



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS  
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN ALTA  
TEMPERATURA DEL Fe40Al CON ADICIÓN DE  
ELEMENTOS

TESIS PROFESIONAL

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

OPCION TERMINAL EN TECNOLOGIA DE MATERIALES

PRESENTA A:

LUCÍA MARGARITA ROMO MENCHACA

ASESOR INTERNO: Dr. José Gonzalo González Rodríguez

ASESOR EXTERNO: Dr. Jesús Porcayo Calderón

CUERNAVACA, MOR

MAYO 2019

# RESUMEN

Se evaluó el comportamiento de la aleación Fe40Al con Ni, Co, Cr, Ti, y Ag, (3 at. %) en la mezcla de sales corrosivas fundidas NaCl-KCl (1:1 M) a 750 °C, típica de ambientes como incineradores municipales, por medio de la aplicación de técnicas electroquímicas convencionales y la técnica gravimétrica y con fines de comparación, se evaluó el acero inoxidable tipo 321 (SS-321). Las técnicas incluyeron curvas de polarización potenciodinámica, resistencia a la polarización lineal, espectroscopia de impedancia electroquímica y ruido electroquímico, los resultados fueron apoyados por Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido y Difracción de Rayos X. Se encontró que la adición de Cr, Co, disminuyó su velocidad de corrosión casi cuatro órdenes de magnitud debido a la formación de una capa pasiva esto se debió a que la presencia de estos elementos de aleación mejoró la difusión de Al hacia la parte superior de la aleación para el establecimiento de una capa protectora de  $Al_2O_3$ . La velocidad de corrosión de la aleación base con aleantes fueron gobernados bajo control de difusión de los reactantes, mientras que la aleación intermetálica está bajo control de transferencia de carga. La adición de Cr en el Fe40Al indicó el mayor valor en resistencia en ruido y en resistencia a la polarización lineal indicando el mejor desempeño a la resistencia a la corrosión, En términos generales los resultados de ruido electroquímico mostraron que los intermetálicos tienden a ser susceptibles a la corrosión mixta, con excepción de los aleantes Ni, Ti, Co que en lapsos de tiempo tiende a la corrosión localizada. El acero inoxidable mostró una tendencia general a la corrosión uniforme.

## **ABSTRACT**

The corrosion behavior of Fe40Al alloy with Ni, Co, Cr, Ti, and Ag, (3 at.%) was evaluated in a mixture of corrosive molten salts NaCl-KCl (1: 1 M) at 750 ° C, typical of environments such as municipal incinerators, through the application of conventional electrochemical techniques and gravimetric technique and for the purposes of comparison, stainless steel type 321 (SS-321) was evaluated. Techniques included potentiodynamic polarization curves, linear polarization resistance, electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise, results were characterized by scanning electron microscopy and x-ray diffraction analysis. It was found that the addition of either Cr, Co, decreased its corrosion rate by almost four orders of magnitude due to the formation of a passive layer which was due to the presence of alloy elements and which improved the diffusion of Al towards the top of the alloy establishing a protective layer of  $Al_2O_3$ . The corrosion rate of the base alloy were facilitated under diffusion control of the reactants, while the intermetallic alloy was under charge transfer control. The effect of Cr in Fe40Al indicated the highest value in noise resistance and in linear polarization resistance showing the best corrosion resistance performance. In general terms, the results of electrochemical noise showed that intermetallics tend to be susceptible to mixed corrosion, with the exception of Ni, Ti, Co alloys which during some time lapses, tended toward localized corrosion. Stainless steel showed general tendencies toward uniform corrosion.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado para la realización de mis estudios de posgrado.

Al Centro de Investigaciones en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp)-UAEM, por ser la institución que me dio la oportunidad de realizar los estudios de posgrado.

Al Dr. José Gonzalo González Rodríguez por su asesoría y dirección en la elaboración de la tesis.

