



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS.

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

Evaluación de la resistencia a la corrosión de aleación intermetálica Mo_3Si , dopada a diferentes concentraciones de Tántalo inmersa en sales fundidas.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO MECÁNICO

P R E S E N T A:

ALDO DAVID DE LA TORRE MENDOZA

ASESOR INTERNO:

Dr. Isaí Rosales Cadena

CUERNAVACA, MORELOS, MAYO, 2022





FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS e INGENIERÍA

Programas educativos de calidad reconocidos por CIEES, CACEI y CONACYT
SGC Certificada en la norma ISO 9001:2015



**FORMA T-4A
NOMBRAMIENTO COMITÉ REVISOR**

Cuernavaca, Mor., a **16 de abril del 2022**



**MTRO. JUAN MANUEL ZAGAL SANCHEZ
DR. RENE GUARDIAN TAPIA
DR. ISAI ROSALES CADENA
DR. ROY LOPEZ SESENES
ING. SERGIO RENE PEDRAL
MONSALVO
P R E S E N T E**

Me permito comunicarles que han sido designados integrantes del **COMITÉ REVISOR** del trabajo de: **TESIS**

Titulado:

Evaluación de la resistencia a la corrosión de aleación intermetálica Mo₃Si, dopada a diferentes concentraciones de Tántalo inmersa en sales fundidas.

Que presenta (el) o (la) **C. DE LA TORRE MENDOZA ALDO DAVID**

Del programa educativo de: **INGENIERIA MECÁNICA**

ATENTAMENTE
Por una humanidad culta

**DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA**

Se anexa firma electrónica

DICTAMEN

**DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA DE LA FCQeI
P R E S E N T E**

En respuesta a su amable solicitud para emitir DICTÁMEN sobre el trabajo que se menciona, me permito informarle que nuestro voto es:

VOTO	NOMBRE	FIRMA
APROBATORIO	MTRO. JUAN MANUEL ZAGAL SANCHEZ	
APROBATORIO	DR. RENE GUARDIAN TAPIA	
APROBATORIO	DR. ISAI ROSALES CADENA	
APROBATORIO	DR. ROY LOPEZ SESENES	
APROBATORIO	ING. SERGIO RENE PEDRAL MONSALVO	

El voto del comité es aprobatorio, se anexan firmas electrónicas

VALH/ATI/srpm





Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

VIRIDIANA AYDEE LEON HERNANDEZ | Fecha:2022-05-23 14:24:11 | Firmante

glnkFkwwDpvrGTA59vWDzU9d2bdUNQIRyBn0mjSlp9Z5bRmWQ2XJ9HVjBVA9mXperZvrtByNeYTW35CvR0Mi2sl5oRi/u5J4kI2z5eNPg+eFgTp294EMHOZt97pt3c+dBc3yeLqA
cTuh+Z3hT22GJapUXbYBYkbPeVa4cCInd0P4eIXdlVZ3oFwXEVFbCfKKDQje756idoabA4T/NqCiolBAZk7IDEJ2eWIZO+aXBakbuRMVtZ8sSS3fjv8FeZ6E50MdrdC7gC3f6u
Pvw4enMd3zu7Ys8rtbixHvrmXlEd14as+SSSUiqjnkartLxFnhjGymQPN5vD61w==



Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:

[9xcmb6M2t](#)

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/PnqcDvRKLWCDhQIHfJedQLNFUS80B9n>





Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

ROY LOPEZ SESENES | Fecha:2022-05-23 15:28:17 | Firmante

kzk0LelxkCW5Qr2IMk0wY4tmgidOdmHACfdTO6IDm5plZWSxM0JIO5r+4QIMKQ8exhBU4+RPjg/FqrKzZiGyl7Fxl0kYdaqsd3u4h0OISXDklFbvlFFB90ykN0C6+5sz1Pc4Uol
BjWroyvatOxnsL+FDmlgPbuMD7dGHdUMTwbXCoXezJif9e90ITOLhAAkqGtqK31LETZnzMIugYoSXVcV7aZ0N1K1hkhgpfekKRdNXr+titihW+jbIFkUW1AIsaj1hx1BKc6TsDykh
L4y6jKtqRuxC8fiYQyuH5cvdQyaxcJ2uQJOn3SblmF1OzTokxqKzdA==

ISAI ROSALES CADENA | Fecha:2022-05-24 07:43:22 | Firmante

JZ5n8NvdvJSF7kSTLuo1+PVXL3Bay95PwKLU1IFxmGvTKFIDX9cSXwir8vVJS9DufEmszkNhQpxb567DxmPttY/+SijaWyyz2YUJNq+wHy2VhlpDDQ+1wo+PthF1iajQVd8
SYJUyY1xduwB3YtGasp473TCW6+h26u38MR8h8eXNT3KvhZ2Zmj4OghM+IenM0sUBra1u89mRDBCqy6tnvMkRzEsUNFal3gpp9cqWyyh1JT1ch1dkd7i8WypJOAR6HelIDdsM5+p
3O2fg1H09eaVZB6+oUyIzI+MQspolrM0eabbr2mSZiBblpiq1+PMwYzjHumVFow==

SERGIO RENE PEDRAL MONSALVO | Fecha:2022-05-24 12:05:21 | Firmante

KGG0ihhnhTDwRZp852MVSzidYWDyWmJLaUkV0C5YJhuw72enVA4nuqX4fsm3qcxpR8fEQTb4VlaCx04IP6PjwdrnW2CuaOif5taLLIMxQjcmORNmseMjsKqDcJcCfl16xT4N9kY
S.Jh72aKCsZYm1G3YO+BApD/84HMWbN4Nrvq4q3dXpIwveRvWsd/KQL52PWLbVkiH3YDnmTd5WUJb+4UyJi8rOINhkDe+1kDRsNkJsQJzeP99phdYFbYMcS1dJGDEf88ta
45KWs1rSDTFbOL7IG8y13XyDoHcnz74r8RGjMo9ON9SiBlycmj8Aov87anKqKbNchAHEASg==

RENE GUARDIAN TAPIA | Fecha:2022-05-25 10:14:08 | Firmante

Mzwd6BMdqYjpANy1/MKTYVynoLEpzcpMzov52HMPewLbdjzU7RWJ0rzDXF4cZV9dByVVGqbw3gs8E6B4g31Gf4mGfUJwimjKE8SeYdAqajsZqKqAIEDcxzjEHGYVqVUmG
ijMxqmmDdtWf mHen/TbLbJblcqQTRrIGx3j6cB0hthkjpRfqDw5X+miK5mNRy2mYJ+PwyN3QR7cOHsV0tuUXkAc090cgy0B8ZLxQmv0K8hca2bEsa2j5G4TVb6ppnwZ4bb4Y7
9h1ixhqnZqpF9erDx00FQWUuW7cXZD6HJ3WpeWVKCquiLBY+NePEbNIF29WbjpBRXWm==



INDICE

.....	CAPITULO I
.....	1
1.1 Introducción	1
1.2 Objetivos.....	1
1.2.1 Generales.....	1
1.2.2 Específicos	1
1.3 Planteamiento del Problema	¡Error! Marcador no definido.
1.4 Hipótesis	3
1.5 Alcances	3
.....	CAPITULO II
.....	5
2.1 Marco teórico.....	5
2.1.1 Energía solar	5
2.1.2 Concentradores de energía solar (CSP).....	7
2.1.3 Principales modelos de plantas de concentración solar (CSP)	8
2.1.4 Colector cilindroparabólico (PTC).....	9
2.1.5 Sistema de plato parabólico solar (SPD).....	11
2.1.6 Torre de energía solar (SPT)/receptor central	13
2.1.7 Linear Fresnel-reflector (LFR).....	14
2.2 Corrosión.....	15
2.2.1 Corrosión en metales.....	16
2.2.2 Tipos de corrosion.....	16
2.2.3 Corrosión electroquímica.....	20

2.2.3.1 Celda electroquímica	21
2.2.4 Reacciones anódicas (oxidación).....	23
2.2.5 Reacciones catódicas (reducción)	25
2.2.6 Corrosion a altas temperaturas.....	26
2.2.6.1 Tipos de corrosión en altas temperaturas	27
2.2.7 Afectación del medio ambiente de trabajo en aleaciones.....	29
2.2.8 Factores de corrosión a altas temperaturas.....	30
2.3 Sales fundidas.....	32
2.3.1 Uso de las sales fundidas.....	33
2.3.2 Propiedades de las sales fundidas	33
2.3.3 Sales de nitrato fundidas	36
2.3.4 Sales de fluoruro fundido.....	37
2.3.4.1 Las sales de cloruro fundido	37
2.4 Aleaciones empleadas en alta temperatura.....	38
2.4.1 Aleaciones comerciales con aplicaciones resistentes a altas temperaturas.	
39	
2.4.1.1 Aceros al carbono y aceros ferríticos de baja aleación.....	39
2.4.1.2 Aceros inoxidable.....	39
2.4.1.3 Aleaciones a base de níquel y oxidación de superaleaciones.	40
2.5 Análisis a superficies metálicas	42
2.5.1 Análisis de Microestructura.....	43
2.6 XPS (Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X).....	44
2.6.1 Función de XPS	44
2.6.2 La espectroscopia de dispersión de energía (EDS)	45
2.6.3 Análisis de composición química de EDS	47
2.7 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).....	48
2.8 Aleación Mo₃Si	49

2.8.1	Obtención de Mo ₃ Si.....	50
2.8.2	Diagrama de fase y estructuras cristalográficas.....	50
2.9	Adición de Tántalo (Ta) en aleaciones	53
..... CAPITULO III		
.....		59
3.1	Preparación de muestras	59
3.1.1	Procesos de preparación de muestras para análisis electroquímicos a altas temperaturas.....	59
3.2	Preparación de medio electrolítico.....	61
3.3	Arreglo experimental	61
3.4	Técnicas electroquímicas.....	61
3.5	Análisis de microestructura	62
..... CAPITULO IV		
.....		64
4.1	Morfología de las aleaciones Mo₃Si con adición de Ta	64
4.2.2	Análisis de muestras corroídas mediante MEB	¡Error! Marcador no definido.
4.2	Resultado de las técnicas electroquímicas.....	65
4.3	Curvas de Polarización Potencio-dinámica.....	65
4.4	EIS (espectroscopia de impedancia electrónica)	67
4.4.1	Diagramas de Nyquist.....	68
4.5	Diagramas módulo de impedancia (Bode).....	69
4.5.1	Diagramas de fase.....	71

4.6 LPR (Resistencia a la polarización lineal)	73
4.7 ENA ruido electroquímico (Electrochemical Noise)	74
4.7.1 Resistencia al ruido (Rn).....	78
4.1.1 ANÁLISIS QUÍMICO Y MICROGRAFIAS OBTENIDAS POR MEB (MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO) POSTERIOR A PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.....	79
4.3.5 MAPEO SUPERFICIAL DE LA DISTRIBUCIÓN DE ELEMENTOS.....	81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Emisiones de CO ₂ relacionadas con la energía a nivel mundial. (Md Tasbirul, et al., Agosto 2018)	6
Figura 2.2 Algunos modelos de tecnologías CSP (Md Tasbirul, Nazmul, A.B., & R., Agosto 2018).	8
Figura 2.3 Colector Cilindroparabólico (PTC). (Punit V. <i>et al.</i> , 2021)	9
Figura 2.4 Se muestra algunas de las plantas de PTC en el mundo.(a) Sistema de generación de energía solar (SEGS) de 354 MW, EE. UU., (b) Planta de energía solar Andasol de 150 MW, España, (c) Energía solar tailandesa de 5 MW 1, Tailandia. (Md Tasbirul, et al.,2018).....	11
Figura 2.5 Sistema de plato parabólico solar (SPD) (Md Tasbirul, Nazmul, A.B., & R., Agosto 2018)	12
Figura 2.6 Conformación típica de un Sistema de plato parabólico solar (Md Tasbirul, et al., 2018)	13
Figura 2.7 Torre de energía solar PS-10 de 10 MW en Sevilla, España. (Md Tasbirul, et al.,2018).....	14
Figura 2.8 Diagrama esquemático de la planta de CSP con reflector Fresnel y la planta de energía termosolar. (Md Tasbirul, et al. 2018).....	15
Figura 2.9 Diferentes tipos de corrosión. (Márquez, 2016).....	20

Figura 2.10 Esquema de las diferentes formas de la corrosión. (Márquez, 2016)..	20
Figura 2.11 Componentes en una celda electroquímica: a) celda electroquímica simple y b) celda de corrosión entre un tubo de acero para agua y un acoplamiento de cobre (Norsworthy, 2014).....	22
Figura 2.12 Celda básica de corrosión (CC). CC sale del ánodo (causando corrosión), entra en el electrolito y vuelve a entrar en el metal en el cátodo (brindando protección) y completa el circuito a través del camino externo de regreso al ánodo (Norsworthy, 2014).....	23
Figura 2.13 Rangos de temperatura para corrosión en caliente tipo II, corrosión en caliente tipo I y oxidación. (Patel, et al. 2017)	28
Figura 2.14 Mecanismos de precipitación del óxido y sus compuestos de sal fundida. (Luddey Marulanda, Tristancho, & Cañas, 2009)	29
Figura 2.15 Puntos de fusión de nitratos alcalinos y algunas mezclas importantes. (Nunes, et al. 2016).....	36
Figura 2.16. Granos de Cobre puro sometido a ataque químico (Certainty, 2022)	42
Figura 2.17 Análisis elemental de muestra para Chip, (Pennsylvania, 2022)	48
Figura 2.18 Estructura de Microscopio Electronico de Barrido (SEM).....	49
Figura 2.19 Espectro de dirección obtenido (Rosales I. , 2008)	50
Figura 2.20 Celda unitaria de Mo ₃ Si, Distribución de átomos de Si y Mo. (Rosales I. , 2008)	51
Figura 2.21 Diagrama de fase binario de Mo ₃ Si y Mo ₅ Si ₃ (Rosales & Schneibel, 2000)	52
Figura 2.22 Diagrama de fase binario Mo-Si en escala extendida (Ray, 2011).	53
Figura 2.23 Diagrama de fase Hierro-Tantalio (Ta) (Swartzendruber, 1986)	56
Figura 2.24 Diagrama de fase binario de Ta-Si (Ray, 2011)	57
Figura 3.1 Arreglo de soldadura para electrodo de trabajo (ET).....	60
Figura 3.2 Electrodo de trabajo (ET)	61
Figura 4.1 Micrográficas de las superficies a)Mo ₃ Si 0%Ta., b)5%at., c)17%at., d) 60%at., e) 74%at.....	65

Figura 4.2 Curvas de polarización de aleación Mo_3Si con diferentes porcentajes de Ta sometidas a 800°C en sales de nitrato fundidas durante 24 horas.	67
Figura 4.3 Diagramas de Nyquist, periodos de 6 horas, durante 24 horas de inmersión en sales fundidas a 800°C de aleaciones Mo_3Si con diferentes concentraciones de Ta (a)5%at., b)17%at., C)60%at., y d)74%at.).	69
Figura 4.4 Diagramas Bode en formato Modulo-Frecuencia en periodos de 6 horas para la aleación Mo_3Si con adición de Ta a diferentes concentraciones a) 5%at., b)17%at., c)60%at., d)74%at.....	71
Figura 4.5 Diagramas de fase con respecto a la frecuencia en periodos de 6 horas, para aleación Mo_3Si con adición de Ta a diferentes porcentajes de concentración en %at., (a)5% b)17% c)60% y d)74%.).....	72
Figura 4.6 Grafica LPR resistencia final del sistema.	73
Figura 4.7 Series de tiempo de corriente y potencial para aleación Mo_3SiTa 5%at.	75
Figura 4.8 Series de tiempo de corriente y potencial para aleación Mo_3SiTa 17% a)Hora1 corriente, b)Hora24 corriente, c)Hora1 potencial, d)Hora24 potencial.	76
Figura 4.9 Series de tiempo de corriente y potencial para aleación Mo_3SiTa 60% a)Hora1 corriente, b)Hora24 corriente, c)Hora1 potencial, d)Hora24 potencial.	77
Figura 4.10 Series de tiempo de corriente y potencial para aleación Mo_3SiTa 74% a)Hora1 corriente, b)Hora24 corriente, c)Hora1 potencial, d)Hora24 potencial.	78
Figura 4.11 Grafica de resistencia en ruido (R_n) de aleación Mo_3SiTa con respecto a 24 h de inmersión.....	79
Figura 4.12 Micrografías MEB para las muestras corroídas de pruebas electroquímicas en $60 \text{ NaNO}_3 + 40 \text{ KNO}_3$ a 600°C de aleaciones a) Mo_3SiTa 5%, b) Mo_3SiTa 60%, c) Mo_3SiTa 74%.....	80
Figura 4.13 Micrografía MEB de la aleación Mo_3SiTa 5% corroída en $60 \text{ NaNO}_3 + 40 \text{ KNO}_3$ a 600°C , mapeo de componentes 1) Mo, 2) Si, 3) Ta, 4) o, 5) N, 6) k, 7) Na.....	82

Figura 4.14 Micrografía MEB de la aleación Mo₃SiTa 60% corroída en 60 NaNO₃ +40 KNO₃ a 600°C, mapeo de componentes 1) Mo, 2) Si, 3) Ta, 4) o, 5) N, 6) k, 7) Na.....	83
Figura 4.15 Micrografía MEB de la aleación Mo₃SiTa 60% corroída en 60 NaNO₃ +40 KNO₃ a 600°C, mapeo de componentes 1) Mo, 2) Si, 3) Ta, 4) o, 5) N, 6) k, 7) Na.....	84

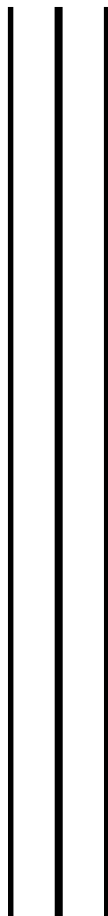
ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Sales fundidas a altas temperaturas. (Nunes, et al., 2016)	34
Tabla 2.2 Propiedades físicas y térmicas comúnmente utilizadas en HTF. (Nunes, Queirós, Lourenço, Santos, & Nieto de Castro, 2016)	35
Tabla 2.3 Algunas aleaciones formadoras de cromo (Khanna, 2001).	41
Tabla 2.4 Algunas aleaciones formadoras de alúmina (Khanna, 2001)	41
Tabla 2.5 Aleaciones reforzadas por dispersión de óxido (ODS). (Khanna, 2001) .	42
Tabla 2.6 Especificaciones generales de EDS, (Pennsylvania, 2022)	46
Tabla 2.7 Propiedades generales de Tántalo (Propiedades, s.f.)	55
Tabla 3.1 Composición de Ta at.% en aleación de prueba Mo ₃ Si.....	59
Tabla 4.1 Datos de corriente y potencial de corrosión arrojados por las curvas de polarización.	67
Tabla 4.2 Valores de impedancia para Mo ₃ Si con adición de Ta a diferentes %at.	70

Eficiencia ante los procesos de corrosión generadas por sales fundidas con contenido de cloruros (NaCl-LiCl) de uso en celdas solares de las aleaciones Mo-Si-Ta sometidas a altas temperaturas.

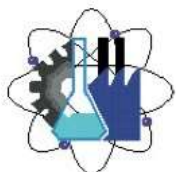


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



CAPITULO 1

Introducción



Facultad de Ciencias
Químicas e Ingeniería

CAPITULO I

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivos generales

Evaluar y determinar la resistencia a la corrosión por sales fundidas de las aleaciones Mo_3Si con adición de Tántalo (Ta) a diferentes concentraciones en porcentaje peso para una posible aplicación industrial.

1.1.2 Objetivos específicos

1. Conocer y describir la microestructura del Mo_3Si con adiciones de Tántalo y los efectos generados a sus diferentes %at.
2. Determinar el efecto en los procesos de corrosión del Mo_3Si con contenido de Tántalo a diferentes %at.
3. Establecer la concentración de Tántalo que favorezca la mitigación de los procesos de corrosión presentes describiendo las posibles causas de su eficiencia.

1.2 Introducción

Tipos de sales, los efectos, aleaciones empleadas en la construcción de los sistemas de almacenamiento y producción de la misma etc.

Actualmente a nivel mundial el uso de energías alternativas con fines sustentables ha ido en crecimiento, una de estas alternativas es el uso de la energía solar el cual es empleado para la generación de energía eléctrica [1]. En este sentido concentradores solares son empleados para la captación de la radiación producida por el sol empleando para ello componentes como recibidores, almacenadores térmicos y tuberías las cuales normalmente son fabricadas empleando aceros inoxidable tales como AISI 316L (en contacto con sales fundidas de nitrato), altos en Cr-Ni como la serie 316 (2-3%de Molibdeno) y súper aleaciones base Ni como Inconel 600-625, en este sentido el objetivos de los concentradores solares es

incrementar la temperatura de un fluido generando vapores que aumentan su presión y pueden ser empleados como fuente de energía para activar un motor, generador o turbina. Sin embargo, estos fluidos son altamente corrosivos algunos de estos son: NaNO_3 (nitrato de sodio) y KNO_3 (nitrato de potasio) conocidos también como sales solares a en composición 40/60%. Los efectos de estos compuestos sobre las aleaciones empleadas como elemento estructural en recibidores y almacenadores conllevan la generación de procesos de corrosión en los mismos en este sentido se busca estudiar aleaciones comerciales dopadas con otros elementos para mejorar la resistencia a la corrosión de dichos materiales empleándolos como recubrimientos sobre los mismos [2].

1.3 Justificación

Diferentes aleaciones han sido probadas como recubrimientos en aleaciones estructurales como el acero 316, aleaciones base Niquel como; Ni_3Al , aleaciones como resistentes a altas temperaturas como ET-45, Fe-20Al , Fe-20Al-5Cr , Fe-35Al , Fe-40Al , $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$, Mo-Si-B , Ni_3Al . [2] Propone algunos otros materiales y métodos de revestimiento tales como: Acero al carbono de baja aleación ($\leq 400^\circ\text{C}$), Acero Cr-Mo ($\leq 500^\circ\text{C}$) (contenido de Cr hasta alrededor del 9 % en peso), Acero inoxidable Cr-Ni ($\leq 570^\circ\text{C}$) (con y sin elementos de aleación como Mo, Nb, Ti), Aleaciones de Ni ($\leq 650^\circ\text{C}$) (es decir, Aleación 800). para reducir el efecto y la gravedad de la corrosión causada por sales fundidas. Con la finalidad de incrementar su resistencia a la corrosión como se mencionó anteriormente estas aleaciones son empleadas en concentradores solares en la parte denominada como recibidor [3], en este sentido recubrimientos de MoSi_2 y Mo_3Si han sido empleados encontrando una mejora en su resistencia a la corrosión. Diversos autores han propuesto el uso de compuestos como alternativa para mejorar aún más la resistencia a la corrosión de estos intermetálicos adicionando compuestos como el Boro, otros sugieren que el uso de elementos como Zr, Ta, Mg, Nb, Al, Fe, Cr [4], [5], [6] Y [7] podrían mejorar los efectos contra la corrosión. Con base en lo anterior se sabe que el Ta es un elemento capaz [8].

1.4 Hipótesis

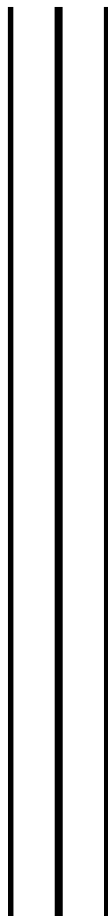
Con la adición de Tántalo, el compuesto intermetalico Mo_3Si mejorara sus propiedades de resistencia a la corrosión, mediante la formación de pasivación estables, con base a lo anterior se espera una menor corrosión al Mo_3Si por las sales fundidas.

1.5 Alcances

Analizar los procesos de corrosión de la aleación Mo_3Si adicionadas con diferentes concentraciones de Tántalo, simulando una aplicación en concentradores solares especialmente en receptores solares.

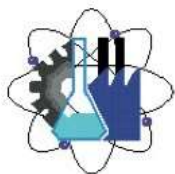


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Capítulo 2

Marco Teórico



Facultad de Ciencias
Químicas e Ingeniería

CAPITULO II

2.1 Marco teórico.

Se fundamenta esta investigación con propósito de establecer una comprensión más clara y eficiente relacionada con el tema de la corrosión.

Se iniciará estudiando la definición de corrosión con la finalidad de exponer la importancia de este fenómeno al afectar directamente en las estructuras de los materiales así también definir el proceso interno que provoca esta degradación.

Se estudiarán los procesos que se llevaran a cabo como; las técnicas electroquímicas y medios de corrosión.

2.1.1 Energía solar

El consumo mundial de energía y electricidad está aumentando rápidamente debido al crecimiento de la población, la industrialización y la urbanización. A medida que las principales fuentes de energía convencionales se están agotando en la naturaleza y emiten emisiones nocivas, el mundo enfrenta graves desafíos para proporcionar un suministro de energía limpia y sostenible a las poblaciones masivas. En comparación con el crecimiento de la población mundial, el consumo de energía está creciendo mucho más rápido y, dentro de los próximos 15 a 20 años, el consumo de electricidad se duplicará. El patrón de consumo de energía de varias fuentes de energía, tanto convencionales como renovables, desempeñará el papel más importante en el desarrollo sostenible, ya que este patrón es uno de los indicadores críticos del uso de recursos y el impacto ambiental.

En la actualidad, el 80 % del suministro mundial de energía primaria proviene de combustibles fósiles (p. ej., carbón, petróleo líquido y gas natural), que ahora se consideran una fuente de energía que se agota y son responsables de la emisión de importantes gases de efecto invernadero (GEI), como como CO₂. La Figura 2.1 muestra las emisiones globales de CO₂ relacionadas con la energía de diferentes tipos de combustible.

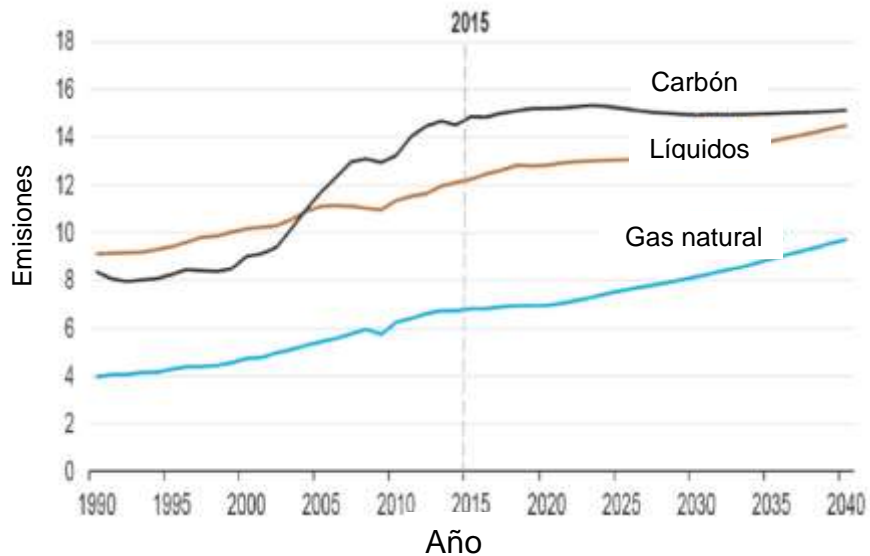


Figura 2.1 Emisiones de CO₂ relacionadas con la energía a nivel mundial.[1]

Las iniciativas muestran que, con el desarrollo existente de la infraestructura de energías renovables, las energías renovables contribuirán a una reducción general de CO₂ del 30 % para 2050, en comparación con el año 2012.

Desde tales perspectivas, el desarrollo, adopción y difusión de tecnologías bajas en carbono, particularmente de tecnologías de aprovechamiento de energías renovables, se ha convertido en la máxima prioridad para satisfacer el requerimiento energético de la sociedad y contribuir a un mayor esfuerzo de reducción de CO₂[1].

La energía solar, que es abundante, no contaminante, respetuosa con el medio ambiente y está ampliamente disponible, tiene un papel importante que desempeñar para abordar las crecientes necesidades energéticas del mundo. Hay una gran cantidad de energía solar disponible en toda la superficie terrestre de la tierra y que se puede convertir en electricidad.

