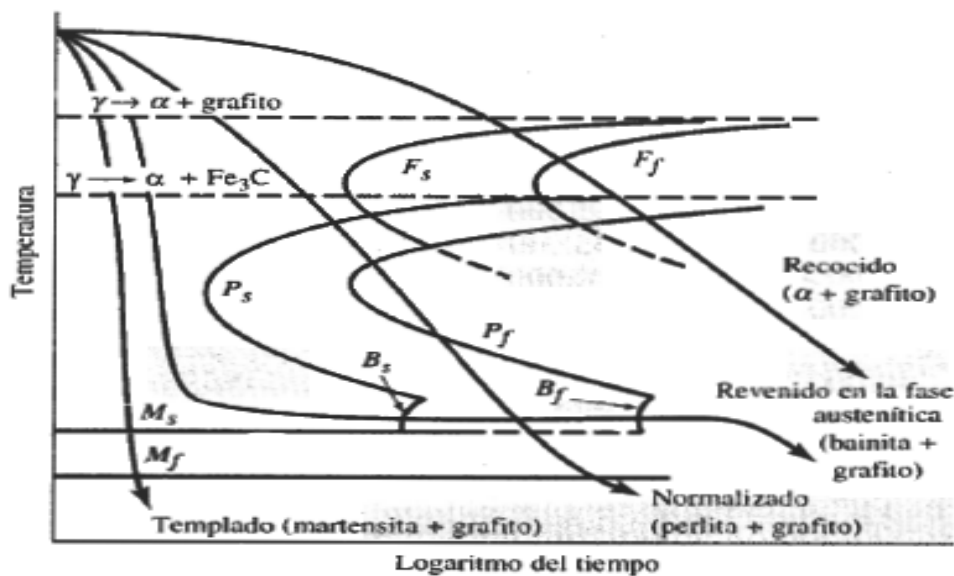


Fig. 2.2 Diagrama de transformación para la austenita en un hierro fundido.

TIPOS DE FUNDICIÓN

Para producir el tipo deseado de hierro fundido, se debe controlar cuidadosamente la solidificación eutéctica frecuentemente agregando modificadores, para promover un crecimiento eutéctico adecuado.

La mejor manera de clasificar las fundiciones es en función de su estructura metalográfica. Al estudiar los distintos tipos hay que considerar cuatro variables que influyen poderosamente en su formación, a saber: el contenido de carbono, el contenido en elementos de aleación y en impurezas, la velocidad de enfriamiento durante y después de la solidificación, y el tratamiento térmico que reciben posteriormente. Estas variables determinan la condición y forma física del carbono. El carbono puede encontrarse en la fundición combinado con el hierro en forma de cementita o bien libre en forma de grafito. La forma y distribución de las partículas de carbono libre influyen considerablemente en las propiedades físicas de la fundición.

Tipos de fundición:

Fundiciones blancas: En las cuales todo el carbono se encuentra combinado bajo la forma de cementita.

Fundiciones maleables: En las cuales la mayoría o todo el carbono se encuentra sin combinar, formando partículas redondeadas de forma irregular conocidas como carbono de revenido. Esta estructura se obtiene al tratar térmicamente las fundiciones blancas.

Fundiciones grises: Caracterizadas porque en ellas la mayor parte o todo el carbono se encuentra libre, formando láminas de grafito.

Fundiciones en coquilla: Son aquellas cuya capa superficial está formada por fundición blanca, y el núcleo por fundición gris.

Fundiciones nodulares: En las cuales mediante la adición de elementos de aleación especiales se logra que el carbono quede en su mayor parte sin combinar y adopte una forma esferoidal compacta. Esta estructura difiere de la fundición

maleable en que se obtiene directamente en la solidificación y en que las partículas redondeadas de carbono son de forma más regular.

Fundiciones aleadas: Cuyas propiedades o estructura son algunas de las indicadas arriba, modificadas por la adición de elementos de aleación.

Nos enfocaremos en explicar las transformaciones que tienen lugar las fundiciones blancas durante la solidificación y posterior enfriamiento, ya que el material se trata sobre una de estas fundiciones.

FUNDICIONES BLANCAS

Un grupo de hierros fundidos blancos altamente aleados se utilizan por su dureza y resistencia al desgaste por abrasión. Se agregan elementos como el cromo, el níquel y el molibdeno, de manera que, además de los carburos de aleación que se forman durante la solidificación, se puede producir martensita durante el tratamiento térmico posterior.

Todas las fundiciones blancas son aleaciones hipoeutécticas, y las transformaciones que tienen lugar durante su enfriamiento son análogas a las de la aleación de 2.50 % de carbono. En la Fig. 1 se muestra el diagrama de equilibrio hierro-carbono de cómo se lleva a cabo la transformación de la aleación con un contenido de carbono de 2.5 %. Esta aleación, a la temperatura correspondiente al punto x1 de la Fig. 1 está constituida por una solución líquida homogénea de carbono en hierro líquido, permaneciendo en este estado hasta que, al descender la temperatura, su ordenada corta en x2 a la línea de liquidus. En ese instante comienza la solidificación precipitándose cristales de austenita de alrededor de 1% de carbono. Al descender la temperatura, los nuevos cristales de austenita primaria que se precipitan tienen cada vez más carbono, y su composición viene marcada por la línea de solidus, la cual recorre en dirección a C. Al mismo tiempo, el líquido va aumentando cada vez más su riqueza en carbono, según las composiciones indicadas por la línea de liquidus, la cual recorre en dirección a E. A la temperatura de formación del eutéctico, 1129 °C, la aleación está formada por dendritas de

austenita, con un contenido de carbono de 2 % y por una solución líquida de 4.3 % de carbono. La cantidad de líquido presente es igual a un 22 % del peso total de la aleación. En este momento todo el líquido solidifica a temperatura constante de acuerdo con la reacción eutéctica, obteniéndose una mezcla eutéctica formada por cristales de austenita y cementita conocida como ledeburita. Como la reacción se verifica a temperaturas relativamente elevadas, la ledeburita aparecerá como una mezcla basta en vez de presentar el aspecto fino, típico de muchos eutecticos. No es raro que la ledeburita se separe totalmente, agregándose la austenita eutéctica a las dendritas de austenita primaria y quedando libres capas relativamente grandes de cementita.

Al ir disminuyendo la temperatura entre x_3 y x_4 , la solubilidad del carbono en la austenita decrece, tal como indica la línea CJ de los puntos A_{cm} . Esto origina la precipitación de cementita proeutectoide, gran parte de la cual se deposita sobre la cementita ya formada. A la temperatura eutectoide, el resto de la austenita cuyo contenido en carbono es 0.8 % y que representa un 70 % de la aleación, se transforma isotérmicamente, de acuerdo con la reacción eutectoide, en perlita. Durante el posterior enfriamiento a la temperatura ambiente, la estructura permanece sustancialmente invariable.

La cementita es un compuesto intersticial duro y frágil. Como la red interdendritica continua de la fundición blanca contiene cantidades relativamente grandes de cementita, esta fundición se caracteriza por su dureza y resistencia al desgaste, siendo sumamente quebradiza y difícil de mecanizar. Esta fragilidad y falta de maquinabilidad limita la utilización industrial de las fundiciones totalmente blancas, quedando reducido su empleo a aquellos casos en que no se requiera ductilidad como en las camisas interiores de las hormigoneras, molinos de bolas, algunos tipos de estampas de estirar y en las boquillas de extrusión. También se utiliza en grandes cantidades, como material de partida, para la fabricación de fundición maleable.

INFLUENCIA DE LA ADICCIÓN DE ELEMENTOS ALEANTES EN LAS FUNDICIONES

Los aceros forman uno de los grupos más complejos y más usados comúnmente. El efecto sinérgico de los elementos aleantes y tratamiento térmico produce una variedad tremenda de microestructuras y propiedades. Se debería notar que los efectos de un solo elemento aleante es capaz de modificar la microestructura y propiedades de los otros elementos aleantes. La influencia de la adicción de elementos aleantes en la resistencia a la corrosión depende de la composición del metal requerido. Níquel y cromo son dos elementos aleantes usados en aleaciones resistentes al calor. El silicio y el aluminio también se pueden usar pero cuidadosamente por que pueden tener un efecto perjudicial en las propiedades mecánicas y en las características de la aleación.

Efectos del cromo

El cromo (Cr) es considerado el elemento aleante mas usado en aceros resistentes al calor. El cromo provee un beneficio efectivo para la resistencia a la corrosión. Además de que el cromo es capaz de mejorar las propiedades mecánicas a alta temperatura. Parece lógico que las adicciones de cromo a otros metales también tienen un beneficio similar, es la formación de una capa delgada de óxido de cromo que se forma sobre la superficie del metal que mejora la resistencia a la corrosión. Las aleaciones hierro – cromo son ferríticas (estructura cubica centrada en el cuerpo) y por lo tanto tienen pobre resistencia a la corrosión a altas temperaturas.

Efectos del níquel

El níquel no se alía con el hierro para mejorar las propiedades de corrosión a alta temperatura. Los efectos beneficiosos como el cromo desaparecen después de alcanzar cierta cantidad específica. Sin embargo la cantidad de níquel necesaria para lograr una baja velocidad de corrosión es mayor que la del cromo y la cantidad

necesaria también aumenta para temperaturas mayores. A altos niveles de cromo el nivel óptimo de níquel disminuye para que se lleve a cabo una máxima resistencia a la corrosión.

Efectos del aluminio

La efectividad de las adicciones de aluminio en la disminución de la corrosión de las aleaciones de hierro es sorprendentemente fuerte. Cuando cantidades del 12 % Al son adicionadas, se reduce la corrosión a alta temperatura. Sin embargo las propiedades mecánicas se ven afectadas por lo cual este enfoque de la resistencia a la corrosión es menos atractivo. El uso de cantidades limitadas de aluminio debería ser considerado una propiedad rica en aluminio que se usa y que relativamente tiene poco efecto en propiedades mecánicas es impregnando la superficie de aluminio o aluminizado. Este proceso de cementación a alta temperatura es la difusión de Al dentro del hierro y ha sido conocido por muchos años para producir un efecto en la superficie por exposición en aire o gas de dióxido de sulfuro a temperaturas cerca de 1095 °C.

Efectos del silicio

La adicción del silicio al acero hace que resista temperaturas altas y temperaturas ordinarias, su uso es restringido porque cuando la cantidad de silicio excede 2 o 3 % en la aleación se presenta una marcada fragilización, por lo tanto el uso real de silicio en las aleaciones, se limita a aproximadamente en un 2 %. Cuando se usa en combinación con otros elementos aleantes el silicio puede ser bastante efectivo. El acero comercial contiene 5 % Cr y 0.5 % Mo y pueden mejorar la resistencia a la corrosión con un contenido de silicio de 0.2 % a 1 %. Pequeñas adiciones de silicio a la aleación ferrítica Fe-15 Cr-0.5 C, da lugar a un crecimiento de Cr_2O_3 protector. Sin embargo la aleación que contiene silicio se hace austenítica debido a la adición del níquel aún así se forma una capa protectora de Cr_2O_3 mostrando que la función principal de silicio era modificar la interface de la aleación [R. N. Durham].

La mayoría de los aceros comerciales contienen entre 0.05 y 0.3% de silicio. Este metaloide se disuelve en ferrita, aumentando la resistencia del acero sin disminuir en mucho la ductilidad. Promueve la desoxidación del acero líquido a través de la formación de dióxido de silicio, SiO_2 , tendiendo así a dar mayor solidez en la pieza fundida. El silicio es un elemento importante en hierro fundido [Sidney H. Avner].

EFFECTOS DE OTROS ELEMENTOS

Una simple y directa declaración acerca del efecto de varios elementos aleantes en corrosión a alta temperatura no se puede explicar de manera sencilla, depende de la composición del metal, de la temperatura de exposición y la naturaleza del medio corrosivo. Por otro lado, es importante tener presente una matriz austenítica, la cual es muy estable a altas temperaturas considerando la adición de elementos formadores de austenita como C, Mn, Ni entre otros de menor influencia. La presencia de elementos con alta afinidad por el C, como el V y Ti, favorecerá la formación de finos carburos llamados "intersticiales" del tipo MC, los cuales dan resistencia de respaldo a los carburos primarios y a la matriz [Yu. M. Lajtin].

Manganeso (Mn)

Pequeñas adiciones de manganeso tienen muy poco efecto. Aunque se dispone de pocos datos, no se sabe que el manganeso (Mn) tenga un efecto pronunciado en corrosión a alta temperatura. En pruebas que se han realizado se ha observado un efecto negativo muy leve. Cantidades significativas de manganeso son usadas en aceros serie 200 para reemplazar parte del níquel en aceros 300. Por ejemplo adicionando componentes de manganeso tales como MgO o $\text{Mg}(\text{OH})_2$, pueden elevar el punto de fusión de los depósitos de cenizas y disminuir la corrosión del metal [Chaur-Jeng Wang]. Este metal está presente en todos los aceros comerciales al carbono en el intervalo de 0.03 a 1.00%. La función del manganeso de contraponerse a los malos efectos del azufre ya se hizo notar. Cuando hay más

manganeso presente que la cantidad requerida para formar MnS, el exceso se combina con carbono para formar el compuesto Mn_3C que se asocia con el carburo de hierro, Fe_3C , en cementita. El manganeso también promueve la solidez de las piezas fundidas de acero a través de su acción de desoxidación en acero líquido

Cobalto (Co)

Las adiciones de cobalto tienen muy poco efecto. Adiciones de cobalto más allá del 50 % en pruebas a temperaturas de 850 – 1100 ° C, no han mostrado efectos significativos.

Molibdeno (Mo)

Las adiciones de Molibdeno son generalmente perjudiciales. Aunque las adiciones de Mo a los aceros inoxidable pueden ser benéficos para pruebas en corrosión a alta temperatura. Su uso es perjudicial. Cantidades pequeñas (menos del 4 %) pueden tener poco efecto en materiales de alta aleación y sufrir ataque catastrófico. Así mismo, para otorgar una resistencia mayor a alta temperatura se recomienda aumentar el contenido de Mo, con el propósito de estabilizar carburos y matriz, además de formar carburos regulares muy finos, M_2C . Sin embargo, no se puede elevar demasiado su contenido por su tendencia al ataque por oxidación con relativa facilidad a altas temperaturas [Brenner].

Vanadio (V)

Las adiciones de vanadio son consideradas perjudiciales. Toda la evidencia apunta a que el vanadio es un elemento de aleación muy perjudicial para aleaciones resistentes al calor, usadas en resistencia a la corrosión. Esto es atribuible al punto de fusión muy bajo del óxido que forma V_2O_3 que es bien conocido por promover la corrosión más rápida.

Carbón (C)

La cantidad de carbón limita el tipo de acero que se va a utilizar. Cuando el contenido de carbón en el acero es aproximadamente de 0.15 a 0.3 % C la calidad de la superficie puede ser muy pobre y requerir especial tratamiento para que la calidad de la superficie pueda ser comparable con aceros que tengan un alto o bajo contenido de carbono. El carbón tiene una moderada tendencia a segregar y la segregación del carbón es más significativa que la segregación de otros elementos. El carbón provee mejores propiedades a los aceros es el principal elemento aleante. Las adiciones de carbono son ligeramente perjudiciales. Para personas familiarizadas con los efectos nocivos de carbono en la sensibilización y otras formas de corrosión a temperaturas ambiente, la declaración de que el carbono es tolerable para altas aplicaciones de temperatura pueden ser una sorpresa. El carbono es reconocido como altamente indeseable en aceros 12 % Cr y aceros inoxidables 18 – 8. Principalmente porque su influencia es doblemente nociva. Cuando se presenta en aceros un exceso de 0.1 % de C, una cantidad substancial de carburos es formada, especialmente cuando el metal esta envejecido o sensible. Esto es una condición muy común de los aceros resistentes al calor, cuando sus aplicaciones son generalmente a elevadas temperaturas. En la formación de un carburo algunos de los cromo que normalmente estaría presente en la matriz se asocia con las partículas de carbono como carburo de cromo. Por lo tanto la matriz carece de alguno de sus cromo y el acero resultante debería tener las características corrosivas de un acero chromium – bearing, con un contenido bajo en cromo, el cual se puede comprobar con un análisis químico. Un método por el cual el carbono puede actuar como un elemento perjudicial es la formación de una red continua de carburos interdendriticos (tambien conocidos como carburos primarios o eutécticos) en aleaciones de fundición estas partículas son extremadamente susceptibles al ataque. Este fenómeno es un serio problema en la corrosión líquida. Discusiones posteriores señalan que no todos los carburos de hierro – cromo son igualmente susceptibles. Como la composición de la matriz varía de acuerdo con la composición general de la del acero, también se altera la

composición del carburo, por lo tanto un comportamiento diferente se debe esperar. Los elementos formadores de carburos, tales como titanio y columbium, son adiciones que se hacen a materiales tipo 18 Cr – 8 Ni. Estos elementos actúan como estabilizadores de carburos. Estos elementos tienen una mayor afinidad para el carbono que con el cromo, por consecuencia se forman carburos de titanio, dejando todo el cromo como un constituyente de la matriz. Los carburos formados por los elementos de estabilización se encuentran en forma de partículas muy pequeñas dispersas a lo largo de los propios granos en lugar de en los límites de grano, lo que reduce sensiblemente la corrosión intergranular.

Fosforo

El contenido de fosforo generalmente se mantiene por debajo del 0.04 %, cantidad que tiende a disolver en ferrita, aumentando ligeramente la resistencia y la dureza. En algunos aceros, del 0.07 al 0.12 % de fósforo parece mejorar las propiedades de corte. En mayores cantidades, el fósforo reduce la ductilidad, aumentando con ello la tendencia del acero a agrietarse cuando se trabaja en frío.