Al Dr. Jesús Porcayo Calderón, por su asesoría, apoyo brindado para la realización de

Al Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín y, al Dr. Rodolfo Cruz Silva por su orientación y asesoría durante los estudios de posgrado.

A los integrantes del comité sinodal que han dedicado su tiempo y esfuerzo para evaluar este trabajo de investigación.

Al Dr. Jesús Porcayo Calderón por la ayuda prestada para los estudios de microscopía en el Instituto de Investigaciones Eléctricas.

A la M.C. María Luis Ramón por su colaboración en la Difracción de Rayos X en el Instituto de Energía Renovables de la U.N.A.M.

Al Dr. René Tapia Guardián por su colaboración en la toma de las micrografías en el CIICAp-UAEM.

A Juan Bernardo Sosa Coeto, Felicia Hermosillo, A. García Medina., Enrique Moronatti, Julio Villalobos, Manuel Miranda, Juan Díaz y, al resto del personal del CIICAp por su apoyo profesional y personal.

Y, a todos los que de alguna manera contribuyeron al desarrollo de este trabajo.

## **ÍNDICE**

<b>1. ANTECEDENTES</b>	<b>1</b>
1.1. Objetivo General	4
1.2. Justificación	5
<b>2. MARCO TEÓRICO</b>	<b>5</b>
2.1. Superaleaciones	7
2.2. Aceros Inoxidables	8
2.3. Compuestos intermetálicos	9
2.3.1. Rutas de Procesamiento de aluminuros FeAl y Fe <sub>3</sub> Al	12
2.3.2. Aplicaciones de aluminuros FeAl y Fe <sub>3</sub> Al	13
2.4. Corrosión en sales fundidas	14
<b>3. METODOLOGÍA</b>	<b>15</b>
3.1. Materiales	15
3.2. Instrumentación	16
3.3. Disolventes y Reactivos	16
3.4. Preparación de probetas para la técnica de pérdida de masa	16
3.5. Preparación de electrodos de trabajo	17
3.6. Preparación del agente corrosivo	18
3.7. Preparación Metalográfica	19
3.8. Condiciones Experimentales	19
3.9. Celda Electroquímica	20
3.9.1. Pruebas de Corrosión por Técnicas Electroquímicas	22
3.10. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	25
3.11. Difracción de Rayos X	25
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>26</b>
4.1. Pruebas gravimétricas	26
4.1.1. Análisis por MEB obtenidas por pérdida de masa.	27
4.1.2. Difracción de Rayos X obtenidas por pérdida de masa.	33
4.2. Técnicas Electroquímicas.	38
4.2.1. Curvas de Polarización Potenciodinámica.	38
4.2.2. Resistencia a la Polarización Lineal (RPL).	41
4.2.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	43
4.2.4. Ruido Electroquímico (RE).	51

4.2.4.1. Ruido en resistencia.	59
4.2.4.2. Índice de Localización.	61
4.2.5. Análisis por MEB obtenidas por técnica electroquímicas.	62
<b>5. CONCLUSIONES</b>	<b>68</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Parámetros electroquímicos obtenidos para los materiales en la sal fundida NaCl- KCl 1M a 750 °C. ....	40
Tabla 2 Intervalos propuestos para indicar el tipo de corrosión en los valores de IL.....	61