La radiación solar total que llega a la superficie de la Tierra cada año es de 3 400000 EJ, que es un orden de magnitud mayor que el consumo de energía mundial anual. Entre todos los recursos de energía renovable, ejemplo; la energía eólica, energía geotérmica, energía solar, biomasa, energía de las mareas, etc. La energía solar es la que está más ampliamente distribuida y es una fuente con el mayor potencial de energía.

La energía solar está disponible en forma de radiación solar que puede aprovecharse activamente con el uso de diferentes tecnologías. Entre estos, los sistemas Fotovoltaicos utilizan Irradiación Normal Directa (DNI) además de radiación difusa. Dependiendo del tipo de celda, la eficiencia de los sistemas fotovoltaicos para convertir la radiación solar en electricidad oscila entre el 5 y el 20 %. Sin embargo, estas tecnologías requieren instalaciones de fabricación sofisticadas y acceso a una variedad de elementos de tierras raras que limitan su producción a sólo un puñado de regiones altamente avanzadas tecnológicamente.

Las tecnologías de CSP como el reflector Fresnel lineal, el colector parabólico compuesto, el colector cilindroparabólico, el plato solar y la torre de energía dependen exclusivamente del DNI, que es aproximadamente el 80% de la irradiancia total. [9]

2.1.2 Concentradores de energía solar (CSP)

Debido a la necesidad de ser ecológica, de bajo costo y renovable, la energía solar es ampliamente reconocida como una de las alternativas más competitivas entre todas las renovables. Usando la fuente de energía, la energía solar de concentración (CSP) o la electricidad solar térmica (STE) es una tecnología que es capaz de producir electricidad a gran escala, ofreciendo capacidad firme y energía despachable bajo demanda mediante la integración del almacenamiento de energía térmica o en operación híbrida. Teniendo en cuenta el alto ahorro de energía y la alta eficiencia energética, se prevé que las plantas de CSP produzcan una contribución global de electricidad del 7 % para el año 2030 y del 25 % para el año 2050. Se prevé que, con altos niveles de eficiencia energética y un desarrollo industrial avanzado, la CSP podría satisfacer el 6 % de la demanda mundial de energía para 2030 y el 12 % para 2050. Aparte de la producción de electricidad, la CSP también tiene un enorme potencial en la generación de empleo y la reducción de las emisiones de CO₂ a escala mundial.

Los dispositivos de concentración solar consisten en una unidad concentradora y una unidad receptora, con celdas solares generalmente ubicadas en la unidad receptora y generando electricidad utilizando la luz solar dirigida a la unidad

concentradora. Los dispositivos de concentración solar se pueden clasificar según sus componentes de concentración de luz, siendo los más comunes los espejos y las lentes [10].

2.1.3 Principales modelos de plantas de concentración solar (CSP)

En las plantas de energía CSP, la energía eléctrica se genera concentrando la radiación solar. Generalmente, las plantas de CSP constan de varios componentes, como concentradores solares, receptor, turbina de vapor y generador eléctrico. Hasta el día de hoy, se encuentran cuatro tipos diferentes de plantas de generación de energía CSP; estos a) platos parabólicos solares (SPD), b) colectores cilindroparábólicos (PTC), c) torre de energía solar (SPT) y d) reflectores lineales de Fresnel (LFR).

La Figura 2.1 muestra las distintas tecnologías de CSP y sus proporciones instaladas en la combinación de tecnologías, donde el PTC representa el establecimiento más alto a nivel mundial. [1]

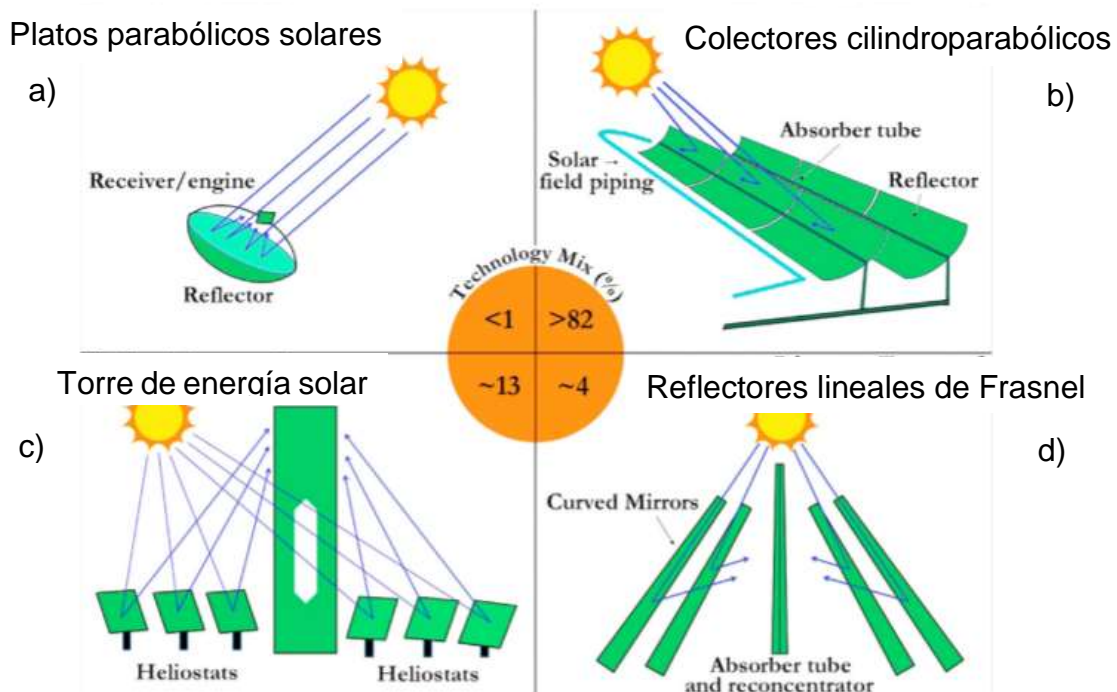


Figura 2.2 Algunos modelos de tecnologías CSP (Md Tasbirul, et al, 2018).

2.1.4 Colector cilindroparabólico (PTC)

El PTC solar consiste en un reflector que tiene forma de cilindro con una sección transversal parabólica como se muestra en la Figura 2.3.

La radiación del haz solar que incide sobre el canal se refleja de forma que se concentra a lo largo de una línea alrededor de la cual se hace pasar un conducto que contiene un fluido caloportador. La radiación que cae sobre el conducto se convierte en calor que se utiliza para calentar el fluido de transferencia de calor que fluye dentro del conducto.

En PTC, se puede lograr una relación de concentración entre 30 y 80 cuando los rayos solares se reflejan desde el área más grande de un colector hacia el área más pequeña del receptor. Luego, la energía de la radiación solar se transforma en calor mediante un recubrimiento solar selectivo y se la lleva el fluido de transferencia de calor que fluye a través del tubo/conducto absorbente/receptor y esta energía térmica puede usarse para procesos industriales que demandan calor [9]

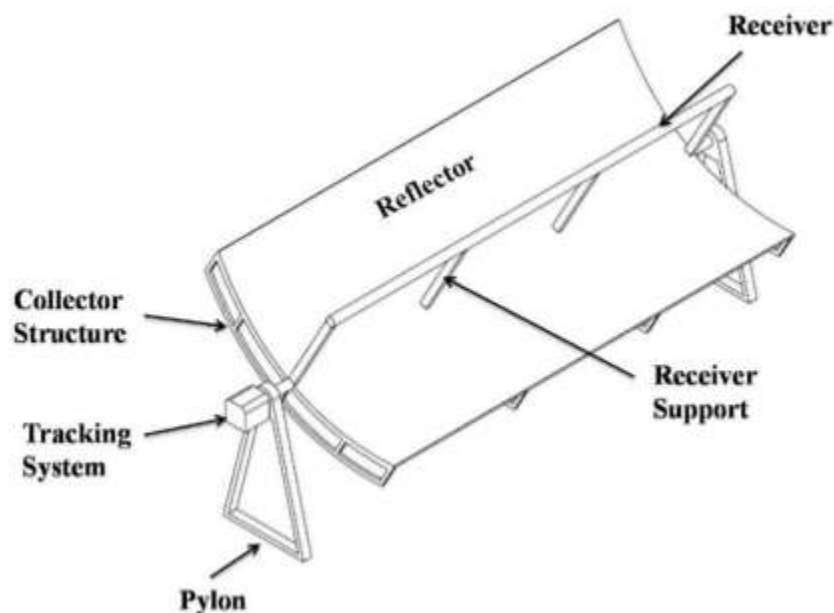


Figura 2.3 Colector Cilindroparabólico (PTC) [9].

En el sistema PTC-CSP, se utilizan grandes espejos con forma de U gigante para reflejar la radiación solar en un receptor.

El campo colector comprende varios cientos de canales que se colocan en filas paralelas alineadas en un eje norte-sur. Esta configuración permite que los canales de un solo eje puedan seguir el sol de este a oeste a lo largo del día, asegurando que la radiación solar esté continuamente enfocada en las tuberías receptoras.

Cuando el calor del sol se refleja en el espejo, las formas curvas envían la mayor parte de ese calor reflejado a un receptor. El receptor o tubo de absorción está coloreado para conseguir la máxima absorción de la radiación solar y una reducción de las pérdidas de calor.

El tubo receptor se llena con el fluido; puede ser aceite, sal fundida o algo que aguante bien el calor, diferentes porcentajes de nitrato de sodio, potasio, nitrato de potasio se utilizan para la sal fundida.

Un alto coeficiente de absorción del tubo de absorción y su posición en el punto focal de la cubeta son los dos aspectos importantes que deben garantizarse para un calentamiento eficiente del fluido de trabajo.

Dependiendo de la relación de concentración, la intensidad solar, el caudal del fluido de trabajo y otros parámetros, la temperatura del fluido de trabajo puede alcanzar los 400 °C. Como la energía solar se concentra de 70 a 100 veces en el sistema, la temperatura de funcionamiento alcanza los 350 a 550 °C. La eficiencia solar a eléctrica es del 15 % para el sistema. La Fig. 2.4 Se observa algunas de las plantas de PTC en el mundo [1].

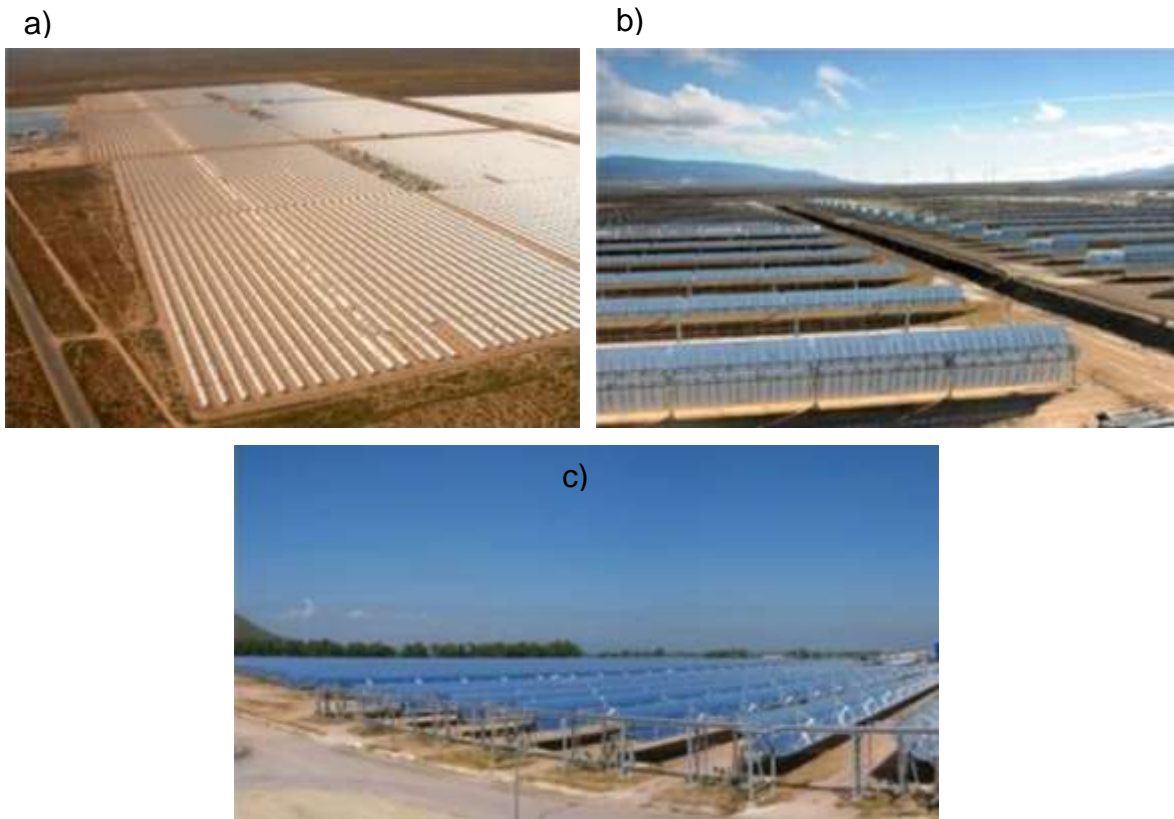


Figura 2.4 Se muestra algunas de las plantas de PTC en el mundo.(a) Sistema de generación de energía solar (SEGS) de 354 MW, EE. UU., (b) Planta de energía solar Andasol de 150 MW, España, (c) Energía solar tailandesa de 5 MW 1, Tailandia [1].

2.1.5 Sistema de plato parabólico solar (SPD)

En el sistema SPD-CSP, se utiliza un concentrador de foco de punto parabólico en forma de plato en un sistema que refleja la radiación solar en un receptor en el punto focal. Los concentradores se colocan en un conjunto con un sistema de seguimiento de dos ejes que sigue al sol. En el punto focal, para una conversión de energía eficiente, se coloca un motor Stirling/Brayton con un generador eléctrico para utilizar el calor concentrado en el receptor.

Con una relación de concentración de aproximadamente 2000 en el punto focal del SPD, la temperatura y la presión del fluido de trabajo generalmente alcanza alrededor de 700–750°C y 200 bar, respectivamente.

Generalmente, el diámetro de los SPD es varía de 5 a 10 m y la superficie es de 40 a 120 m². La superficie brillante del SPD está construida de plata o aluminio recubierta de vidrio o plástico.

Sin embargo, se puede lograr un mayor rendimiento cuando se utiliza vidrio con una superficie de plata que tiene un espesor de 1 μm . Además, para mejorar el reflejo de la superficie, se utiliza un cierto porcentaje de hierro en el vidrio. En tal combinación, la reflectancia solar puede alcanzar el 90-94%. Un único sistema CSP de disco parabólico puede tener una capacidad de generación de energía que varía de 0.01 a 0.5 MW.

A diferencia de otras tecnologías de CSP, una de las ventajas únicas del SPD es que el sistema no necesita un suelo completamente nivelado y es fácilmente aplicable en redes remotas y pequeñas aisladas. La Figura 2.6 muestra un conjunto de cuatro unidades de 25 kW que se pueden usar para un sistema de energía típico. Para proporcionar una fuente de energía más confiable, los sistemas SPD también se pueden combinar con una planta de energía impulsada por combustibles fósiles [1].



Figura 2.5 Sistema de plato parabólico solar (SPD) [1].

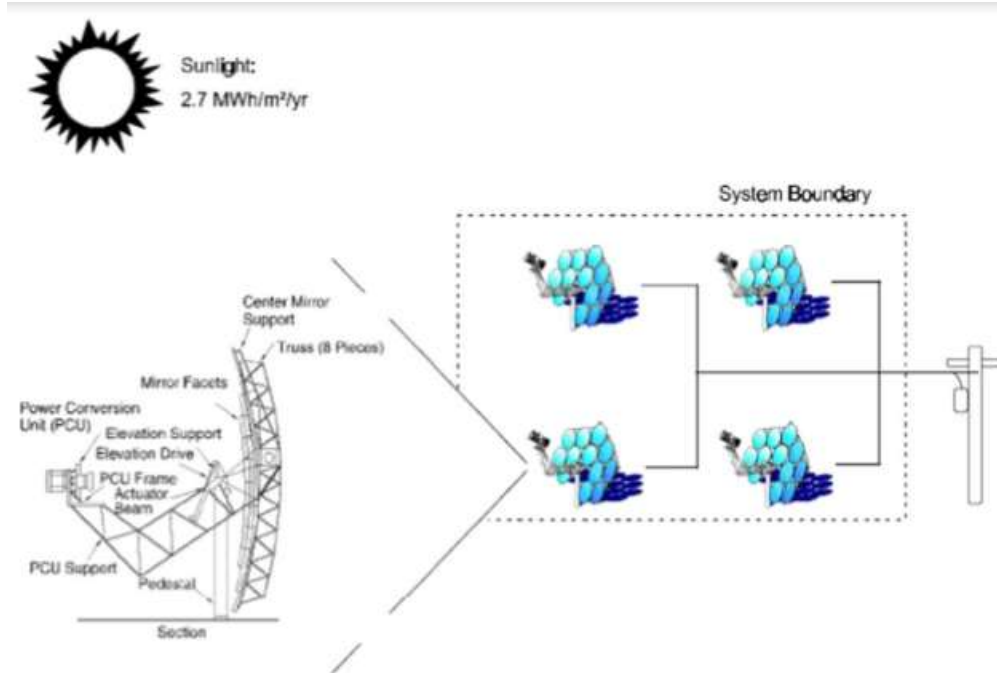


Figura 2.6 Conformación típica de un Sistema de plato parabólico solar [1].

2.1.6 Torre de energía solar (SPT)/receptor central

Los SPT son el sistema de generación de energía CSP que emplea grandes espejos planos para reflejar la luz solar en un receptor solar en la parte superior de la torre central como se muestra en la Figura 2.6

Los materiales del receptor son generalmente cerámicas o metales que son estables a temperaturas relativamente elevadas. El flujo solar promedio que incide sobre el receptor varía de 200 kW/m² a 1000 kW/m², lo que brinda la oportunidad de lograr una temperatura de trabajo alta. En el receptor, la temperatura del fluido de trabajo se vuelve lo suficientemente alta como para producir vapor, que finalmente hace girar una turbina convencional para generar electricidad. Se puede utilizar agua/vapor, sal fundida, sodio líquido o aire como fluido de trabajo en el sistema para plantas grandes con una capacidad de 100 a 200 MW.

En la planta Sierra Sun Tower se utiliza agua como fluido de trabajo, mientras que en la actualidad, el nitrato de sal fundida se usa ampliamente en las centrales

eléctricas de los Estados Unidos, ya que el fluido no es inflamable, no es tóxico y tiene una mejor capacidad de almacenamiento de calor que el agua.

En un SPT de vapor, el agua es impulsada hacia el receptor donde la radiación solar concentrada calienta el agua a más de 537 °C. Una fracción del vapor supercaliente se almacena (en un tanque de almacenamiento de calor) mientras que la mayoría del vapor se envía al bloque de potencia para su uso posterior, como en un sistema cilindroparabólico [1].



Figura 2.7 Torre de energía solar PS-10 de 10 MW en Sevilla, España. (*Md Tasbirul, et al.,2018*)

2.1.7 Linear Fresnel-reflector (LFR)

Las plantas LFR-CSP consisten en una matriz de tiras de espejos lineales como reflectores, con receptores, sistema de seguimiento, sistema de proceso e instrumentación, turbina de vapor y generador.

Los reflectores son los componentes más importantes del sistema y el mecanismo de los reflectores es el mismo que el de la lente de Fresnel.

Durante el día, los reflectores de Fresnel se dirigen automáticamente hacia el sol, y desde allí la radiación solar reflejada continúa hasta la torre lineal donde un receptor con forma de cilindro largo contiene una serie de tubos llenos de agua.

Con la alta radiación solar, el agua se evapora y, bajo presión, corre hacia la turbina de vapor que hace girar un generador que genera electricidad.

La Figura 2.8 muestra los componentes principales de una planta LFR y la Central Termosolar Puerto Errado 1 de 1,4MW.

Las capacidades de las plantas de CSP LFR varían de 10 a 200 MW y se estima que la eficiencia solar a electricidad anual es del 8 al 10 % [1].

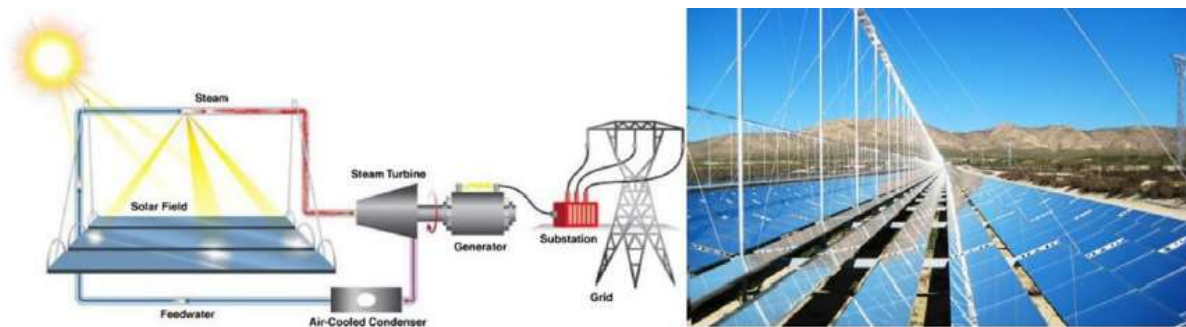


Figura 2.8 Diagrama esquemático de la planta de CSP con reflector Fresnel y la planta de energía termosolar [1].

2.2 Corrosión.

Se denomina corrosión al ataque destructivo que sufre un material, generalmente metálico, por reacción química o electroquímica con su medio ambiente (atmósfera, suelo, agua, etc.). La reacción que produce el fenómeno de la corrosión depende de la naturaleza química del entorno y de la concentración efectiva de las especies reactivas. El efecto de la corrosión es una alteración de las propiedades de los materiales afectados que puede venir acompañada de una pérdida de material [11].

2.2.1 Corrosión en metales.

En los materiales metálicos el proceso de corrosión es normalmente electroquímico, es decir, una reacción química en la cual hay una transferencia de electrones de una especie a otra [11].

2.2.2 Tipos de corrosion

La corrosión ocurre en muchas y muy variadas formas, pero su clasificación generalmente se basa en uno de los tres siguientes factores:

1.- Naturaleza de la sustancia corrosiva. La corrosión puede ser clasificada como húmeda o seca, para la primera se requiere un líquido o humedad mientras que para la segunda, las reacciones se desarrollan con gases a alta temperatura.

2.- Mecanismo de corrosión. Este comprende las reacciones electroquímicas o bien, las reacciones químicas.

3.- Apariencia del metal corroído. La corrosión puede ser uniforme y entonces el metal se corroe a la misma velocidad en toda su superficie, o bien, puede ser localizada, en cuyo caso solamente resultan afectadas áreas pequeñas. La clasificación por apariencia, uniforme o localizada, es muy útil para una discusión preliminar que, en caso de requerirse en forma más completa, necesita del establecimiento de las diferencias entre la corrosión localizada de tipo macroscópico y el ataque microscópico local.

- **Corrosión uniforme** El ataque uniforme sobre grandes áreas de una superficie metálica (Figura 2.9.b) es la forma más común de la corrosión y puede ser húmeda o seca, electroquímica o química, siendo necesario seleccionar los materiales de construcción y los métodos de protección como pintura, para controlarla.
- **Corrosión galvánica** Se presenta, cuando dos metales diferentes en contacto o conectados por medio de un conductor eléctrico, son expuestos a una solución conductora. En este caso, existe una diferencia en potencial eléctrico entre los metales diferentes y sirve como fuerza directriz para el paso de la corriente eléctrica a través del agente corrosivo, de tal forma que el flujo

de corriente corroe uno de los metales del par formado. La corrosión galvánica a menudo puede ser reconocida por el incremento del ataque junto a la unión de los metales, como se indica en la Figura 2.9 c. y este tipo puede ser controlado por el uso de aislamientos o restringiendo el uso de uniones de metales cuando ellos forman diferencias de potencial muy grande en el medio ambiente en el que se encuentran. La diferencia de potencial puede ser medida, utilizando como referencia la serie galvánica de los metales y aleaciones que se presentan más adelante, en la serie de los potenciales tipo (standard) de óxido de reducción.

- **Corrosión por erosión** Cuando el movimiento del medio corrosivo sobre la superficie metálica incrementa la velocidad de ataque debido a desgaste mecánico, este recibe el nombre de corrosión por erosión. La importancia relativa del desgaste mecánico y la corrosión, es a menudo difícil de establecer y varía grandemente de una situación a otra, y el mecanismo de la erosión generalmente se atribuye a la remoción de películas superficiales protectoras, como, por ejemplo, películas de óxido formadas por el aire, o bien, productos adherentes de la corrosión. La corrosión por erosión, generalmente tiene la apariencia de picaduras poco profundas de fondo terso, como se ve en la Figura 2.9 d, y el ataque puede presentar también una distribución direccional debido al camino seguido por el agente agresivo cuando se mueve sobre la superficie del metal, tal y como se muestra en la Figura 2.9 d.
- **Corrosión por agrietamiento** Las condiciones ambientales en una grieta, pueden con el tiempo volverse muy diferentes de las existentes en una superficie limpia y abierta, por lo que un medio ambiente muy agresivo puede desarrollar y causar corrosión en las grietas (Figura 2.9 f). Las grietas o hendiduras generalmente se encuentran en los empaques, traslapes, tornillos, remaches, etc., y también pueden formarse por depósitos de suciedad, productos de la corrosión y raspaduras en las películas de recubrimiento.

- **Corrosión por picadura** La corrosión por picadura se presenta por la formación de orificios en una superficie relativamente inatacada y las picaduras pueden tener varias formas (Figura 2.9 g). La forma de una picadura es a menudo responsable de su propio avance, por las mismas razones mencionadas en la corrosión por agrietamiento, es decir, una picadura puede ser considerada como una grieta o hendidura formada por si misma. Para reducir la corrosión por picadura se necesita una superficie limpia y homogénea, por ejemplo, un metal homogéneo y puro con una superficie muy pulida deberá ser generalmente, mucho más resistente que una superficie que tenga incrustaciones, defectos o rugosidad.
- **corrosion por exfoliacion y disolucion selectiva** La corrosión por exfoliación es una corrosión subsuperficial que comienza sobre una superficie limpia, pero se esparce debajo de ella y difiere de la corrosión por picadura en que el ataque tiene una apariencia laminar. Capas completas de material son corroídas (Figura 2.9 h.) y el ataque es generalmente reconocido por el aspecto escamoso y en ocasiones ampollado de la superficie. Al final del ataque, una muestra tiene la apariencia de un mazo de barajas en el cual algunas de las cartas han sido extraídas. Este mecanismo es bien conocido en las aleaciones de aluminio y se combate utilizando aleaciones y tratamientos térmicos. La corrosión por disolución selectiva se produce al efectuarse la remoción de uno de los elementos de una aleación siendo el ejemplo más común la eliminación del zinc en aleaciones de cobre-zinc, conocido con el nombre de dezincificación. Este fenómeno corrosivo produce un metal poroso (Figura 2.9 i) que tiene propiedades mecánicas muy pobres y obviamente el remedio a este caso es el empleo de aleaciones que no sean susceptibles a este proceso.
- **Corrosión intergranular o intercrystalina** Para entender este tipo de ataque es necesario considerar que cuando un metal fundido se cuela en un molde, su solidificación comenzó con la formación de núcleos al azar, cada uno de los cuales crece en un arreglo atómico regular para formar lo que se conoce con el nombre de granos o cristales. El arreglo atómico y los espaciamientos

entre las capas de los granos, son los mismos en todos los cristales de un metal dado; sin embargo, debido a la nucleación al azar, los planos de los átomos en las cercanías de los granos no encajan perfectamente bien y el espacio entre ellos recibe el nombre de límite de grano. Si se dibuja una línea de 2.5 cm de longitud sobre la superficie de una aleación, esta deberá cruzar aproximadamente 1000 límites de grano. Los límites de grano son a veces atacados preferencialmente por un agente corrosivo y el ataque se relaciona con la segregación de elementos específicos o por la formación de un compuesto en el límite. La corrosión generalmente ocurre, porque el agente corrosivo ataca preferencialmente el límite de grano o una zona adyacente a él, que ha perdido un elemento necesario para tener una resistencia a la corrosión adecuada. En un caso severo de corrosión ínter cristalina, granos enteros se desprenden debido a la deterioración completa de sus límites (Figura 2.9 j), en cuyo caso, la superficie aparecerá rugosa al ojo desnudo y se sentirá rasposa debido a la pérdida de los granos.