Azufre

En los aceros comerciales, el azufre se mantiene generalmente por debajo del 0.05 %. Este metaloide se combina con el hierro para formar sulfuro de hierro (FeS), el cuál forma, a su vez, una aleación eutéctica de bajo punto de fusión, con hierro que tiende a concentrarse en las fronteras de grano. Cuando el acero se forja o lamina a altas temperaturas, se hace frágil, debido a la fusión del eutéctico sulfuro de hierro que destruye la cohesión entre los granos, permitiendo que se desarrollen grietas. En presencia de manganeso, el azufre tiende a formar sulfuro de manganeso (MnS) en vez de sulfuro de hierro. El sulfuro de manganeso puede salir en la escoria o permanecer como inclusiones bien distribuidas por toda la estructura. Se recomienda que la cantidad de manganeso sea de dos a ocho veces la cantidad de azufre. En los aceros de maquinado libre, el contenido de azufre aumenta entre 0.08

y 0.35%. El mejoramiento en maquinabilidad se debe a la presencia de inclusiones sulfurosas más numerosas que hacen pedazos las rebabas, reduciendo de esta manera el desgaste de la herramienta.

HIERROS FUNDIDOS BLANCOS Y DE ALTA ALEACIÓN

Los hierros fundidos blancos y de alta aleación pueden ser clasificados de acuerdo a la ASM, Handbook, Volume 1.

Hierros fundidos blancos resistentes a la corrosión.

Estos hierros presentan una elevada resistencia al ataque químico lo cual es debido a su alto contenido de aleación. Dependiendo cuál de los tres elementos aleantes, silicio, cromo o níquel domine la composición. El hierro puede tener microestructura ferrítica, perlítica, martensítica o austenítica. Dependiendo de su composición, velocidad de enfriamiento y prácticas de inoculación, un hierro resistente a la corrosión puede ser blanco, gris o nodular, por ejemplo:

Hierros aleados con níquel (13.5-36% Ni)

Hierros al alto silicio (14-17% Si)

Hierros fundidos blancos resistentes a altas temperaturas

Combinan la resistencia a la oxidación a alta temperatura así como la resistencia a la degradación microestructural. La resistencia a la oxidación depende principalmente del alto contenido de aleación y la resistencia a la degradación depende de la microestructura inicial más la estabilidad de la fase que contiene carbono. Los hierros resistentes a alta temperatura son ferríticos o austeníticos comúnmente en condiciones de colada. El carbono existe predominantemente como grafito, ya sea en forma de esferas u hojuelas, lo cual subdivide a estos hierros en grises ó dúctiles.

También hay hierros blancos ferríticos o austeníticos, aunque son menos utilizados, por ejemplo:

Hierros aleados con Níquel (29-32% Ni)

Hierros al alto Silicio (5.0-6.0% Si)

Hierros aleados con Aluminio (20-25% Al)

Hierros blancos alto Cromo (15-35% Cr)

PROCESOS DE CORROSION A ALTA TEMPERATURA

Cuando una oxidación contiene contaminantes como sulfuros y cloruros la velocidad de corrosión generalmente incrementa en el siguiente orden; solo oxidación, oxidación mas sulfidación interna, oxidación mas cloración interna, corrosión en caliente (sales de sulfato), corrosión en caliente (sulfatos mas sales de cloruros). La oxidación en oxígeno o en aire usualmente se compara con otras formas de corrosión mas agresivas. Evans muestra un análisis de la oxidación severa de aleaciones de Fe-Cr-Ni y concluye que la velocidad de corrosión está controlada por la difusión de los iones Cr en la película formada de Cr_2O_3 a una temperatura de 700 – 1100 °C. En oxidación simple la velocidad de oxidación es muy baja en largos periodos de tiempo. La presencia de depósitos de sal aumenta acelerando la oxidación y la corrosión en caliente con los productos de corrosión compuestos de óxidos, sulfuros internos y cloruros internos. La cinética de reacción de corrosión en caliente esta tradicionalmente caracterizada por un estado de incubación inicial con una baja velocidad de reacción seguida de un estado de propagación que lleva al material a una degradación. Una continua formación de película de óxido durante un estado de incubación forma una película entre la sal y el metal después esta película es arrastrada iniciando la propagación. Estudios intensos involucran sulfatos en superaleaciones base Ni, es evidente que la disolución de oxido en la sal fundida es importante, que las reacciones de oxidación electroquímica son importantes, y cuando esta aplicación involucra ciclos térmicos como en los hornos de induración el agrietamiento y la falla mecánica son también una parte integral del proceso de degradación.

Oxidación interna

Hasta ahora nos hemos preocupado por la formación de una película externa de óxido y su efecto en una oxidación continua. Sin embargo para que se lleve a cabo una oxidación sin una película de óxido deben existir ciertas condiciones, por ejemplo considerar que la aleación contenga como menor ingrediente un aleante mas reactivo que el de mayor contenido en la aleación, silicio en cobre es un ejemplo, cromo en níquel es otro. La oxidación interna esta controlada por la concentración de oxígeno en la superficie. Esta cantidad de oxígeno es insuficiente para oxidar el constituyente mas noble pero suficiente para oxidar el constituyente menos reactivo. La capa externa se forma solo cuando la presión de oxígeno es mayor que la del gas metal en la interface. Un ejemplo de oxidación interna destructiva, se encuentra en fallas de segmentos del cromel que se encuentra en termosensores de cromo – aluminio, usado para medir la temperatura del gas hidrógeno. El hidrógeno penetra el tubo de protección de una aleación de 90 % níquel, 10 % cromo, haciendo que se reduzca a el níquel, pero oxidando al cromo. No se forma una película sobre la superficie pero la fractura en la superficie muestra la característica de color verde del óxido de cromo. La oxidación a alta temperatura de aleaciones base hierro conteniendo niveles bajos de soluto generalmente son inaceptables para pruebas a alta temperatura, las películas formadas no son protectoras por que la difusión de iones entre los defectos puntuales es muy rápida [Adriana del Carmen Wong-Moreno].

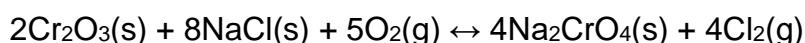
Corrosión en aire

De todos los gases usados a alta temperatura el aire no debería ser el más común. Esta discusión de la corrosión se limita a aleaciones base hierro, especialmente las que contienen cromo y níquel (aceros inoxidable y aleaciones resistentes al calor). Para una resistencia adecuada a la corrosión por aire a elevadas temperaturas (alrededor de 650 °C), esto implica el uso de elementos apropiados de aleación.

Estos elementos generalmente incluyen cromo y algunos otros elementos como el níquel, silicio, aluminio y titanio.

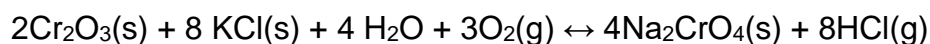
Mecanismos de reacción

J. Lehmusto, investiga las reacciones entre el KCl y el Cr a través de los componentes tales como Cr_2O_3 , K_2CrO_3 y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. La corrosión se muestra por la formación de depósitos de cloruro de potasio (KCl). El cloruro de potasio reacciona con el óxido de cromo protector (Cr_2O_3) del supercalentador, lo que ocasiona el inicio de la oxidación de una manera descontrolada. Esta corrosión hace que los boilers de biomasa operen a una baja temperatura y una baja producción comparada con los boilers que manejan gases menos agresivos. Para controlar este tipo de corrosión es muy importante conocer a detalle las reacciones entre el KCl y el metal, especialmente la reacción entre el KCl y el óxido de cromo. No es común encontrar este tipo de mecanismos en la literatura. Algunos estudios de corrosión en cloruros alcalinos realizados a alta temperatura se han llevado a cabo utilizando cloruro de sodio (NaCl). Estos estudios sugieren que la reacción inicial entre el NaCl y el óxido de cromo protector es de la siguiente manera:



En la reacción, el óxido de cromo es convertido a cromato de sodio (Na_2CrO_4). Esta reacción implica la oxidación del cromo del estado +III a +VI. El ión cloruro de el NaCl es liberado como gas cloro. Una reacción similar del óxido de cromo convertido a cromato ha sido reportada recientemente pero ahora involucrando KCl. Se asume que esta reacción es la responsable de la descomposición de la capa protectora de óxido y la causante de una acelerada corrosión. La presencia de vapor de agua en este tipo de corrosión hace más severo el mecanismo de reacción debido la formación del ácido clorhídrico (HCl), en lugar de Cl_2 , dado que el HCl es más

termodinámico. También en este caso el óxido protector es consumido por el cloruro, como se muestra en la Ec. 2.



Sin embargo se plantea que el Cl_2 debería ser la especie agresiva en vez del HCl después que se rompe la capa de óxido, debido a esto la forma de corrosión cambiaría considerablemente. La corrosión acelerada en presencia de vapor de agua origina la destrucción de la capa de óxido a través de la evaporación del hidróxido de óxido de cromo ($\text{CrO}_2(\text{OH})_2$) en vez de la corrosión del HCl. En el caso del NaCl, la formación del Na_2CrO_4 puede afectar la corrosión de dos formas: En primera la formación del cromato, consume y destruye la capa de óxido de cromo. Segundo el cromato puede formar un sistema eutéctico con un bajo punto de fusión con el NaCl y este debería interferir con el crecimiento de una nueva capa protectora de óxido. La presencia de una mezcla de cloruros no es solo debido a la formación de la capa de óxido, sino que la película protectora de Cr_2O_3 pasa a ser iones CrO_4^{2-} [J. Lehmusto]. Rahmel ha revisado la corrosión del hierro y aleaciones base níquel en mezcla de cloruros. El ha indicado que, en presencia de aire la resistencia a la corrosión de aceros está relacionada a un alto contenido de cromo y níquel. Por otro lado la velocidad de corrosión de las aleaciones base níquel es proporcional a la presión parcial del oxígeno. Los efectos del gas cloro en oxidación a alta temperatura del hierro y aceros han sido estudiados previamente. El más notable efecto en este estudio es la rápida respuesta del fenómeno de corrosión sobre la introducción del cloro conteniendo contaminación dentro del medio. Científicos tienen reportes que el cloruro de sodio es introducido como vapor dentro de la atmósfera de oxidación o como gas dentro del [J. E. Indacochea]. La corrosión a alta temperatura de materiales en medios conteniendo cloruros es muy importante debido a que el cloro es muy corrosivo se ve involucrado en la industria metalurgia y química, tales como incineradores boilers de combustible y turbinas de gas. Muchos estudios del comportamiento severo de diferentes metales y aleaciones, como el hierro, cromo, níquel, cobalto, aleaciones Ni-Cr, aleaciones Ni-Al y

aleaciones Fe-Cr, en medios oxidantes tales como el cloro muestran que las reacciones entre metales y el medio forma productos de corrosión, el cuál puede condensarse o estar en fase gaseosa dependiendo de los elementos de aleación y de las condiciones del medio, tal como la temperatura, concentración del cloro o el radio del oxígeno o cloro. A pesar del efecto significativo de la presencia de cloruros en el comportamiento de oxidación y el funcionamiento de materiales poca es la información que esta disponible en el comportamiento corrosivo de hierros cromo al alto carbono [Gilsoo Han]. La corrosión de cloruros alcalinos en metales en medios oxidantes a alta temperatura es usualmente atribuida, a la formación de cloruro molecular, supuestamente para generar cloruros volátiles en la interface metal película. Algunos autores usan la designación de oxidación activa o ciclo del cloruro para este tipo de mecanismo hipotético. Sin embargo se puede notar que este mecanismo no es el que inicia la corrosión o sea la grieta del óxido protector que inicialmente presenta el material [C. Pettersson]. Un fenómeno de degradación ha tomado un interés tecnológico en corrosión a alta temperatura, en medios oxidación-cloración.

Materiales

Muestras experimentales con alto contenido de cromo y alto contenido de carbón fueron producidas usando moldes de enfriamiento para estudiar la resistencia a la corrosión cuando se somete a corrosión a alta temperatura. Para llevar a cabo este estudio se diseñó un experimento en el que se varió la cantidad de cromo más la cantidad de carbono equivalente, la cantidad de molibdeno, vanadio y titanio cada uno en dos cantidades diferentes para obtener condiciones diferentes de fundición [7]. En la Tabla 1 se muestra la composición química de las muestras experimentales que se utilizaron en este trabajo.

Tabla 1. Composición química de las aleaciones ferrosas con alto contenido de cromo y carbono (%peso)

Aleación	1	2	3	4	5	6	7
C	5.15	5.09	4.65	4.29	4.1	3.93	3.82
Mn	6.27	5.10	4.80	5.90	5.60	7.42	6.50
Si	0.340	0.320	0.321	0.424	0.449	0.321	0.282
S	0.027	0.024	0.024	0.017	0.023	0.020	0.019
P	0.152	0.054	0.052	0.058	0.054	0.056	0.174
Cr	21.08	21.25	22.52	30.48	29.70	27.70	28.79
Ni	1.58	1.80	1.68	1.96	1.94	1.86	1.81
Mo	2.20	0.92	2.47	3.30	3.25	0.98	1.04
V	0.859	0.872	0.615	0.534	1.165	1.144	0.570
Ti	0.233	0.247	0.112	0.061	0.213	0.136	0.054

Preparación de la muestra

a) Cortes de las muestras

Se hicieron varios cortes de cada muestra, en una cortadora LECO V50, con un disco austromex las cuales se muestran en la Fig. 4.1a y 4.1.b respectivamente.

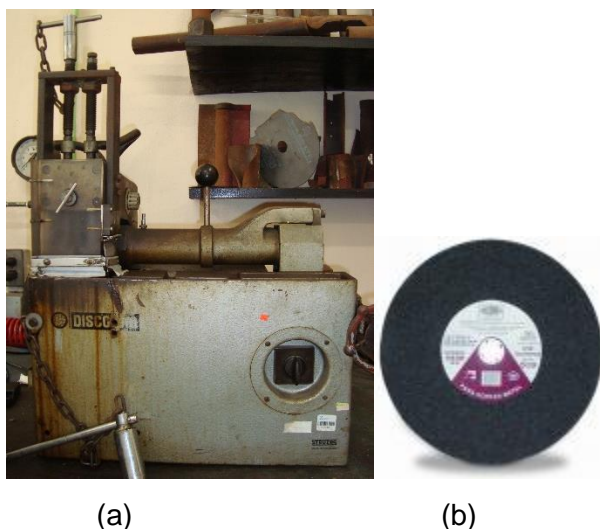


Fig. 4.1. (a) Cortadora LECO V50; (b) Disco de austromex

Posteriormente fueron lavados con agua y acetona para eliminar residuos de grasa o polvo y se eliminó la humedad utilizando una secadora convencional de cabello.

b) Desbaste y pulido

La finalidad, es obtener una superficie plana, libre de toda huella de corte, y en la que todas las marcas de las lijas sigan la misma dirección.

Desbaste

Para llevar a cabo las pruebas de pérdida de peso y las pruebas electroquímicas a 670°C, la muestra se desbasta con lijas de carburo de silicio solo hasta tamaño de grano 600, es decir que la lija tiene esa cantidad de partículas de carburo de silicio por cada pulgada cuadrada.. El desbaste de la muestra se realiza usando una pulidora marca TE 200, ver Fig. 4.2.



Fig. 4.2 Pulidora marca TEC 200.

La forma correcta de lijar la muestra debe ser que al terminar de utilizar una lija las marcas en la muestra deben estar orientadas todas en una misma dirección, antes de utilizar el siguiente número de lija la muestra se debe lavar y secar para evitar que queden residuos o granos de la anterior lija. Posteriormente la muestra se debe seguir lijando en dirección contraria a la orientación de las primeras líneas de la muestra y así sucesivamente hasta terminar. El desbaste se da por terminado cuando se obtiene una cara perfectamente plana, con rayas muy finas en toda la superficie, producidas en un sólo sentido.

Pulido

El pulido solo se lleva a cabo para realizar un análisis microscópico de la muestra. La muestra se sigue desbastando utilizando lijas de carburo de silicio de grano 1000, 1200 y 1500. Después del desbaste, la muestra sigue teniendo finas rayas, para eliminar esta rugosidad en el material, la muestra se pule usando un paño cargado con una suspensión de alúmina. La muestra se hace girar con lentitud en sentido contrario al de giro del plato tendiendo a obtener una superficie especular. Los resultados del pulido pueden mejorarse si ésta última etapa de pulido se realiza sobre el plato girando a baja velocidad.



Fig. 4.3. Disecador.

Una vez terminada la muestra, se enjuaga, se seca y se coloca en el disecador para evitar que se raye o que absorba húmeda, como se muestra en la Fig. 4.3.

c) Montaje en resina

Debido a que las muestras son pequeñas y es difícil trabajar así con ellas, se emplea una forma de montaje que consiste en el siguiente proceso:

- Las muestras se sostienen con caimanes de tamaño mediano, esto con la finalidad de propiciar fácilmente el paso de corriente eléctrica hacia la muestra, cuando sea aplicado un determinado voltaje.
- Las muestras se encapsulan en resina comercial de poliéster cristal MC40. Dicha resina, se prepara pesando 100 gr de ésta y agregándole 40 gotas de catalizador, mezclando perfectamente bien.
- Como moldes se utilizan pequeños cortes de tubo de PVC, previamente engrasados para facilitar el desmolde.
- La muestra ya etiquetada, se coloca dentro del molde y se agrega la mezcla de resina con catalizador preparada previamente.
- Estas muestras se dejan secar por un periodo de 24 horas, para asegurar un completo fraguado de la resina.

En la Fig. 4.4 se muestra en la fotografía de cómo queda la muestra después del desmolde para posteriormente ser lijada y pulida.

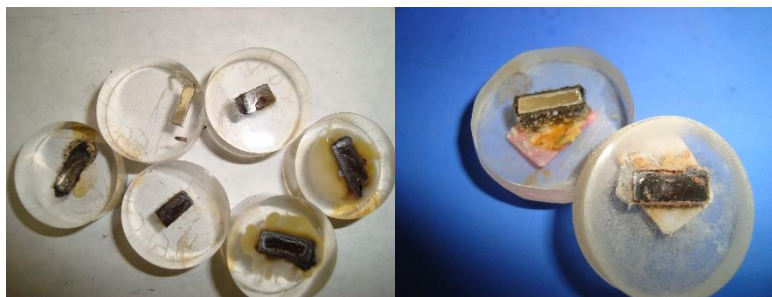


Fig. 4.4. Muestras de las aleaciones de aluminio preparadas como electrodos de trabajo.

Celda electroquímica

Las curvas de polarización potenciodinámica, ruido electroquímico e impedancia electroquímica se realizaron con un potenciostato/galvanostato/ ZRA de ACM Instruments Gill programado por una computadora personal y su respectivo software. Todos los electrodos de trabajo son desengrasados y limpiados en cada experimento con acetona y secados.