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Diagrama de fase Fe-Al, (ASM International Alloy Phase Diagrams, 1992).....	11
Figura 2 Estructura cristalina B2 y estructura Cristalina DO3 (Jordan & Deevi, 2003).....	12
Figura 3 Diagrama de fase binario del sistema KCl- NaCl. "Liq" es una solución fundida, "ACl ss" es una solución sólida "ACl ss1 y ACl ss2" son dos soluciones solidas de composición diferente (Broström et al., 2013). ....	18
Figura 4 a) Arreglo experimental de electrodos para la técnica de resistencia a la polarización lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica. b) arreglo experimental de electrodos para la técnica potenciodinámica.....	20
Figura 5 Arreglo experimental para los materiales Fe-40%at. Al, Fe40 %at. Al con 3%at. (Ag, Cr, Ni, Ti, Co; y el acero inoxidable 321. ....	21
Figura 6 Arreglo de electrodos para ruido electroquímico. ....	24
Figura 7 Efecto de adición de 3% at. (Ni, Cr, Ag, Co, Ti) en la pérdida de masa de la aleación Fe40Al y el acero inoxidable tipo 321 en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750 °C. ....	26
Figura 8 a) Micrografía de la aleación Fe40Al en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750 °C por 48 h mostrando la distribución de b) Fe, c) Al d) O e) Cl f) Na y g) K.....	28
Figura 9 Micrografía del Fe40Al 3%at. Co en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750 °C por 48 h y la distribución de a) Fe, b) Al c) O d) Cl e) Na f) K g) Co. ....	29
Figura 10 Micrografía del Fe40Al 3%at. Cr en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750 °C por 48 h y la distribución de a) Fe b) Al c) O d) Cl e) Na f) K y g) Cr. ....	29
Figura 11 a) Micrografía del Fe40Al 3%at. Ni en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750°C por 48 h y la distribución de a) Fe b) Al c) O d) Cl e) Na f) K y g) Ni. ....	30
Figura 12 Micrografía de Fe40Al 3%at. Ag en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750°C por 48 h y la distribución de a) Fe b) Al c) O d) Cl e) Na f) K y g) Ag. ....	31
Figura 13 a) Micrografía de Fe40Al 3%at. Ti en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750°C por 48 h y la distribución de a) Fe b) Al c) O d) Cl e) Na f) K y g) Ti.....	32

Figura 14 Micrografía del acero inoxidable 321 en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750°C por 48 h y la distribución de a) Fe, b) Cr c) Ni d) O e) Cl f) Na g) K. ....	33
Figura 15 Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión para el material 321 expuesto 48 h en KCl-NaCl 1M a 750 °C. ....	35
Figura 16 Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión para el material Fe40Al expuesto 48 h en KCl-NaCl 1M a 750 °C. ....	35
Figura 17 Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión para el material Fe40Al Co expuesto 48 h en KCl-NaCl 1M a 750 °C. ....	36
Figura 18 Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión para el material Fe40Al Cr expuesto 48 h en KCl-NaCl 1M a 750 °C. ....	36
Figura 19 Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión para el material Fe40Al Ni expuesto 48 h en KCl-NaCl 1M a 750 °C. ....	37
Figura 20 Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión para el material Fe40Al Ag expuesto 48 h en KCl-NaCl 1M a 750 °C. ....	37
Figura 21 Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión para el material Fe40Al Ti expuesto 48 h en KCl-NaCl 1M a 750 °C. ....	38
Figura 22 Curvas de polarización potenciodinámicas de los materiales de estudio en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750 °C. ....	40
Figura 23 Efecto de (Co, Ti, Ni, Cr, y Ag) en el cambio en el valor de Rp a través del tiempo para la aleación de Fe40Al y el acero inoxidable 321 en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750 °C. ....	43
Figura 24 Diagrama de EIS para el material acero inoxidable 321 en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750 °C. a) Diagrama de Nyquist; b) Diagrama de Bode; c) Diagrama de Bode-Fase. ....	45
Figura 25 Diagrama de EIS para el material intermetálico Fe40Al 3%at. en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750 °C a) Diagrama de Nyquist; b) Diagrama de Bode c) Diagrama de Bode-fase. ....	46
Figura 26 a) Diagrama de Nyquist del material intermetálico Fe40Al 3% at. Co b) Diagrama de Bode; c) Diagrama de Bode-Fase. en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750 °C. ....	47
Figura 27 a) Diagrama de Nyquist del material intermetálico Fe40Al 3%at. Cr b) Diagrama de Bode; c) Diagrama de Bode-Fase en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750 °C. ....	48
Figura 28 a) Diagrama de Nyquist del material intermetálico Fe40Al 3%at. Ni ; b) Diagrama de Bode; c) Diagrama de Bode-Fase. en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750 °C. ....	49