- **Corrosión de fractura por tensión** La acción conjunta de un esfuerzo de tensión y un medio ambiente corrosivo, dará como resultado en algunos casos, la fractura de una aleación metálica. La mayoría de las aleaciones son susceptibles a este ataque, pero afortunadamente el número de combinaciones aleación – corrosivo que causan este problema, son relativamente pocas. Sin embargo, hasta la fecha, este es uno de los problemas metalúrgicos más serios. Los esfuerzos que causan las fracturas provienen de trabajos en frío, soldadura, tratamiento térmico, o bien, pueden ser aplicados en forma externa durante la operación del equipo. Las fracturas pueden seguir caminos Ínter cristalinos o transcristalinos (Figura 2.9 k) que a menudo presentan una tendencia a la ramificación.
- **La corrosión por fatiga**, se incrementa naturalmente con la presencia de un medio agresivo, de tal forma que el esfuerzo necesario para producir la corrosión por fatiga, se reduce en algunas ocasiones hasta la mitad del necesario, para producir la falla en aire seco (Figura 2.9 l) [12].

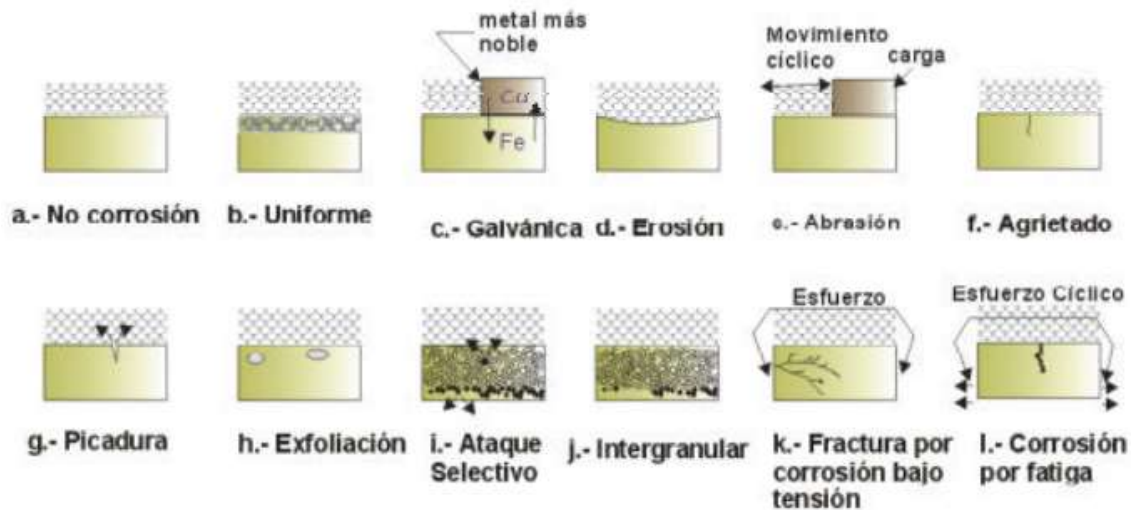


Figura 2.9 Diferentes tipos de corrosión [12].

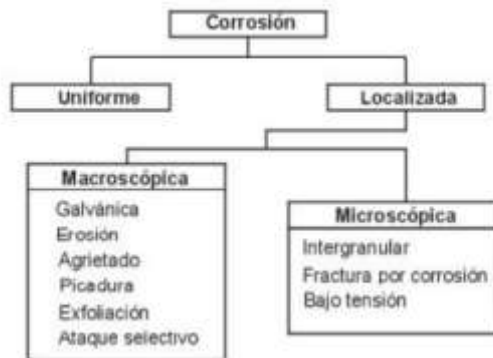


Figura 2.10 Esquema de las diferentes formas de la corrosión [12].

2.2.3 Corrosión electroquímica

La corrosión electroquímica, que es la forma más común de ataque de metales, se presenta cuando los átomos del metal pierden electrones y se convierten en iones. A medida que el metal es gradualmente consumido por este proceso, por lo general se forma un subproducto del proceso de corrosión. La corrosión electroquímica ocurre con más frecuencia en un medio acuoso, en el que hay iones presentes en

agua, tierra o aire húmedo. En este proceso se crea un circuito eléctrico y el sistema recibe el nombre de celda electroquímica [13].

En la teoría actual El tipo de corrosión que ocurre en las tuberías de metal se denomina "electroquímica". Esta palabra nos da una pista de lo que sucede en el proceso de corrosión. Hay un componente eléctrico (transferencia de electrones) y un componente químico (reacciones de oxidación y reducción) que deben estar presentes al mismo tiempo con reacciones equivalentes. Cada uno de estos temas se tratará por separado. [14]

2.2.3.1 Celda electroquímica

Aun cuando son causantes de la corrosión, las celdas electroquímicas también pueden tener cierta utilidad. Al crear de forma deliberada un circuito eléctrico, se pueden electrochapar capas protectoras o decorativas en materiales. En algunos casos, la corrosión electroquímica es incluso deseable.

Por ejemplo, en el ataque químico de una superficie metálica pulida con un ácido apropiado, varias características de la microestructura son atacadas de forma selectiva, lo que permite observarlas.

Hay cuatro componentes en una celda electroquímica (Figura 2.11):

1. El ánodo cede electrones al circuito y se corroe.
2. El cátodo recibe electrones del circuito por medio de una reacción química, o catódica. Los iones que se combinan con los electrones producen un subproducto en el cátodo.
3. El ánodo y el cátodo deben estar eléctricamente conectados, por lo general por contacto físico, para permitir que los electrones fluyan del ánodo al cátodo y continúe la reacción.
4. Un electrolito líquido debe estar en contacto tanto con el ánodo como con el cátodo. El electrolito es conductor, completando así el circuito. Proporciona los medios por los cuales los iones metálicos salen de la superficie del ánodo y se mueven al cátodo para aceptar los electrones. Esta descripción de una celda

electroquímica define la corrosión electroquímica. Si se depositan en el cátodo iones metálicos, ocurre un electrochapado.

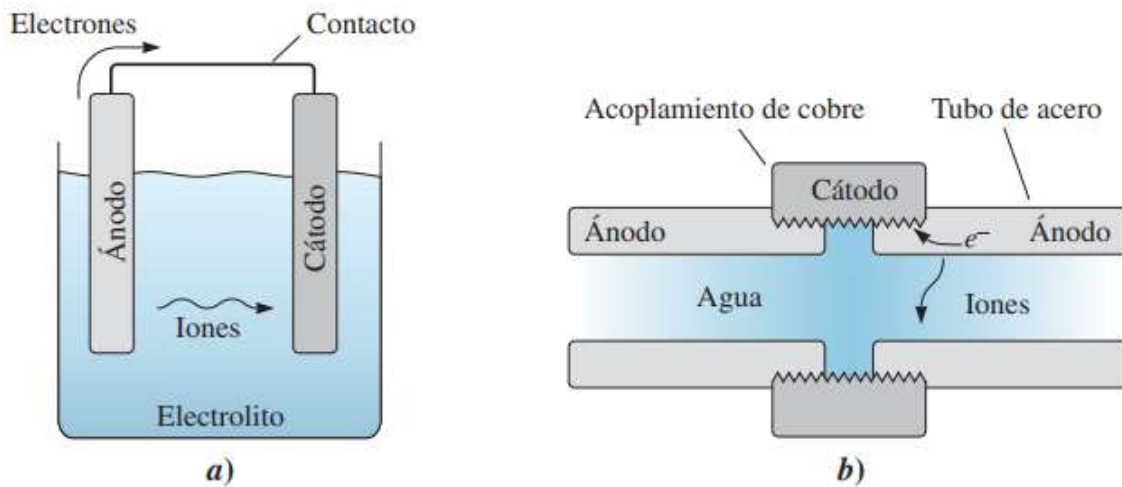


Figura 2.11 Componentes en una celda electroquímica: a) celda electroquímica simple y b) celda de corrosión entre un tubo de acero para agua y un acoplamiento de cobre [14].

La Figura 2.12 muestra la celda de corrosión básica utilizada para describir el proceso.

Deben existir cuatro componentes al mismo tiempo para que ocurra la corrosión electroquímica. Estos son:

- **Ánodo:** Esa parte de la estructura donde la corriente convencional (CC) sale del metal y entra al electrolito. La corrosión ocurre en los sitios donde el CC sale del metal.
- **Cátodo:** Esa parte de la estructura donde CC vuelve a entrar al metal desde el electrolito. La protección ocurre en la interfase cátodo/electrolito donde el CC vuelve a entrar al metal.
- **Electrolito:** Una solución capaz de conducir corriente por flujo iónico.
- **Conductor externo:** Una conexión eléctrica (metal o carbono) entre el ánodo y cátodo.

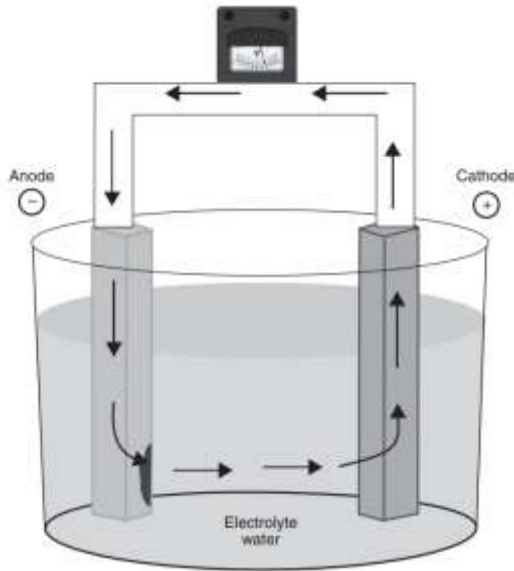


Figura 2.12 Celda básica de corrosión (CC). CC sale del ánodo (causando corrosión), entra en el electrolito y vuelve a entrar en el metal en el cátodo (brindando protección) y completa el circuito a través del camino externo de regreso al ánodo [14].

Cuando se realiza la conexión del conductor externo entre el ánodo y el cátodo y se colocan en el electrolito, comienza el proceso de corrosión (Figura 2.12).

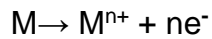
A medida que el CC abandona el metal del ánodo, se produce la corrosión (se elimina el metal). Luego, la corriente se mueve a través del electrolito hacia la superficie del cátodo, donde vuelve a ingresar al metal y protege la superficie del cátodo.

Luego, la corriente completa el circuito de regreso a su fuente, el ánodo, a través de la ruta externa. Esto se llama corriente continua (DC) porque debe regresar a su fuente y viaja en una sola dirección [14].

2.2.4 Reacciones anódicas (oxidación)

El ánodo, que es un metal, experimenta una reacción de oxidación por medio de la cual se ionizan los átomos del metal. Los iones metálicos entran en la solución

electrolítica, en tanto que los electrones salen del ánodo por la conexión eléctrica:



M representa los átomos del metal o iones, n es la carga del ion del metal y e⁻ son los electrones. Como los iones del metal salen del ánodo, éste se corroe, es decir, se oxida.

La oxidación es el término que se aplica a la pérdida de uno o más electrones de un átomo o molécula, que luego forma un ion con carga positiva que se deposita en el electrolito. El átomo o molécula disminuye en carga negativa.

El término "oxidación" no está necesariamente asociado con el oxígeno. Los electrones que se pierden en el ánodo durante la reacción de oxidación provienen de los electrones de la capa exterior de los átomos de metal que forman el ánodo o el sitio anódico donde se produce la corrosión.

Cada tipo de metal requiere un proceso diferente para convertir el mineral metálico en un metal "utilizable". La mayoría de los metales se encuentran en forma de mineral que consta de iones metálicos conocidos como "cationes". Los cationes tienen carga positiva porque el ion metálico tiene más protones con carga positiva que electrones en esta forma. El estado "natural" de la mayoría de los metales es estar en forma de ionización positiva sin los electrones de la capa exterior.

Para la mayoría de los metales, el proceso de cambio de la forma mineral a la forma metálica consiste en utilizar calor para expulsar el oxígeno y otros componentes que se han combinado con el mineral metálico.

El procesamiento del mineral metálico obliga a los electrones de otros iones (oxígeno, etc.) que se eliminan mediante el proceso a unirse a la capa exterior del ion metálico para formar el átomo metálico completo.

Esto ahora coloca al metal en un estado "antinatural". Esta es una de las razones por las que un metal se corroe cuando se coloca en un electrolito acomodativo.

El metal quiere volver a su estado original y cederá esos mismos electrones de la capa exterior (negativos) para volver a un ion (estado natural) con una valencia

positiva. Una vez que se forma el átomo de metal, normalmente lo aleamos con otros metales para darle al metal ciertas características que le permitan funcionar en un entorno particular.

El proceso de corrosión del hierro ocurre en la superficie del ánodo/electrolito. El átomo de hierro cede electrones (generalmente dos) y forma un ion de hierro que se separa y pasa a la solución electrolítica donde puede combinarse con otros iones o compuestos.

Estos iones, si se combinan con oxígeno, pueden formar óxido de hierro, que es el mismo compuesto básico que el mineral de hierro o el óxido, lo que permite que el hierro vuelva a su estado natural [14].

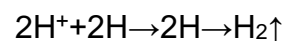
2.2.5 Reacciones catódicas (reducción)

En la interfase cátodo/electrolito ocurre la reacción de reducción. En esta interfaz, hay un intercambio de electrones entre el metal del cátodo y los iones, átomos o compuestos en el electrolito.

Los electrones que se consumen son proporcionados por la reacción de oxidación (aunque no los mismos electrones) y, por lo tanto, no hay corrosión en el cátodo.

Reducción es el término que se aplica a la ganancia de uno o más electrones por un átomo o molécula, que luego forma un ion cargado negativamente o un elemento neutro. El átomo o molécula aumenta de carga negativa. El término "reducción" en este caso se refiere al cambio de más positivo a más negativo, reduciendo así el valor positivo del átomo o molécula. Esta reducción no se trata de perder peso o tamaño. Varias reacciones pueden tener lugar en el cátodo. Por supuesto, el medio ambiente desempeñará un papel importante en la reacción de reducción y en los compuestos que realmente se formarán. Aquí hay algunas reacciones comunes que ocurren en el cátodo:

Evolución del Hidrógeno



Reduccion del Oxigeno (solucion neutral o alcalina) $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

Reduccion del oxigeno (solucion acida) $O_2+4H^++4e^- =2H_2O$

Metal ion reduccion (soluciones acidas) $Fe^{+3}+e^- \rightarrow Fe^{+2}$

Metal deposicion $Cu^{+2}+2e^- \rightarrow Cu$

Las reacciones de reducción en los resultados del cátodo son fundamentales para comprender los conceptos básicos de las celdas de corrosión.

Si el electrolito es ácido, el hidrógeno y el desprendimiento de hidrógeno gaseoso serán las reacciones predominantes [14].

2.2.6 Corrosion a altas temperaturas.

Generalmente, la mayoría de los metales usados en tecnologías de aplicación comunes sufren deterioro por exposición a las condiciones climáticas con el tiempo. En consecuencia, la mayoría de los metales están sujetos a corrosión a temperatura ambiente o en rangos de temperatura alta. Los problemas de corrosión por alta temperatura se refieren a la conversión de energía mediante turbinas, energía nuclear, pilas de combustible de óxido sólido y sistemas termoeléctricos de alta temperatura.

El aumento de temperatura y el alto contenido de vapor darán como resultado una rápida degradación del material, y existe la necesidad de aleaciones de alta temperatura [16].

La corrosión acelerada a alta temperatura, suele ocurrir sobre los materiales metálicos cuando están en contacto con una película de sal fundida en un ambiente oxidante; generalmente, esto ocurre en los sobre calentadores y recalentadores de las calderas, donde se genera la formación de cenizas durante los procesos de combustión, las cuales, tienen una alta concentración de compuestos de vanadio, sodio y azufre, principalmente como complejos de Na_2SO_4 , V_2O_5 y mezclas de sodio – vanadio. La corrosión de estos sistemas de combustión, es el principal obstáculo en la eficiencia térmica de las plantas que queman combustibles fósiles [16].

2.2.6.1 Tipos de corrosión en altas temperaturas

Los daños por alta temperatura se dividen en tres grupos generales: Corrosión por alta temperatura tipo II (600-850 ° C), Corrosión por alta temperatura tipo I (750–950 °C) y oxidación (950 ° C y superior).

- Corrosión en caliente tipo II: este tipo de corrosión en caliente ocurre entre 600 y 850 ° C. Este fenómeno forma sulfatos del sustrato a una cierta presión parcial para la sublimación del trióxido de azufre. La reacción del sulfato con el metal alcalino forma partículas de bajo punto de fusión que evitan que se forme una capa protectora. Se ubica entre el rango de temperatura de los 500°C y los 800°C, donde la fase líquida de la sal es formada únicamente por la disolución de varios productos de corrosión, ocurre por debajo del punto de fusión del Na_2SO_4 puro y se caracteriza por un ataque no uniforme en forma de huecos con una pequeña formación de sulfuros cerca de la interfaz metal – óxido (MO). En la Figura 2.14 se observa el posible mecanismo de ataque por sales fundidas a alta temperatura.
- Corrosión en caliente tipo I:
Se inicia con la condensación de los depósitos de sales sobre la superficie del componente metálico, originando el ataque sobre la capa de óxido protector. (Luddey Marulanda, *et al.*, 2009)
Este tipo incluye el transporte de azufre desde un depósito (base de sulfato como Na_2SO_4) a través de una capa de óxido al sustrato metálico con formación de óxidos estables. Después de la reacción entre un sulfuro estable, como el Cr, y un azufre en movimiento a través de una incrustación, los sulfuros del metal base forman una secuencia desastrosa en la fase fundida porque este tipo de corrosión en caliente parece ocurrir a 750-950°C
- Oxidación: esta pérdida de material se produce a 950°C y temperatura superior. La tasa de oxidación depende del transporte de cationes o aniones a través de la estructura de la capa de óxido y el límite de grano. La presión de disociación del óxido determina el óxido más estable en un conjunto de elementos que es más bajo para Al y Cr en comparación con Fe, Co y Ni [16].

Las superaleaciones no son inmunes a la corrosión, especialmente las pruebas en sales fundidas con condiciones extremas aceleradas de temperaturas elevadas, propagan probabilidades de un ataque más profundo. Meier¹⁴ clasificó la corrosión en caliente como corrosión Tipo I (alta temperatura) y Tipo II (baja temperatura).

En el tipo I o corrosión inducida por sales fundidas, la mezcla de sal depositada puede ser una fase líquida al comienzo de la deposición a altas temperaturas, mientras que en la corrosión tipo II, puede ser una fase sólida al principio y luego transformarse en líquido. después de su exposición a una aleación a altas temperaturas [17].

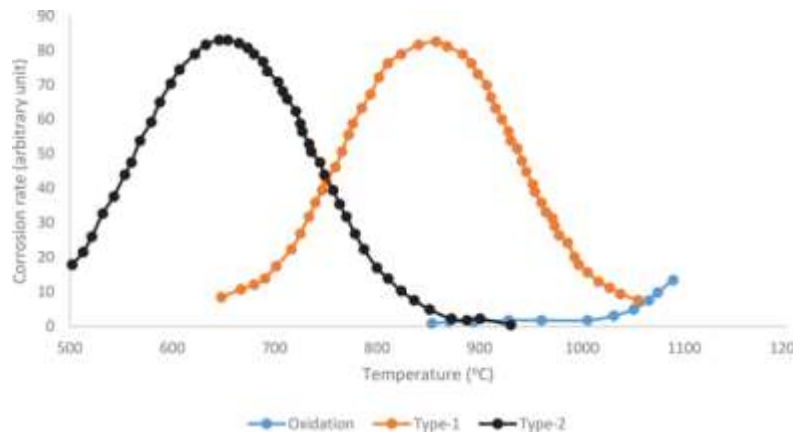


Figura 2.13 Rangos de temperatura para corrosión en caliente tipo II, corrosión en caliente tipo I y oxidación [17].

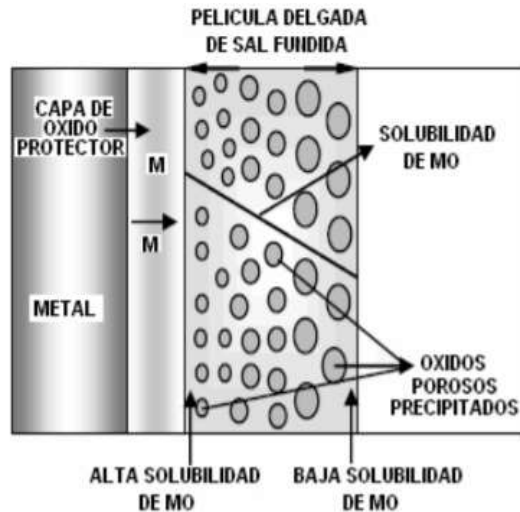


Figura 2.14 Mecanismos de precipitación del óxido y sus compuestos de sal fundida [18].

2.2.7 Afectación del medio ambiente de trabajo en aleaciones.

Las superaleaciones se someten a una degradación por corrosión a alta temperatura en dos etapas: una etapa de iniciación seguida de una etapa de propagación más agresiva. Durante una etapa de iniciación las superaleaciones se degradan a un ritmo idéntico al que se habría obtenido en ausencia de los depósitos. En una etapa de propagación, las superaleaciones con depósitos afectan significativamente las propiedades protectoras de las incrustaciones de óxido, mostrando velocidades de corrosión mucho mayores.

A altas temperaturas, los fundidos se transforman en líquidos conductores y pueden acelerar la corrosión y un proceso electroquímico. Los mecanismos de corrosión para soluciones acuosas también se pueden aplicar para la corrosión en electrolitos fundidos. Por lo tanto, los mecanismos de corrosión que generalmente se aplican a ambientes acuosos también son aplicables a sales fundidas y pueden ser en forma de corrosión superficial uniforme, corrosión intergranular, corrosión galvánica y picaduras.

La resistencia a la corrosión de las aleaciones depende del contenido de elementos, generalmente Cr, Al y Si, que influyen en el desarrollo de capas pasivantes de óxido. Pero la hostilidad del entorno de sales fundidas a alta temperatura en comparación

con el de la solución acuosa, puede hacer que el revestimiento de óxido no sea protector.

Eso luego expone la aleación subyacente a la corrosión, que procede al atacar el componente de metal menos noble en las aleaciones. Se han realizado esfuerzos para comprender esta eliminación selectiva de los componentes elementales de las aleaciones y eso también ayudó a los investigadores a proponer mecanismos de corrosión [18].

La corrosión acelerada a alta temperatura, suele ocurrir sobre los materiales metálicos cuando están en contacto con una película de sal fundida en un ambiente oxidante; generalmente, esto ocurre en los sobre calentadores y recalentadores de las calderas, donde se genera la formación de cenizas durante los procesos de combustión.

La corrosión de estos sistemas de combustión, es el principal obstáculo en la eficiencia térmica de las plantas que queman combustibles fósiles. El ataque corrosivo se acelera cuando los componentes del sistema alcanzan las temperaturas de fusión del depósito salino, el cual ejerce una acción fundente sobre el óxido protector, deteriorándolo por disolución y favoreciendo el transporte de especies oxidantes hacia el metal y de iones metálicos hacia la sal, iniciando así la etapa de propagación o ataque acelerado.

En la interfaz metal-óxido, se presenta el desprendimiento de los iones metálicos y su consecuente formación de huecos de electrones; esto hace, que en la interfaz óxido-sal, el desprendimiento y la disolución de la capa protectora sea acelerada, y a medida que avanza hacia el seno de la película de sal fundida, este óxido vuelve y se precipita como un óxido poroso no protector [18].

2.2.8 Factores de corrosión a altas temperaturas

La corrosión de los materiales en estos sistemas está impulsada en gran medida por la termodinámica de las reacciones de corrosión, la presencia de impurezas y los gradientes de actividad y temperatura. Sin embargo, la corrosión de las aleaciones

también puede depender del tipo de sales fundidas utilizadas, por ejemplo, fluoruros, cloruros, nitratos, sulfatos y otras sales.

Numerosos estudios se informan en los últimos años en varias mezclas de sales fundidas, centrándose en una variedad de parámetros y otros factores críticos que limitan el rendimiento. [17]

Los metales o aleaciones se oxidan cuando se calientan a temperaturas elevadas en el aire o en ambientes altamente oxidantes, como atmosferas de combustión con exceso de aire u oxígeno. Muchos componentes metálicos como retortas en hornos de tratamiento térmico, tubos y bobinas calefactoras de hornos en plantas químicas y petroquímicas, cámaras de combustión y conductos de transición en turbinas de gas están sujetos a oxidación. Para muchos procesos industriales la composición implica combustibles relativamente "limpios" como el gas natural, estos combustibles generalmente tienen bajas concentraciones de contaminantes, como azufre, cloro y metales alcalinos y vanadio.

En muchos casos, el exceso de aire se utiliza para asegurar la combustión completa del combustible. Por lo tanto, los productos de combustión consisten principalmente en O_2, N_2, CO_2, H_2O . Aunque la aleaciones en esto ambientes son oxidados por oxígeno, otros productos de combustión, como el H_2O ., pueden jugar un papel muy importante en afectar el comportamiento de la aleación.

La oxidación también puede tener lugar en un entorno con un bajo potencial de oxígeno ("reductor) creado por la combustión en una condición estequiometrias, por ende el entorno resultante se vuelve "reductor". Este tipo de ambiente se caracteriza generalmente por bajos potenciales de oxígeno. En esta condición el potencial de oxígeno del medio ambiente esta típicamente controlado por la relación:

$$\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \text{ o } \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$$

y la cinética de oxidación es generalmente lenta.

El desarrollo de una cascarilla protectora de óxido puede ser lento para la mayoría de las aleaciones. Como resultado, los efectos de los contaminantes corrosivos

pueden volverse más pronunciados, dando como resultado otros modos de corrosión a alta temperatura. Por ejemplo, si el nivel de azufre en el ambiente es alto, la sulfatación se convierte en el modo predominante de corrosión, aunque la oxidación también participa en la reacción de corrosión. Por lo tanto, la mayoría de los problemas de corrosión por alta temperatura en entornos reductores son causados por modos de ataque de corrosión distintos de la oxidación.

La mayoría de los entornos industriales tienen suficientes actividades (o potenciales) de oxígeno para permitir que la oxidación participe en la reacción de corrosión a alta temperatura independientemente del modo predominante de corrosión. De hecho, la aleación a menudo se basa en la reacción de oxidación para desarrollar un sello de óxido protector que resista el ataque de la corrosión, como la sulfuración, la carburación, la corrosión en caliente, etc [19].

2.3 Sales fundidas.

Las sales fundidas tienen muchos usos industriales, como electrolitos para celdas de combustible y baterías de metal fundido, tratamiento térmico de componentes industriales, pirometalmurgia para extracción y purificación de metales, transferencia y almacenamiento de calor, gasificación de carbón y destrucción de armas químicas.

Las aplicaciones de las sales fundidas se pueden dividir genéricamente en dos categorías: sales primarias, las que se utilizan para enfriar directamente el combustible que produce calor a través de la fisión nuclear, y las sales secundarias que transfieren calor de proceso a alta temperatura desde el sistema primario para aplicaciones, como electricidad y producción de hidrógeno y operación de industria química y plantas desaladoras [20].

El uso de la tecnología de sales fundidas como fluido de trabajo tiene un éxito comprobado en muchas aplicaciones industriales. De hecho, se ha propuesto el uso de sales fundidas en muchas tecnologías de conversión de energía debido principalmente a su potencial como agentes de transferencia de calor y combustibles líquidos industriales [17].

Las sales fundidas se han considerado durante mucho tiempo como refrigerantes primarios y medios de transferencia de calor para sistemas de energía nuclear debido a sus altos puntos de ebullición, capacidades caloríficas volumétricas y conductividades térmicas. La alta solubilidad de los productos de fisión en sales fundidas proporciona un mayor margen de seguridad en los conceptos de reactores basados en sales fundidas que emplean combustible fluido de sal fundida homogénea o partículas de combustible encapsuladas sumergidas en una sal fundida.

Las sales fundidas pueden ser bastante corrosivas a altas temperaturas y la corrosión es impulsada por la termodinámica, los efectos de las impurezas y los gradientes de actividad y temperatura. Es necesario comprender y mitigar la corrosión de los materiales en estos entornos de sales fundidas mediante la selección adecuada de materiales y el control de la química de la sal para su implementación efectiva en los sistemas de energía [20].