Para realizar los experimentos electroquímicos se diseñó una celda de tres electrodos, un electrodo de referencia y uno auxiliar, hechos de alambre de platino de 0.5 mm de diámetro, se colocaron dentro de un tubo cerámico sellado con cemento refractario [10], los electrodos de trabajo que se utilizaron fueron las aleaciones de esta investigación, en sales de 1 NaCl + 1 KCl. En la Fig. 4.5 se muestra el arreglo de la celda electroquímica, dentro del mismo arreglo experimental se utilizó un termopar tipo K para medir la temperatura del medio. La temperatura a la cual se llevaron a cabo las pruebas electroquímicas fue a 670 °C.



Fig. 4.5 Celda electroquímica

IMAGENES MICRÓSCOPICAS

Después de haber terminado las pruebas electroquímicas, las probetas se llevan al microscopio electrónico de barrido para tomar algunas imágenes del daño sobre la superficie así como de la microestructura del material. Se pueden observar a diferentes aumentos, depende de la profundidad del daño ocasionado durante el ensayo eléctrico, que se toma la fotografía para su posterior análisis. El microscopio electrónico de barrido que se utilizó, se puede ver en la Fig. 4.6.



Fig. 4.6 Microscopio electrónico de barrido.

MATERIALES PARA PRUEBA DE PÉRDIDA DE PESO

Los materiales usados en este estudio fueron 7 aleaciones base hierro con alto contenido de carbono y cromo a diferentes composiciones. La composición química se muestra en la Tabla 1. Los materiales fueron desbastados con lija de carburo de silicio hasta grado 600, limpiadas con acetona y posteriormente secadas. Se midió el área de las muestras y se colocaron en unos crisoles de alúmina y se les depósito la sal de NaCl + KCl en una relación de 500 mg/cm² [8,9]. Las pruebas se llevaron a cabo a una temperatura de 670 °C durante 96 horas en una mufla. Los productos de corrosión se eliminaron con una solución de KMnO₄ y HCl inhibido a 50°C. Para conocer la pérdida de masa, las muestras se midieron antes de exponerlas a la sal y después de eliminar los productos de corrosión.

V

MORFOLOGÍA DE LAS ALEACIONES

En este capítulo se analizará el tipo de aleaciones, la morfología de las aleaciones, la relación entre elementos, también se describirá como se realizarán las pruebas de pérdida de peso, las curvas de polarización, impedancia electroquímica (EIS) y las de ruido electroquímico. Debido a que se tienen que analizar 8 muestras y cada una de ellas tiene 8 elementos aleantes con diferente composición, cada una se nombrará de la siguiente forma:

Tabla 5.1. Composición química de las aleaciones, usadas en corrosión de sales fundidas de NaCl + KCl a 670°C (% en peso).

Aleación	Aleación 1	Aleación 2	Aleación 3	Aleación 4	Aleación 5	Aleación 6	Aleación 7
C	5.15	5.09	4.65	4.29	4.1	3.93	3.82
Mn	6.27	5.10	4.80	5.90	5.60	7.42	6.50
Si	0.340	0.320	0.321	0.424	0.449	0.321	0.282
S	0.027	0.024	0.024	0.017	0.023	0.020	0.019
P	0.152	0.054	0.052	0.058	0.054	0.056	0.174
Cr	21.08	21.25	22.52	30.48	29.70	27.70	28.79
Ni	1.58	1.80	1.68	1.96	1.94	1.86	1.81
Mo	2.20	0.92	2.47	3.30	3.25	0.98	1.04
V	0.859	0.872	0.615	0.534	1.165	1.144	0.570
Ti	0.233	0.247	0.112	0.061	0.213	0.136	0.054

5.1 Caracterización microestructural de las aleaciones al alto carbono y alto cromo

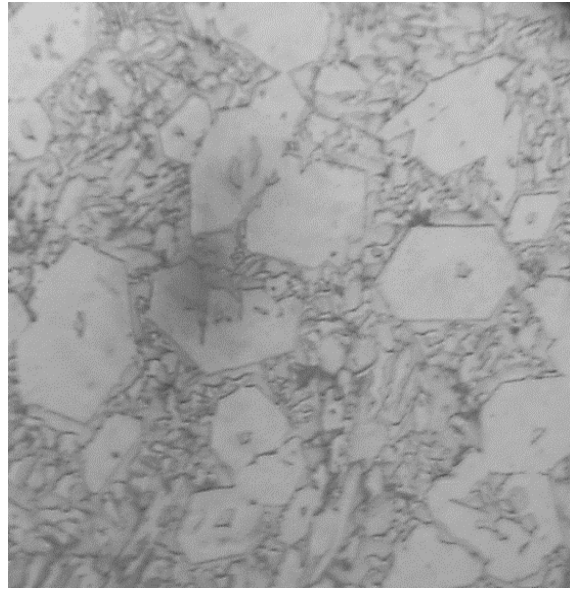


Fig. 5.1 Micrografía de la aleación 1

En la Fig. 5.1 Se muestra la micrografía de la aleación 1, donde se pueden apreciar principalmente carburos hexagonales del tipo M_7C_3 , cabe mencionar que a mayor cantidad de carbono en la aleación el diámetro de los carburos es mayor.



Fig. 5.2 Micrografía de la aleación 2

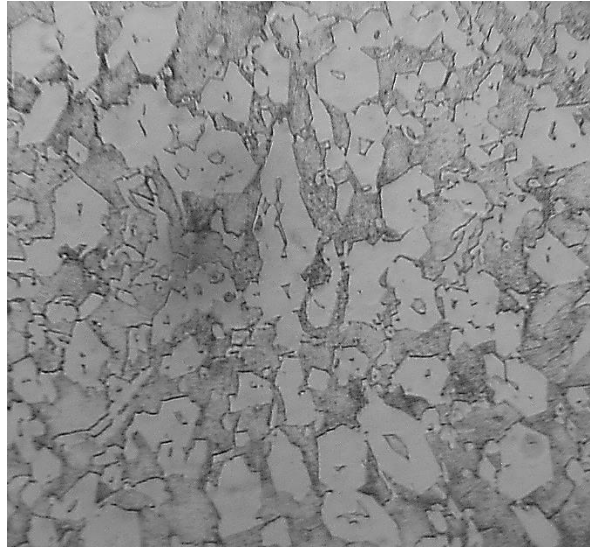


Fig. 4.3 Micrografía de la aleación 3

Carburos eutécticos y carburos pro-eutécticos, eventualmente los carburos pro-eutécticos se fracturan y se desprenden, cuando pierden el soporte del eutéctico. Así de esta forma, se entiende con claridad que para evitar el desgaste excesivo, es necesario que la mayor cantidad de superficie se encuentre cubierta por carburos pro-eutécticos; es decir, que aunque se tengan dos aleaciones con la misma proporción de carburos, será muy importante la distribución que estos muestren, para así lograr cubrir la mayor área posible de la superficie expuesta. A causa de un número de diferentes mecanismos, la erosión ocurrirá, dependiendo de la composición, tamaño, velocidad, ángulo de impacto y forma de las partículas erosionadoras, por un lado y por el otro de la composición y la micro-estructura de la superficie que viene a ser erosionada. Todos estos parámetros, los cuales incluyen composición química, su efecto en la micro-estructura y esta su vez en las propiedades mecánicas, afectarán en mayor o menor grado la resistencia a la erosión a alta temperatura con oxidación.

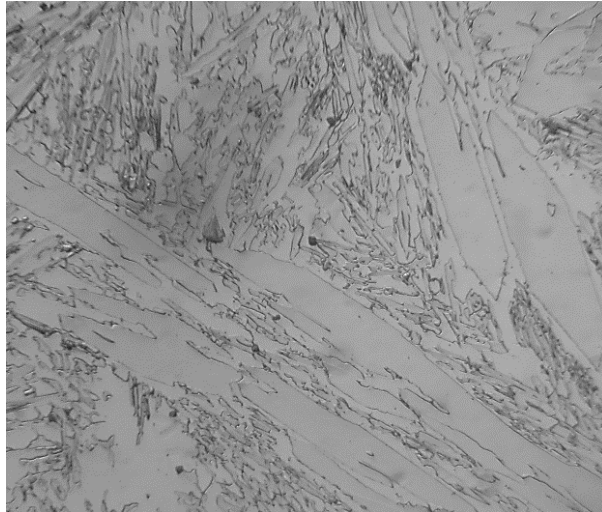


Fig. 5.4 Micrografía de la aleación 4

En la microestructura de la Fig. 5.4 pueden apreciar los carburos pro-eutéticos del tipo M_7C_3 con una morfología hexagonal la cuál es característica de este tipo de carburos. Los carburos M_7C_3 son productos de un revenido y se usa para eliminar la austenita retenida en aceros rápidos que se halla en aceros al cromo, resultante de la disolución a altas temperaturas [Jesús García I.]. Para aleaciones eutéticas para menores relaciones de Cr/C y menores contenidos de Cr, los carburos eutéticos son de forma simétrica, regulares y no forman redes continuas de carburos asimétricos bordeando los granos, que presentan peores comportamientos en el impacto repetido y que son el caso de las hipoeutéticas con bajas relaciones Cr/C y las hipereutéticas donde aparecen también grandes carburos primarios [E. Albertin].

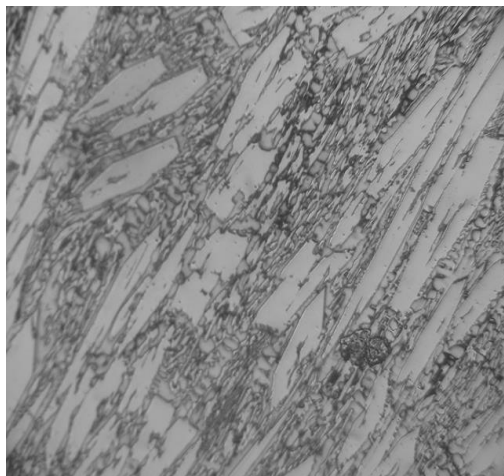


Fig. 5.5 Micrografía de la aleación 5

En la figura 5.5 se muestra la micrografía de la aleación con un contenido de carbono de 4.5 por ciento en masa, en donde se aprecian como la estructura va cambiando a una forma declaradamente laminar cuando la austenita no es lo suficientemente grande en volumen para impedir la formación estable de la estructura eutéctica

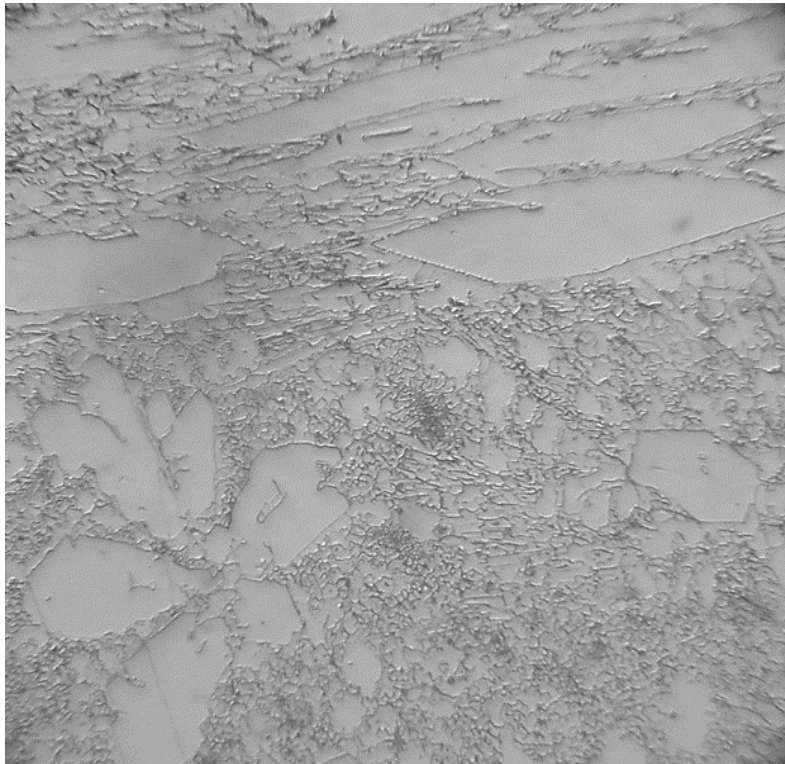


Fig. 5.6 Micrografía de la aleación 6

En la Fig. 5.6 se ve la micro-estructura del eutéctico es formado en referencia a la cantidad de austenita (fase γ) formada durante el proceso de solidificación. En cantidades que alcanzan hasta 20% de carburos, los sitios de la nucleación de estos, vienen a ser los espacios inter-granulares, los cuales son parte del eutéctico. Cuando se tienen cantidades de carburos de 20 a 30%, el eutéctico comprende carburos laminares, los cuales se extienden hacia la parte externa de la matriz austenítica a partir del centro de los espacios inter-dendríticos, formando una roseta muy característica. También se pueden ver algunos carburos elongados.



Fig. 5.7 Micrografía de la aleación 7

En la Fig. 5.7 se muestra la micrografía de la aleación 7 se observa que en el caso de las aleaciones con Mo el problema es que aumenta sustancialmente la cantidad de ferrita de acuerdo a como fue corroborado en las mediciones de propiedades magnéticas, lo cual se explica más afondo en el siguiente capítulo. La ferrita tiene muy baja resistencia al desgaste y por ello se pierden propiedades de resistencia a la erosión, por lo que la conclusión de esto es que el molibdeno de manera directa (Mo en solución en la matriz) o de manera indirecta (promoviendo la precipitación de fases que empobrecen a la matriz de elementos austenitizantes) es el responsable de la baja resistencia a la erosión al promover la transformación de la matriz austenítica a una fase ferrítica.

PÉRDIDA DE PESO

Los métodos no electroquímicos están representados principalmente por los ensayos gravimétricos, un ejemplo es la prueba de pérdida de peso, que nos da resultados preliminares sobre la velocidad de corrosión del material. Se tomaron 7 probetas de cada aleación experimentales para su estudio, cada una de composición diferente, además de un alto contenido en carbono y cromo, estas a su vez se compararon con un acero inoxidable 304, porque se conoce que las

características del acero inoxidable son impartidas por el cromo y algún otro elemento como el níquel. En algunos aceros inoxidables, la inoxidabilidad o pasividad es impartida solamente por la adición del cromo [Jesús García L.]. Para la prueba de pérdida de peso se empleó la mezcla de NaCl – KCl a una temperatura de 670 °C, por 96 horas. Un alto contenido de cloruros de metales pesados y alcalinos son particularmente destructivos para las capas de óxidos protectoras formadas a altas temperaturas, incluso se forma a temperaturas muy por debajo del punto de fusión de las sales, En muchos casos el óxido de cromo es fácilmente atacado por las sales de cloruro, mientras que la alúmina y sílice demuestran una mayor estabilidad y por lo tanto la capa de estos óxidos es más eficaz que el óxido de cromo para evitar la penetración de los componentes agresivos hacia el interior del material [Y.S. Li].

En la Figura. 5.8, se muestra el proceso de pérdida de peso que se llevó a cabo durante cuatro días de las aleaciones al alto cromo – alto carbono, mostrando así los resultados de la reacción de las aleaciones con la mezcla de sales de cloruro.

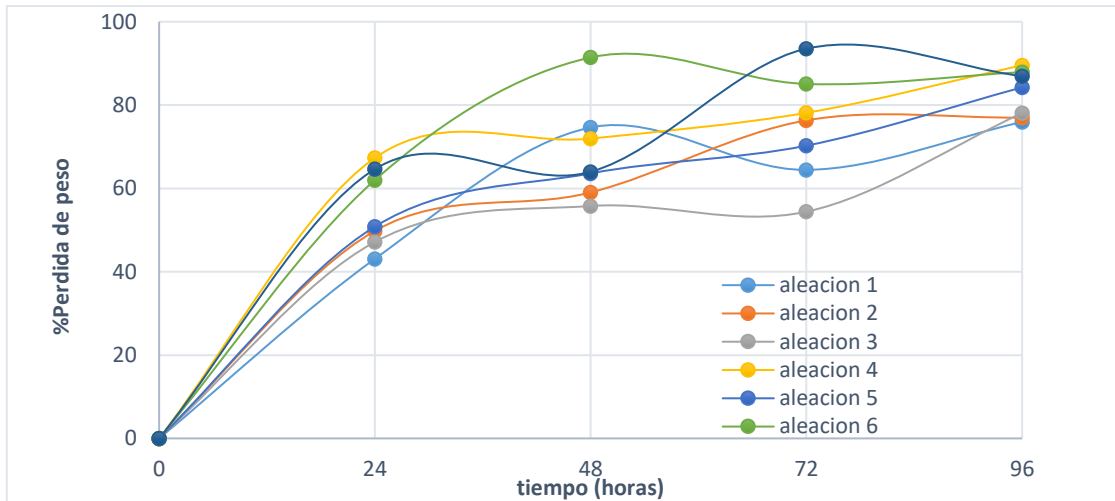


Fig. 5.8. Representación gráfica de la pérdida de peso de muestras al alto carbono y alto cromo en mezcla de sales de NaCl – KCl a 670 °C.