Figura 29 Diagrama de EIS para el material intermetálico Fe40Al 3%at.Ag en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750 °C. a) Diagrama de Nyquist; b) Diagrama de Bode; c) Diagrama de Bode-Fase. ....	50
Figura 30 Diagrama de EIS para el material intermetálico Fe40Al 3%at.Ti en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750 °C. a) Diagrama de Nyquist; b) Diagrama de Bode; c) Diagrama de Bode-Fase. ....	51
Figura 31 Series de tiempo para el ruido en corriente (a) al momento de inmersión (b) 6h (c) 12h (d) 20h, para el acero inoxidable tipo 321 inmerso en KCl-NaCl 1M a 750 °C. ....	53
Figura 32 Series de tiempo para el ruido en corriente (a) al momento de inmersión (b) 6h (c) 12h (d) 20h para el material Fe40Al %at. inmerso en KCl-NaCl 1M a 750 ° C. ....	54
Figura 33 Registros en ruido en corriente (a) al momento de inmersión (b) 6h (c) 12h (d) 20h para el material Fe40AlCo inmerso en KCl-NaCl 1M a 750 ° C. ....	55
Figura 34 Series de tiempo para el ruido en corriente (a) al momento de inmersión (b) 6H (c) 12H (d) 20H para el material Fe40Al 3%wt. Cr inmerso en KCl-NaCl 1M a 750 ° C. ....	56
Figura 35 Series de tiempo para el ruido en corriente (a) Al momento de inmersión (b) 6h (c) 12h (d) 20h para el material Fe40Al Ni inmerso en KCl-NaCl 1M a 750 ° C. ....	57
Figura 36 Series de tiempo en el ruido en corriente (a) Al momento de inmersión (b) 6h (c) 12h (d) 20h para el material Fe40AlAg inmerso en KCl-NaCl 1M a 750 ° C. ....	58
Figura 37 Series de tiempo para el ruido en corriente (a) Al momento de inmersión (b) 6h (c) 12h (d) 20h, para el material Fe40AlTi inmerso en KCl-NaCl 1M a 750 °C. ....	59
Figura 38 Efecto de (Ag, Co, Ti, Ni, y Cr) en el cambio en el valor de Rn a través del tiempo para la aleación de Fe40Al y el acero inoxidable 321 en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750 °C. ....	60
Figura 39 Índice de localización de los seis materiales intermetálicos y el acero inoxidable 321 en KCl-NaCl 1M a 750 °C. ....	62
Figura 40 Micrografía de la aleación Fe40Al en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750°C por 24 h y la distribución de a)Fe, b)O c) Al d) Cl y análisis de espectrometría de dispersión de energía de rayos X los puntos i) 1 j) 2 de la figura 40a. ....	63
Figura 41 Micrografía del Fe40Al 3%at. Co en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750°C por 24 h y la distribución de b) Fe, c) O d) Al e) Cl y análisis de	

espectrometría de dispersión de energía de rayos X los puntos f) 1 g) 2 de la figura 41a.....	64
Figura 42 Micrografía del Fe40Al 3%at. Cr en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750°C por 24 h y la distribución de b) Fe c) O d) Al e) Cl y análisis de espectrometría de dispersión de energía de rayos X los puntos i) 1 de la figura 42a.....	65
Figura 43 Micrografía del Fe40Al 3%at. Ni en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750°C por 24 h y la distribución de b) Fe c) O d) Al e) Cl y análisis de espectrometría de dispersión de energía de rayos X los puntos i) 1 j) 2 de la figura 43a.....	65
Figura 44 Micrografía del Fe40Al 3%at. Ti en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750°C por 24 h y la distribución de b) Fe c) O d) Al e) Cl y análisis de espectrometría de dispersión de energía de rayos X los puntos i) 1 j) 2 de la figura 44a.....	66
Figura 45 Micrografía del acero inoxidable 321 en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750°C por 48 h y la distribución de b) Cr, c) Fe d) Al e) O f) Ti g) Ni h) Cl y análisis de espectrometría de dispersión de energía de rayos X los puntos i) 1 j) 2 de la figura 45a .....	67

## **1. Antecedentes**

Uno de los problemas que el hombre no ha resuelto es resolver como generar energía sin los combustibles fósiles.