2.3.1 Uso de las sales fundidas.

Las sales fundidas muestran descomposiciones químicas por arriba de los 500°C, y dada su inestabilidad química de estos fluidos de trabajo, provocan corrosión severa, agrietamiento y fallas en las aleaciones metálicas utilizadas en los componentes de la planta (tuberías, intercambiadores de calor, bombas) [21].

El amplio uso de sales fundidas en proyectos de investigación y desarrollo requiere el conocimiento de las propiedades de corrosión de varios materiales en estos medios.

Las aplicaciones actuales de sales fundidas en tecnología incluyen baterías avanzadas, celdas de combustible, almacenamiento de energía solar, gasificación de carbón, contaminación ambiental y metalurgia extractiva [22].

2.3.2 Propiedades de las sales fundidas

Las sales fundidas constituyen una gran clase de fluidos (fluoruros, carbonatos, nitratos, etc.) y por lo tanto las sales fundidas abarcan una amplia gama de propiedades. Para algunas aplicaciones, propiedades como el punto de fusión son

decisivos y la utilización de mezclas de diferentes composiciones convierte las propiedades en sintonizables, por ejemplo, el nitrato de potasio y el nitrato de sodio forman mezclas como la sal solar (60-40% en peso) con un punto de fusión de 221°C y un punto de congelación de 238°C. Esto reduce el punto de fusión en aproximadamente 100°C relativamente a los componentes puros.

Estas sales se eligieron en consecuencia de con las principales aplicaciones de hoy la **Tabla 2.1** resume los fluidos revisados, en propiedades tales como el punto de fusión y de congelación debido a que son puntos muy importantes, así como sistemas de transferencia de calor (HTS) o almacenamiento de energía térmica (TES), son densidad, capacidad calorífica y conductividad térmica. (Nunes, *et al.*, 2016)

Tabla 2.1 Sales fundidas a altas temperaturas [23].

Sales fundidas	Fluidos estudiados	Aplicaciones
Carbonatos y mezclas	Li ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ , Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ (binarios eutecticos) y Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ (ternarios eutecticos)	Almacenamiento de energía a altas temperaturas. Oxidantes
Fluoruros y mezclas	LiF, NaF, KF, LiF-BeF ₂ (“FLibe”) and LiFNaF-KF (“FLiNaK”)	Almacenamiento de energía a altas temperaturas, refrigerantes.
Nitratos y mezclas	LiNO ₃ , NaNO ₃ , KNO ₃ , NaNO ₃ -KNO ₃ (“Sales solares”) NaNO ₃ -KNO ₃ -NaNO ₂ (ternarios eutecticos o HITEC.) and quaternarios	Transferencia de calor , almacenamiento térmico de energía.

Los nitratos alcalinos fundidos han sido usados exitosamente como fluidos para almacenamiento de energía o transferencia de calor, especialmente mezclas de nitratos de sodio y potasio, con otros aditivos en algunos casos. Estudiaremos las propiedades termofísicas y termoquímicas de las mezclas y de los nitratos (**Tabla 2.2.**) En la Figura 2.15 se muestra las temperaturas de fusión de algunas de las principales sales fundidas [23].

Tabla 2.2 Propiedades físicas y térmicas comúnmente utilizadas en HTF [23].

Nombre	Composición (Wt%)	Punto de fusión(°C)	Límite de estabilidad (°C)	Viscosidad (PAS)	Conductividad térmica (W/K.m)	Temperatura (C°)
Sales Solares	NaNO ₃ (60) - KNO ₃ (40)	220	600	0.00326 (a 300°C)	0.55 (a 400°C)	316-680
Hitec	NaNO ₃ (7) - KNO ₃ (53) - NaNO ₂ (40)	142	535	0.00637 (a 300°C)	~0.2 (a 300°C)	570
Hitec XL	NaNO ₃ (7) - KNO ₃ (45) - Ca(NO ₃) ₂ (48)	120	600	0.03 (a 300°C)	0.52(a 300°C)	570
Nitratos de Na-K-Li	NaNO ₃ (28) - KNO ₃ (52)- LiNO ₃ (20)	130	800-850	0.0043 (a 800°C)	N/A	
Carbonatos de Li-Na-K	LiCO ₃ (32.1) Na ₂ CO ₃ (33.4) K ₂ CO ₃ (34.5)	~400	~500	~0.004 (a 190°C)	N/A	900
Sandia Mix	NaNO ₃ (9-18) KNO ₃ (40-52) LiNO ₃ (13-21) Ca(NO ₃) ₂ (20-27)	<95	500	0.005 - 0.007 (a 300°C)	0.654 (a 250°C)	

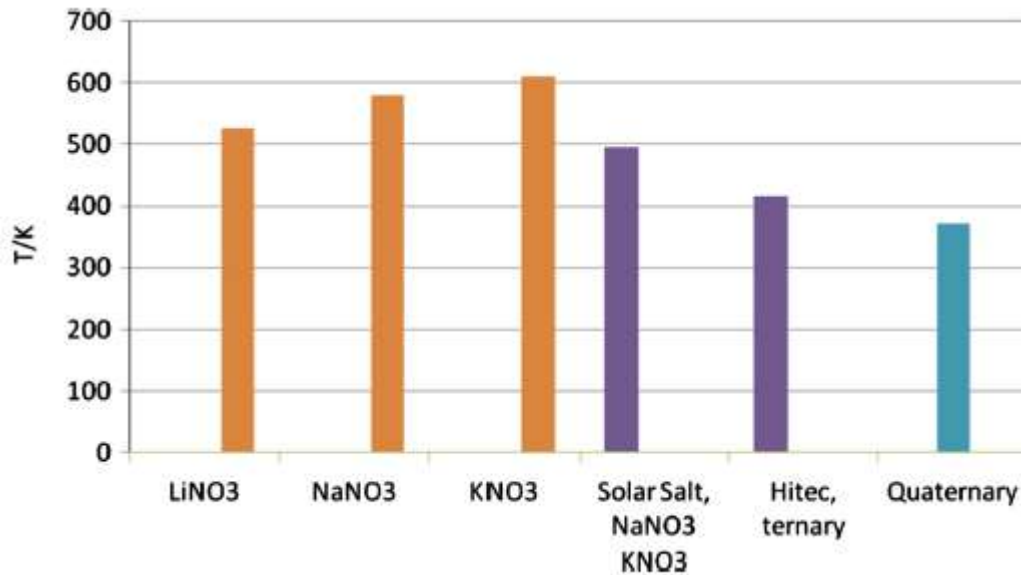


Figura 2.15 Puntos de fusión de nitratos alcalinos y algunas mezclas importantes [23].

2.3.3 Sales de nitrato fundidas

El uso de sales de nitrato fundido como fluido de transferencia de calor, así como material de almacenamiento de energía térmica, está bien documentado en plantas de concentración de energía solar (CSP) y para otras amplias gamas de aplicaciones industriales.

Las mezclas de sales de nitrato más utilizadas o comerciales son: Solar Salt (60 % en peso de NaNO₃, 40% en peso de KNO₃), HITEC (40 % en peso de NaNO₂, 53 % en peso de KNO₃, 7 % en peso de NaNO₃) y HITEC XL (48 % en peso de Ca(NO₃)₂, 45 % en peso de KNO₃, 7 % en peso de NaNO₃).⁴⁹ Varios factores afectan la corrosión de los materiales en ambientes de alta temperatura y observando el uso extensivo de estas sales fundidas de nitrato, hay un gran aumento de interés tecnológico en esta área de investigación. Sin embargo, los comportamientos de corrosión a alta temperatura en estas mezclas de sal prometedoras no se informan tan extensamente como para las sales fundidas de fluoruro.

Se examinaron los cambios en las propiedades termofísicas y el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones HA230 e In625 a base de níquel en una mezcla

fundida de 60/40 % NaNO₃/KNO₃ a temperaturas de 600 y 680 C durante un máximo de 4000 h.

Descubrieron que las tasas de corrosión para ambas aleaciones eran mínimas a 600 C, pero aumentaban considerablemente a 680 C, lo que sugiere la ventana de temperatura óptima de alrededor de 80 C para los materiales de contención.

Sus resultados también fueron prometedores, ya que las propiedades termofísicas medidas de la sal fundida usada apenas interferirían con el funcionamiento de una planta de energía solar [17].

La mezcla binaria conocida como sal solar (60/40%NaNO₃/KNO₃) es la primera opción para fluidos de transferencia a altas temperaturas o HTF (heat transfer fluid) para uso en plantas de poder de concentración solar. EN algunas plantas a gran escala se utilizan las sales solares y los cálculos termodinámicos indican temperaturas de funcionamiento más altas y resulta en un mayor ciclo de eficiencia [24].

2.3.4 Sales de fluoruro fundido

Las sales de fluoruro fundido son de gran interés como medio de transferencia de calor debido a sus características excepcionales (es decir, alta capacidad calorífica, baja viscosidad, baja presión de vapor, alta conductividad térmica, bajo punto de fusión, alto punto de ebullición, inercia química relativamente buena, etc.). En muchos sistemas de sales fundidas, las películas pasivas de óxido son inestables y una vez que la película desaparece, el elemento de aleación menos noble es atacado selectivamente por disolución.

Estos tres tipos de mecanismos de corrosión se proponen para materiales en sales de fluoruro fundidas estáticas: corrosión intrínseca, corrosión por impurezas y corrosión galvánica [17].

2.3.4.1 Las sales de cloruro fundido

Las sales de cloruro fundido también poseen características de transferencia de calor como otras sales de haluro fundido y tienen mucho que ofrecer en aplicaciones de alta temperatura.

Las sales de nitrato fundidas documentadas anteriormente que se utilizan comercialmente en CSP son estables solo hasta un rango de temperatura de 500–600 °C. Es esencial desarrollar fluidos de transferencia de calor con puntos de fusión más bajos ($\gg 200$ °C) y puntos de ebullición más altos (> 800 °C). Además, las reservas globales limitadas de sales de nitrato son otro inconveniente clave para la expansión de las CSP.

Por otro lado, las sales de cloruros metálicos, como NaCl y KCl, están disponibles en grandes cantidades en la naturaleza y hierven a unos 1400 °C.

Cuando estos cloruros iónicos de alto punto de fusión se mezclan con haluros de metales covalentes de bajo punto de fusión, es decir, $ZnCl_2$ y $AlCl_3$, se forma una mezcla eutéctica con doble ventaja; Puntos de fusión bajos y puntos de ebullición altos. Sin embargo, el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones en estas mezclas ternarias de sales de cloruro no se informa ampliamente [17].

2.4 Aleaciones empleadas en alta temperatura.

Una de las principales limitaciones de la implementación de fluidos caloportadores en plantas de energía solar concentrada (CSP), es su compatibilidad con el material de construcción. Por lo tanto, el estudio de esta interacción a lo largo de los ciclos es crucial para una adecuada selección de materiales y un pronóstico de vida útil [21].

Los aleantes que se utilizan para mejorar la resistencia a la termofluencia y a la oxidación a alta temperatura son fundamentalmente: Cr, Mo, Ni, W, Nb, V, Ti, Al y Si. El Cr, Al y Si forman óxidos refractarios densos y adherentes que resultan efectivos para bloquear la difusión de oxígeno y frenar el desarrollo del proceso de oxidación del material al formar Cr_2O_3 , Al_2O_3 o SiO_2 . El resto de los aleantes producen endurecimiento por solución sólida y por dispersión de finos carburos o precipitación de fases intermetálicas [25].

En la práctica real, las aleaciones, en lugar de los metales puros, se utilizan en diversas aplicaciones de alta temperatura. El comportamiento de oxidación de los metales se modifica generalmente por la adición de aleación, lo que los hace adecuados para una aplicación particular a alta temperatura. (Khanna, 2001)

En el estudio de [21] evaluó la compatibilidad química de cuatro metales de uso común en plantas de CSP; acero bajo carbono-A1045, acero inoxidable-304H y 316L, y níquel-Inconel 600 con uno de los HTF más prometedores, Solar Salt. Inconel 600 muestra la mejor resistencia a la corrosión entre los metales evaluados. Sin embargo, se encuentra que debe haber una buena relación entre el costo total de pérdida del material por año frente a el precio del material de construcción durante la vida útil de la planta. Por lo tanto, los dos aceros inoxidables (304H y 316L) fueron identificados como el de mejor desempeño según la pérdida de metal frente al precio del material y las propiedades mecánicas frente a la corrosión.

2.4.1 Aleaciones comerciales con aplicaciones resistentes a altas temperaturas.

Se presenta a continuación algunas aleaciones comerciales utilizadas generalmente en altas temperaturas resistentes a medios corrosivos

2.4.1.1 Aceros al carbono y aceros ferríticos de baja aleación

El acero al carbono es probablemente el material de ingeniería más utilizado. Se utiliza ampliamente para aplicaciones de alta temperatura en plantas de energía, procesamiento químico y petroquímico, refinación de petróleo y en muchas otras industrias. Estos tienen una oxidación insignificante en el aire hasta temperaturas de aproximadamente 250-300°C.

El ataque de oxidación es inferior a aproximadamente 20 mg/cm² hasta 450°C. Por encima de esta temperatura, la tasa de oxidación aumenta rápidamente, siguiendo una cinética lineal, especialmente por encima de 600°C.

Aceros de baja aleación de alta resistencia (HSLA), que contienen pequeñas adiciones de elementos de aleación (como manganeso, silicio, cromo y níquel), tienen una tasa de oxidación más baja [26].

2.4.1.2 Aceros inoxidables.

Por definición, los aceros que contienen más del 12% de Cr se denominan inoxidables. Pueden ser martensíticos, ferríticos o austeníticos, dependiendo de la microestructura del acero inoxidable.

Para aplicaciones de alta temperatura, los aceros inoxidable austeníticos son más adecuados debido a su alta resistencia inherente y buena ductilidad. Los aceros martensíticos son adecuados solo para aquellas aplicaciones en las que el requisito principal es una resistencia muy alta; mientras que los aceros inoxidable ferríticos presentan una buena resistencia a la oxidación para aplicaciones a temperaturas relativamente bajas. Son adecuados para temperaturas inferiores a 640 C, debido a que pierden drásticamente resistencia por encima de esta temperatura.

En general, la resistencia a la corrosión se imparte a todos los aceros inoxidable mediante la formación de una capa protectora de cromia en la superficie, que requiere un mínimo de ~18% en peso Cr. En aceros inoxidable austeníticos, la estructura cúbica centrada en las caras es retenido por la adición de Ni [26].

2.4.1.3 Aleaciones a base de níquel y oxidación de superaleaciones.

Las aleaciones a base de níquel se pueden clasificar en aquellas que forman cromo o alúmina como escala protectora sobre la oxidación. Las aleaciones a base de Ni que forman alúmina exhiben una mejor resistencia a la oxidación a alta temperatura y poseen suficientes propiedades de resistencia y resistencia a la fluencia.

Las aleaciones a base de alúmina se pueden usar a temperaturas relativamente más altas en comparación con las aleaciones a base de cromo, porque estas últimas se descomponen en CrO_3 volátil por encima de 900-950°C, por lo que la cascarilla no es protectora.

Las aleaciones de Fe-Cr, Ni-Cr y Co-Cr exhiben bajas tasas de oxidación cuando la concentración de Cr es ~15-30% en peso. Por lo tanto, la mayoría de las aleaciones austeníticas comerciales a base de hierro, níquel y cobalto contienen típicamente aproximadamente 16-25% de Cr. La **Tabla 2.3** enumera algunas de las aleaciones formadoras de cromo más comunes.

Las composiciones químicas nominales de varias superaleaciones formadoras de alúmina se enumeran en la Tabla 2.4. Normalmente contienen 57% en peso de Al y más del 10% en peso de Cr. La tasa de oxidación en estas aleaciones es generalmente baja y las escamas de óxido son delgadas [26].

Tabla 2.3 Algunas aleaciones formadoras de cromo [26].

Type	UNS No	C	Cr	Ni	Co	Fe	Mo	W	Others
Incoloy 800	NO8800	0.05	21	32.5	—	Bal	—	—	0.3Al, 0.3Ti
Incoloy 800H	NO8810	0.08	21	32.5	—	Bal	—	—	0.4Al, 0.4Ti
Incoloy802	NO8802	0.4	21	32.5	—	Bal	—	—	
Incoloy903	N19903	—	—	38	15	Bal	—	—	1.4Ti, 0.9Al, 3Cb
Incoloy DS	—	0.06	17	35	—	Bal	—	—	2.3Si
Kanthal AI	K92500	—	22	—	—	Bal	—	—	5.8Al
Inconel 600	NO6600	0.08	15.5	Bal	—	8.0	—	—	
Inconel 601	NO6601	0.1	23.0	Bal	—	14.4	—	—	1.4Al
Inconel 625	NO6625	0.1	21.5	Bal	—	2.5	9.0	—	3.6Cb
Inconel 706	NO9706	0.03	16	Bal	—	37	—	—	1.8Ti,0.2Al,2.9Cb
Incone1718	NO77 18	0.04	18	Bal	—	18.5	—	—	5.1Cb
Hastelloy X	N06002	0.1	22	Bal	1.5	18.5	—	0.6	
Nimonic 70	—	—	20	Bal	—	25	—	—	1Al, 1.25Ti, 1.5Cb
Nimonic 75	—	0.1	19.5	Bal	—	—	—	—	
Nimonic 81	—	0.03	30	Bal	—	—	—	—	0.9Al, 1.4Ti
Nimonic 90	NO7090	0.07	19.5	Bal	16.5	—	—	—	1.5Al,2.5Ti
Nimonic 115	—	0.15	15	Bal	15	—	4.0	—	5Al, 4Ti
Waspaloy	NO7001	0.08	19	Bal	14	—	4.3	—	1.5Al,3Ti,0.05Zr,0.006B
Udimet 500	—	0.08	18	Bal	18.5	—	4.0	—	2.9Al,2.9Ti,0.05Zr, 0.006B
Udimet 520	—	0.05	19	Bal	12	—	6.0	1.0	2Al, 3Ti,0.005B
Udimet 700	—	0.03	15	Bal	18.5	—	5.2	—	5.3Al,3.5Ti,0.03B
Rene 77	—	0.07	15	Bal	15	—	4.2	—	4.3Al,3.3Ti,0.04Zr,0.015B
Rene 80	—	0.17	14	Bal	9.5	—	4.0	4.0	3Al,0.015B 5Ti,0.03Zr,
IN-738	—	0.17	16	Bal	8.5	—	1.7	2.6	3.4Al,3.4Ti,0.1Zr,1.7Ta,0.9Cb,0.01E
IN-792	—	0.12	12.4	Bal	9	—	1.9	3.8	3.1Al,4.5Ti, 1.7Ta,0.1Zr,0.02B

Tabla 2.4 Algunas aleaciones formadoras de alúmina [26].

Type	C	Al	Cr	Ni	Co	Fe	Mo	W	Others
IN713 C	0.12	6	12.5	Bal	—	—	4.2	—	2 Nb,0.8Ti 0.012B,0.1Zr
IN 713LC	0.05	6	12.0	Bal	—	—	4.5	—	2 Nb,0.6Ti 0.01B,0.1Zr
B 1900	0.1	6	8.0	Bal	10	—	6.0	—	4 Ta, 1.0Ti 0.015B,0.10Zr
IN 100	0.18	6	10	Bal	15	—	3.0	—	4 Ta, 1.0Ti 0.015B,0.10Zr
IN 731	0.18	5.5	9.5	Bal	10	—	2.5	—	4.6 Ti,0.06Zr. 0.015B, 1V
MAR-M 200	0.15	5	9.0	Bal	10.0	1.0	—	12.5	2Ti, 0.05Zr,0.015B, 1.0Nb
Udimet 520	0.05		19	Bal	12	—	6.0	1.0	2Al, 3Ti,0.005B
Udimet 700	0.03		15	Bal	18.5	—	5.2	—	5.3Al,3.5Ti,0.03B

En los últimos años, se ha desarrollado otro grupo de superaleaciones comerciales para turbinas de gas, generalmente clasificadas como aleaciones reforzadas por dispersión de óxido (ODS). Se producen mediante aleación mecánica. Las composiciones químicas nominales de varias de las aleaciones se encuentran en la *Tabla 2.5*. Estos contienen una fina dispersión de partículas de óxido inertes en la matriz de austenita que no se endurecen con el tiempo y, por lo tanto, retienen una

alta resistencia durante un período de tiempo más largo a temperaturas relativamente más altas [26].

Tabla 2.5 Aleaciones reforzadas por dispersión de óxido (ODS). (Khanna, 2001)

Type	Cr	Ni	Fe	Ti	Al	Co	Mo	W	Others
MA956	20	—	Bal	0.5	4.5	—	—	—	0.5Y ₂ O ₃
MA754	20	Bal	1.0	0.5	0.3	—	4.5	—	0.6Y ₂ O ₃
MA 6000	15	Bal	0.75	2.88	4.38	16.0	2.0	4	2 Ta, 1.13Y ₂ O ₃
NiCr8020	19–21	Bal	2.0	—	—	—	—	—	1 Mn, 2Si
TDS-Ni	—	Bal	—	—	—	—	—	—	2ThO ₂
TMO-2	6.0	Bal	—	0.8	4.2	9.7	2.0	12.4	4.7 Ta, 0.01B, 0.05Zr, 0.05C, 1.13Y ₂ O ₃

2.5 Análisis a superficies metálicas

La estructura interna de un metal se compone de áreas cristalinas individuales, denominadas "Granos" (Figura 2.16). La estructura, el tamaño y la orientación de estos granos son el resultado de la composición del material (aleación) y el modo en que se ha formado (p. ej.: forjado, fundición o aditivos). Los granos se forman a partir de material fundido que se solidifica e interactúa entre sí y con otros componentes, como fases y contaminantes. Normalmente, la estructura del grano se adapta a la aplicación técnica [27].

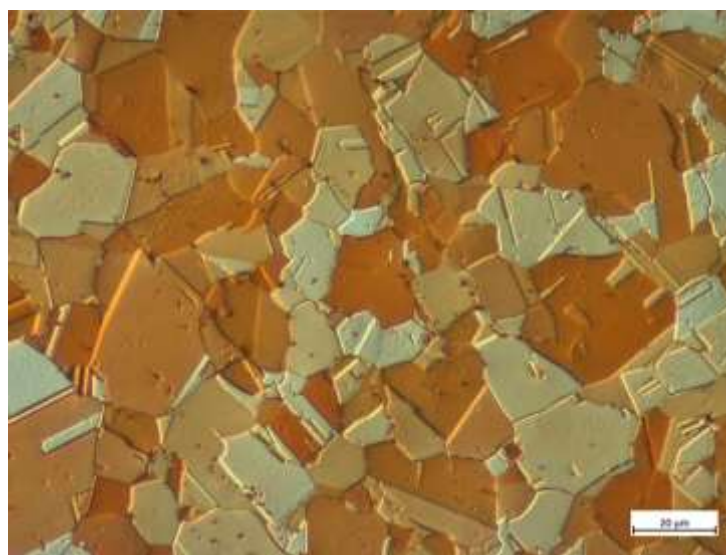


Figura 2.16. Granos de Cobre puro sometido a ataque químico [27].

En los laboratorios metalográficos, analizar granos en muestras metálicas y aleaciones, como el aluminio o acero, es importante para controlar su calidad. La mayoría de los metales presentan una estructura cristalina por naturaleza con límites internos, conocidos comúnmente como “límites de granos”. Cuando un metal o una aleación es procesada, los átomos de cada grano en crecimiento se alinean en función de un patrón específico, dependiendo de la estructura cristalina de la muestra. Al crecer, cada grano va a chocar eventualmente con otro y formar una interfaz con orientaciones atómicas distintas. Se ha establecido que las propiedades mecánicas de la muestra mejoran a medida que el tamaño del grano disminuye en dimensión. Por lo tanto, la composición y el procesamiento de las aleaciones deben ser controladas cuidadosamente para obtener la dimensión deseada del grano [28].

2.5.1 Análisis de Microestructura

La microestructura solo se puede evaluar con un microscopio (estereomicroscopio, microscopio óptico con luz reflejada, microscopio digital o de barrido y microscopio electrónico de transmisión). Por lo general, el tamaño de las características observadas oscila desde los milímetros a los micrómetros e incluso los nanómetros. Observar la microestructura es de gran utilidad en varias investigaciones; por ejemplo: para determinar tamaños de grano, comprobar si hay defectos, preparar objetivos en microelectrónica, analizar fallos o soldaduras de todo tipo.

Se puede utilizar para evaluar el diseño del metal y las fases del proceso, además del control de calidad y el análisis de fallos. No obstante, se debe utilizar una óptica especial para visualizar las propiedades estructurales del metal ya que la excitación y la luz del objeto se dirigen a través del mismo sistema óptico. Las cámaras también deben ser capaces de procesar valores de alto contraste.

- Los microscopios de luz reflejada se utilizan para visualizar estructuras en un rango de varios milímetros a aproximadamente 1 μm (en un microscopio de materiales se suelen utilizar objetivos de 10x/ 20x/ 50x/ 100x). La disposición del microscopio puede ser vertical o invertida. No obstante, la inversión es peligrosa en muestras de gran tamaño o al visualizar piezas en portamuestras.

- Los microscopios estereoscópicos de alta definición se utilizan con menos frecuencia en las interpretaciones estructurales. La imagen generada por el microscopio debe ser exacta y adecuada para la integración en los sistemas de documentación actuales [27].

2.6 XPS (Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (espectroscopía XPS o ESCA) es una técnica analítica de superficie para análisis de la composición, tanto cualitativa como cuantitativa, que además permite determinar el estado químico de los elementos en la superficie de un material. Adecuada para el estudio de superficies e interfaces [29].

La espectroscopia XPS permite obtener la siguiente información sobre la muestra objeto de estudio:

- Composición química: Análisis elemental cualitativo y cuantitativo.
- Estructura / entorno químico: Análisis cualitativo y cuantitativo de especies químicas (estados de oxidación).
- Imagen: Variación lateral de composición (elementos / estados de oxidación)
- Perfiles en profundidad (XPS resuelto en ángulo / desbastado): Distribución de composición en perfil de profundidad. Estudio de espesores de recubrimientos, de funcionalizaciones y de capas de óxido [30].

2.6.1 Función de XPS

Consiste básicamente en la excitación mediante un haz de rayos-X de los niveles más internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones que nos proporcionan información sobre la energía de cada nivel y, por tanto, sobre la naturaleza de cada átomo emisor.

Puesto que la energía del haz es $h\nu$, si el fotoelectrón sale con una energía cinética E_K , la diferencia entre ambas nos da la energía de ligadura (E_L) del átomo en particular, característica de cada elemento. Todo se resume a medir la velocidad de los electrones emitidos mediante el espectrómetro:

$$E_L = h\nu - E_K$$

Para ello es necesario trabajar en condiciones de Ultra Alto Vacío UHV (*ultra high vacuum*). Esto se consigue mediante el uso de bombas turbo-moleculares y bombas iónicas apoyadas con vacíos previos obtenidos por bombas rotatorias de aceite [31]

Aplicaciones de XPS:

La técnica XPS (espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X) se usa en investigación, desarrollo de nuevos materiales y en controles de calidad en fabricación. Esta técnica es capaz de obtener la composición química de varias superficies materiales hasta 1-2 nm de profundidad. Es posible saber la composición superficial de un material e incluso el estado de oxidación y si contiene un determinado elemento. Se pueden detectar todos los elementos, exceptuando el hidrógeno. La sensibilidad depende de cada elemento en particular. El objetivo principal de esta técnica consiste en dar la composición porcentual de una determinada capa, así como el estado de oxidación de los elementos que la forman.

Las aplicaciones de la técnica se pueden resumir en los siguientes campos:

- Polímeros y adhesivos
- Catálisis heterogénea
- Metalurgia
- Microelectrónica
- Fenómenos de corrosión
- Caracterización de superficies de sólidos en general [31]

2.6.2 La espectroscopia de dispersión de energía (EDS)

La espectroscopia de dispersión de energía (EDS), también llamada a veces EDX o análisis de rayos X de dispersión de energía) es la herramienta de análisis químico más utilizada en el análisis de fallas. Tiene algunas ventajas muy significativas. Se utiliza como accesorio del SEM (Microscopio electrónico de barrido), que está fácilmente disponible en todos los laboratorios de análisis de fallas. El análisis se realiza en minutos.