En la prueba de pérdida de peso se evalúa principalmente el cambio de pérdida de peso con respecto al peso original. La pérdida de peso es una función de la temperatura, en este caso se mantuvo constante la temperatura y lo que varía es el tiempo. En mezcla de sales el tipo de corrosión más típica es la corrosión intergranular [J.E. Indacochea, G.Y. Lai]. La temperatura se mantiene constante pero es el tiempo el que define la pérdida de masa, como ya se mencionó con anterioridad que el tipo de corrosión que se está llevando a cabo es corrosión intergranular, por lo tanto entre más tiempo se deje la muestra dentro de las sales y a 670 °C, la muestra se ira degradando debido al tipo de corrosión y las reacciones que se lleven a cabo con la mezcla de sales de cloruros y los elementos del material. La literatura sugiere que la corrosión en mezcla de sales de cloruros está controlada más por el oxígeno y el agua absorbida en la sal. No todos los oxidantes como el H^+ , o el O_2 , se originan en el medio corrosivo, algunas veces están presentes en la mezcla de sales y pueden formar H_2O y OH^- , durante la reacción de disociación a elevada temperatura. La corrosión de muestras de alto carbono no debe ser a altas temperaturas y no deben ser expuestas por mucho tiempo en el medio corrosivo porque el ataque corrosivo intergranular sería más agresivo en la muestra. La

pérdida de masa debido a la corrosión en sales fundidas a altas temperaturas es causada por los tiempos tan largos de exposición en las sales fundidas. Después de los experimentos en corrosión en mezcla de sales fundidas las muestras son evaluadas con respecto al cambio en el peso [M. Hofmeister]. La oxidación a alta temperatura del cromo ha sido previamente investigada. Cuando el Cr se oxida a 1 atm, el Cr exhibe un comportamiento protector que comúnmente se interpreta en términos de cinética parabólica, las constantes de velocidad parabólica pueden variar en más de cuatro órdenes de magnitud. Esto demuestra claramente la necesidad de una mejor comprensión del mecanismo de oxidación y de los muchos factores que influyen en la oxidación como el contenido de impurezas, el pretratamiento de los metales y los efectos de la preparación de la superficie.

En la Fig. 5.8 se puede ver que la oxidación inicial es aproximadamente parabólica en todas las curvas. Después de una oxidación más prolongada, las curvas de % pérdida de peso frente al tiempo presentan roturas repetidas, y la oxidación global se puede ver como una secuencia de etapas de protección.

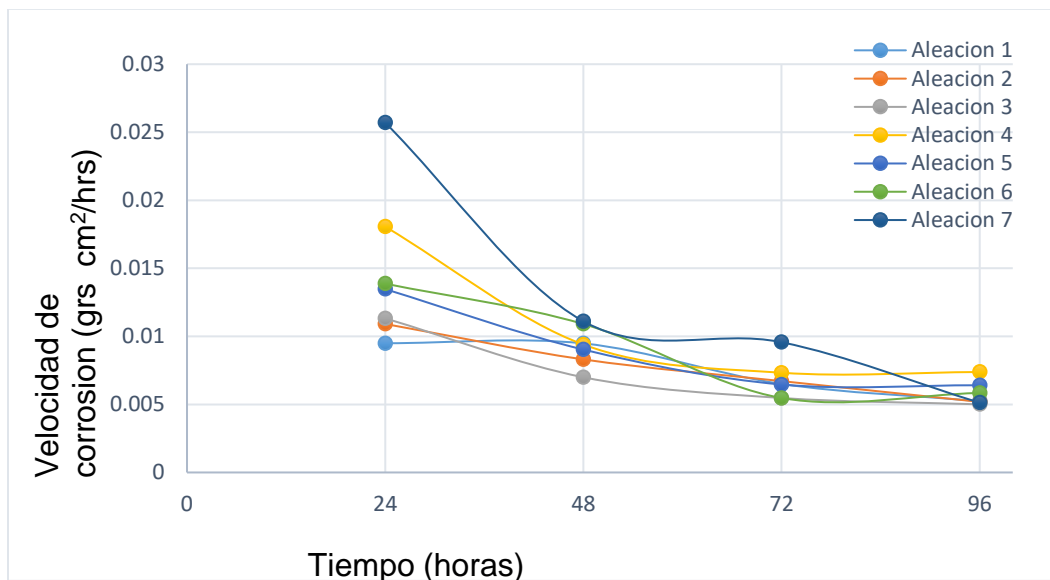
De la Fig. 5.8 se muestra el porcentaje en pérdida de peso de las aleaciones. De 0 a 24 horas todas las aleaciones reaccionan formando la capa protectora de óxidos, unas más rápido que otras, las aleaciones 1, 2, 3 y 5 son las que menor porcentaje en pérdida de masa presentan lo cual es debido a que estas aleaciones tienen menor concentración de cromo y la velocidad de corrosión es menor. Las aleaciones que presentan mayor porcentaje en pérdida de masa son las aleaciones 4, 6 y 7 debido a que estas aleaciones contienen la mayor concentración de cromo, las reacciones son más rápidas y forman una capa de óxidos más gruesa. De 24 a 48 horas el comportamiento es de protección para las aleaciones 4 y 7 ya que disminuye el porcentaje en pérdida de peso. Para las aleaciones 1 y 6 el porcentaje en pérdida de masa sigue aumentando debido a que las aleaciones siguen reaccionando por la alta concentración de cromo formando así una capa gruesa de óxidos, las aleaciones 2, 3 y 5 son las que menor porcentaje en pérdida de masa presentan, menor al 60 %, su comportamiento es de reacción porque la pérdida de masa sigue aumentando con el tiempo. De 48 a 72 horas las aleaciones 6 y 1 tienen comportamiento de protección debido a que el porcentaje en pérdida de masa

disminuye, lo contrario le sucede a las aleaciones 7 y 2 que ahora están reaccionando formando una capa gruesa de óxido de cromo y de hierro. Para la aleación 4 y 5 el mecanismo solo es de reacción no hay protección, conforme aumenta el tiempo la pérdida de masa aumenta. La aleación 3 es la que menor % en pérdida de masa presento y en el transcurso de las horas presento el mecanismo de reacción.

Tabla 4.2. Valores de velocidad de corrosión de las muestras al alto carbono y alto cromo

Velocidad de corrosión (grs * cm ² /hrs)							
Muestra	5.15 C 21.08 Cr	5.09 C 21.25 Cr	4.65 C 22.52 Cr	4.29 C 30.48 Cr	4.1 C 29.7 Cr	3.93 C 27.7 Cr	3.82C 28.79 Cr
Día 1	0.0094	0.0109	0.0113	0.0181	0.0134	0.0139	0.0257
Día 2	0.0094	0.0083	0.0070	0.0094	0.0090	0.0109	0.0111
Día 3	0.0065	0.0067	0.0055	0.0073	0.0064	0.0055	0.0096
Día 4	0.0052	0.0051	0.0050	0.0074	0.0064	0.0045	0.0051

Fig. 5.9. Representación gráfica de la velocidad de corrosión de las muestras al alto carbono y alto cromo.



MICROGRAFIA Y MAPEO DE LA CORROSIÓN DE LAS ALEACIONES EN SALES FUNDIDAS DE NaCl y KCl A 96 HORAS.

Se realizó la pérdida de peso de cada una de las muestras que fueron sometidas a temperaturas de 670 °C en sales de NaCl y KCl a 24 horas y 96 horas. Se utilizó el microscopio de barrido (SEM) para llevar a cabo el mapeo de las muestras y ver el comportamiento que tuvo la sal fundida sobre el material.

Mapeo de la aleación 1 a 96 horas

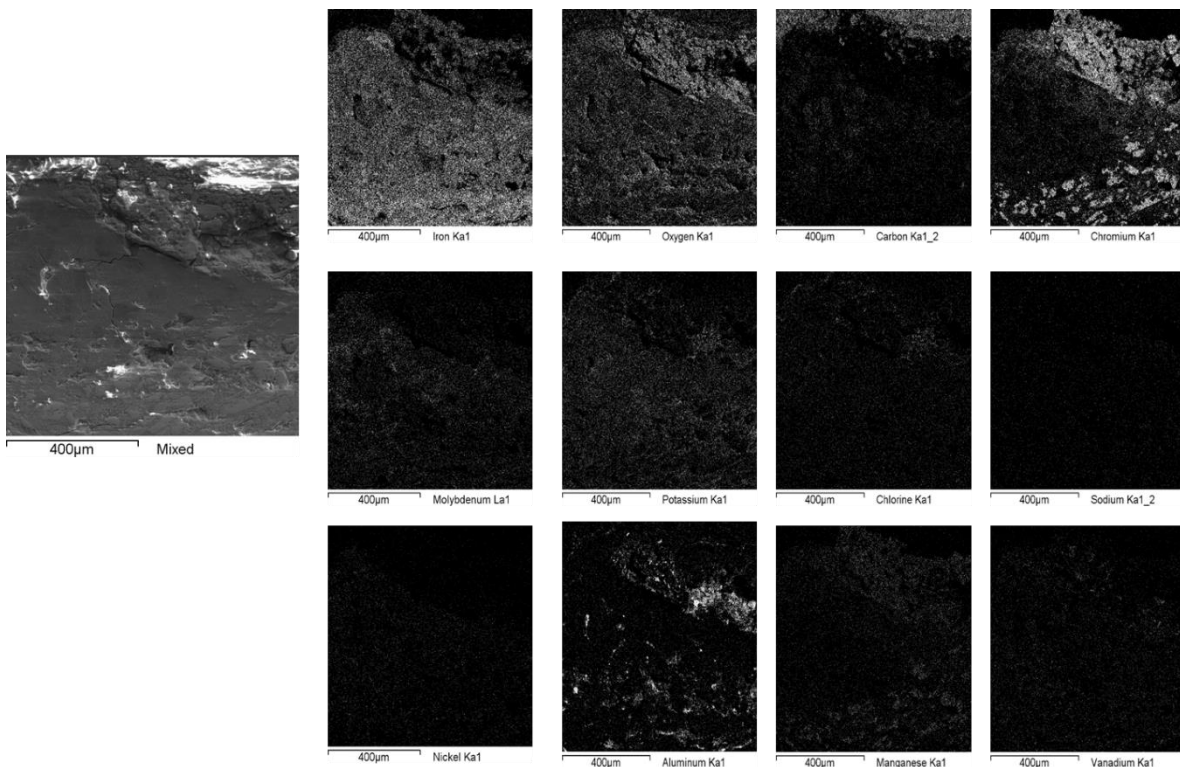
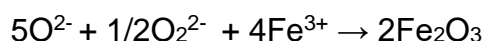
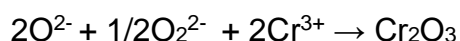


Figura 5.10. Micrografía de la superficie corroída de la aleación 1 así como el mapeo por dispersión de rayos X de Fe, O, C, Cr, Mo, P, Na, Ni, Mn y V, de las pruebas de pérdida de masa en NaCl - KCl a 670 °C a 96 horas.

En la Fig. 5.10. Se muestra la microestructura de la superficie 5.15 C con un contenido de cromo de 21.08 Cr, corroída en sales fundidas de NaCl y KCl a 670 °C pero a 24 horas. En el mapeo se puede ver la presencia de cada uno de los elementos de aleación a excepción del potasio y el azufre ya que ellos volatilizan a muy baja temperatura. Se observa mayor presencia de oxígeno en la interface entre

el material y la capa de productos de corrosión. En el mapeo del carbono se observa la presencia de este en la matriz del material, en la interface y en mayor cantidad en la capa de productos de corrosión. En el mapeo del cromo se observa en la matriz del material la forma hexagonal de los carburos de cromo pero ya cerca de la interface se observa como los carburos se están degradando reaccionando con el oxígeno presente en la interface y produciendo la formación de los productos de corrosión sobre la superficie del material como óxidos de cromo y óxidos de hierro. Las reacciones que se llevan a cabo en la interface entre el material y las sales fundidas son las siguientes:

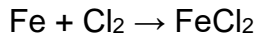
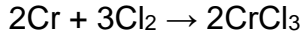


Otras de las reacciones que pueden ocurrir en la interface es cuando el óxido de cromo y el óxido de hierro reaccionan con los cloruros, esto ocurre en ambientes con baja presión parcial del oxígeno y esto sucede solamente en la interface metal sales fundidas.



Se observa cómo la capa de óxidos de cromo y óxidos de hierro reaccionan con los cloruros, formando cloruros metálicos ocasionando la disolución de la capa protectora. Los cloruros metálicos tienen altas presiones de vapor y pueden propagarse fácilmente hacia dentro del material, donde el oxígeno alcanza su mayor presión parcial favoreciendo que la reacción inversa se lleve a cabo. Que los cloruros metálicos sean oxidados para formar óxido de cromo y óxido de hierro haciendo que el material se vuelva poroso y agrietado, permitiendo así que la velocidad de corrosión se incremente. Se observa el agrietamiento y porosidad de la muestra, también se observa un mayor espesor de la capa de productos de corrosión de óxido de cromo y de óxido de hierro. En el mapeo del cromo se observa que los carburos compuestos de cromo y de hierro se están disociando debido a que el cromo y el hierro están reaccionando ya sea con el cloro o con el oxígeno para formar óxidos de cromo y óxidos de hierro dejando así más carbono libre como se observa en el mapeo del carbono. Se observa como iones cloro o cloruros

metálicos se propagan por las grietas que ya se formaron esto ocurre porque los cloruros tienen mayor presión y pueden alcanzar regiones donde la sal fundida no puede llegar. A 96 horas el ataque fue más severo esto puede ocurrir cuando hay especies gaseosas que se les facilita el transporte por la zona agrietada y porosa, donde pueden llevarse a cabo las siguientes reacciones:



Así como las reacciones donde se forman los óxidos de cromo y óxidos de hierro.

Mapeo de la aleación 2 a 96 horas

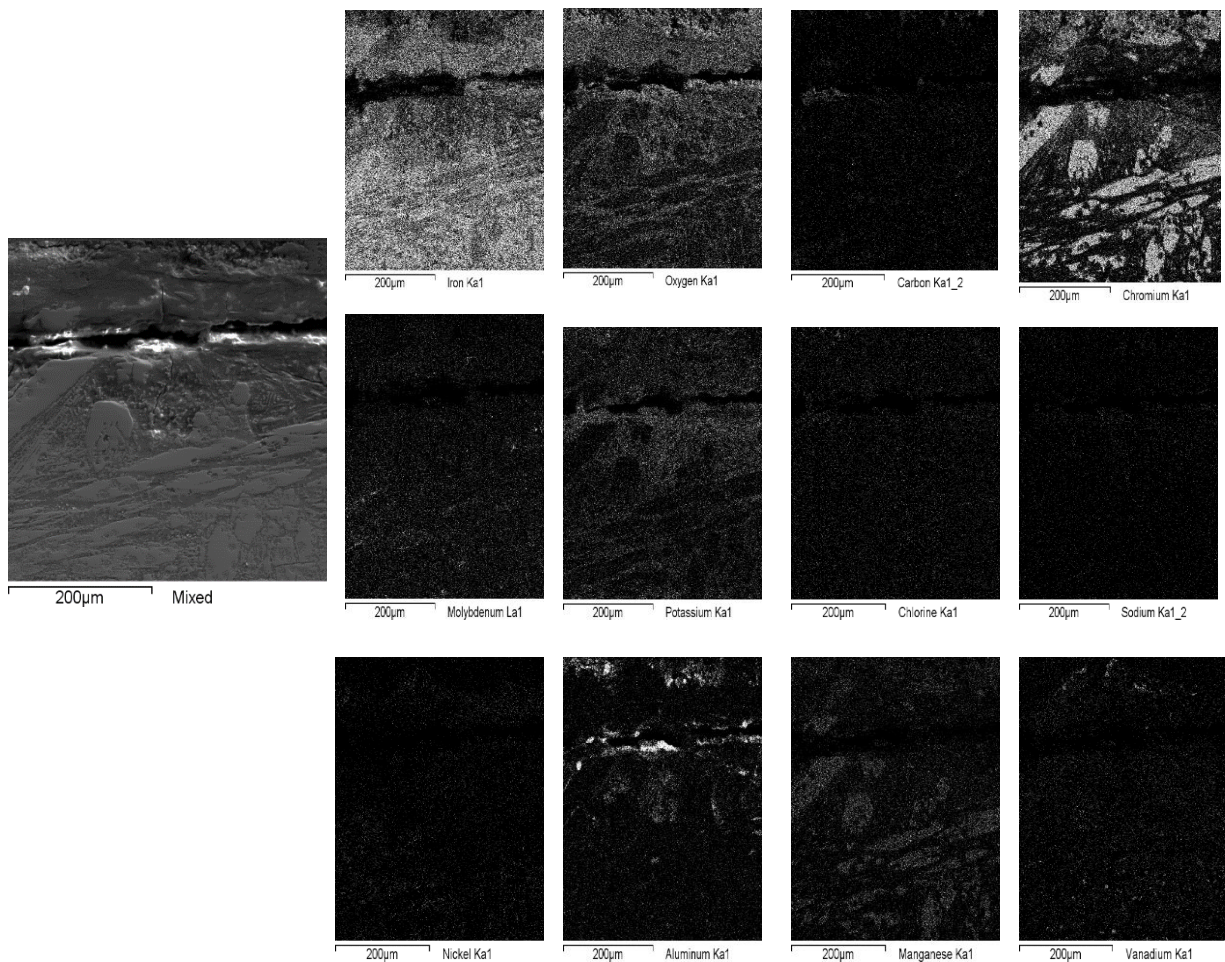
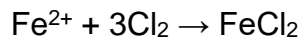


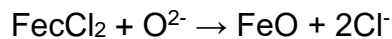
Figura 5.11. Micrografía de la superficie corroída de la aleación 2 así como el mapeo por dispersión de rayos X de Fe, O, C, Cr, Mo, P, Na, Ni, Mn y V, de las pruebas de pérdida de masa en NaCl - KCl a 670 °C a 96 horas.

En la Fig. 8. Se muestra el mapeo de la superficie de la fundición que tiene un contenido de carbono de 5.09 C y con un contenido de cromo de 21.25 Cr corroída en sales fundidas de NaCl y KCl a 670 °C a 24 horas. En el mapeo se puede ver la micrografía de cada uno de los elementos que forman la fundición, el potasio y el azufre no se ve en el mapeo debido a que estos elementos volatilizan a muy bajas temperaturas. En la micrografía de la superficie se puede ver como la sal está atacando al material ocasionando la degradación de este material, debido a que el hierro es el principal componente de esta fundición se observa en la micrografía la presencia de este sobre la superficie de la fundición. En la micrografía del oxígeno el oxígeno está reaccionando con el material que está quedando al descubierto debido al ataque de los cloruros que están degradando la interface y si los cloruros formados reaccionan con el O^{2-} se llevan a cabo siguientes reacciones:

Al mismo tiempo el Fe puede ser oxidado por los iones Cl^- de la mezcla de sales.