Se estimó que en el 2008 el 78% de la energía total que se consume a nivel mundial procede de combustibles fósiles. Del cual el 34.6% procede del petróleo, 28.4% del carbón, 22.1% de gas natural y 2% nuclear, mientras que el 12.9% de energía renovable, de ahí la bioenergía ocupa un 10.2 % (Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, 2011)

De acuerdo a (Kibria, Akhundjanov, & Oladi, 2019) se proyecta que las emisiones mundiales de CO<sub>2</sub> relacionadas con la energía a 35.6 mil millones de toneladas métricas en 2020 y alcanzarán 43.2 mil millones de toneladas métricas para 2040. Gran parte del aumento de las emisiones de carbono se atribuyen al mundo en desarrollo que depende en gran medida de los combustibles fósiles para satisfacer sus crecientes necesidades energéticas.

En diferentes países la generación de fuentes de energía renovable ha llevado a reducir su impacto ambiental.

La industria metalúrgica, química, petroquímica, requieren de grandes cantidades de energía, estas industrias necesitan de servicios a alta temperatura.

Las características para cada aplicación están limitadas por sus condiciones de operación. En general, estos procesos buscan mejorar sus costos, buscando materiales donde su tiempo de vida media se prolongue cada vez más, además de que no cause entorpecimiento en los tiempos de producción.

Para seleccionar materiales para el uso a alta temperatura se consideran sus propiedades mecánicas, su resistencia a la corrosión, la fabricación, y su costo.

(Zhang, Tan, & Gersberg, 2010), demuestra que la combustión de residuos urbanos goza de ventajas ambientales y económicas para el desarrollo de un país debido a la disminución del impacto ambiental en la naturaleza. Estudios realizados por (Psomopoulos, Bourka, & Themelis, 2009) en Estados Unidos muestran que el uso de los residuos sólidos municipales han servido a una población de 30 millones de ciudadanos estadounidenses, y han reducido significativamente las emisiones de sustancias tóxicas como el mercurio y dioxinas.

Muchos combustibles derivados de los residuos sólidos municipales y de biomasa contienen alto contenido de cloro y metales alcalinos como el potasio y el sodio, (Pérez, Hierro, & Nieto, 2008), (Sorell, 1997). El proceso de la quema de residuos produce productos de combustión muy corrosivos debido a la composición compleja y heterogénea del combustible (Spiegel, 1999). Problemas graves de corrosión, en especial por el cloro, contribuyen en los desafíos de la combustión provocando mayores retos en el funcionamiento de las calderas e incineradores debido a los componentes antes mencionados (Nielsen, Frandsen, Dam-Johansen, & Baxter, 2000) al igual en intercambiadores de calor.

Sin embargo los materiales que están sometidos a alta temperatura aceleran la degradación del material por el fenómeno de la corrosión (Stoloff et al., 2000)

Unos de los materiales mayormente usados, son los aceros inoxidables, en el 2007 (Charles, 2007) reportó 30 millones de toneladas de producción mundial de acero inoxidable por sus grandes atributos a la resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas, sin embargo su costo es mayor a los compuestos intermetálicos.