Los espectros se interpretan fácilmente. La resolución espacial es buena. También tiene algunas limitaciones como herramienta de análisis. La sensibilidad está limitada

a concentraciones del orden del 0,1 % en el volumen muestreado. Una segunda limitación es que el volumen muestreado es relativamente grande en comparación con el grosor de las películas delgadas de semiconductores y las partículas submicrónicas profundas. Una limitación final es que proporciona información estrictamente atómica en lugar de molecular [32].

La espectroscopia de dispersión de energía (EDS) como bien se especifica en la tabla 2.6, es un procedimiento estándar para identificar y cuantificar la composición elemental de áreas de muestra de una micra o menos. Los rayos X característicos se producen cuando un material se bombardea con electrones en un instrumento de haz de electrones, como un microscopio electrónico de barrido (SEM). La detección de estos rayos X se puede lograr mediante un espectrómetro de dispersión de energía, que es un dispositivo de estado sólido que discrimina entre las energías de los rayos X [33].

Tabla 2.6 Especificaciones generales de EDS [33].

Espectroscopia de dispersión de energía (EDS)	
Ventajas de la técnica:	<ul style="list-style-type: none"> • Análisis elemental rápido de características pequeñas • Mapeo elemental bidimensional • Análisis semicuantitativo con estándares • Altas tasas de conteo a bajo kV y corriente de haz
Aplicaciones típicas:	<ul style="list-style-type: none"> • Identificación elemental de material.
Requisitos de la muestra:	<ul style="list-style-type: none"> • Cualquier sólido compatible con vacío (películas delgadas, polvos, fibras, materiales a granel) • Superficie de espejo muy pulida

2.6.3 Análisis de composición química de EDS

La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS, también abreviada EDX o XEDS) es una técnica analítica que permite la caracterización química/análisis elemental de materiales ej.(Figura 2.17).

Mecanismos de análisis:

Una muestra excitada por una fuente de energía (como el haz de electrones de un microscopio electrónico) disipa parte de la energía absorbida expulsando un electrón de núcleo. Un electrón de capa exterior de mayor energía continúa ocupando su posición, liberando la diferencia de energía como un rayo X que tiene un espectro característico basado en su átomo de origen. Esto permite el análisis de composición de un volumen de muestra específico excitado por la fuente de energía. La posición de los picos en el espectro identifica el elemento, mientras que la intensidad de la señal corresponde a la concentración del elemento.

Como se ha indicado anteriormente, un haz de electrones proporciona suficiente energía para expulsar los electrones de núcleo y causar la emisión de rayos X. La información de composición, hasta un nivel atómico, se puede obtener con la adición de un detector EDS a un microscopio electrónico. A medida que se explora la sonda de electrones en la muestra, se emiten y miden rayos X característicos; cada espectro EDS registrado se asigna a una posición específica en la muestra. La calidad de los resultados depende de la intensidad de la señal y de la limpieza del espectro. La intensidad de la señal depende en gran medida de una buena relación señal-ruido, especialmente para la detección de elementos traza y la minimización de la dosis (lo que permite un registro más rápido y resultados sin artefactos). La limpieza afectará el número de picos falsos que se han visto; esto es una consecuencia de los materiales que componen la columna de electrones [34].

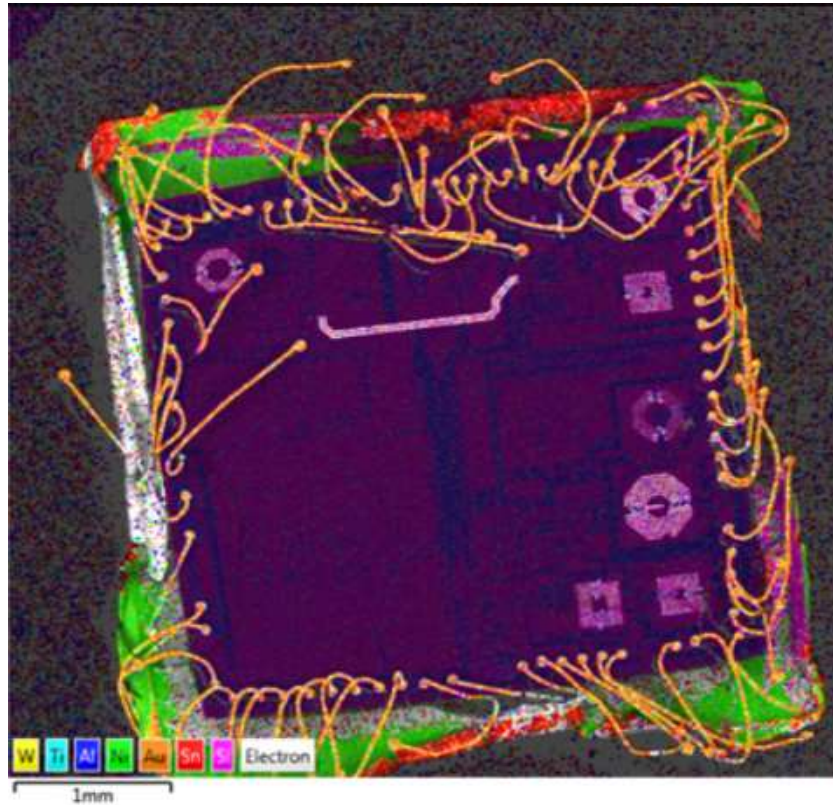


Figura 2.17 Análisis elemental de muestra para Chip [33].

2.7 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

Un SEM o Microscopio Electrónico de Barrido (Scanning Electron Microscopy) se encuentra principalmente compuesto por un emisor de electrones, una columna y diferentes lentes electromagnéticas *Figura 2.18*. La función del emisor es generar un haz de electrones (electrones incidentes) con una aceleración entre 200 V y 30 keV, el cual viaja a través de la columna (Vacío de 10^{-4} Pa). En la columna el haz de electrones pasa a través de las diferentes lentes electromagnéticas y un sistema de deflexión que permite manipular el haz de electrones para poder llevar a cabo un barrido superficial de la muestra [35].

Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

Se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores científicos y las

empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución (~1 nm), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.



Figura 2.18 Estructura de Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) [35].

El microscopio Electrónico de Barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies [36].

2.8 Aleación Mo_3Si

Siliciuro molibdeno como material estructural de componentes de alta temperatura en la industria aeroespacial, las turbinas de gas de automoción, quemadores de gas, boquilla, filtros de alta temperatura y las bujías convertirse en la última estructura de compuesto intermetálico investigación de materiales calientes [37].

2.8.1 Obtención de Mo₃Si

Las aleaciones de Mo₃Si con composición monofásica se fundieron por arco bajo atmósfera de argón utilizando elementos de alta pureza. Debido a que esta aleación es frágil, se aplicó una técnica de solidificación direccional, desplazando el electrodo lentamente con el arco eléctrico a lo largo de la muestra fundida, utilizando un molde de dedos de cobre con una cavidad de 90 mm de largo y 15 mm de ancho.

2.8.2 Diagrama de fase y estructuras cristalógicas.

A través de la técnica laue back-reflection de técnica Laue Diffraction de la muestra de mono cristal de Mo₃Si del estudio de (Rosales I. , 2008) misma que es estudiada en este trabajo. Se identifica el espectro de direcciones (Figura 2.19) inicialmente en [102], posteriormente [100], [110], [111], orientada en el plano de superficie perpendicular a la dirección 012 como referencia.

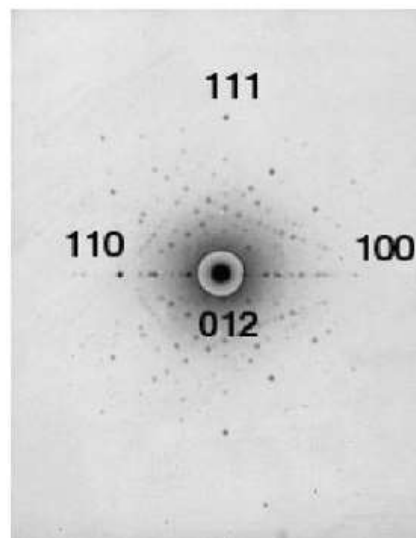


Figura 2.19 Espectro de dirección obtenido [38].

Mo₃Si exhibe una estructura cristalina cúbica (estructura A15) en una composición estequiométrica, fundiéndose a partir de una reacción peritética con seis átomos de molibdeno fijados a las caras del cubo y un átomo de silicio distribuido en las esquinas y otro átomo de silicio en el centro del cubo, como se observa en la Figura 2.20 [38].

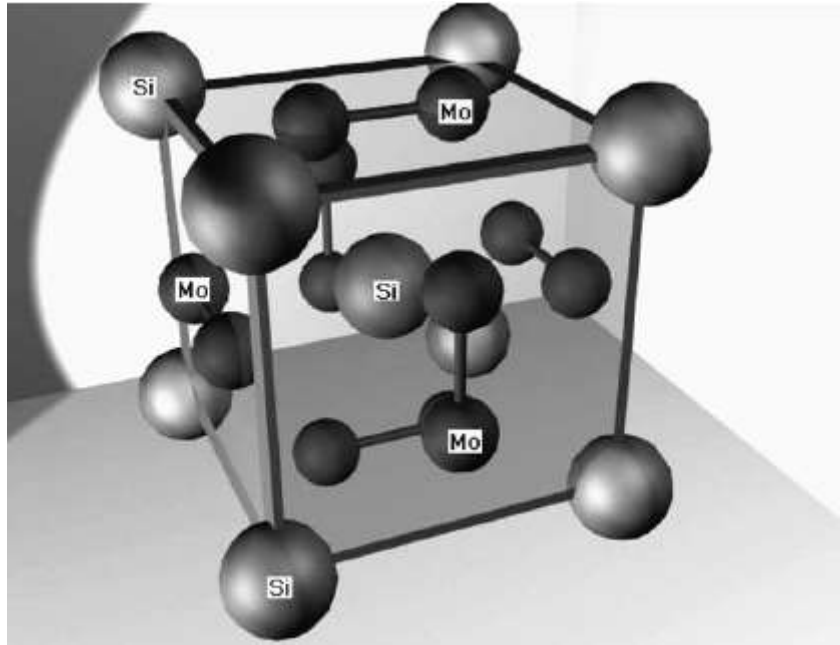


Figura 2.20 Celda unitaria de Mo_3Si , Distribución de átomos de Si y Mo [38].

La Figura 2.21 y 2.22 muestran el diagrama de fase binario de $\text{Mo} \pm \text{Si}$ para Mo_3Si y Mo_5Si_3 . Además, se dice que la aleación Mo_3Si se forma por reacción peritética a 2025°C . [39].

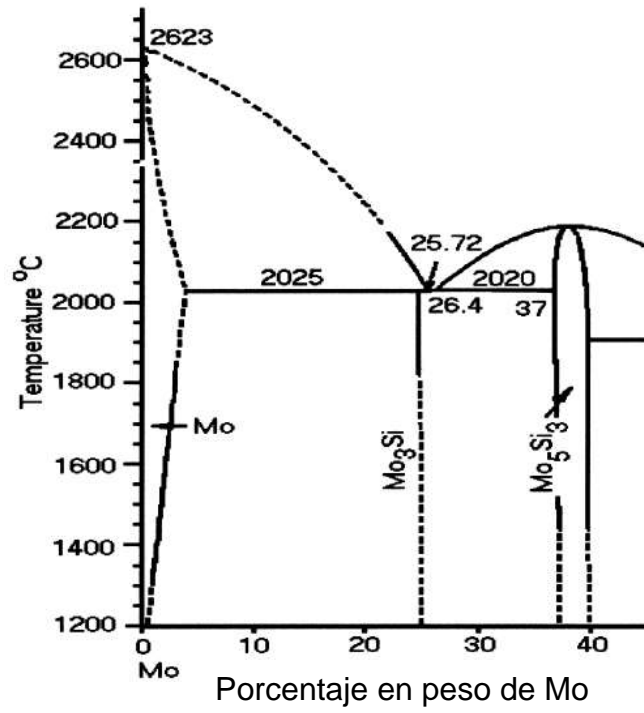


Figura 2.21 Diagrama de fase binario de Mo₃Si y Mo₅Si₃ [39].

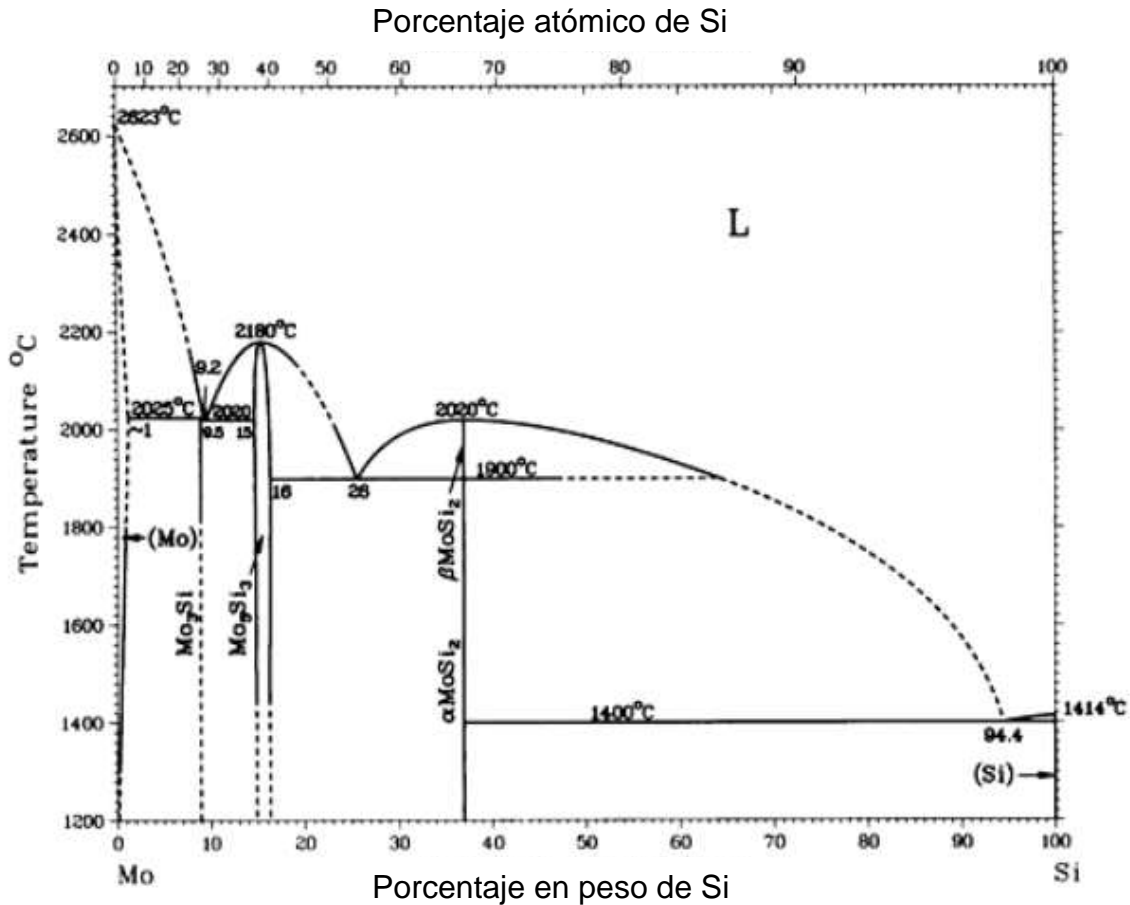


Figura 2.22 Diagrama de fase binario Mo-Si en escala extendida [40].

2.9 Adición de Tántalo (Ta) en aleaciones

El tantalio es un elemento químico de aspecto azul grisáceo con número atómico 73. Su símbolo es Ta y pertenece al grupo de los metales de transición y su estado habitual en la naturaleza es sólido. El tantalio está situado en la posición 73 de la tabla periódica. El punto de fusión del tantalio es de 3017,85°C Figura 2.23.

Entre grupo de elementos al que pertenece el tantalio (de transición), se encuentran aquellos situados en la parte central de la tabla periódica, concretamente en el bloque d, las características que tiene el tantalio, así como las del resto de metales de transición es la de incluir en su configuración electrónica el orbital d, parcialmente lleno de electrones, propiedades de este tipo de metales son su elevada dureza, el tener puntos de ebullición y fusión elevados y ser buenos conductores de la electricidad y el calor [41].

El estudio Erosión-corrosión de aceros inoxidable, titanio, tantalio y circonio, todos los metales refractarios tienen buena resistencia a la corrosión, pero el tantalio se ha convertido en el material de elección en la industria de procesamiento químico, donde se usa en una variedad de componentes, incluidos intercambiadores de calor y recipientes a presión que funcionan en condiciones corrosivas extremas. La adición de tungsteno al tantalio, como en Ta 2.5%at, ha establecido nuevos límites superiores para la resistencia a la corrosión y la fragilización por hidrógeno con respecto al tantalio puro.

La excelente resistencia a la corrosión del tantalio se debe a la presencia de una película superficial pasiva de pentóxido de tantalio (Ta_2O_5). El circonio es otro metal refractario que está encontrando cada vez más nuevas aplicaciones en componentes industriales fuera de las plantas nucleares y que presenta una alta resistencia a la corrosión debido a su capacidad para formar una película superficial pasivante de ZrO_2 fuertemente adherida. El estudio de la erosión y el desgaste de materiales en ambientes corrosivos ha sido objeto de gran atención en los últimos años. Esto se debe al llamado sinergismo entre los diferentes procesos.

En el estudio “Resistencia a la corrosión y citocompatibilidad de la aleación biomédica ZK60 Mg funcionalizada en la superficie de tantalio” (jin, *et al*, 2017) Se ha demostrado que el tantalio (Ta) tiene buena biocompatibilidad, osteogénesis, bioseguridad in vivo y no hay respuesta inflamatoria en los implantes de Ta encapsulados con tejidos conectivos fibrosos delgados.

otro estudio ha demostrado que la bioactividad y biocompatibilidad de Ta proviene de su capacidad para formar una capa de óxido superficial autopasivante. Desde la perspectiva de los implantes ortopédicos, esta capa de óxido de tantalio (Ta_2O_5) puede facilitar la formación de un revestimiento de apatita similar al hueso, lo que permite el crecimiento óseo y fibroso y la rápida unión del hueso y los tejidos blandos. Además, el Ta es uno de los mejores metales anticorrosivos debido a la rápida formación de una película aislante de Ta_2O_5 en un medio acuoso. Se ha evaluado el rendimiento anticorrosivo de Ta y Ta_2O_5 [8].

Tabla 2.7 Propiedades generales de Tántalo [41].

Tabla de propiedades de Ta	
Símbolo químico	Ta
Número atómico	73
Grupo	5
Periodo	6
Aspecto	azul grisáceo
Bloque	d
Densidad	16650 kg/m ³
Masa atómica	180.9479 u
Radio medio	145 pm
Radio atómico	200
Radio covalente	138 pm
Configuración electrónica	[Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²
Estados de oxidación	5 (levemente ácido)
Estructura cristalina	cúbica centrada en el cuerpo
Estado	sólido
Punto de fusión	3017,85°C
Punto de ebullición	5458,85°C
Calor de fusión	31.6 kJ/mol
Presión de vapor	0,776 Pa a 3269 K
Electronegatividad	1,5 (Pauling)
Calor específico	140 J/(kg·K)

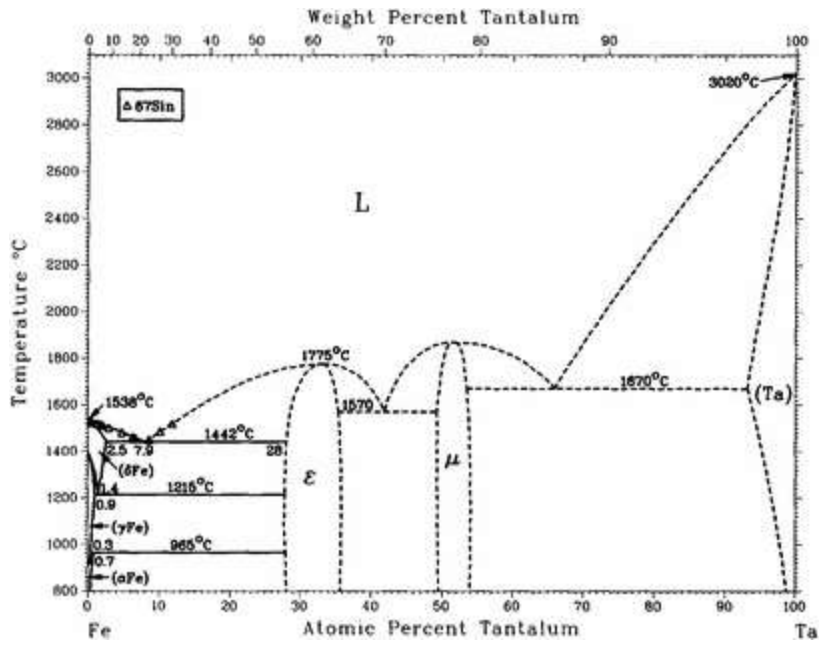


Figura 2.23 Diagrama de fase Hierro-Tantalio (Ta) [42].

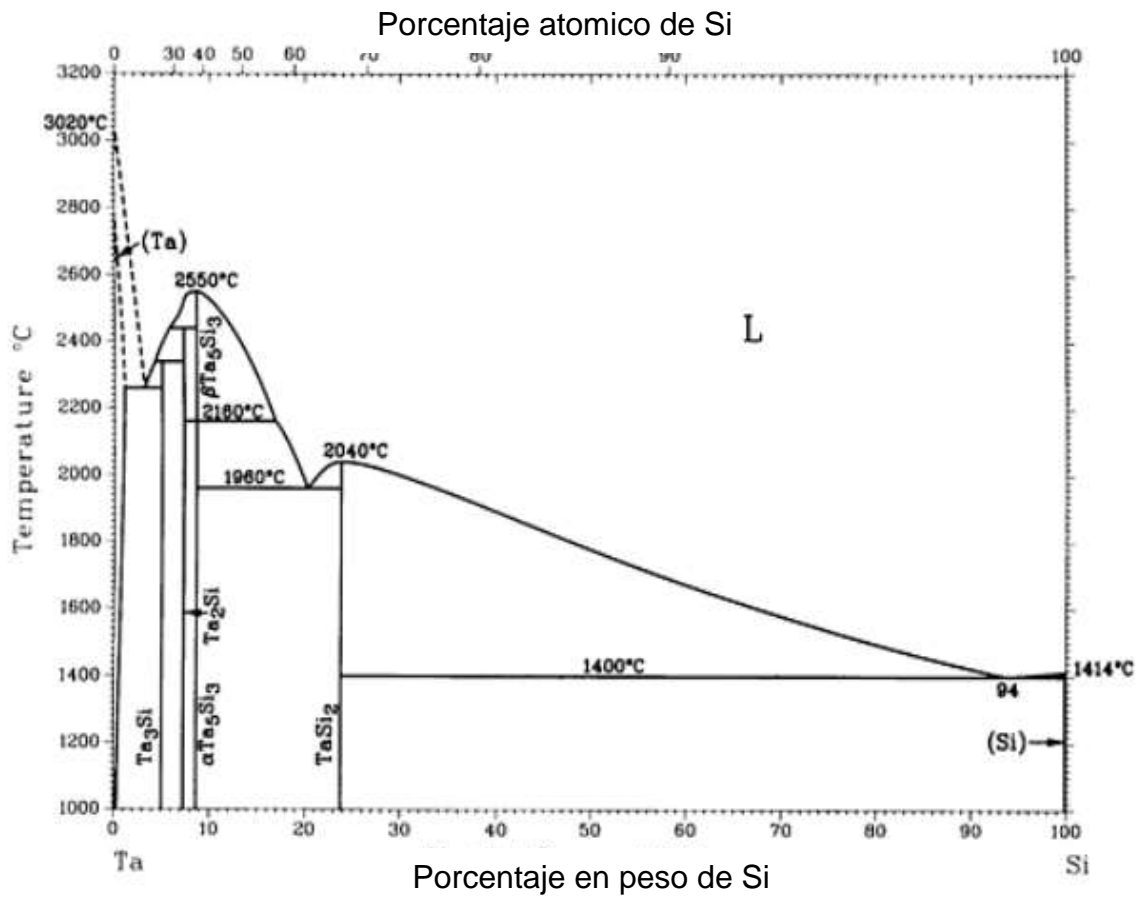
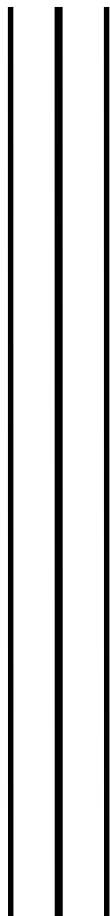


Figura 2.24 Diagrama de fase binario de Ta-Si [40]

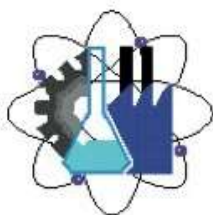


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Capítulo 3

Desarrollo Experimental



Facultad de Ciencias
Químicas e Ingeniería

CAPITULO III

METODOLOGIA

3.1 Preparación de muestras

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, se muestran la composición de cada muestra Mo_3Si con adición de Ta a diferentes concentraciones en at.%. Las características iniciales de las piezas mostraron ser amorfas a diferentes volúmenes de aproximadamente 1cm^2 .

Tabla 3.1 Composición de Ta at.% en aleación de prueba Mo_3Si .

Composición de aleaciones de estudio (Mo_3Si) a diferentes at. % Ta.

Aleación 5%at. Ta	Elemento	Mo	Si	Ta
	at.%	70	25	5
Aleación 17%at. Ta	Elemento	Mo	Si	Ta
	at.%	59	24	17
Aleación 60%at. Ta	Elemento	Mo	Si	Ta
	at.%	16	24	60
Aleación 74%at. Ta	Elemento	Mo	Si	Ta
	at.%	2	24	74

3.1.1 Procesos de preparación de muestras para análisis electroquímicos a altas temperaturas.

Con el propósito de dividir cada muestra en tres fracciones para su correspondiente estudio, se empleó distintas técnicas de corte del material como: corte por abrasión a través de disco de diamante a bajas revoluciones por minuto, arco següeta y maquina improvisada de bajas revoluciones por minuto con un disco de corte abrasivo de $4\frac{1}{2}\text{in}$ (114.3mm) de diámetro. Dicho proceso de corte fue muy lento debido a la dureza y fragilidad que presento el material $\text{Mo}_3\text{Si-Ta}$.

Debido a que cada fracción del material presento características amorfas y de diferentes magnitudes de volumen. Se procedió a realizar técnica de desbaste en todas las fracciones de cada muestra, con la finalidad de encontrar caras planas para posteriormente lijar. El desbaste se realizó con una lija (papel abrasivo) de grado 100 granos/plg² de manera manual, después de encontrar caras planas de aproximadamente 1cm², se procedió a ligar las piezas con lijas de grados 120,320,400,600,800 y 1000 granos/plg² aplicando estas de manera ascendente, luego el proceso de pulido termino en técnica de pulido espejo.

Los electrodos de trabajo (ET), referencia (ER) y auxiliar (EA) se elaboraron utilizando tubos cerámicos de 30cm de largo, 0.5 cm de radio y 0.1cm de espesor. Dichos tubos fueron atravesados por un alambre de Nicromel y en un extremo se soldó cada muestra del material de estudio Mo₃Si-Ta para ET y material platino de 1.5cm de longitud para ER y EA (**Figura 3.1**), luego fue sellado con cemento refractario fijando cuidadosamente el material con el propósito de dejar expuesta el área de estudio como se muestra en la **Figura 3.2**.



Figura 3.1 Arreglo de soldadura para electrodo de trabajo (ET)



Figura 3.2 Electrodo de trabajo (ET)

3.2 Preparación de medio electrolítico.

Se emplearon dos diferentes sales, Nitrato de Sodio (NaNO_3) y el Nitrato de Potasio (KNO_3), en concentración 60/40 (60% NaNO_3 y 40% KNO_3). Dicho compuesto mejor llamado Sales Solares fue empleada como medio electrolítico para analizar el comportamiento de los diferentes materiales a una sola temperatura de trabajo de 600°C .