Formando $FeCl_2$ como productos de corrosión que pueden reaccionar con los iones O^{2-} de la siguiente forma:



Mapeo de la aleación 3 a 96 horas

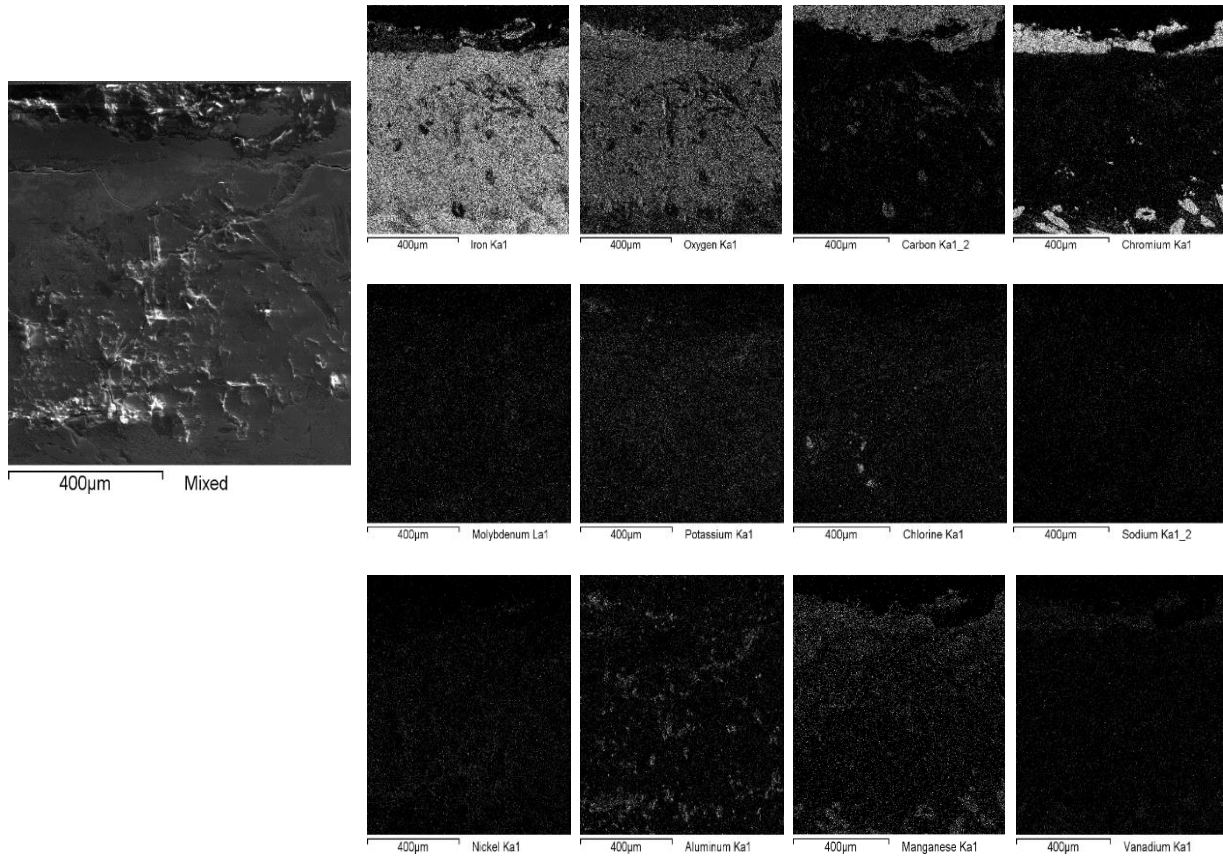
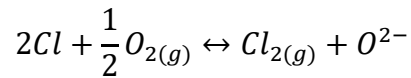


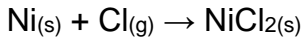
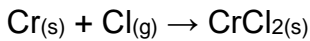
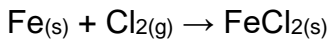
Figura 5.12. Micrografía de la superficie corroída de la aleación 3 así como el mapeo por dispersión de rayos X de Fe, O, C, Cr, Mo, P, Na, Ni, Mn y V, de las pruebas de pérdida de masa en NaCl - KCl a 670 °C a 96 horas.

En la Fig. 9. Se muestra el mapeo de la superficie de la fundición que tiene un contenido de carbono de 5.09 C y con un contenido de cromo de 21.25 Cr corroída en sales fundidas de NaCl y KCl a 670 °C a 96 horas. La velocidad de corrosión por parte de mezcla de sales de cloruros está controlada por el oxígeno, algunos oxidantes no se originan del medio ambiente, pero algunos como el O₂, H⁺, H₂O y OH⁻ están comúnmente presentes en la mezcla de salea y se pueden formar durante la reacción de disociación a elevada temperatura. El tipo de corrosión que comúnmente ocurre en este tipo de corrosiones de mezcla de sales de cloruros es la corrosión intergranular, la corrosión intergranular se puede evitar limitando el contenido de carbono o estabilizando la muestra con los carburos de carbono formados. Como se muestra en las micrografías de sección transversal, el ataque

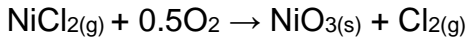
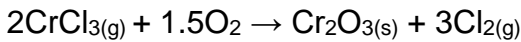
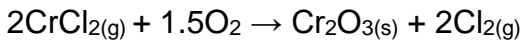
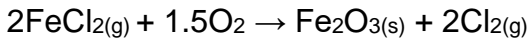
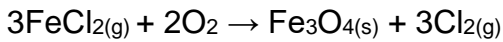
corrosivo en todas las muestras es similar. Cantidades bajas de carbono en aceros inoxidables no mejora la resistencia a la corrosión intergranular, que es comúnmente asociada a la formación de carburos de cromo en los límites de grano. La presencia de oxígeno sobre la superficie puede ser relacionada a que la cantidad de sal es insuficiente. El Cl_2 está presente en la sal reaccionando con el oxígeno de la siguiente forma.



El Cl_2 también se puede formar a consecuencia de la reacción del Cl^- con el Cr_2O_3 formado sobre la superficie. Asumiendo que la presión parcial del cloro es alta y que la presión parcial del oxígeno es baja en la interfase metal/óxido, la penetración del cloro a través de la capa de óxido formando cloruros metálicos como se muestra a continuación:



Los cloruros metálicos formados pueden evaporarse y difundir hacia el metal debido a las grietas y a los poros, principalmente en donde hay presión parcial baja del oxígeno llevándose a cabo las siguientes reacciones con los óxidos:



Este proceso es conocido como ciclo de oxidación – cloración, o también como oxidación activa, donde se lleva a cabo la formación de la capa pasiva.

Mapeo de la aleación 4 a 96 horas

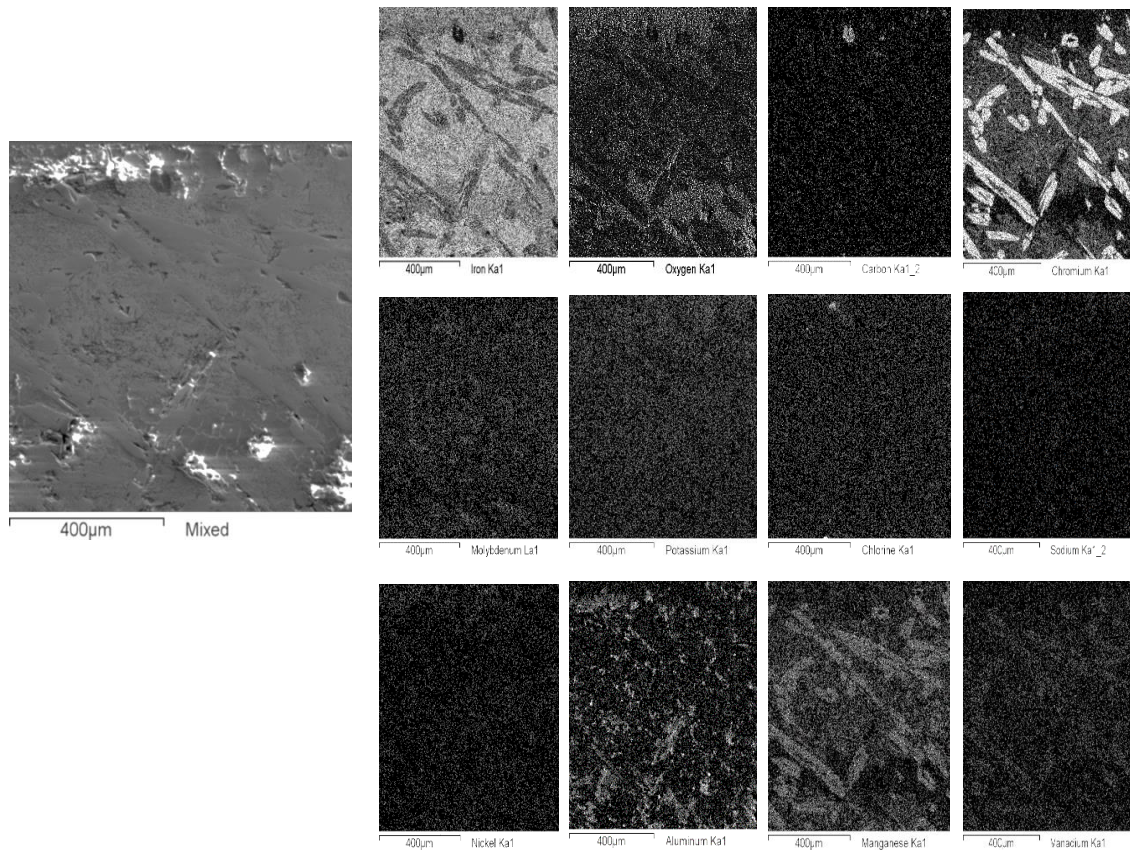


Figura 5.13. Micrografía de la superficie corroída de la aleación 4 así como el mapeo por dispersión de rayos X de Fe, O, C, Cr, Mo, P, Na, Ni, Mn y V, de las pruebas de pérdida de masa en NaCl - KCl a 670 °C a 96 horas.

La corrosión a alta temperatura es un problema que ocurre tanto en combustión de biomasa como en residuos, la combinación de un metal alcalino, la presencia de compuestos que contienen cloro y un contenido bajo en sulfuro son los responsables de una corrosión natural de la biomasa a alta temperatura. Para prevenir o reducir la corrosión los quemadores son operados a bajas temperaturas. Aleaciones con cromo ayudan a la formación de una capa protectora de óxido de cromo y óxido de hierro, $(Cr,Fe)_2O_3$. En combustión de biomasa, la acelerada oxidación de los tubos a elevada temperatura es atribuida al cloruro de potasio. Estudios recientes indican que el carbonato de potasio (K_2CO_3) y cloruros de potasio pueden ser un factor que contribuye a acelerar la oxidación. La reactividad de cloruros alcalinos en particular KCl en aceros inoxidable ha sido extensamente estudiada, pero hay pocos análisis del papel que juegan los cloruros alcalinos en la

oxidación acelerada del cromo. A pesar de que los detalles del mecanismo de reacción del cromo son difíciles de alcanzar, se acepta que el mecanismo de reacción ocurre a través de intermediarios tales como cromatos alcalinos Na_2CrO_4 o K_2CrO_4 . La iniciación de la fase de la reacción ocurre entre el cloruro y la capa protectora de óxido de cromo, formando un cromato bajo condiciones de cloro gaseoso.

Mapeo de la aleación 5 a 96 horas

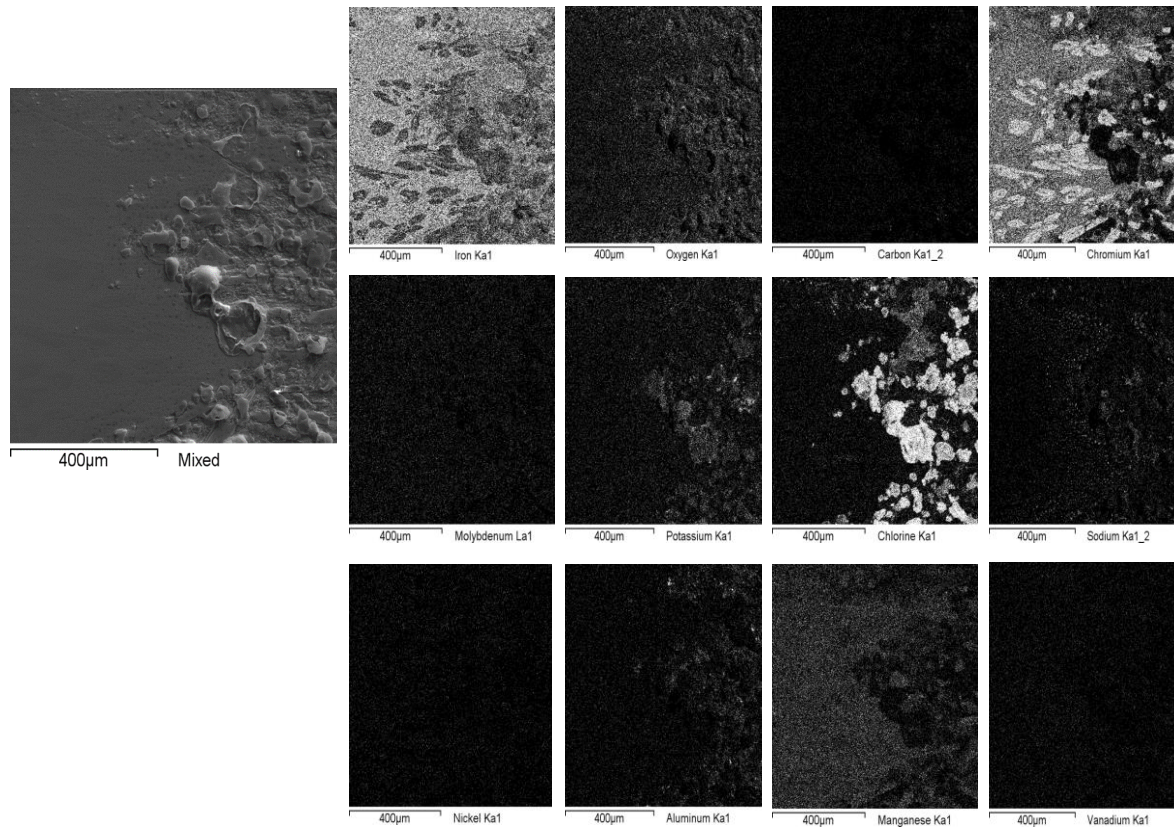


Figura 5.14. Micrografía de la superficie corroída de la aleación 5 así como el mapeo por dispersión de rayos X de Fe, O, C, Cr, Mo, P, Na, Ni, Mn y V, de las pruebas de pérdida de masa en NaCl - KCl a 670 °C a 96 horas.

En la Fig. 5.14 se observa la micrografía de la superficie corroída de la aleación 5 y el mapeo de los elementos de aleación, en la micrografía se observa una zona donde la corrosión por el cloro daña la superficie de la muestra penetrando los iones del Cl hacia dentro de la muestra, en la misma micrografía se observa otra zona que

no fue tan afectada por las sales. También se llevó a cabo el mapeo de los diferentes elementos que forman la aleación como el Hierro, Manganeso, Carbono, Cromo, Niquel, Molibdeno y Vanadio, hay otros elementos que forman la aleación y que no aparecen en el mapeo como el Azufre, Silicio, Fosforo y Titanio, ya que son elementos que tienen muy bajo punto de ebullición por lo tanto pueden sufrir evaporación y también porque su composición es muy baja. Hay otros elementos que se encuentran en el mapeo de la aleación como el Oxígeno, potasio, cloro y Sodio estos elementos se encuentran principalmente en la zona donde se está llevando a cabo la corrosión del material, en el mapeo del cromo se puede ver como se está llevando a cabo el mecanismo de reacción donde los carburos formados a base de cromo y carbón se están dissociando, también podemos ver en el mapeo del cloro que se encuentra en la zona de mayor corrosión y daño de la muestra.

Mapeo de la aleación 6 a 96 horas

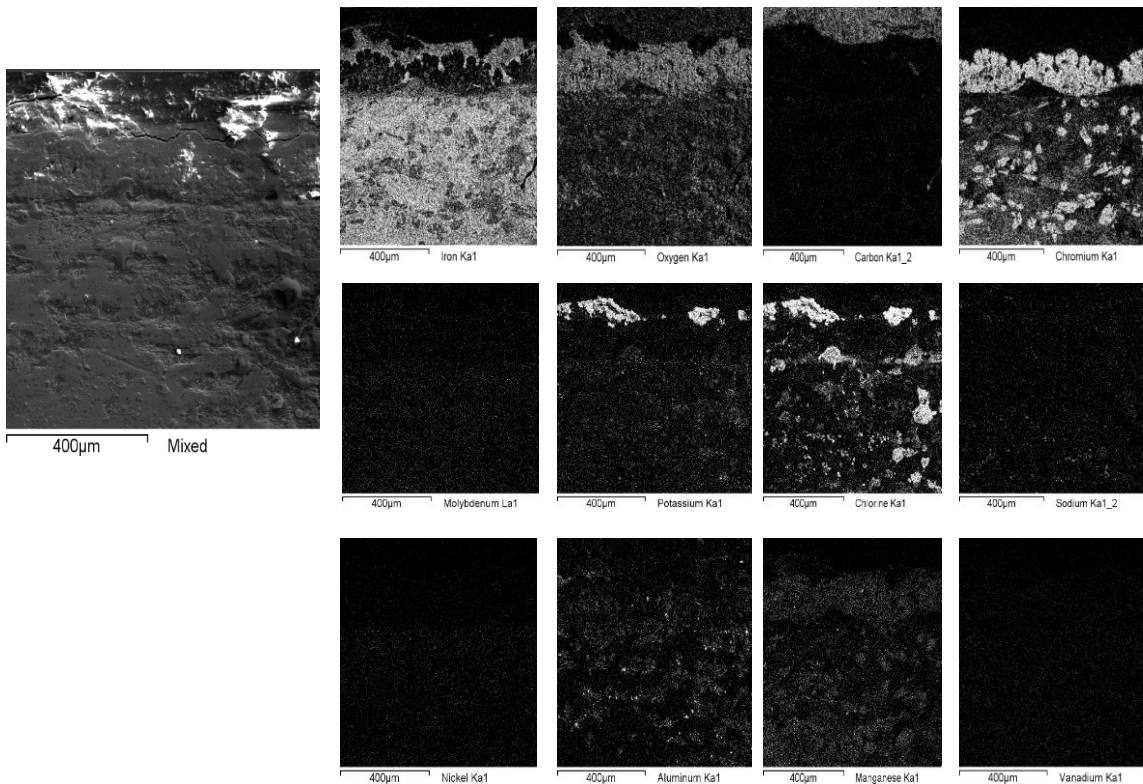


Figura 5.15. Micrografía de la superficie corroída de la aleación 6 así como el mapeo por dispersión de rayos X de Fe, O, C, Cr, Mo, P, Na, Ni, Mn y V, de las pruebas de pérdida de masa en NaCl - KCl a 670 °C a 96 horas.