(Sauthoff, 1996), (Deevi & Sikka, 1996), (Stoloff, 1998), (Yamaguchi, Inui, & Ito, 2000) afirman que los compuestos intermetálicos basados en aluminuros como el níquel, hierro, titanio y siliciuros formados de metales de transición han generado gran interés por sus potenciales aplicaciones

en la industria aeroespacial y automotriz en alta temperatura. Varios investigadores como (McKamey, DeVan, Tortorelli, & Sikka, 1991), (Rao, 2004) (Miltner, Beckmann, & Friedl, 2006) han informado que estos materiales son una opción factible para enfrentar los problemas causados por la corrosión en alta temperatura, debido a su excelente comportamiento en ambientes corrosivos de diversos sistemas industriales. Grandes esfuerzos se presentaban al inicio del siglo XXI se reportaban trabajos tales como (C. T. Liu, Stringer, Mundy, Horton, & Angelini, 1997), (Sauthoff, 2000) (Lee & Santella, 2004) (Lasalmonie, 2006) (Gonzalez-Rodriguez et al., 2008) que los compuestos intermetálicos se consideran atractivas para aplicación industrial, sin embargo, el trabajo reportado por (Kimura & Pope, 1998) indican la principal desventaja de los compuestos intermetálicos es la fragilidad; esta propiedad puede asociarse a factores intrínsecos o extrínsecos. Del factor extrínseco se reporta que la segregación de impurezas indeseadas a los límites de grano causa fragilización de los mismos (White & Stein, 1978). Se ha demostrado que es posible superar los problemas de fragilización de los compuestos intermetálicos mediante el control de los procesos de fabricación así como la adición de aleantes (Khadkikar, Vedula, & Shabel, 1987) y tras el descubrimiento de (Aoki & Izumi, 1978) se demostró que adicionando pequeñas cantidades de boro aumenta la ductilidad de  $Ni_3Al$ , de igual forma que al adicionar cesio a los aluminuros de hierro incrementa su ductilidad (Balasubramaniam, 2002).

Los intermetálicos como:  $Ni_3Al$  y  $NiAl$  de acuerdo con (Darolia, 1991) y (J. Wang, Qian, Zhang, & Wang, 2011), (Sauthoff, 1996) presentan buen desempeño, excelente resistencia a la oxidación, moderada densidad, mostrando un amplio uso de aplicaciones en la industria aeroespacial .

De acuerdo a (Stoloff & Sikka, 1996) los aluminuros de hierro poseen una excelente resistencia mecánica a elevadas temperaturas, baja densidad, alto punto de fusión, y buena estabilidad estructural, no obstante también presentan ciertas desventajas para su aplicación ingenieril, poseen una baja resistencia al impacto y baja ductilidad a temperatura ambiente (G.

Sauthoff, 1997). Estudios más recientes de (Diaz et al., 2013) han demostrado que el mejoramiento de la ductilidad en compuestos FeAl puede mejorar mediante la remoción del exceso de vacancias, incrementando la cohesión de los límites de grano, el refinamiento del grano, desintegración de granos a través de deformación por explosión y re cristalización y también reduciendo el grado de ordenamiento de largo alcance.

De acuerdo a (G. Gao, Stott, Dawson, & Farrell, 1990) la corrosión en sales fundidas pueden causar serios problemas de degradación al metal en las turbinas , hornos e incineradores. Reportes de (Ademar et al., 2012), (Salinas, Gonzalez-Rodriguez, Porcayo-Calderon, Salinas-Bravo, & Espinoza-Medina, 2012), (Rodríguez-Díaz et al., 2013) la concentración de aluminio de los compuestos de aluminuros de hierro propician a formar una capa pasiva de óxido de aluminio, la cual es responsable de una buena resistencia a la corrosión.

## **1.1. Objetivo General**

Determinar la resistencia a la corrosión de los materiales intermetálicos FeAl40 %at., Fe40Al40 %at con 3%at. (Ag, Cr, Ni, Ti, Co) en sales de NaCl y KCl a altas temperaturas.