3.3 Arreglo experimental

Para los diferentes ensayos electroquímicos se empleó una celda electroquímica de 5gr de mezcla de nitratos, con un arreglo de tres electrodos (ET, EA, ER) para análisis de CP, EIS y LPR. Las muestras de desbastaron a nivel de 600 granos/plg² de papel abrasivo.

Para ruido electroquímico (ENA) se utilizó un arreglo de dos electrodos de trabajo (ET1, ET2), y un electrodo de referencia (ER).

3.4 Técnicas electroquímicas

Espectroscopia de impedancia electrónica (EIS) se realizó en un potenciostato Gamry Instruments con Gramry Framwork usando una señal de corriente alterna

(CA) con una amplitud de $\pm 10\text{mV}$ con respecto al potencial a circuito abierto a un rango de frecuencia de $10^4 - 10^{-2}$ Hz

Ruido electroquímico (ENA) se realizó en un Potenciostato/Galvanostato ACM Instruments; usando dos electrodos de trabajo y tomando 1024 lecturas de corriente y voltaje.

Resistencia a la polarización lineal (LPR) Se realizó en un Potenciostato/Galvanostato ACM instruments utilizando tres electrodos (ET,EA,ER), se aplicó un potencial de ± 10 en 5 puntos por cada hora durante 24 horas.

Curvas de Polarización (CP) se realizó en un Potenciostato/Galvanostato ACM Instruments, aplicando un sobrepotencial de -1200 a 1000 mV con respecto al potencial de circuito abierto, con una velocidad de barrido de $60\text{mV} / \text{min}$.

3.5 Análisis de microestructura

Microscopio electrónico de barrido (SEM): Las diferentes muestras se prepararon para ser llevadas al proceso de corrosión, las cuales se desbastaron a nivel de pulido espejo y posterior al pulido se revelaron mediante ataque compuesto HF y HNO_3 en relación de concentración 1-10ml luego se enviaron a análisis de microestructura en el microscopio o SEM. Además, posterior al proceso, las muestras se llevaron a pulido espejo para el análisis microestructural, se realizó la investigación con muestra revelada y se observa la distribución de los elementos a lo largo de las imágenes tomadas. así como un mapeo estructural y un análisis de Line Scan agregando el análisis de las sales obtenidas posterior al proceso se realizó un escaneo de las fases de las muestras con un chequeo de XDR.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Capítulo 4

Resultados y Discusión



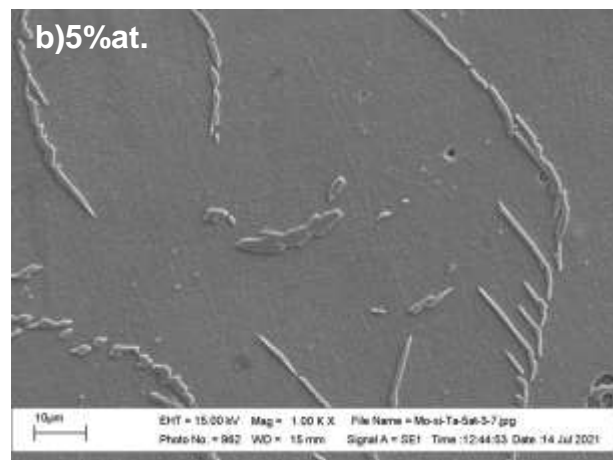
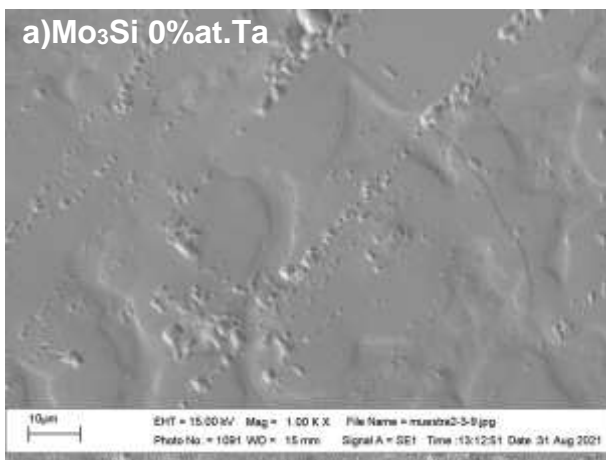
Facultad de Ciencias
Químicas e Ingeniería

Capítulo IV

4.1 Morfología de las aleaciones Mo_3Si con adición de Ta

En la Figura 4.1 es posible observar las morfologías de las aleaciones de prueba Mo_3Si a diferente %at. Ta y Mo_3Si sin adición de Ta, dando una perspectiva en la relación a el mecanismo y la cinética de la corrosión.

La Figura 4.1 a) muestra límites de grano indeterminados por lo que se demuestra un tipo de morfología unicristalina, por otra parte, el ordenamiento direccional es indeterminado mostrando un patrón de frontera de grano de mediana magnitud. La Figura 4.1 b) muestra el ordenamiento de granos equiaxial en la parte superior y en la zona inferior ordenamiento columnar luego de mostrar fronteras de grano que redirigen el ordenamiento cristalino. La Figura 4.1 c) exhibe tamaño de granos de menor magnitud en comparación con las demás aleaciones, por su parte, es posible observar fronteras de grano de menor tamaño y direcciones equiaxiales y columnares. La figura 4.1 d) muestra ordenamiento de grano columnar y equiaxial además de fronteras de grano de mayor magnitud y mayormente definidas.



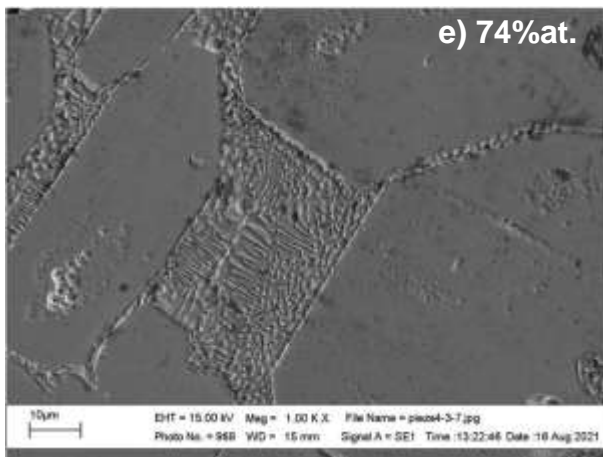
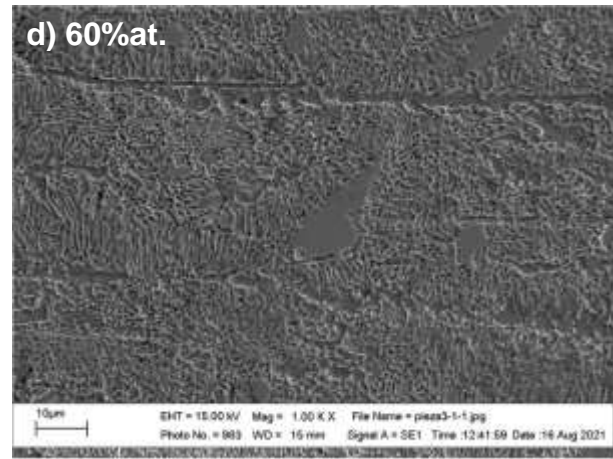
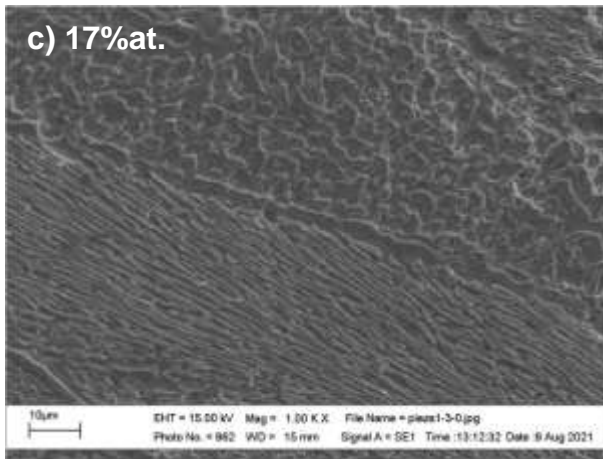


Figura 4.1 Micrografías de las superficies a) Mo_3Si 0%Ta., b) 5%at., c) 17%at., d) 60%at., e) 74%at.

4.2 Resultado de las técnicas electroquímicas.

Las técnicas: CPP, Ruido electroquímico, EIS y LPR se desarrollan en los siguientes puntos para el proceso de análisis de los resultados obtenidos, cada uno de ellos dará como resultado la estimación de la velocidad de corrosión, el tipo y mecanismo de corrosión propias de cada material de estudio.

4.3 Curvas de Polarización Potenciodinámica.

En la Figura 4.2 se muestran las curvas de polarización obtenidas para las diferentes aleaciones Mo_3Si adicionadas con diferentes concentraciones de Tántalo, donde se muestra el comportamiento del potencial respecto a la corriente, la gráfica define que las aleaciones de prueba muestran algunas zonas de pasivación. En la rama catódica para las muestras con 60 y 74 % de Ta en la aleación, se observa una gran

cantidad de ruido el cual puede ser atribuido al intento de formación de zonas límite donde los procesos de reducción de oxígeno se detienen propiciando las rupturas en la capa de productos de corrosión formada para su posterior repasivación, dicho fenómeno se encuentra presente en las demás concentraciones a una menor intensidad. Se observa además un desplazamiento de esta hacia valores de potencial más activos para la muestra con 17% de Ta en la aleación. Por lo tanto, la capa de corrosión que se forma es muy inestable entre los -600 y -250 mV.

En la Tabla 4.1, se enlistan los valores obtenidos por extrapolación Tafel, donde la aleación Mo₃SiTa 74% presenta una ligera zona de pasivación muy corta en la zona anódica con un potencial de -16.41mV y una densidad de corriente de 0.715 mA/cm² sin embargo, esta es muy corta y el material de forma lenta continúa el proceso de degradación. Este fenómeno se presenta para todas las aleaciones excepto para la aleación con 17% de Ta.

Por su parte la aleación Mo₃Si dopada al 5% con Ta produce la menor densidad de corriente con un valor de I_{corr} de 0.68×10^{-1} mA/cm² seguida de la aleación Mo₃SiTa 17% la cual muestra el valor de corriente de 1.16×10^{-1} mA/cm² seguida de un desplazamiento hacia potenciales más activos con un valor de E_{corr} de -382.484437 correspondiente a Mo₃SiTa 17%, y siendo el valor de potencial más noble para Mo₃SiTa 74% de -128.664403.

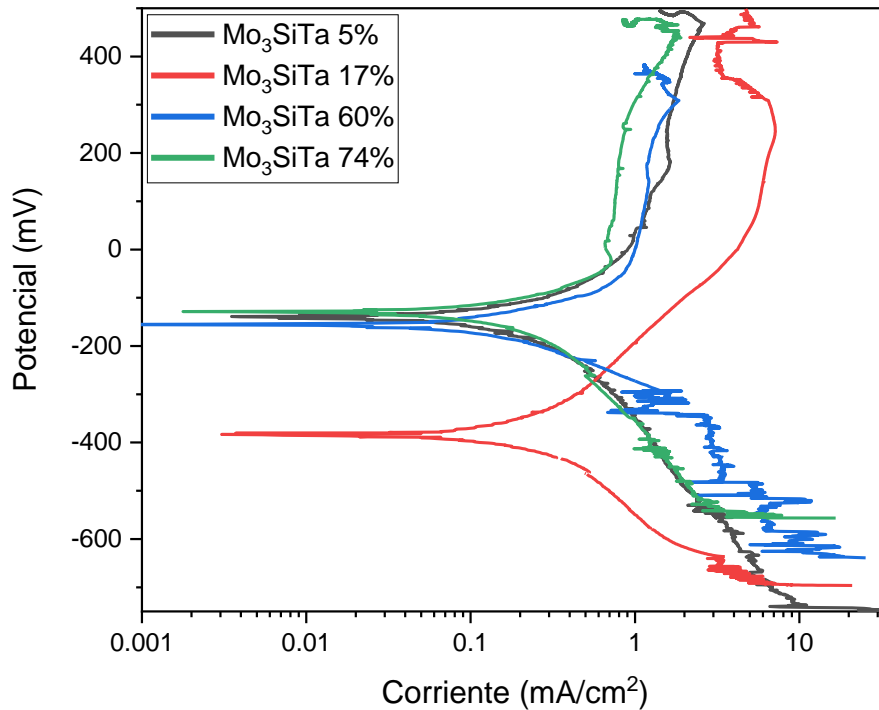


Figura 4.2 Curvas de polarización de aleación Mo_3Si con diferentes porcentajes de Ta sometidas a 800°C en sales de nitrato fundidas durante 24 horas.

Tabla 4.1 Datos de corriente y potencial de corrosión arrojados por las curvas de polarización.

Aleación	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)
Mo ₃ SiTa 74%	-128.664403	0.80×10^{-1}
Mo ₃ SiTa 5%	-138.596491	0.68×10^{-1}
Mo ₃ SiTa 60%	-155.149972	1.08×10^{-1}
Mo ₃ SiTa 17%	-382.484437	1.16×10^{-1}

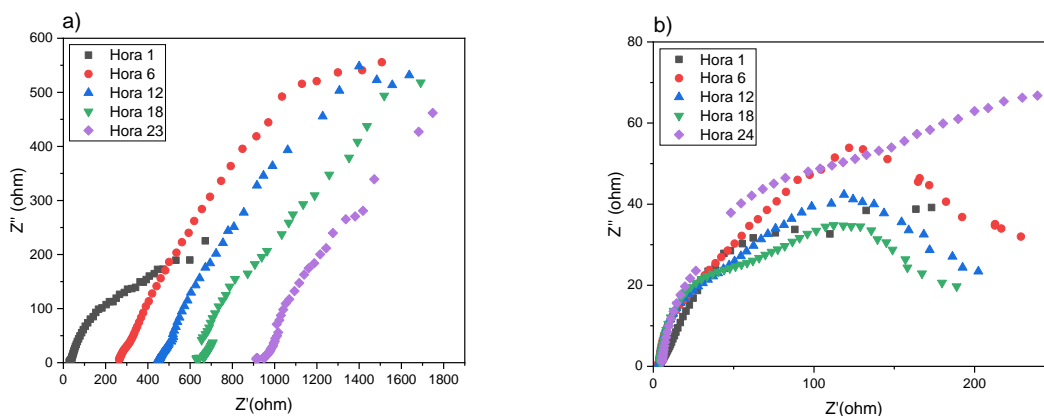
4.4 EIS (espectroscopia de impedancia electrónica)

La técnica EIS nos muestra los valores de un circuito convencional de Z' (real) será su resistencia del material, Z'' (imaginario) su capacitancia, Z_{mod} (modulo), y ángulo de fase (θ) con lo cual se puede obtener información acerca del mecanismo y velocidad de corrosión.

4.4.1 Diagramas de Nyquist

En los gráficos de la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestra los gráficos de Nyquist para la aleación de Mo_3Si dopada con diferentes concentraciones (%at.) de Ta para cada aleación de prueba, de donde es posibles determinar la capacitancia obtenida de cada uno de los materiales, con respecto al tiempo de contacto de estas sales empleando circuitos equivalentes simulados mediante software utilizado.

De la Figura 4.3 a) se puede observar el efecto de la adición de Ta al 5% a la aleación Mo_3Si , observándose un incremento en los valores de la resistencia a la solución así como la formación de semicírculos altamente capacitivos los cuales permanecen más o menos estables de la hora 6 a la 23, para la aleación $\text{Mo}_3\text{Si}17\%\text{at.Ta}$ (Figura 4.3 b) se observa de igual forma la formación de dos semicírculos deprimidos con su eje en el centro real, donde el primero normalmente se atribuye a los procesos de transferencia de carga del metal a la superficie y el segundo puede ser debido a la formación de una capa de productos de corrosión sobre la superficie del metal. Para la Figura 4.2 c) y d), se observa el mismo comportamiento con un intento de difusión a bajas frecuencias



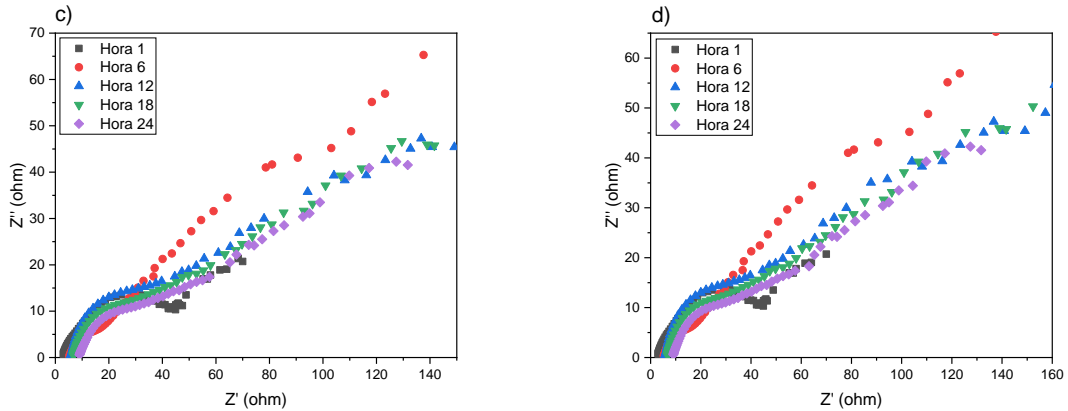


Figura 4.3 Diagramas de Nyquist, periodos de 6 horas, durante 24 horas de inmersión en sales fundidas a 800°C de aleaciones Mo₃Si con diferentes concentraciones de Ta (a)5%at., b)17%at., C)60%at., y d)74%at.).

4.5 Diagramas módulo de impedancia (Bode)

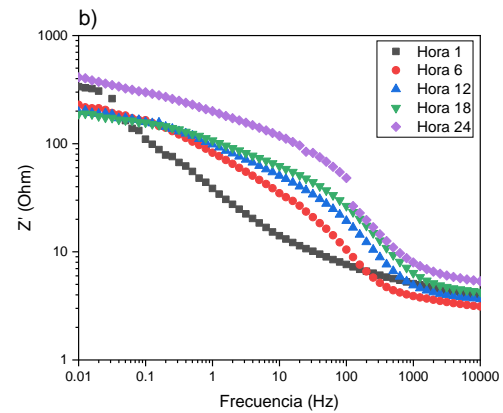
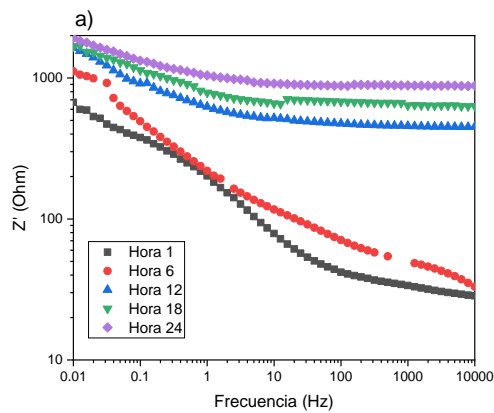
Los gráficos de módulo de impedancia se muestran en la Figura 4.4, donde se aprecia los valores totales del sistema definidos como:

$$|z| = \sqrt{z_{re}^2 + z_{im}^2} \dots\dots\dots (1)$$

De lo anterior en la Tabla 4.2 se muestran los valores de impedancia obtenidos de estos gráficos donde el valor más alto se observó para la muestra de la Figura 4.4 a) en la hora 18 obtuvo el valor de resistencia más alto con un valor de impedancia que con respecto a la primera hora de prueba (671.8049 Ω.cm²) incrementó en al menos una orden de magnitud. Para las concentraciones con 17 y 74% de Ta se observa un valor de resistencia total más o menos estable en el tiempo observándose un decremento en las primeras 12 h de prueba con una tenencia a incrementar a las 18 y 24 h. Para la muestra con 60% se observó un incremento en los valores de impedancia a la hora 6 permaneciendo estable hasta el final de la prueba.

Tabla 4.2 Valores de impedancia para Mo₃Si con adición de Ta a diferentes %at.

Pieza	Resistencia final del sistema	Hora 1	Hora 6	Hora 12	Hora 18	Hora 24
Mo ₃ SiTa 5%	Z' (Ω.cm ²)	671.8049	1114.119	1637.281	1671.037	1921.618
Mo ₃ SiTa 17%	Z' (Ω.cm ²)	336.4516	228.809	197.0074	188.8113	410.6222
Mo ₃ SiTa 60%	Z' (Ω.cm ²)	64.039	164.7156	160.8991	152.3447	138.2174
Mo ₃ SiTa 74%	Z' (Ω.cm ²)	105.6023	52.7931	38.65937	59.26179	142.5962



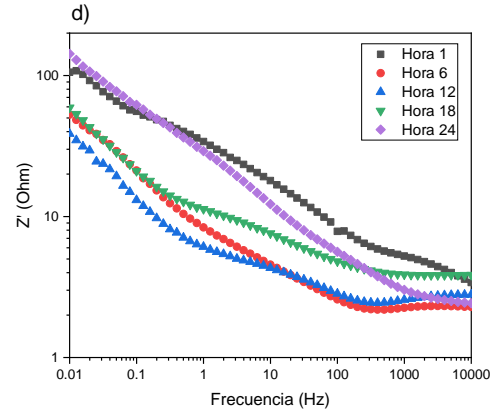
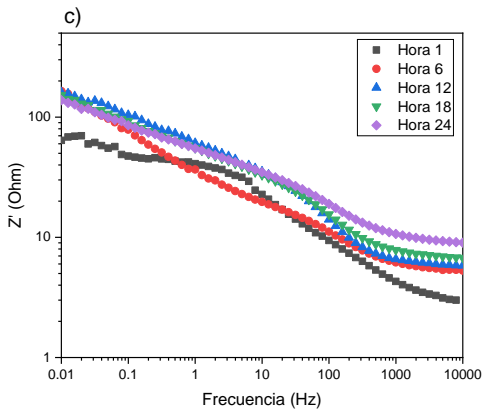
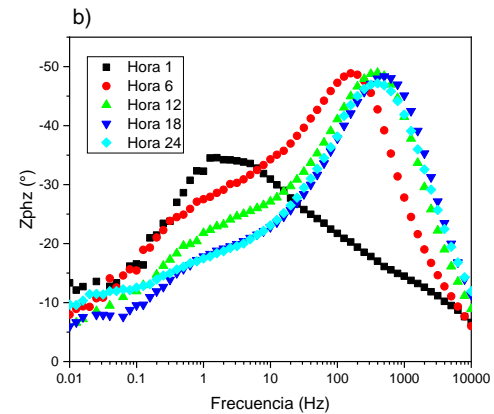
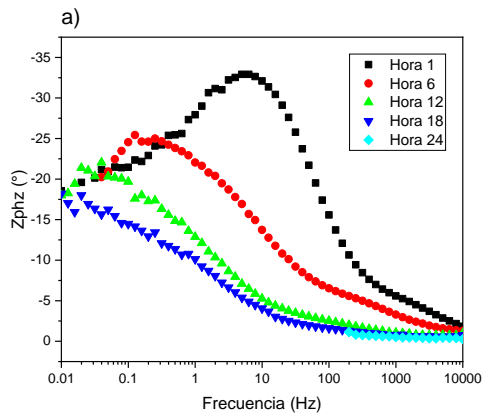


Figura 4.4 Diagramas Bode en formato Modulo-Frecuencia en periodos de 6 horas para la aleación Mo_3Si con adición de Ta a diferentes concentraciones a) 5%at., b)17%at., c)60%at., d)74%at.

4.5.1 Diagramas de fase.

En la Figura 4.4 se muestran los gráficos de ángulo de fase con respecto al tiempo, en los cuales es posible observar las constantes de fase formadas a bajas y medianas frecuencias, las cuales definen los valores de capacitancia con base en el factor de potencia n.



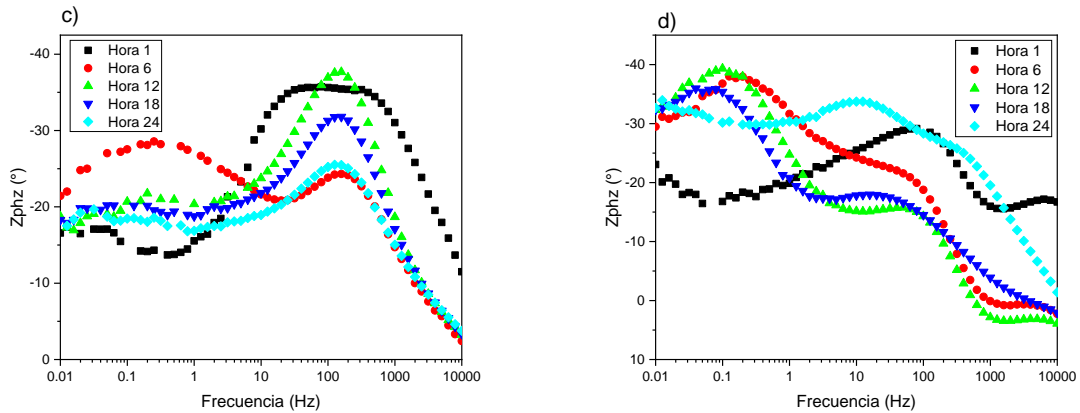


Figura 4.5 Diagramas de fase con respecto a la frecuencia en periodos de 6 horas, para aleación Mo_3Si con adición de Ta a diferentes porcentajes de concentración en %at, (a)5% b)17% c)60% y d)74%.)

En la Figura 4.5 se observan los ángulos de fase correspondientes a los gráficos mostrados en la Figura 4.3 donde se puede observar para la muestra Figura 4.2 a)- la formación de dos semicírculos. Para la muestra Figura 4.2 b) se puede observar la formación de dos semicírculos de altas a medianas frecuencias y de medianas a bajas frecuencias donde el primer semicírculo que es atribuido a los procesos de transferencia de carga como se mencionó anteriormente, y la segunda a la formación de productos de corrosión sobre la superficie, también se observa en la hora 1 el primer ángulo de fase se presenta a medianas frecuencias observándose un desplazamiento con el tiempo hacia altas frecuencias cuyos valores del ángulo de fase son negativos lo cual sugiere un sistema altamente capacitivo. Para la muestra de la Figura 4.5 c) se puede observar la formación de dos semicírculos siendo el caso de la primera hora se puede observar un semicírculo aplanado el cual se atribuye a los procesos de transferencia de carga, también, se observa un ligero decremento en el ángulo con respecto al tiempo para la aleación con respecto al tiempo, sin embargo, se observa un segundo semicírculo para todas las demás horas de medianas a bajas frecuencias el cual se atribuye a los procesos de corrosión. Para la muestra de la Figura 4.4 d) se puede observar 3 semicírculos donde estos tienden a valores altamente capacitivos, a medianas frecuencias presentan un

comportamiento de mecanismo de difusión para la hora 1,18,24 y se puede atribuir a la penetración de partículas de solución en la superficie de la aleación.

4.6 LPR (Resistencia a la polarización lineal)

La Figura 4.6 muestra la resistencia a la polarización lineal experimental en el tiempo obtenida a través de la técnica LPR, para las aleaciones de prueba Mo₃Si a diferentes porcentajes de Ta en peso atómico. La aleación Mo₃Si con adición 74%Ta muestra los valores más altos de resistencia a la polarización señalando valores de hasta 400Ωcm² para la hora 15 luego generalmente los valores de resistencia decrecen al paso del tiempo hasta la hora 15, este comportamiento sugiere alta resistencia a corrosión. Mo₃Si Ta 60% muestra comportamiento similar a menores valores de resistencia a la polarización, por su parte la aleación 17% muestra los valores más bajos sugiriendo alta susceptibilidad a corrosión.