En la Fig. 5.15 se puede ver la micrografía de la aleación 6, en esta aleación se puede ver que la corrosión por las sales afectaron a toda la muestra de manera uniforme también se puede notar una división entre la aleación y la capa de productos de corrosión, en el mapeo de los elementos se encuentra el hierro, oxígeno, carbono, cromo, potasio y cloro como principales componentes de la capa de productos de corrosión.

Mapeo de la aleación 7 a 96 horas

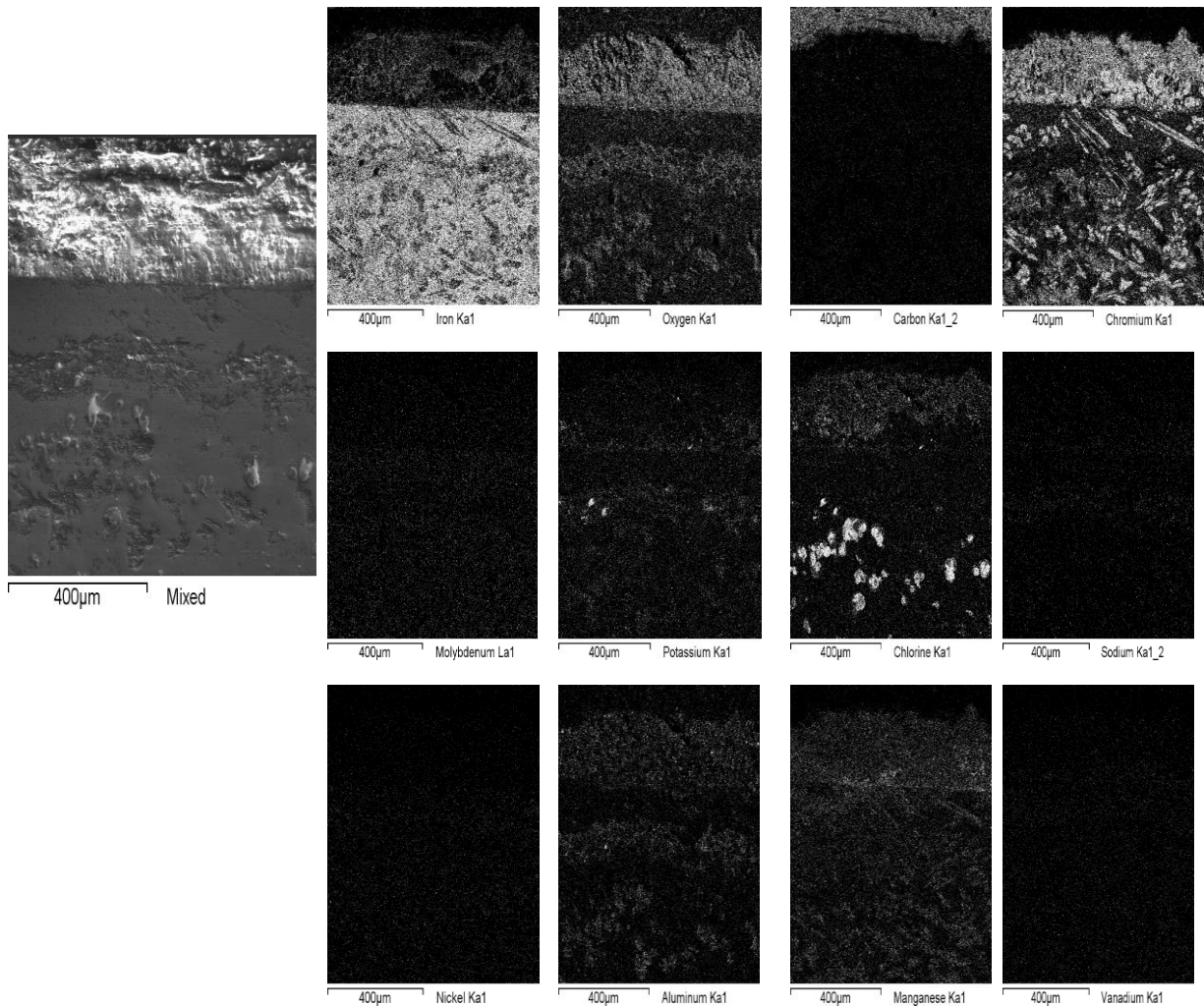


Figura 5.16. Micrografía de la superficie corroída de la aleación 7 así como el mapeo por dispersión de rayos X de Fe, O, C, Cr, Mo, P, Na, Ni, Mn y V, de las pruebas de pérdida de masa en NaCl - KCl a 670 °C a 96 horas.

En la Figura 5.16 se muestra la micrografía de la aleación 7 en ella se observan dos zonas una de la aleación corroyéndose y en la otra la capa de productos de corrosión. En el mapeo de los elementos se observa que los principales elementos que se encuentran en la capa de productos de corrosión son el hierro, oxígeno, carbono, cromo, potasio y cloro, en el mapeo del cromo se observa en la zona de la aleación la formación de los carburos de cromo y como van ascendiendo hacia la superficie y el cloro va penetrando la muestra hacia dentro sacando el cromo hacia los productos de corrosión.

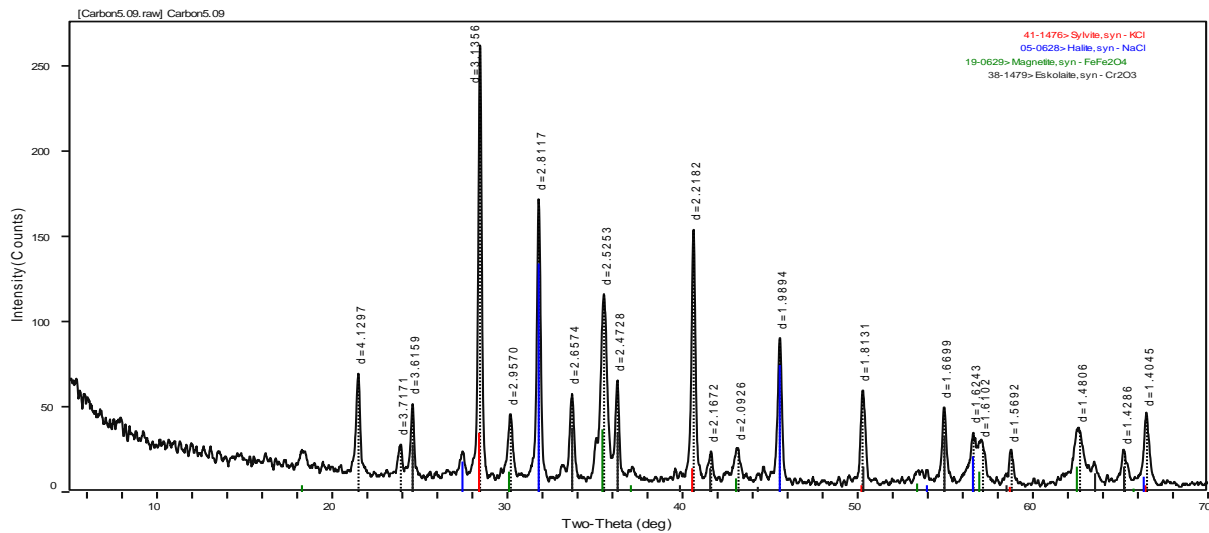


Fig. 5.19 Difracción de rayos X de los productos de corrosión formados durante la corrosión de la aleación 2

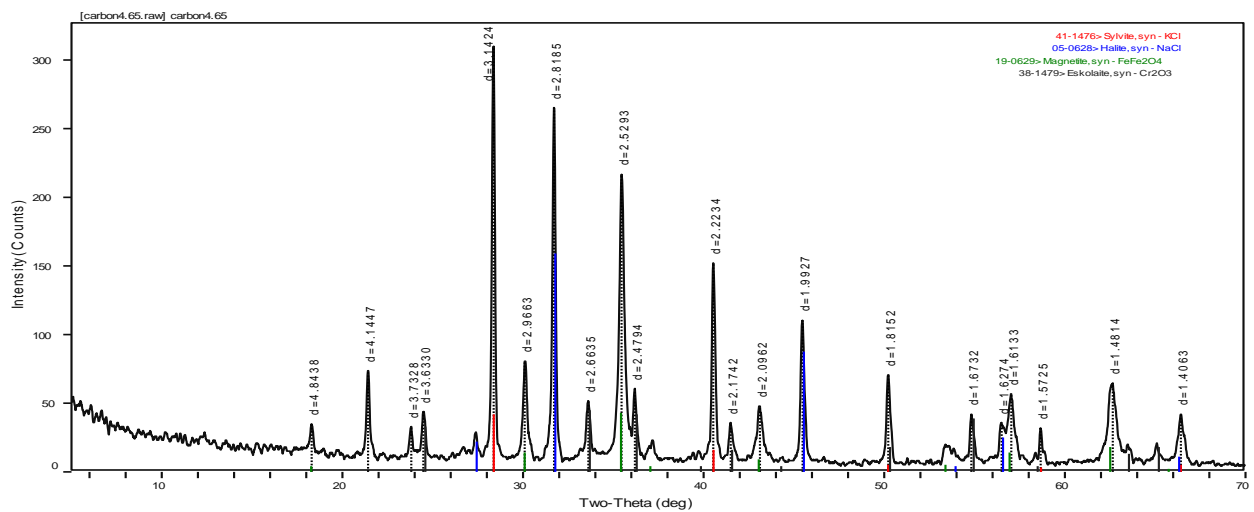


Fig. 5.20 Difracción de rayos X de los productos de corrosión formados durante la corrosión de las aleaciones 3

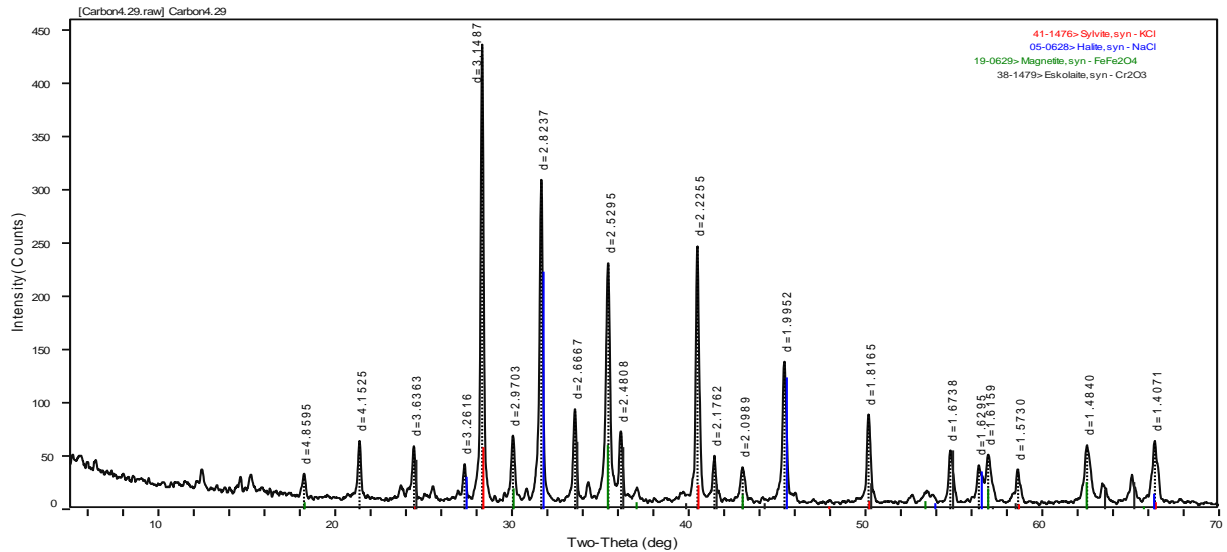


Fig. 5.21 Difracción de rayos X de los productos de corrosión formados durante la corrosión de la aleación 4

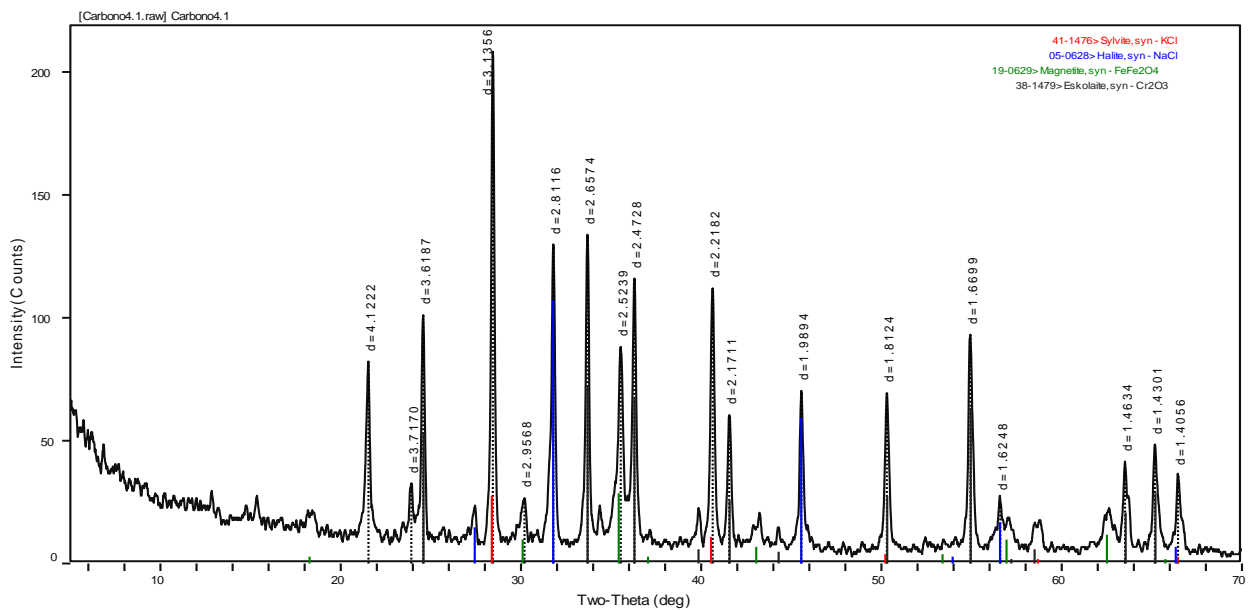


Fig. 5.22 Difracción de rayos X de los productos de corrosión formados durante la corrosión de la aleación 5

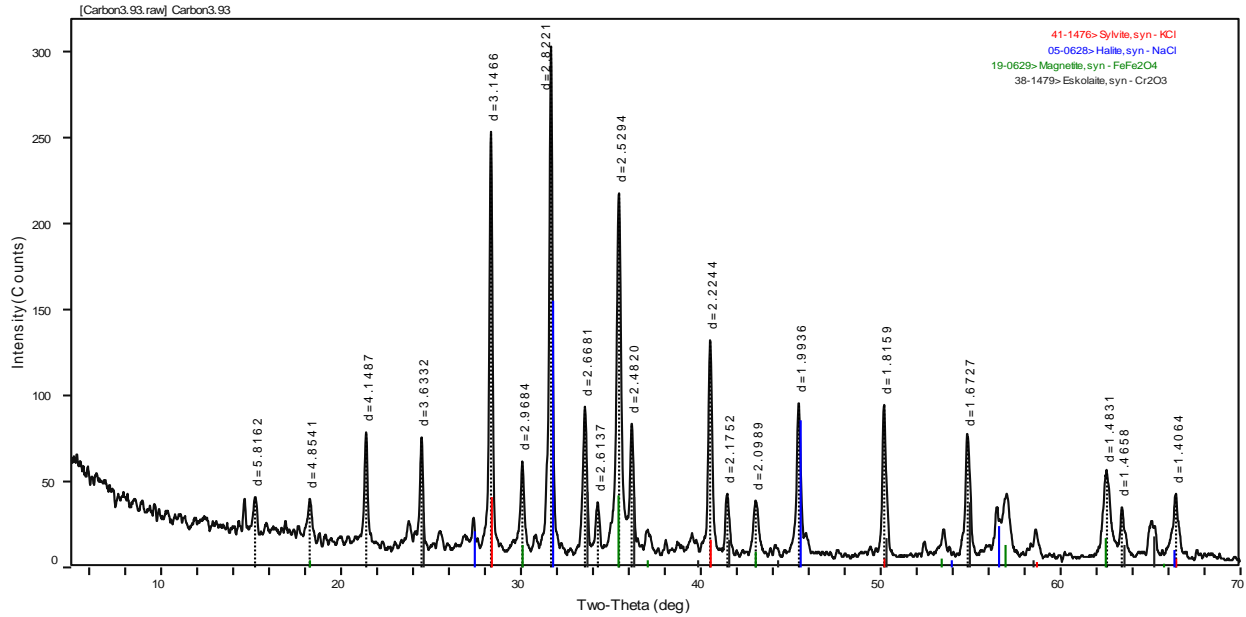


Fig. 5.23 Difracción de rayos X de los productos de corrosión formados durante la corrosión de la aleación 5

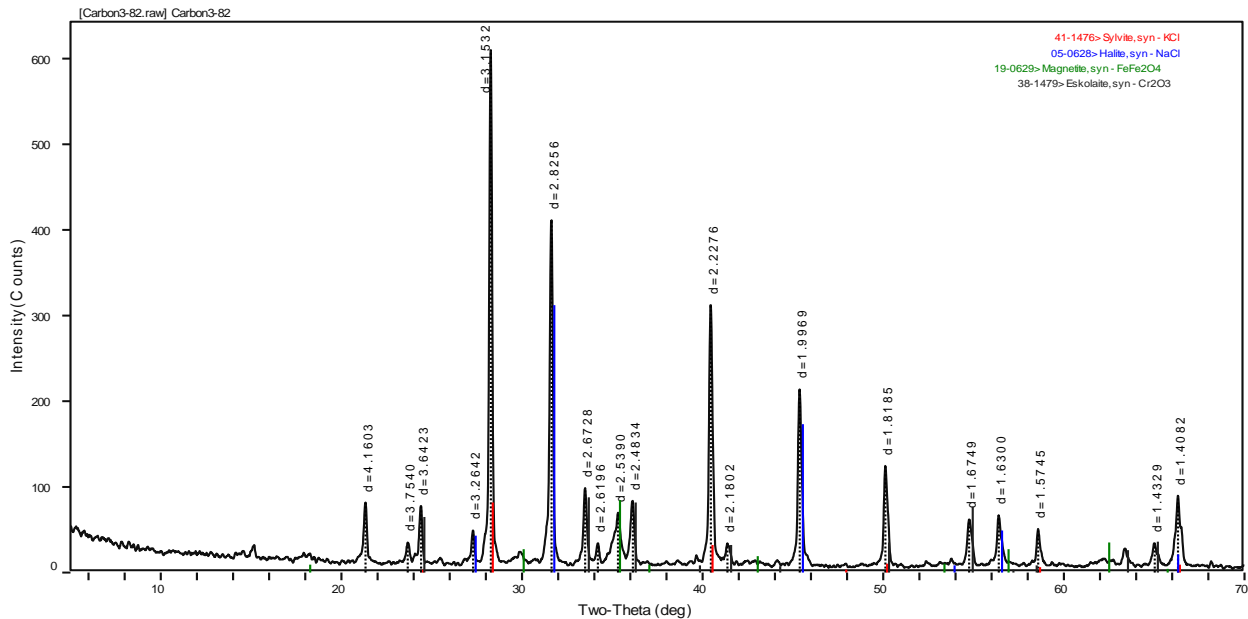


Fig. 5.24 Difracción de rayos X de los productos de corrosión formados durante la corrosión de la aleación 7

La Fig. 5.18 y 5.19 Muestra los patrones de difracción de rayos X de los productos de corrosión de las muestras expuestas a las sales de NaCl – KCl en donde se puede observar.

CURVAS DE POLARIZACIÓN

Utilizando la técnica de curvas de polarización, se realizó un análisis preliminar del proceso corrosivo de las aleaciones y un acero inoxidable 304 en corrosión de sales fundidas de NaCl + KCl a una temperatura de 670 °C. En la Fig. 4.20 se hace una comparación de las curvas de polarización obtenidas de la respuesta de la corrosión en sales fundidas a alta temperatura, también se hacen las extrapolaciones de Tafel, para determinar el valor de I_{corr} y E_{corr} , mostrados en la Tabla 4.3. La Fig. 4.20. Muestra las curvas de polarización potenciodinámicas para las aleaciones evaluadas en NaCl+KCl a 670 °C. La aleación 4 muestra uno de los dos valores más activos mayores comportamientos anódicos ($E_{corr} = -1054.38$ mV) y la menor resistencia a la corrosión ($I_{corr} = 0.2303$ mA/cm²) esto es debido a que esta aleación contiene la máxima concentración de cromo (30.48 % Cr). En general las tendencias de las curvas muestran un comportamiento de corrosión activa, las aleaciones 1, 2 y 3 tienen la mayor corriente de corrosión (3.6644, 1.5277 y 1.8096 mA/cm² respectivamente) debido a que estas tres aleaciones tienen la menor concentración de cromo pero tiene la mayor concentración de carbono. La aleación 5 también tiene una mayor resistencia a la corrosión (1.2882 mA/cm²), esta aleación tiene una mayor concentración de cromo pero menor concentración de carbono, las concentraciones se pueden ver en la Tabla 1 de este capítulo. La aleación 6 y 7 tienen menor corriente de corrosión (0.6837 mA/cm² y 0.8304 mA/cm²) debido a que tienen altas concentraciones de cromo y menores concentraciones de carbono. Para el acero inoxidable 304 tiene un valor mayor en resistencia a la corrosión (1.4345 mA/cm²) porque tiene menor concentración de cromo igual que las aleaciones 1,2 y 3, y tiene mayor concentración de carbono. En general las tendencias de las curvas muestran un comportamiento de corrosión activa cuando las concentraciones de cromo afectan tanto al potencial como a la velocidad de corrosión. A menores concentraciones de cromo el potencial (E_{corr}) disminuye y la I_{corr} aumenta, a mayores concentraciones de cromo el E_{corr} aumenta y la I_{corr} disminuye. Las ramas anódicas no mostraron una zona pasiva alrededor de los valores de E_{corr} . Sin embargo debe observarse que este comportamiento

corresponde al comienzo del proceso de corrosión. Esta tendencia puede cambiar en las exposiciones a largo plazo ya que el proceso de corrosión puede inducir cambios en la química de las sales fundidas, haciéndolas más agresivas o el material puede no ser capaz de regenerar capas protectoras de óxidos.

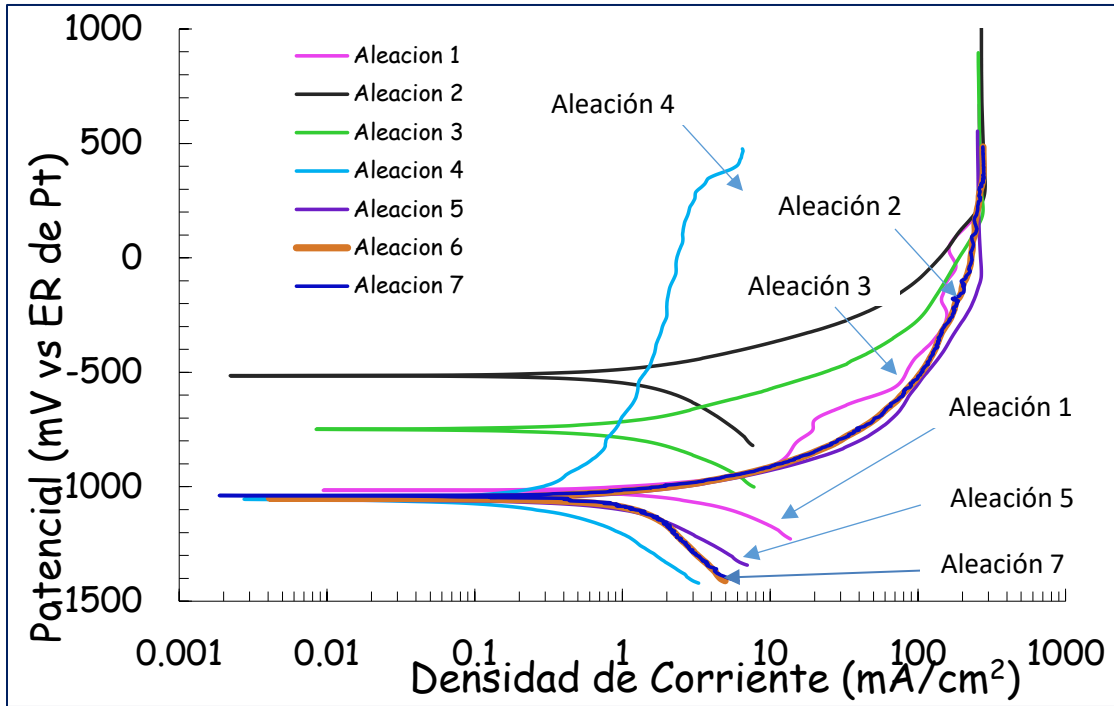


Fig. 5.25 Curvas de polarización de las aleaciones con diferente cantidad de Cromo equivalente expuestas en sales de NaCl + KCl por 96 horas a 670 °C.

Tabla 4.3. Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización para las aleaciones expuestas en sales de NaCl + KCl por 96 horas a 670 °C.

	Ba	Bc	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA/cm²)
Aleación 1	168	268	-1014	3.66
Aleación 2	191	464	-515	1.52
Aleación 3	197	292	-750	1.80
Aleación 4	493	278	-1054	0.23
Aleación 5	145	366	-1059	1.28
Aleación 6	168	607	-1047	0.68
Aleación 7	186	347	-1039	0.83

En la Fig. 4.21 se muestran los valores de densidad de corriente (I_{corr}), graficados para cada una de las aleaciones. Las aleaciones 1, 2 y 3 tienen el mayor valor de I_{corr} (3.6644, 1.5277 y 1.8096 mA/cm²), por lo tanto tendrán la menor resistencia a la velocidad de corrosión, este comportamiento es debido a que estas aleaciones tienen la menor concentración de cromo (21.08, 24.25 y 22.52 % Cr) respectivamente, La aleación 4 es la que presenta el menor valor de I_{corr} (0.2303 mA/cm²) con una concentración de cromo de 30.48 % Cr, para las aleaciones 5, 6 y 7 los valores de densidad de corriente (I_{corr}) (1.2882, 0.6837 y 0.8304 mA/cm²) aumentaron por encima del valor de la aleación 4, debido a que la concentración del cromo en estas aleaciones es un poco menor que la de la aleación 4, para el acero inoxidable el valor de I_{corr} es de 1.4345 mA/cm², este acero inoxidable tiene el 19 % Cr es una concentración menor de cromo idéntica a la de las aleaciones 1, 2 y 3 es por esto que la I_{corr} para estas aleaciones y el acero inoxidable es mayor.

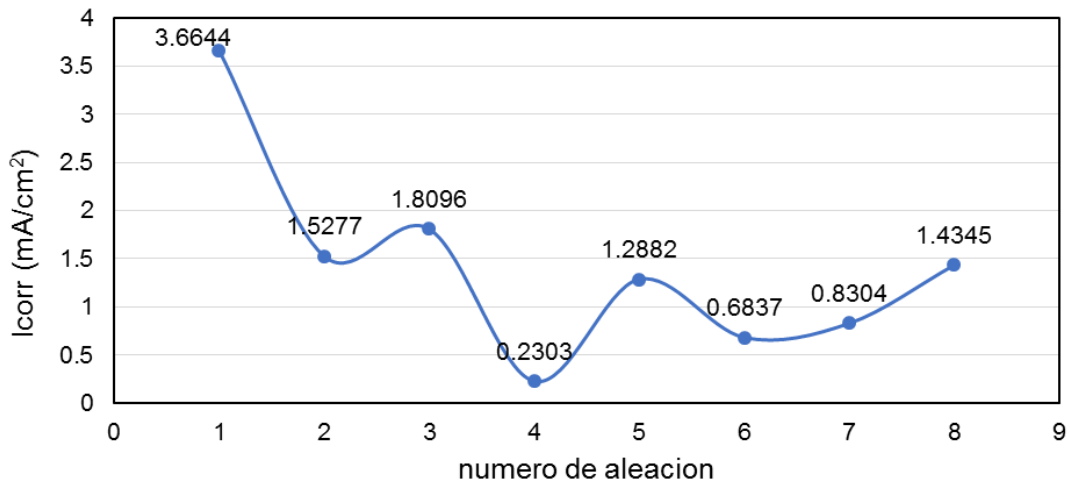


Fig. 5.27 Densidad de corriente I_{corr} , graficado para las 7 aleaciones y el acero inoxidable 304 evaluadas en sales de NaCl + KCl a 670 °C.

La ecuación para el cálculo de la velocidad de corrosión, I_{corr} , a partir de el valor de la resistencia a la polarización se obtiene a través de la ley de Ohm despejando la resistencia (R):

$$E = IR \quad (4.1)$$

$$R = \frac{E}{I} \quad (4.2)$$

Donde E es el potencial, I la corriente y R la resistencia.

La resistencia de polarización se puede definir en función del desplazamiento de potencial:

$$Rp = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (4.3)$$

A través de polarización y de pendientes de tafel la velocidad de corrosión se expresa de acuerdo a la ecuación de Estern-Geary:

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \left[\frac{(B_a B_c)}{(2.303(B_a + B_c))} * I_{corr} \right] \quad (4.4)$$

Si B es la constante de Tafel y se define como:

$$B = \frac{B_a B_c}{2.303(B_a + B_c)} \quad (4.5)$$

Por lo tanto:

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{B}{I_{corr}} \quad (4.6)$$

Sustituyendo $Rp = \frac{\Delta E}{\Delta I}$ la ecuación queda que Rp es igual a:

$$Rp = \frac{B}{I_{corr}} \quad (4.7)$$

De hecho este método requiere primero analizar las extrapolaciones de Tafel para determinar las pendientes de Tafel anódica (B_a) y catódica (B_c) para poder calcular la constante de Stern-Geary (B), teniendo los valores de I_{corr} , podemos calcular la resistencia a la polarización lineal (R_p).

Aplicando los valores obtenidos de la tabla 4.1. de la constante de Tafel anódica y la constante de Tafel catódica tenemos que:

$$B = \frac{(168.69)*(268.49)}{2.303*(168.69+268.49)} = 44.984$$

Aplicando los valores obtenidos de densidad de corriente (i_{corr}) y la constante de Estern-Geary (B) se calcula R_p :

$$R_p = \frac{44.984}{1.69875 \text{ mA/cm}^2} = 26.4810$$

En la Tabla 4.4. se muestran los valores de la constante de Tafel (B) para cada aleación corroída en sales de NaCl y KCl a 670 °C y el valor de resistencia a la polarización (R_p).

	Ba	Bc	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	B	R_p
Aleación 1	168	268	-1014	3.66	44.98	12.27
Aleación 2	191	464	-515	1.52	58.87	38.54
Aleación 3	197	292	-750	1.80	51.22	28.30
Aleación 4	493	278	-1054	0.23	77.27	335.53
Aleación 5	145	366	-1059	1.28	45.15	35.05
Aleación 6	168	607	-1047	0.68	57.39	83.94
Aleación 7	186	347	-1039	0.83	52.63	63.38

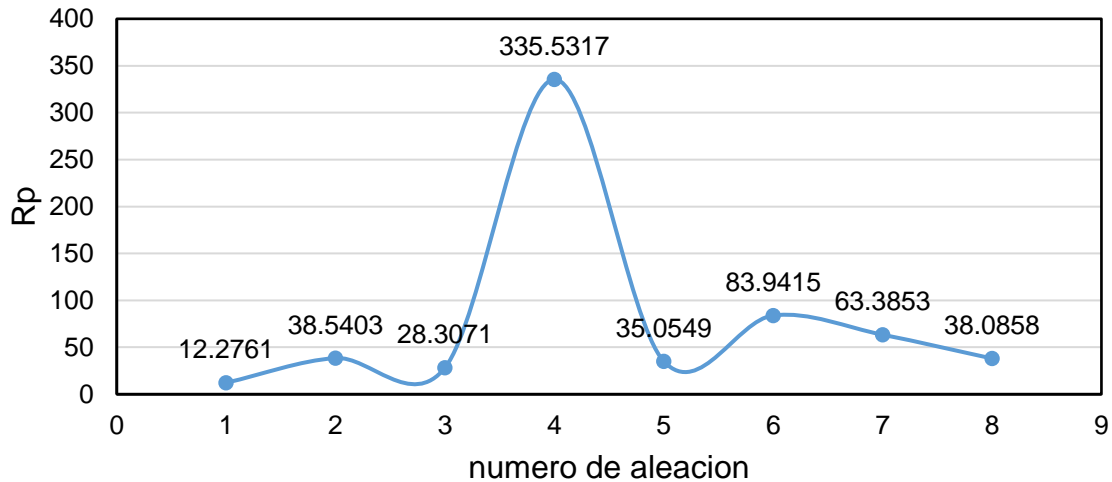


Fig. 5.28. Gráfico de Rp, graficado para las 7 aleaciones y el acero inoxidable 304 evaluadas en sales de NaCl + KCl a 670 °C.

Resistencia a la polarización (RLP)

Una de las técnicas electroquímicas para medir la velocidad de corrosión es la resistencia de polarización (RLP) de Stern-Geary. La técnica consiste en desplazar al sistema de su potencial de equilibrio E_{corr} , a otro valor de potencial ya sea catódicamente o anódicamente, registrándose las variaciones de potencial (ΔE) y de corriente (ΔI) en el sistema debido a este desplazamiento. La resistencia a la polarización lineal es una de las técnicas electroquímicas más utilizadas en los últimos 50 años. Para tener conocimiento de las limitaciones, de la Rp y de sus ventajas, se debe tener una clara interpretación de los resultados que se obtengan al aplicar esta técnica en sistemas simples y complejos. También es importante conocer los pormenores de un método electroquímico que se ha empleado para determinar la velocidad de corrosión [24]. La resistencia a la polarización lineal (Rp) se puede aproximar de forma potenciodinámica, usando un sobrepotencial de ± 10 a 30 mV, debido a que el potencial es aproximadamente lineal en esa región, esta técnica es ampliamente utilizada por su rapidez y la ventaja de que prácticamente no perturba al sistema por estar muy cercano al E_{corr} .