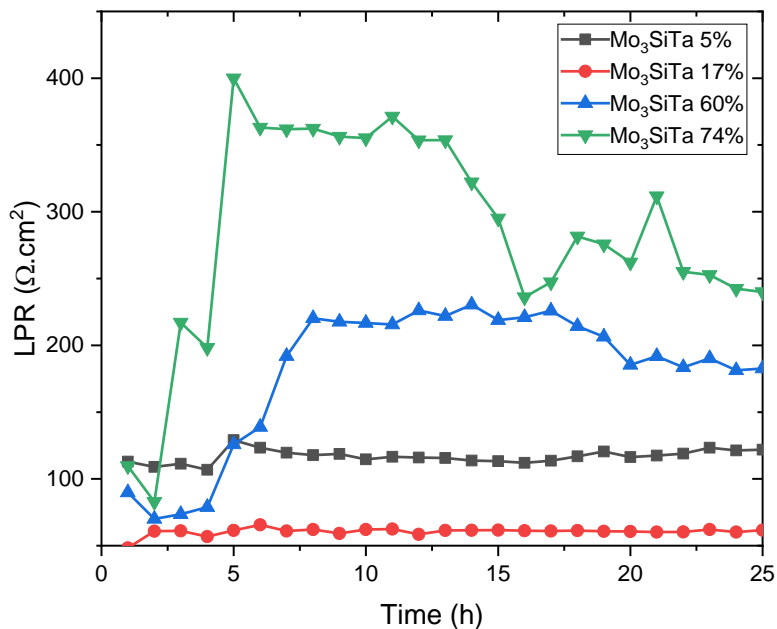


Figura 4.6 Grafica LPR resistencia final del sistema.

4.7 Ruido electroquímico(ENA)

Esta técnica permite identificar el tipo de corrosión a las que una aleación es susceptible a cierto medio corrosivo.

Con los datos obtenidos de potencial y corriente se realizó el cálculo del el cual define tipo de corrosión (localizada o uniforme) además de la resistencia en ruido (R_n). cuyo indicador determina la susceptibilidad a la corrosión.

En la Figura 4.7 a 4.11 se puede observar las series de tiempo para corriente y potencial que corresponden a las pruebas realizadas en sales fundidas para Mo_3Si adicionadas con diferentes concentraciones de Ta en porcentaje atómico. La Figura 4.7 se puede observar el comportamiento de la corriente y potencial que corresponde a la prueba Mo_3SiTa 17% donde se muestran la serie de corriente de la Hora1 (Mo_3SiTa 17%a) transitorios de alta magnitud y alta frecuencia a lo largo del tiempo típicos de un tipo de corrosión generalizada combinada con algunas picaduras a lo largo del mismo. Al cabo de las 24 horas (Mo_3SiTa 17%b) se puede observar la disminución de los transitorios presentando estos; alta magnitud a baja frecuencia sugiriendo un tipo de corrosión por picaduras.

La figura 4.7c correspondiente a las series de tiempo para potencial muestra transitorios de baja intensidad y bajas frecuencias sin embargo la intensidad de transitorios en la zona catódica no permanece constante lo que tiende a corrosión generalizada con algunas picaduras siendo esta en conclusión del tipo de corrosión mixta. Para la gráfica de la Figura 4.7d correspondiente a la hora 24 en potencial muestra transitorios de alta intensidad en la rama anódica picos con valores de hasta 0.2mV también altas frecuencias encontrando corrosión mixta.

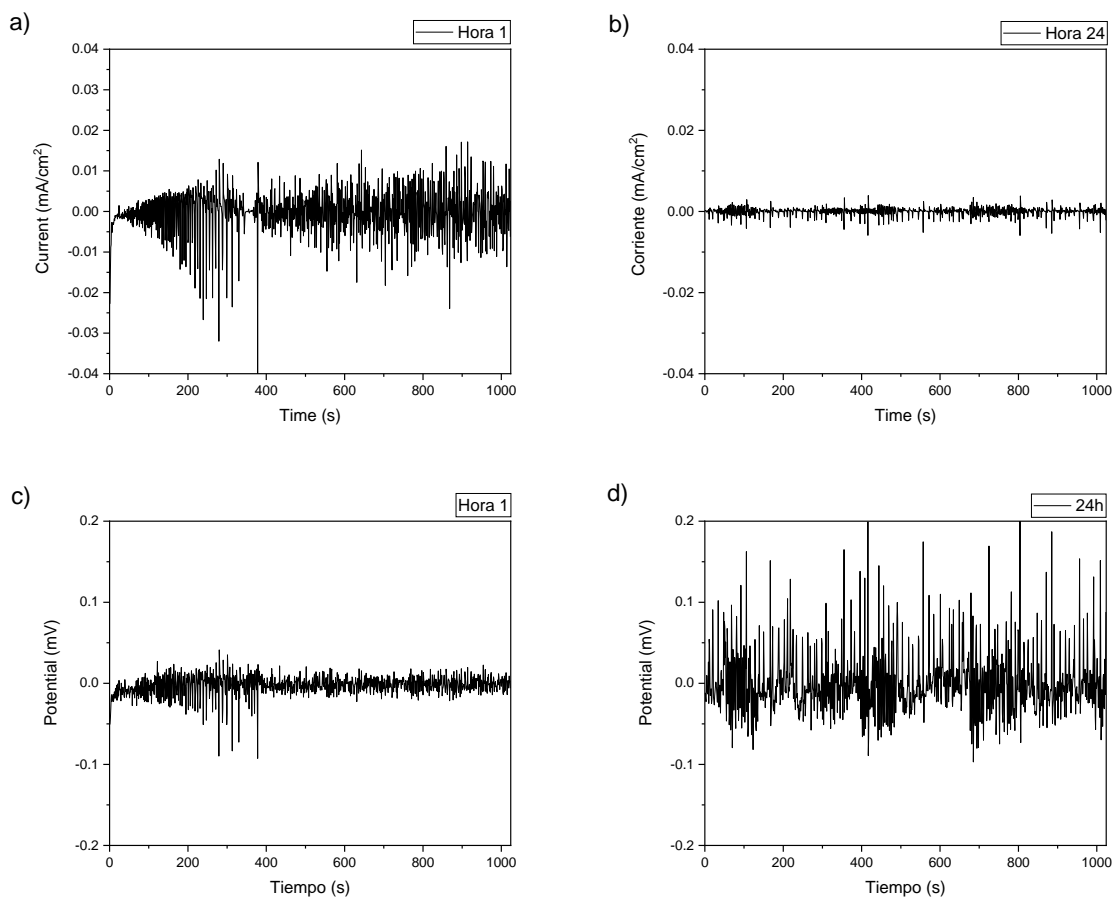


Figura 4.7 Series de tiempo de corriente y potencial para aleación Mo_3SiTa 5%at.

En la Figura 4.7 (aleación Mo_3SiTa 5%) es posible observar transitorios de alta intensidad y bajas frecuencias Figura 4.7a sugiriendo corrosión localizada, mientras que para la hora 24 (Figura 4.8b) se observa transitorios de baja intensidad y baja frecuencia lo que sugiere un comportamiento de corrosión generalizada y al paso del tiempo la aleación obtuvo pasivación.

La Figura 4.12c (Hora 1) correspondiente a las series de tiempo en potencial, muestra transitorios de alta intensidad y altas frecuencias que determina la presencia de la formación de corrosión mixta. Sin embargo, la Figura 4.12d muestra transitorios de alta intensidad (+0.2 mV) en la zona anódica y aumento de frecuencias, por lo que para la Hora 1 se sugiera la presencia de corrosión de tipo localizada.

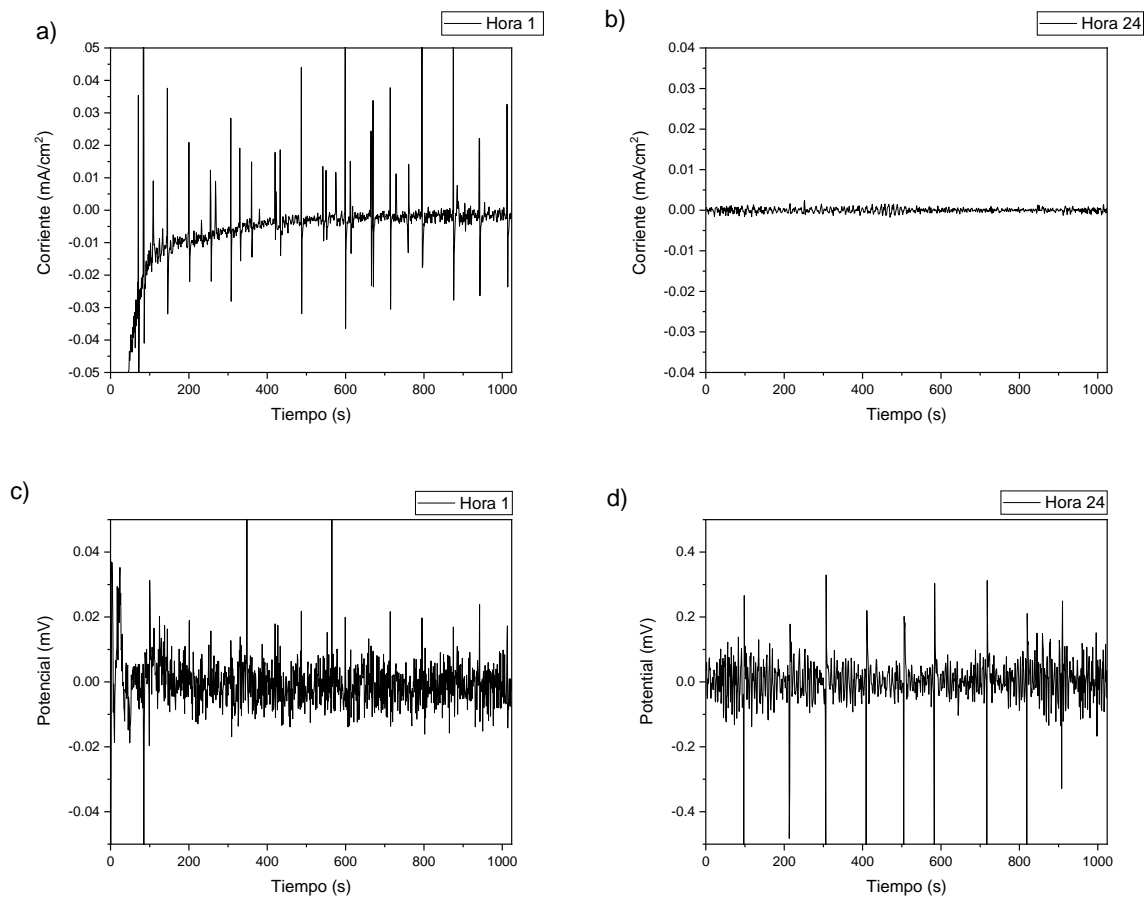


Figura 4.8 Series de tiempo de corriente y potencial para aleación Mo_3SiTa 17% a)Hora1 corriente, b)Hora24 corriente, c)Hora1 potencial, d)Hora24 potencial.

En la Figura 4.9 es posible observar el comportamiento de corriente y potencial correspondiente a la aleación Mo_3SiTa 60% donde La Figura 4.9a muestra transitorios de alta intensidad con valores que oscilan entre $\pm 5 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ determinando que durante la primera hora se produjo corrosión de tipo mixta. Para la Hora 24 (Figura 4.9b) muestra transitorios de baja intensidad y disminución de frecuencia en comparación con la hora 1 (Figura 4.9a) sugiriendo la presencia de corrosión tipo mixta.

Respecto a las series de tiempo de potencial la Figura 4.13c (Hora 1) muestra transitorios de alta intensidad que fluctúa en de $\pm 0.4 \text{ mV}$ por su parte hay presencia

de altas frecuencias por lo que se determina la presencia de corrosión generalizada. Para la Figura 4.13d existen transitorios de alta intensidad sin embargo las frecuencias bajan en comparación a la primera hora de potencial por lo que se determina la formación de corrosión del tipo localizada.

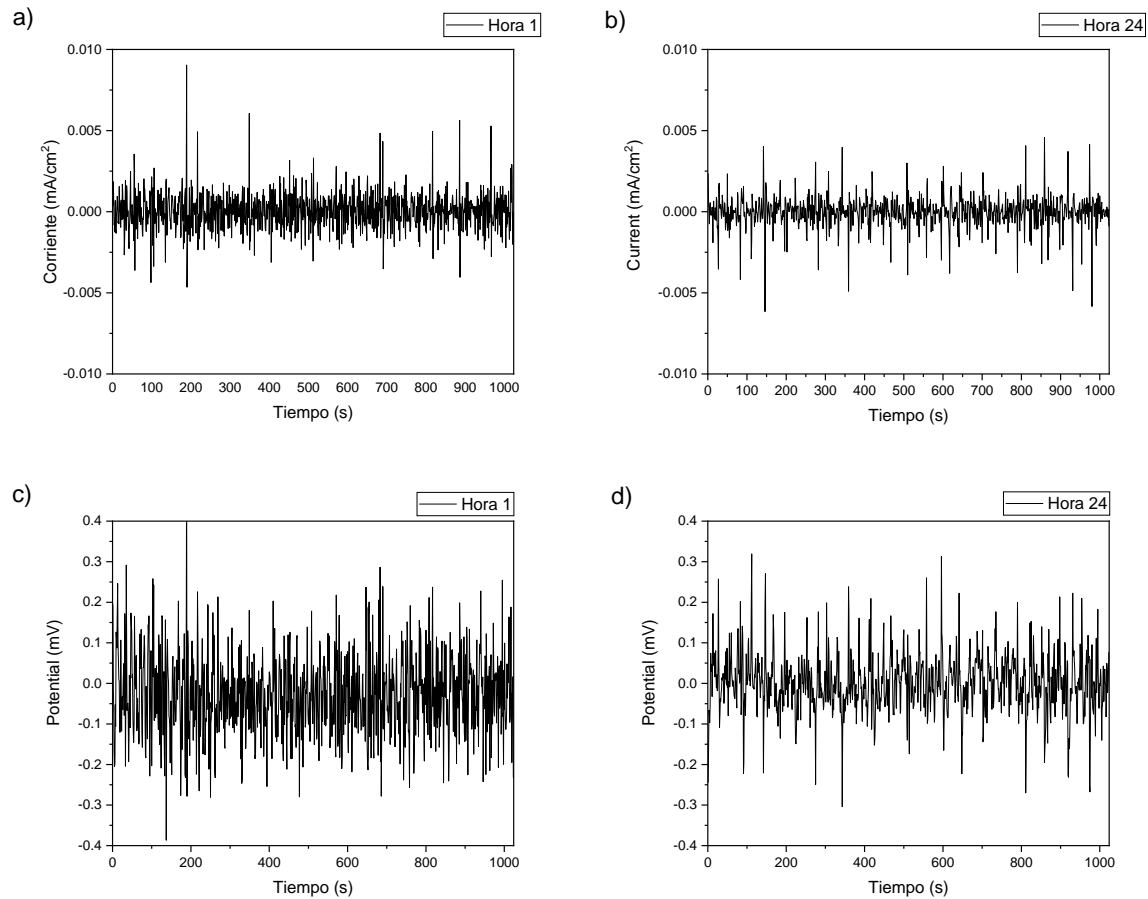


Figura 4.9 Series de tiempo de corriente y potencial para aleación Mo₃SiTa 60% a)Hora1 corriente, b)Hora24 corriente, c)Hora1 potencial, d)Hora24 potencial.

La Figura 4.10 muestra las series de tipo para corriente y potencial de la aleación de prueba Mo₃SiTa 74% la cual en la Figura 4.10a es posible observar transitorios de alta intensidad que fluctúan entre $\pm 2 \times 10^{-2}$ mA/cm² y frecuencias altas presentando corrosión mixta. Para la figura 4.10b es posible observar transitorios de alta intensidad y baja frecuencia lo que indica la presencia de corrosión de tipo localizada, debido a picaduras encontradas al final de la prueba.

Por su parte La Figura 4.14c muestra la primera hora de potencial y es posible observar transitorios de baja intensidad y bajas frecuencias uniformes en el tiempo lo que apunta a la presencia de corrosión de tipo generalizada. Para la hora 24 (Figura 4.14b) muestra transitorios de alta intensidad con valores que fluctúan entre ± 0.3 mV e incremento de frecuencias por lo que se sugiere la formación de corrosión mixta.

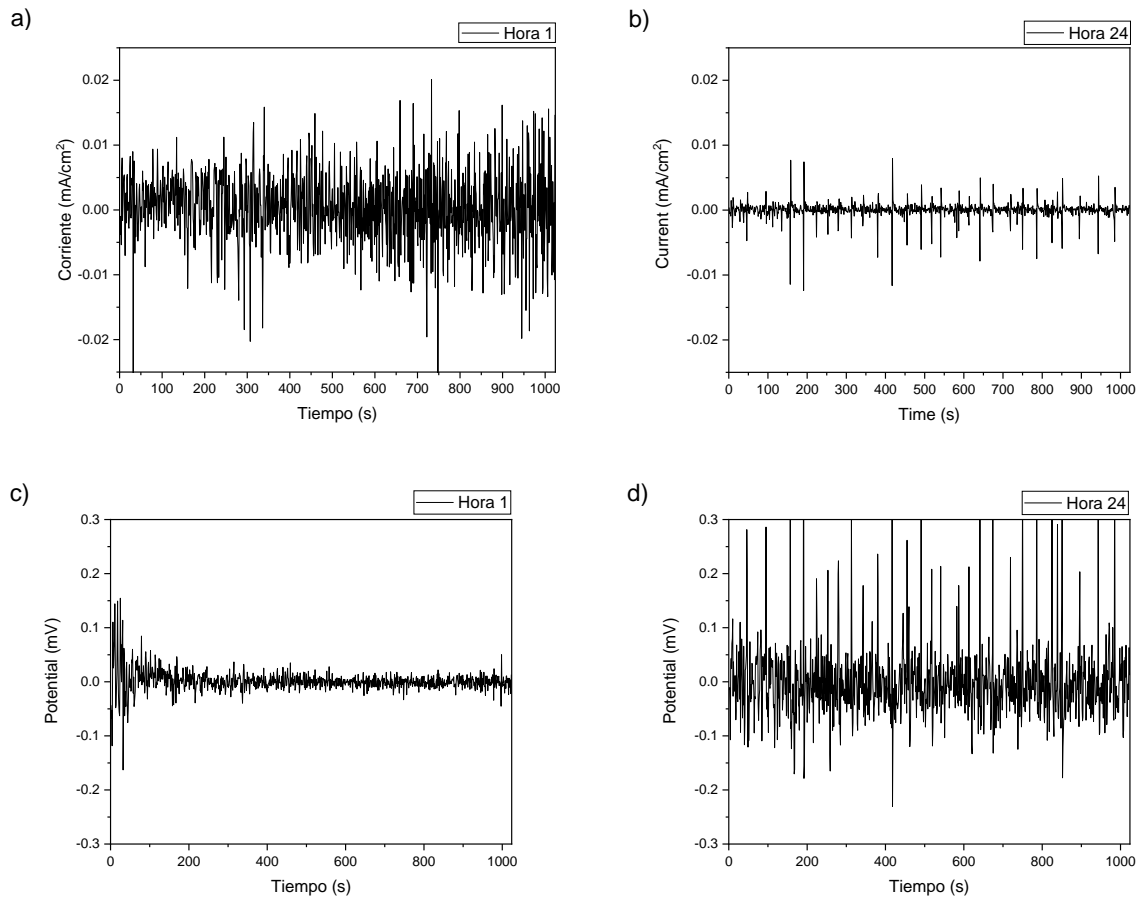


Figura 4.10 Series de tiempo de corriente y potencial para aleación Mo₃SiTa 74% a)Hora1 corriente, b)Hora24 corriente, c)Hora1 potencial, d)Hora24 potencial.

4.7.1 Resistencia al ruido (R_n).

En base a la reunion de los datos de ruido en corriente I_n y potencial E_n , se realiza un análisis punto a punto para la eliminación de la tendencia en los datos.

Con los valores obtenidos es posible calcular la R_n a partir de la Ecuación 2. donde E_n es el ruido en potencial y I_n es el ruido en corriente.

$$\frac{E_n}{I_n} = R_n \dots \dots (2)$$

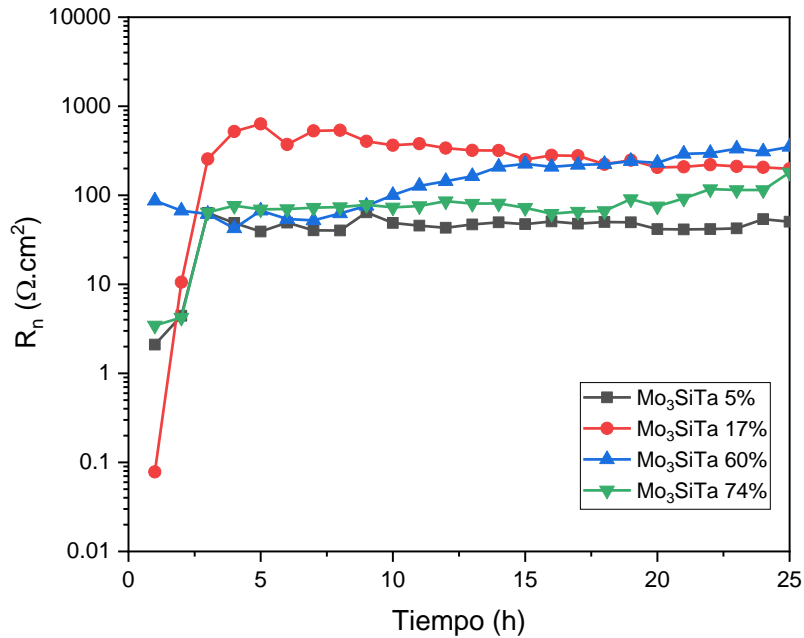


Figura 4.11 Grafica de resistencia en ruido (R_n) de aleación Mo_3SiTa con respecto a 24 h de inmersión.

En la Figura 4.14 se observa el comportamiento de R_n respecto al tiempo para la aleación Mo_3Si a diferentes concentraciones de Ta, donde Mo_3Si 17%Ta obtiene el mayor R_n y por consecuencia la menor velocidad de corrosión en comparación a las demás.

4.1.1 ANÁLISIS QUÍMICO Y MICROGRAFIAS OBTENIDAS POR MEB (MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO) POSTERIOR A PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

Dadas las pruebas electroquímicas establecidas, se procedió a obtener los elementos químicos de las muestras corroídas para el análisis de los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica de cada una de las aleaciones de

prueba. Las micrografías obtenidas se presentan en la Figura 4-16 las cuales muestran una formación de capa de productos de corrosión sobre la superficie de la aleación donde también es posible identificar la disolución de las sales distribuidas dentro de cada aleación. Por otra parte, debido a la temperatura de exposición de la muestra (600°C), la pieza de Ta al 17% rebasó su punto de fusión al paso de 5h, por lo que la muestra quedo disuelta en las sales de nitrato y su muestreo en los análisis de SEM no pudieron ser posibles debido a la muestra contaminada con sales.

La Figura 4.12 a) 5%, muestra una gruesa capa de productos de corrosión donde existe material de la aleación corroído por la solución

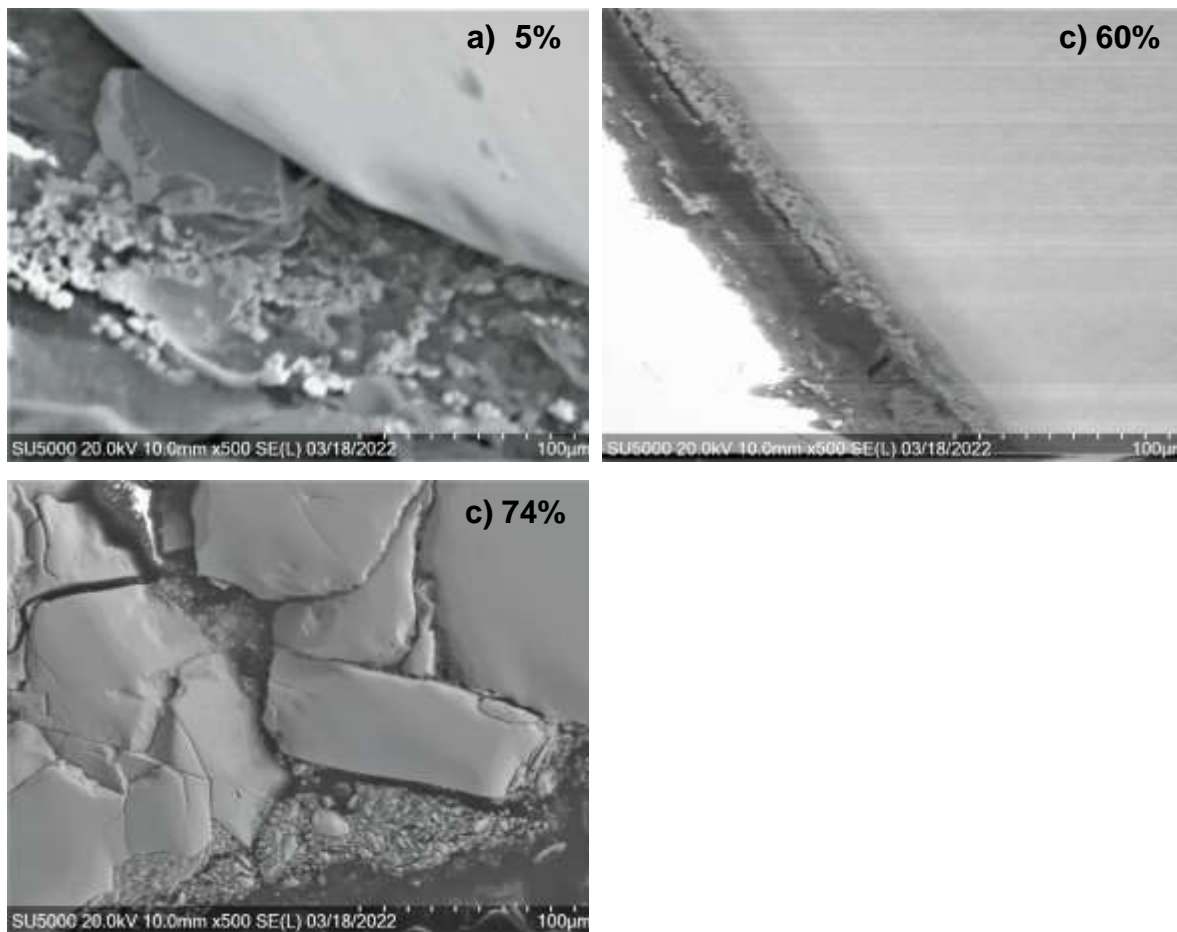
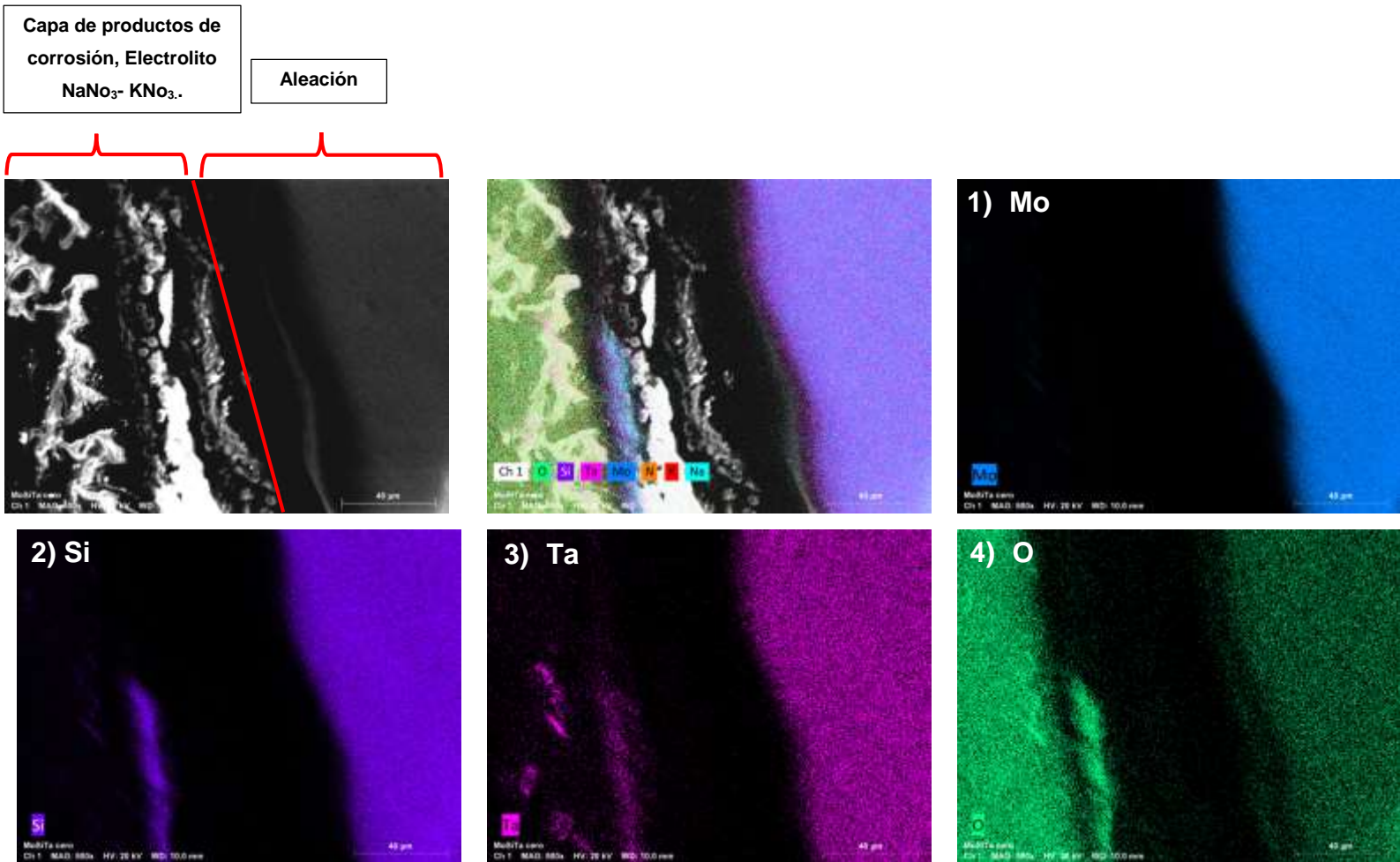


Figura 4.12 Micrografías MEB para las muestras corroídas de pruebas electroquímicas en 60 NaNO₃ +40 KNO₃ a 600°C de aleaciones a) Mo₃SiTa 5%, b) Mo₃SiTa 60%, c) Mo₃SiTa 74%.