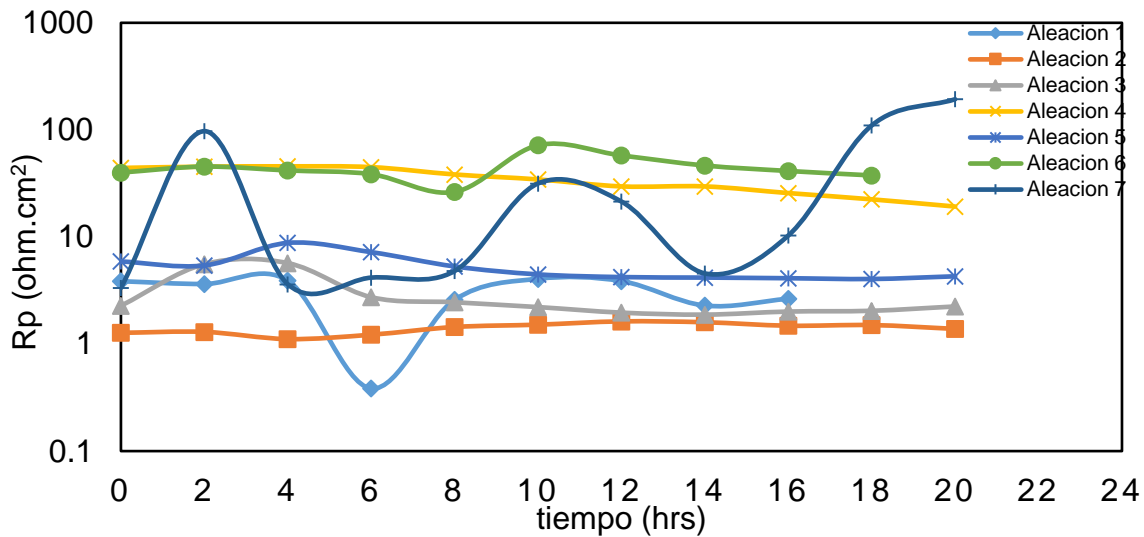


Fig. 5.29 Grafica de las curvas de la resistencia a la polarización lineal

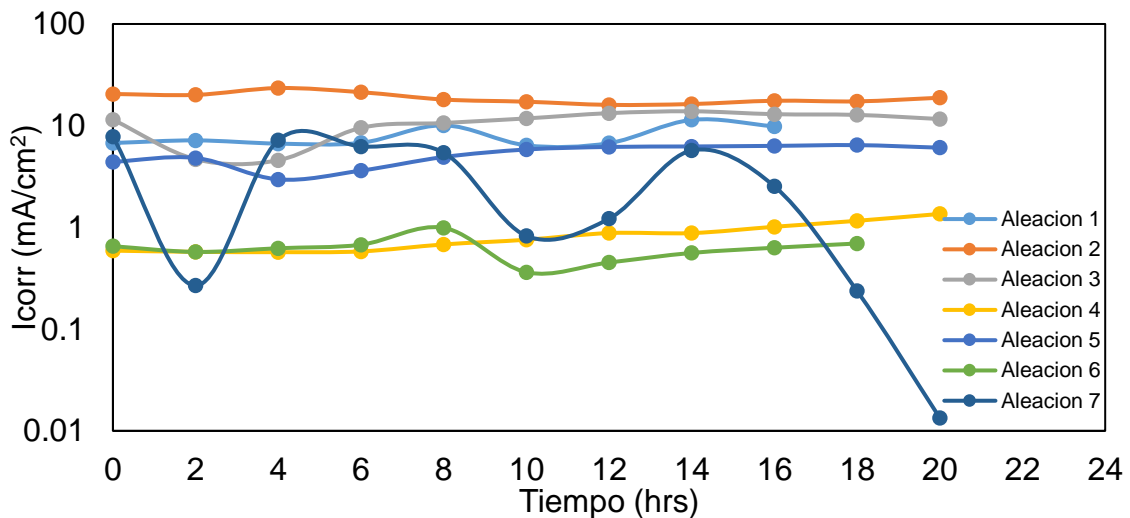


Fig. 5.30 Gráfica de las curvas de la velocidad de corriente Icorr

En la Fig. 5.29 se muestran las curvas de RPL y la aleación que mejor resiste a la polarización lineal es la numero 6 la que tiene un contenido de carbono de 3.93 C y 27.7 de cromo Cr, la aleación 2 es la que menos resiste a la polarización lineal y es la que tiene un contenido de carbono de 5.09 C y 21.25 de Cr, esto se debe a la baja cantidad de cromo que se encuentra en la aleación.

VI

- E presente trabajo se analizó 7 fundiciones con altos contenidos de carbono y cromo, el análisis se realizó a altas temperaturas con la finalidad de aplicar estas fundiciones en construcción de incineradores, ya que en estos equipos se manejan altas temperaturas y sales muy corrosivas.
- La primer prueba que se realizó a estas fundiciones fue de pérdida de peso para evaluar la velocidad de corrosión con respecto al tiempo se encontró que la fundición que mayor pierde peso es la que contiene 3.82 C y 28.79 de Cr y la que pierde menos peso es la que contiene 4.65 de C y 22.5 de Cromo Cr.
- Los elementos que estuvieron por encima del punto de ebullición del cromo y del carbono y que por eso sufrieron evaporación fueron el titanio, vanadio, silicio y fosforo.
- El manganeso es un elemento que le da propiedades benéficas a la fundición y le permite que su corrosión no sea tan agresiva.
- En curvas de polarización la aleación que tuvo mejor comportamiento fue la numero 4 con un contenido de carbono de 4.29 de C, debido a que se pasivo entre $- 500 + 500$ mv.

BIBLIOGRAFIA

Jesús García I., Villa y Rabasa G., Hernández Gómez L. H., Castillo Sánchez M., *La precipitación de carburos intergraníticos y su efecto en las propiedades mecánicas de un acero inoxidable austenítico tipo 310*, ESIME U. azcapotzalco, IPN. Sección de estudios de posgrado e investigación, ESIME U. zacatenco. IPN. avenida IPN s/n, unidad profesional Adolfo López Mateos, edificio 5, tercer piso, departamento de mecánica, colonia Lindavista, cp 07738, México, D. F.

E. Albertin, A. Sinatora, G. Pitaluga, A. Parada., *Relación entre factores microestructurales e impacto repetido en aleaciones de alto cromo para bolas de molino*, PT. Sao Paulo, Brasil, USP. Sao Paulo, Brasil, Facultad de Ingeniería Mecánica Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría. Calle 114 esq. 127, Marianao 15, Ciudad de la Habana, Cuba.

Jesús García L.*, Villa y Rabasa G., Hernández Gómez L. H., Castillo Sánchez M. *“la precipitación de carburos intergraníticos y su efecto en las propiedades mecánicas de un acero inoxidable austenítico tipo 310”*. 8º congreso iberoamericano del 23 ingeniería mecanica Cusco, 23 al 25 de Octubre de 2007.

Y.S. Li, Y. Niu, M. Spiegel. *“La interacción del KCl con aleaciones Fe-Cr modificadas con Al/Si”*. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, 110016 Shenyang, China. Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Max-Planck-Straße 1, 40237 Düsseldorf, Germany. Plasma Physics Laboratory, University of Saskatchewan, 116 Science Place Saskatoon, Sask., Canada S7N 5E2 Received 29 November 2005; accepted 6 October 2006 Available online 21 December 2006

J.E. Indacochea, J.L. Smith, K.R. Litko, E.J. Karell, J. Mater. Res. 14 (1999) 1990– 1995

G.Y. Lai, High-temperature Corrosion and Materials Applications, International, Materials Park, Ohio, 2007

M. Hofmeister^a, L. Klein^b, H. Miran^a, R. Rettig^a, S. Virtanen^b, R.F. Singer^a. *Corrosion behaviour of stainless steels and a single crystal superalloy in a ternary LiCl–KCl–CsCl molten salt*. ^aDepartment of Materials Science and Engineering, Institute of Metals Science and Technology (WTM), Martens str. 5, Friedrich-Alexander-University Erlangen-Nürnberg, 91058 Erlangen, Germany. ^bDepartment of Materials Science and Engineering, Institute for Surface Science and Corrosion (LKO), Martensstr. 7, University of Erlangen-Nuremberg, 91058 Erlangen, G.

T. W. Hendrick "La corrosión y como evitarla". Centro regional de ayuda técnica. Agencia para el desarrollo internacional, (AID); México, primera edición en español, 1966.

J.E. Indacochea, G.Y. Lai

J.Pero-Sanz, Fundiciones férreas; Ed. Dossat 1994, Madrid

R. El-Koussy, S. M. El-Raghy and A. E. El-Mehairy, Trib. Int., 1981, 14, 323.

K.-H. Zum Gahr and D. V. Doane, Metall. Trans. A, 1980, 11A, 613.

S. Lee, S-H. Choo, E.-R. Baek, A. Ahn and N. J. Kim, Metall. Trans. A, 1996, 27A, 3881.

G. Laird II, W. K. Collins and R. Lickensderfer, wear, 1988, 124, 217.

M. Radulovic, M. Fiset and K. Peev, Mat. Sc. Techn., 1994, 10, 1057.

Simitrio I. Maldonado-Ruiz, Abraham Velasco, Rafael Colás and David López, Int. J. Cast Metals Res., 2003, 15, 589-59

M. Spiegel, Mater. Corros. 50 (1999) 373.

F.H. Stott, R. Prescott, P. Elliot, High Temp. Technol. 115 (1988) 6.

R. A. Rodríguez-Díaz, J.G. Gonzalez-Rodríguez, J. Uruchurtu¹, J. Porcayo Calderon , V.M. Salinas-Bravo and A. Bedolla-Jacuinde,

R. N. Durham, B. Gleeson, and D. J. Young, *Factors Affecting Chromium Carbide Precipitate Dissolution During Alloy Oxidation*, Received July 17, 1997; revised November 11, 1997.

Adriana del Carmen Wong-Moreno and Alberto Brito Luisillo, *High-Temperature Oxidation of 1.25 Cr-0.5 Mo Steel in SO₂*, Received March 16, 1990; revised September 6, 1990.

Chaur-Jeng Wang and Tien-Tsuo He., *Morphological Development of Subscale Formation in Fe-Cr-Ni Alloys with Chloride and Sulfates Coating.*, Received November 6, 2001; revised April 5, 2002.

Meir C. H. and Pettit F. S. 1969. *Sulfidation and Hot Corrosion of Alloys at Elevated Temperature*. Edited by Z. A. Foroulis Esso Research & Engineering Co. Corrosion Division. The Electrochemical Society.

J. Lehmusto, B. J. Skrifvars, P. Yrjas, M. Hupa, *High temperature oxidation of metallic chromium exposed to eight different metal chlorides*, Abo Akademi

University, Process Chemistry Centre, Laboratory of Inorganic Chemistry, Piispankatu S, Turku 20500, Finland.

J. E. Indacochea, J. L. Smith, K.R. Litko, E. J. Karell, and A. G. Raraz., *High-Temperature Oxidation and Corrosión of Structural Materials in Molten Chlorides*, Received June 21, 1999; revised July, 21 2000.

Gilsoo Han and W. D. Cho., *High-Temperature Corrosión of Fe₃Al in 1% Cl₂/Ar*, Received August 14, 2001; revised April 6, 2002.

C. Pettersson, L. G. Johansson, J. E. Svensso, *The Influencia of Small Amounts of KCl(s) on the Initial Stages of the Corrosión of Alloy Sanicro 28 at 600 °C*, Received: 6 December 2006/ Revised: 16 July 2008/ Published online: 16 August 2008.

Brenner. *Oxidation of Metals and Alloys*. 1981 McGraw-Hill. pp. 198.

Yu. M. Lajtin. *Metalografía y Tratamiento Térmico de los Metales*. 3^a. Ed. 1983. Mir. USSR.

Sidney H. Avner, *Introducción a la metalurgía física*, Associate Profesor, New York City Community College.

R. N. Durham, B. Gleesson, and D. J. Young, *Factors Affecting Chromium Carbide Precipitate Dissolution During Alloy Oxidation*, Received July 17, 1997; revised November 11, 1997.

Adriana del Carmen Wong-Moreno and Alberto Brito Luisillo, *High-Temperature Oxidation of 1.25 Cr-0.5 Mo Steel in SO₂*, Received March 16, 1990; revised September 6, 1990.

Chaur-Jeng Wang and Tien-Tsuo He., *Morphological Development of Subscale Formation in Fe-Cr-Ni Alloys with Chloride and Sulfates Coating.*, Received November 6, 2001; revised April 5, 2002.

Meir C. H. and Pettit F. S. 1969. *Sulfidation and Hot Corrosion of Alloys at Elevated Temperature*. Edited by Z. A. Foroulis Esso Research & Engineering Co. Corrosion Division. The Electrochemical Society.

J. Lehmusto, B. J. Skrifvars, P. Yrjas, M. Hupa, *High temperature oxidation of metallic chromium exposed to eight different metal chlorides*, Abo Akademi University, Process Chemistry Centre, Laboratory of Inorganic Chemistry, Piispankatu S, Turku 20500, Finland.

J. E. Indacochea, J. L. Smith, K.R. Litko, E. J. Karell, and A. G. Raraz., *High-Temperature Oxidation and Corrosión of Structural Materials in Molten Chlorides*, Received June 21, 1999; revised July, 21 2000.

Gilsoo Han and W. D. Cho., *High-Temperature Corrosión of Fe₃Al in 1% Cl₂/Ar*, Received August 14, 2001; revised April 6, 2002.

C. Pettersson, L. G. Johansson, J. E. Svensso, *The Influencia of Small Amounts of KCl(s) on the Initial Stages of the Corrosión of Alloy Sanicro 28 at 600 °C*, Reccived: 6 December 2006/ Revised: 16 July 2008/ Published online: 16 August 2008.

Brenner. *Oxidation of Metals and Alloys*. 1981 McGraw-Hill. pp. 198.

Yu. M. Lajtin. *Metalografía y Tratamiento Térmico de los Metales*. 3^a. Ed. 1983. Mir. USSR.

Sidney H. Avner, *Introducción a la metalurgía física*, Associate Profesor, New York City Community College.

ASM, Handbook, Volume 1, Properties and Selection: Irons and Steels, Metals Handbook, 9th Ed., vol. 1, 1985, p. 23-159.

Simitrio I., Maldonado-Ruiz, Abraham Velasco, Rafael Colás and David López, *Wear resistance of high chromium – high carbón cast irons*. Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Zacatecas, Eucalipto 801, 98068 Zacatecas, Zac., México. Corporativo Nemark, S. A. de C. V. 66221 Garza García, N, L., México. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, A. P. 149-F, 66451 San Nicolás de los garza, N. L., México. Instituto Mexicano del Pectroleo, Boca del Rio, Ver., México.

D. Lindberg, J. Lehmusto, P. Yrjas, B. J. Skrifvars, M. Hupa., *Studies on the partial reactions between potassium chloride and metallic chromium*, concerning corrosion at elevated temperatures., Received: 1 july 2011/Revised: 11 November 2011 / Published online: 22 November 2011.

Bani P. Mohanty, David A. Shores. *Role of chlorides in hot corrosion of a cast Fe–Cr–Ni alloy. Part I: Experimental studies*. Department of Chemical Engineering and Materials Science, Corrosion Research Center, University of Minnesota, Minneapolis, MN 55455, USA.

Chaur-Jeng Wang, Yeong-Chung Chang. *NaCl-induced hot corrosion of Fe–Mn–Al–C alloys*. Department of Mechanical Engineering, National Taiwan University of Science and Technology, Section 4, 43 Keelung Road, Taipei 10617, Taiwan, ROC.

C. Cuevas Arteaga, Porcayo Calderon, G. Izquierdo Montalvo, G. Gonzalez Rodriguez. *Corrosion del incoloy 800 H por sales fundidas a alta temperatura*. Universidad Autonoma del estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col Chamilpa C.P. 62210, Cuernavaca, Morelos, México. Instituto de Investigaciones Eléctricas Palmira 113, C.P. 62440 Temixco, Morelos, México.

Y.S. Li, M. Spiegel, S. Shimada. *Corrosion behaviour of various model alloys with NaCl–KCl coating*. Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH. Max-Planck-Straße 1, D-40237 Dusseldorf, Germany. Division of Materials Engineering, Hokkaido University, North 13, West 8, 060-8628 Sapporo, Japan.

Sudhangshu Bose. Chapter 5 – High-Temperature Corrosion

David A. Shores. Bani P. Mohanty. *Role of chlorides in hot corrosion of a cast Fe–Cr–Ni alloy. Part II: thermochemical model studies*. Department of Chemical Engineering and Materials Science, Corrosion Research Center, University of Minnesota, Minneapolis, MN 55455, USA.

M. Spiegel. *Corrosion in Molten Salts*. Salzgitter-Mannesmann-Forschung GmbH, Ehinger Strasse 200, 47259 Duisburg, Germany

Chang-Cheng Tsaur, James C. Rock, Chaur-Jeng Wang, Yung-Hua Su. *The hot corrosion of 310 stainless steel with pre-coated NaCl/Na₂SO₄ mixtures at 750 °C*. Department of Nuclear Engineering, Texas A&M University, 3133 TAMU, College Station, TX 77843-3133, USA. Department of Mechanical Engineering, National Taiwan University of Science and Technology, Taipei, Taiwan.

N. Hiramatsu, Y. Uematsu, T. Tanaka, M. Kinugasa, *Effects of alloying elements on NaCl-induced hot corrosion of stainless steels*. Shunan R&D Laboratories, Nisshin Steel Co. Ltd., 4976 Shinnanyo, Yamaguchi 746, Japan.

Yutaka Shinata, Fujio Takahashi, Kokichi Hashiura. *NaCl-induced hot corrosion of stainless steels*. Department of Metallic Engineering for Materials, Mining College, Akita University, Akita 010, Japan. Akita Electronics Co. Ltd., Naganuma 64, Tennomachi, Minamiakitagun, Akita 010-01, Japan. Department of Metallic Engineering for Materials, Mining College, Akita University, Akita 010, Japan.

Y.S. Li, M. Spiegel, S. Shimada, *Corrosion behaviour of various model alloys with NaCl–KCl coating*, Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH. Max-Planck-Straße 1, D-40237 Dusseldorf, Germany, Division of Materials Engineering, Hokkaido University, North 13, West 8, 060-8628 Sapporo, Japan.

Received 13 April 2004; received in revised form 3 February 2005; accepted 17 March 2005








J. Lehmusto, B. J. Skrifvars, P. Yrjas, M. Hupa, *High temperature oxidation of metallic chromium exposed to eight different metal chlorides*, Abo Akademi University, Process Chemistry Centre, Laboratory of Inorganic Chemistry, Piispankatu S, Turku 20500, Finland.

Cuernavaca, Morelos, a 04 de septiembre de 2019.

DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ
COORDINADOR DEL POSGRADO EN
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS "EFECTO DE LOS ELEMENTOS ALEANTES EN LA CORROSIÓN POR SALES FUNDIDAS DE NaCl -KCl EN LA ALEACIÓN AL ALTO CARBONO - ALTO CROMO" que presenta la alumna **SILOE VUELVAS RAYO**, para obtener el título de **DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS** con opción terminal en **TECNOLOGÍA DE MATERIALES**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN	Aprobado	
DR. ISAÍ ROSALES CADENA	Aprobado	
DRA. MARYNA VLASOVA	Aprobado	
DR. MYKOLA KAKAZYEY	Aprobado	
DR. ROY LÓPEZ SESENES (FCQel-UAEM)	Aprobado	
DR. MARCO ANTONIO ESPINOZA MEDINA (UMSNH)	Aprobado	
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ	Aprobado	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.