4.3.5 MAPEO SUPERFICIAL DE LA DISTRIBUCIÓN DE ELEMENTOS.

Con las micrográficas obtenidas se procedió a realizar un mapeo transversal de las muestras corroídas en el cual fue posible definir los elementos que se encuentran en la aleación y la capa de productos de corrosión formada sobre la misma.

En la zona de la aleación Mo_3SiTa 5% (Figura 4-17) se presentan la distribución de partículas de K en pequeñas cantidades a través de la matriz, además de Na disuelto en el material, en la capa de productos de corrosión se encuentran en su mayoría partículas de Ta y Si distribuidas en la superficie.



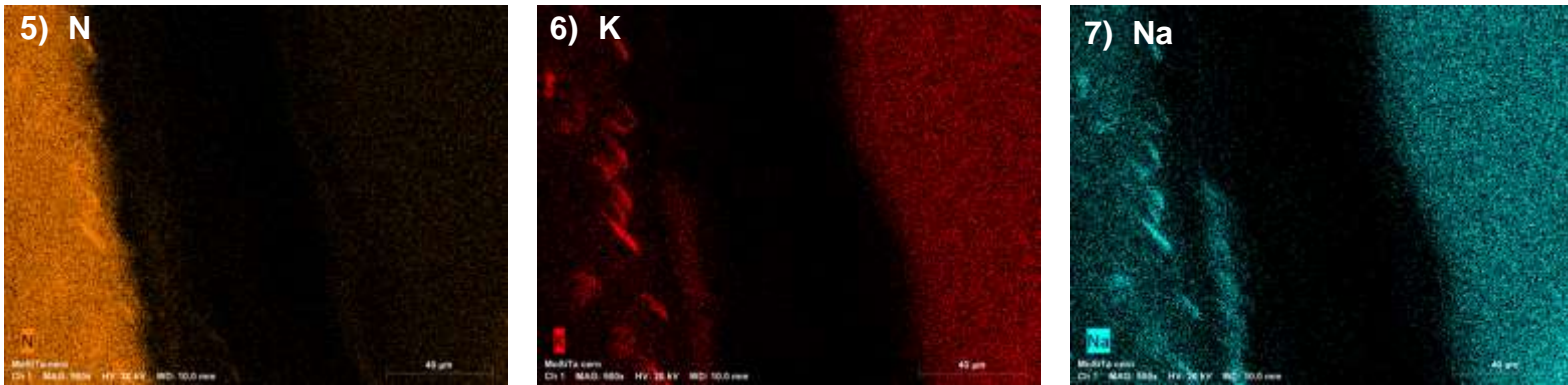
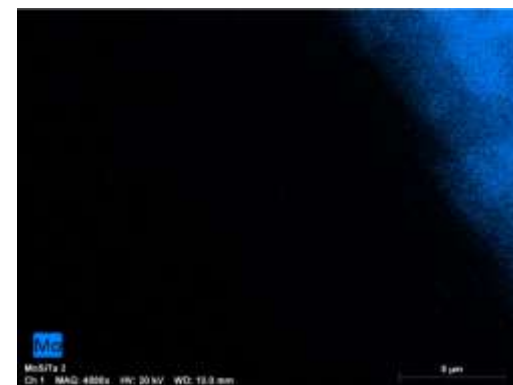
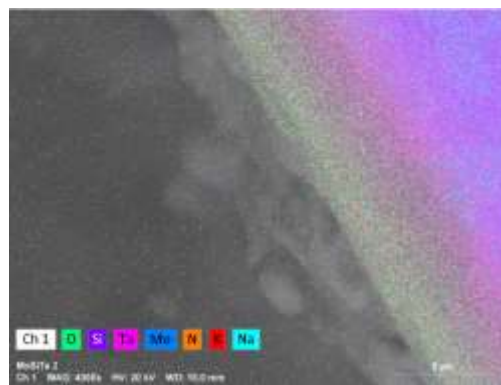
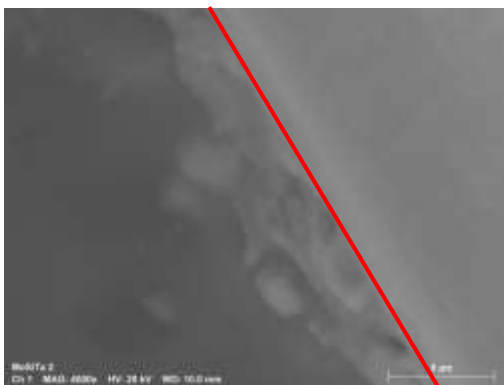
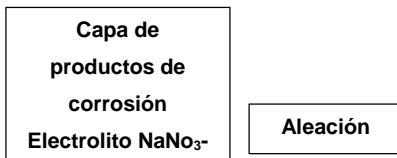


Figura 4.13 Micrografía MEB de la aleación Mo_3SiTa 5% corroída en 60 NaNO_3 +40 KNO_3 a 600°C , mapeo de componentes 1) Mo, 2) Si, 3) Ta, 4) o, 5) N, 6) k, 7) Na.

En la figura 4.18 (Mo_3SiTa 2%) es posible observar en la capa de productos de corrosión pequeñas cantidades de partículas distribuidas de Mo y O, por su parte el material de aleación muestra partículas de K y O distribuidas, además de algunas partículas Na disueltas.



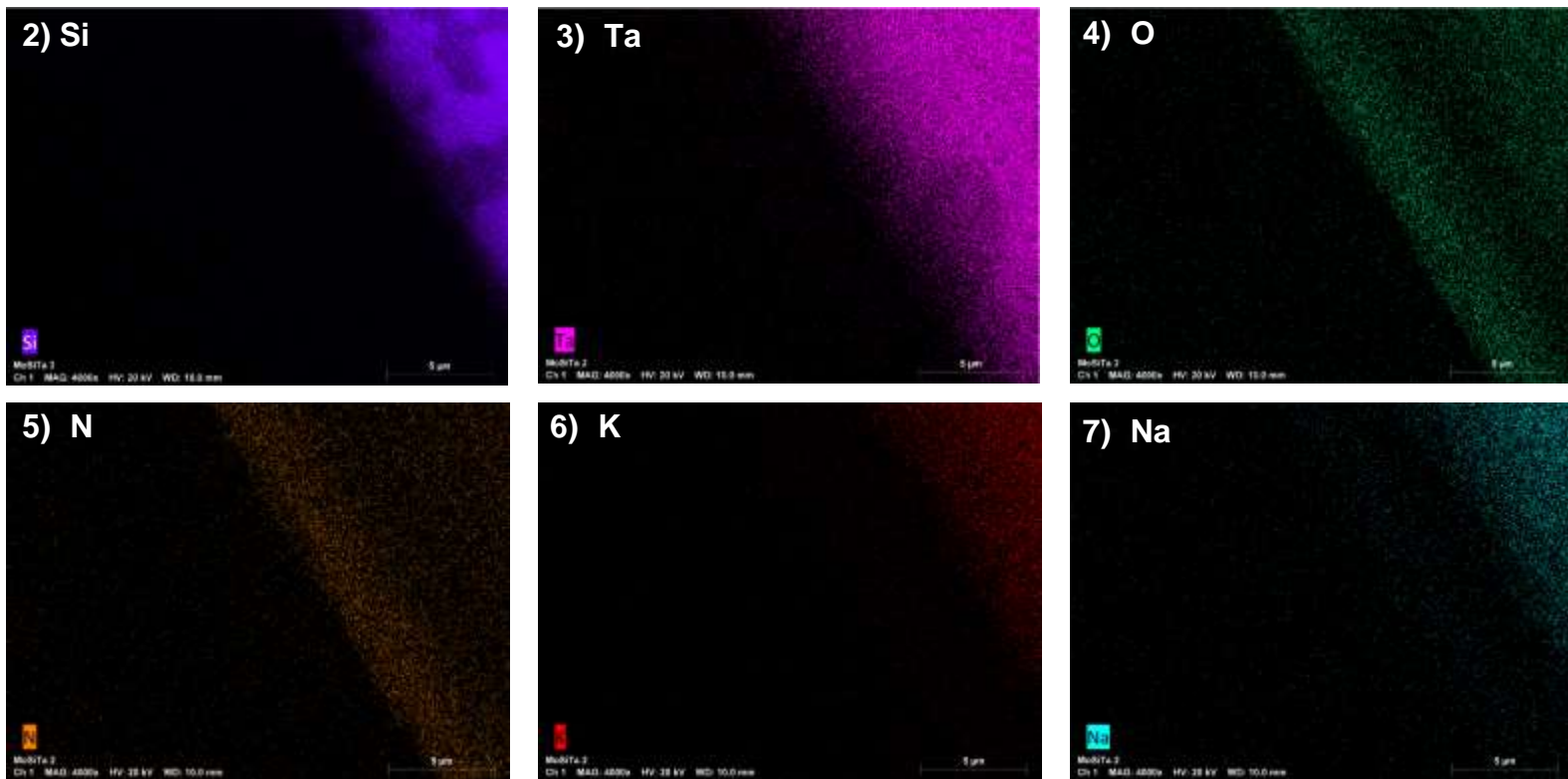
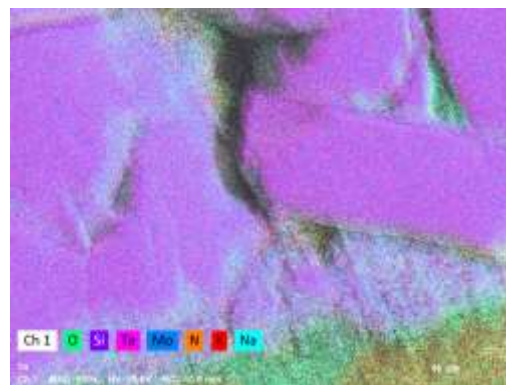
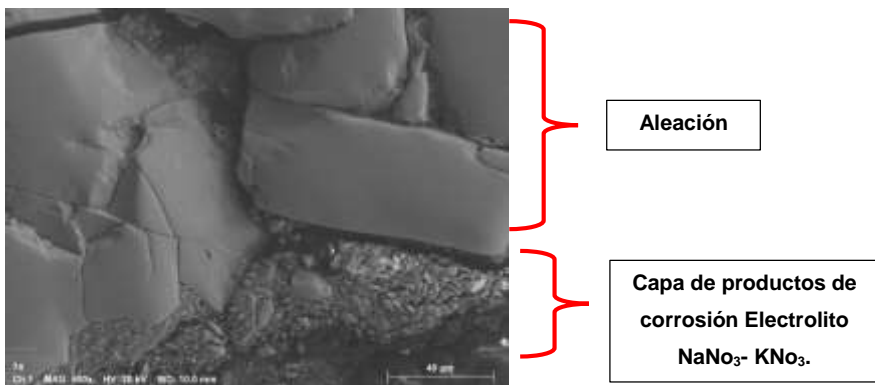


Figura 4.14 Micrografía MEB de la aleación Mo₃SiTa 60% corroída en 60 NaNO₃ +40 KNO₃ a 600°C, mapeo de componentes 1) Mo, 2) Si, 3) Ta, 4) o, 5) N, 6) k, 7) Na.

La Figura 4.19 correspondiente a Mo₃SiTa 74% muestra a distribución de elementos como Na, Ta, N y O en el área de la capa de productos de corrosión. En la zona de la aleación se puede observar partículas localizadas de N, Na y O



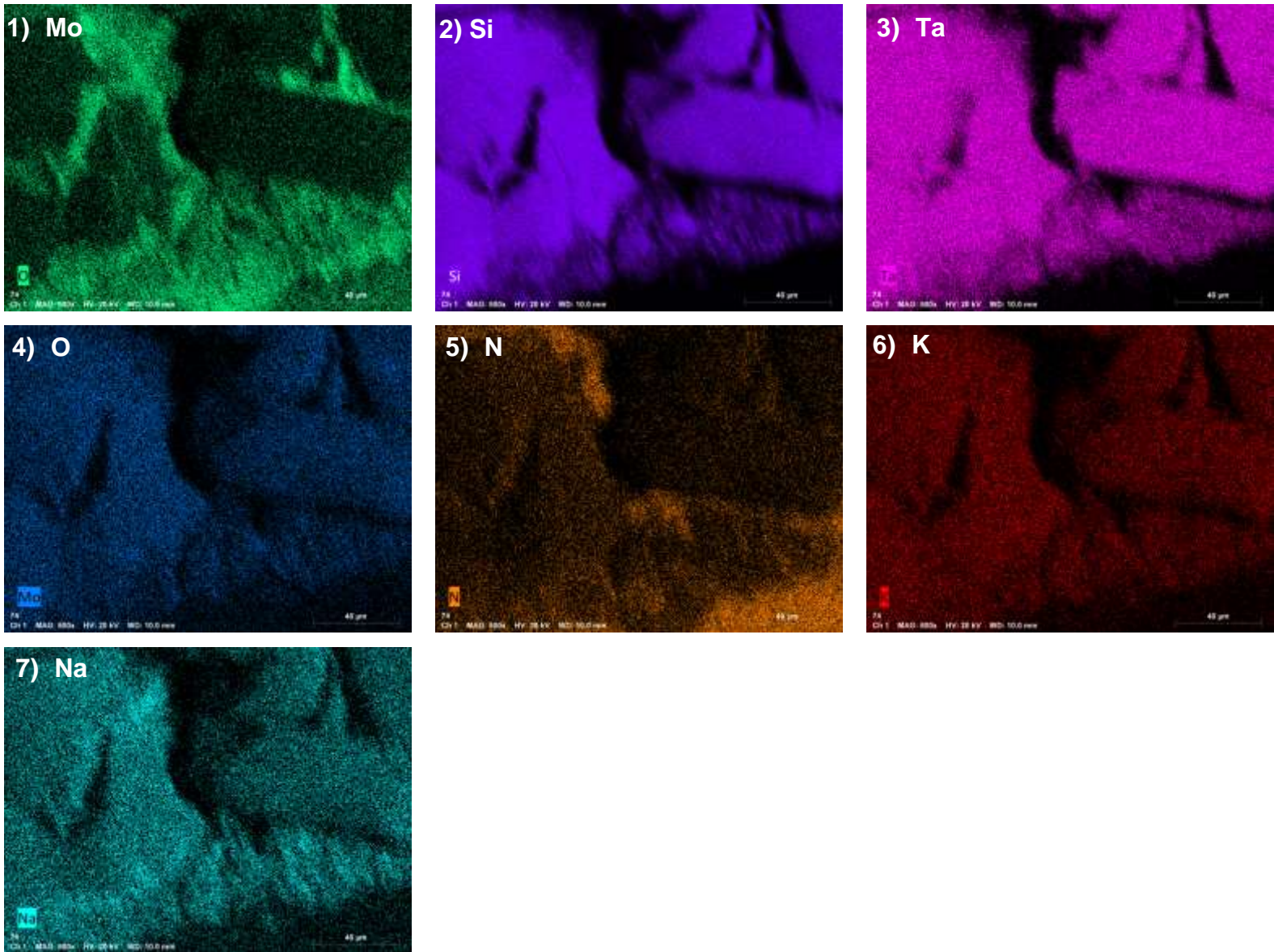
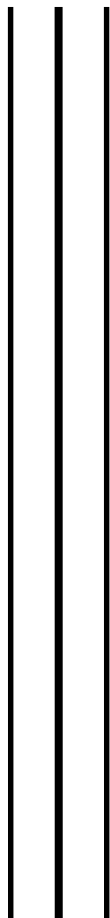


Figura 4.15 Micrografía MEB de la aleación Mo_3SiTa 60% corroída en 60 $NaNO_3$ +40 KNO_3 a 600°C, mapeo de componentes 1) Mo, 2) Si, 3) Ta, 4) o, 5) N, 6) k, 7) Na.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Conclusiones



Facultad de Ciencias
Químicas e Ingeniería

Con base a las pruebas electroquímicas se dice que de acuerdo con las curvas de polarización mostraron que la aleación Mo_3Si dopada con 5%at. Ta produce la menor corriente de corrosión en comparación con las demás pruebas, también se demuestra que la aleación Mo_3Si dopada con 5%, 60%, 75% at Ta experimenta una zona de pasivación sin embargo no logra inhibir los procesos de corrosión, por otra parte la aleación Mo_3Si dopada con 60 y 74 % de Ta se observaron formaciones de zonas límite donde ocurren procesos de reducción de oxígeno rompiendo capas de productos de corrosión repasivadas.

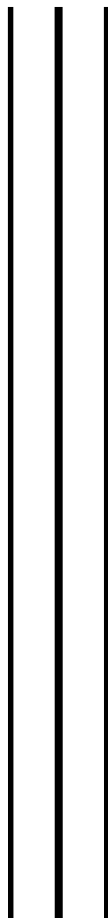
Los estudios de LPR muestran a la aleación 74% con valores superiores de resistencia a la polarización luego de la hora 15 los valores decrecen y se plantea este comportamiento como alta resistencia a corrosión, por lo tanto, la aleación 17% demuestra los valores más inferiores interpretando alta susceptibilidad a corrosión.

El estudio de resistencia al ruido (R_n) determino que $\text{Mo}_3\text{Si}17\%at$. Ta tiene el mayor R_n y por consecuencia la menor velocidad de corrosión.

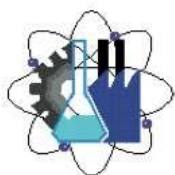
De acuerdo con las pruebas electroquímicas se descubrió que $\text{Mo}_3\text{Si} 5\%at$. muestra el mejor comportamiento a favor de la mitigación de los procesos de corrosión debido a que forma una capa de productos de corrosión que la protege y evita el deterioro del material evitando la penetración del medio corrosivo, por lo tanto, se sugiere la aleación $\text{Mo}_3\text{Si} 5\%at$ como un material de aplicación a nivel industrial el cual soporta temperaturas de fusión de las sales solares en tanques de concentración de receptores solares, con la finalidad de implementar energías alternas.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Bibliografía



Facultad de Ciencias
Químicas e Ingeniería

1. Md Tasbirul, I., Nazmul, H., A.B., A., & R., S. (Agosto 2018). A comprehensive review of state-of-the-art concentrating solar power (CSP) technologies: Current status and research trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 987-1018.
2. Alnaimat, F., & Rashid., a. Y. (2019). Thermal Energy Storage in Solar Power Plants: A Review of the Materials, Associated Limitations, and Proposed Solutions. *Energies; MDPI*.
3. Morris, D., Lo´pez-Delgado, A., Padilla, I., & Mu˜noz-Morris, M. (2015). Selection of high temperature materials for concentrated solar. *Solar Energy*, 246-258.
4. Kumar, N., Das, J., & Mitra, R. (2019). Effect of Zr Addition on Microstructure, Hardness. *Effect of Zr Addition on Microstructure, Hardness*, S.F.
5. Rosales, I., Garcia-Ramirez, M. J., Diaz-Reyes, C., & Mart´inez., H. (2019). Defects analysis on the strengthening of solid. *Journal of materials research and technology*, 99-104.
6. Deng, X., Zhang, G., Tao Wang, S. R., Song, P., & Shi, Y. (2019). Characterization and oxidation resistance of B-modified Mo₃Si coating. *Journal of Alloys and Compounds*, Sn.F.
7. Yu, L., Shen, F., Fu, T., Zhang, Y., Cui, K., JieWang, & Zhang, X. (2021). Microstructure and Oxidation Behavior of Metal-Modified. *Coatings; MDPI*, Sn, F.
8. Jin, W., Guomin, W., Lin, Z., Feng, H., li, w., Peng, X., . . . Chu., P. K. (2017). Corrosion resistance and cytocompatibility of tantalum-surface-functionalized biomedical ZK60 Mg alloy. *ScienceDirect*, 45-56.
9. Punit V., G., Snehal S., B., Vishwanath H., D., Sudhir V., P., Suresh P., D., & Jyeshtharaj B., J. (July 2021). Chronological development of innovations in reflector systems of parabolic trough solar collector (PTC) - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 145.

10. Jo, K., & Kim, H. J. (January 30, 2021). Review of the Fundamental Principles and Performances on Lminescent Solar Concentrators. *APPLIED SCIENCE AND CONVERGENCE TECHNOLOGY*, 14-20.
11. Gómez de León Hijes, F. C., & Alcaraz Lorente, D. J. (2004). *Manual básico de corrosión para ingenieros*. S.C.: EDITUM.
12. Márquez, J. S. (2016). *CAPITULO I FUNDAMENTOS BÁSICOS SOBRE CORROSION*. Obtenido de ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN.: http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/mgd/hernandez_m_js/capitulo1.pdf
13. Askeland, D., & Wright, W. (2016). *Ciencia e ingeniería de materiales Séptima edición*. Cengage learning.
14. Norsworthy, R. (2014). 1 - Understanding corrosion in underground pipelines: basic principles. *Underground Pipeline Corrosion*, 3-34.
15. Samal, S. (2016). Corrosión a alta temperatura. En S. Samal, *Corrosión a alta temperatura*. intechopen.
16. Shourgeshty, M., Aliofkhazraei, M., & Alipour, M. M. (Septiembre de 2016). Introduction to High-Temperature Coatings. En M. Shourgeshty, M. Aliofkhazraei, & M. M. Alipour, *Introduction to High-Temperature Coatings*. Pakistán: Intechopen.
17. Patel, N., Pavlík, V., & Boča, M. (2017). High-Temperature Corrosion Behavior of. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 83–97.
18. Luddey Marulanda, J., Trisancho, J. L., & Cañas, A. (2009). PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN EN SALES FUNDIDAS DE UN ACERO HOT ROLLED, EN. *Universidad Nacional de Colombia*, 231.
19. Lai, G. Y. (2007). *High-Temperature Corrosion and Materials Applications*. ASM INTERNATIONAL.

20. Sridharan, K., & Allen, T. (2013). Corrosion in Molten Salts. *Molten Salts Chemistry*, 241-267.
21. Palacios, A., Navarro, M. E., Jianga, Z., Avila, A., Qiao, G., & Mura, E. (2020). High-temperature corrosion behaviour of metal alloys in commercial molten. *EL SEVIER*, 437-452.
22. Janz, G. J., & Tomkins, R. P. (1979). corrosion in Molten Salts: An Annotated Bibliography. *CORROSION.*, 485–504.
23. Nunes, V., Queirós, C., Lourenço, M., Santos, F., & Nieto de Castro, C. (2016). Molten salts as engineering fluids – A review. *EL SEVIER*.
24. McConohy, G., & Kruizenga, A. (2014). *EL SEVIER*.
25. SIDOR. (2019). *Sidor.com*. Obtenido de ACEROS TERMORESISTENTES: <http://www.sidor.com/noticias-sidor/noticias/104-noticiencias/948-aceros-termoresistentes>
26. Khanna, A. (2001). Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion . En A. Khanna, *High Temperature Oxidation* (págs. 151-159). Bombay, India: ASM international.
27. Certainty, S. E. (2022). *Struers.com*. Obtenido de PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE LOS METALES: <https://www.struers.com/es-ES/Knowledge/Materials/Metallic-grain-structures#>
28. Pelliciari, C. (1991). *olympus-ims.com*. Obtenido de Análisis de granos en metales y aleaciones: <https://www.olympus-ims.com/es/applications/grain-size-analysis/>
29. UMA, S. (2016). *SCAI UMA. es Espectrometría Foelectrónica de Rayos-X*. Obtenido de <https://www.scai.uma.es/areas/aqcm/xps/xps.html>
30. LMA. (2021). *LMA LABORATORIO DE MICROSCOPIAS AVANZADAS*. Obtenido de XPS (XPS/AES/UPS) Kratos Axis Ultra DLD & Kratos Axis Supra:

<https://lma.unizar.es/es/servicios-tarifas/area-de-dual-beam-sem-xps-y-xrd/xps-aes-kratos-axis-ultradld-x-ray-photoelectron-spectrometer>

31. Alicante, U. d. (2021). *sstti.ua.es*. Obtenido de ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X: <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/espectroscopia-fotoelectronica-de-rayos-x.html>
32. D.Ngo, P. (1999). Espectroscopía de Dispersión de Energía. *The Springer International Series in Engineering and Computer Science, Análisis de fallas de circuitos integrados.*, 205–215 .
33. Pennsylvania, I. d. (2022). *Espectroscopía De Dispersión De Energía (EDS)*. Obtenido de mri.psu.edu: <https://www.mri.psu.edu/materials-characterization-lab/characterization-techniques/energy-dispersive-spectroscopy-eds>
34. Scientific, T. f. (2022). *Espectroscopia de energía dispersiva*. Obtenido de thermofisher.com: <https://www.thermofisher.com/mx/es/home/materials-science/eds-technology.html>
35. Labrada Delgado, G., & Peña Maldonado, A. (2001). *LINAN LABORATORIO NACIONAL DE INVESTIGACIONES EN NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGIA IPICYT*. Obtenido de www.linan-ipicyt.com: http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio_de_Barrido.html
36. CIMAV. (s.f.). *Microscopia electronica de barrido*. Obtenido de <http://mty.cimav.edu.mx/>: <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>
37. CTOMS. (2015). *Molibdeno Disiliciuro Aplicación*. Obtenido de China Tungsten: <http://www.molybdenum.com.cn/Spanish/molybdenum-disilicide-applications.html>
38. Rosales, I. (2008). Synthesis and characterization of Mo₃Si single crystal. *Crystal Growth*, 3833 - 3836.
39. Rosales, i., & Schneibel, J. (2000). Stoichiometry and mechanical properties of Mo₃Si. *intermetallics*, 885 - 889.

40. Ray, P. K. (2011). Microstructures and oxidation behavior of some Molybdenum based alloys. 01-11.
41. Propiedades, E. d. (s.f.). *Elementos*. Obtenido de Elementos de la tabla periódica y sus propiedades: <https://elementos.org.es/tantalio>
42. Swartzendruber, L. P. (1986). El sistema Fe-Ta (Hierro-Tantalio). *Boletín de diagramas de fase de aleación* 7, 254-259.
43. K. Sridharan, T. A. (2013). *Corrosion in Molten Salts*. Wisconsin: Elsevier Inc.
44. MEDITERRÁNEA, M. M. (2016). *MINERALS MINING*. Obtenido de <https://www.mineralsmining.com/presencia-internacional/mineral-t%C3%A1ntalio/>
45. NeoNickel. (s.f.). *NeoNickel*. Obtenido de NeoNickel: <https://www.neonickel.com/es/aleaciones-para-alta-temperatura/>
46. Shourgeshty, M., Aliofkhazraei, M., & Alipour, M. M. (2016). Introduction to High-Temperature Coatings. En M. Shourgeshty, M. Aliofkhazraei, & M. M. Alipour, *Introduction to High-Temperature Coatings*. Intechopen.
47. Stringer, J. (1977). *Hot corrosion of high-temperature alloys*. S.C.: Annual Review of Materials Science.