### **1.1.1. Objetivos Específicos**

1. Determinar el efecto de elementos aleantes tal como Ag, Cr, Ni, Ti, y Co en la velocidad de corrosión para la mezcla de NaCl y KCl 1:1 M a 750°C.
2. Determinar el efecto de Ag, Cr, Ni, Ti, y Co por el tipo de corrosión del Fe40Al en la mezcla de NaCl-KCl 1:1 M a 750 °C.
3. Determinar el efecto de Ag, Cr, Ni, Ti, y Co en el mecanismo de corrosión del Fe40Al en la mezcla de NaCl-KCl 1:1 M a 750 °C.



## **1.2. Justificación**

Los materiales típicos como aceros y aleaciones basadas en Níquel, entre otros, han mostrado un buen funcionamiento a altas temperaturas. Sin embargo, con el propósito de fabricar materiales con menor costo- mayor beneficio, se han explorado el uso de otras aleaciones, tal como aquellas basadas en materiales intermetálicos.

Para incrementar las aplicaciones tecnológicas de los materiales Fe40Al %at. es importante evaluar la resistencia a la corrosión, los aluminuros de hierro presentan ventajas en alta temperatura, además de ser obtenidas por técnicas de bajo costo.

Se han realizado estudios de tales materiales a distinta temperatura y diferentes contenidos de elementos químicos, sin embargo, estos materiales están expuesto a una temperatura superior en procesos industriales, acelerando el proceso de corrosión.

## **2. Marco Teórico**

Investigaciones adicionales relacionadas al costo de la corrosión mencionan en el estudio de (Fürbeth & Schütze, 2009), para Estado Unidos el costo total para cinco sectores (transportación, producción y manufactura, gobierno, infraestructura, servicios públicos ) es de 137.9 mil millones de dólares por año, esta cantidad corresponde al 1.57 % del Producto Interno Bruto y si esto se extrapola para toda la industria de Estados Unidos resulta en 275.7 mil millones de dólares o 3.14 % del Producto Interno Bruto y significa también que no se contemplan los costos indirectos como cortes de suministro, perdida de producción etc. Señalar los aspectos económicos y su impacto en la vida diaria, necesidades futuras de investigación, avances de tecnología para el control de la corrosión es importante para cada nación.

Una amplia variedad de metales y aleaciones están disponibles en el mercado, y a través de los años estos materiales metálicos se han producido como surgen las necesidades en la sociedad.

Por otra parte, (Spiegel, 1999), (Spiegel, Zahs, & Grabke, 2003), (Li & Spiegel, 2004), (Vainikka et al., 2011), (Broström, Enestam, Backman, & Mäkelä, 2013) (L. Wang et al., 2017) afirman que la corrosión que presentan las plantas de energía tales como: biomasa, los incineradores municipales, y carbón son inducidas por los cloruros.

La presencia de cloruros fundidos en tubos de intercambiadores de calor podría ser catastrófico en una planta (Kiamehr, Lomholt, Dahl, Christiansen, & Somers, 2017), (Kiamehr et al., 2017).

Dependiendo de cada proceso los cloruros están presentes como gas HCl (Spiegel, 1999), también como sólido de KCl, NaCl (Seybolt, 1970) en cenizas (Broström et al., 2013) o en su punto eutéctico, investigaciones de (Alipour, Henderson, & Szakálos, 2014) mencionan que la madera residual es un combustible heterogéneo con alta cantidad de cloro, metales alcalinos y metales pesados que conducen a la corrosión en las calderas que los combustibles fósiles.

Desde 1930, Ziegler reconoció la excelente resistencia a la oxidación de los aluminuros de hierro (Ziegler, 1932), y de acuerdo a (McKamey et al., 1991), (Stoloff, 1998) y (Westbrook, 1996) (McKamey, 1996), (Subramanian, McKamey, Schneibel, Buck, & Menchhofer, 1998), (McKamey & Maziasz, 1998), (Tortorelli & Natesan, 1998), (Babu, Balasubramaniam, & Ghosh, 2001), (Espinosa-Medina et al., 2001), (Das, Balasubramaniam, & Mungole, 2002), (Hotař & Kratochvíl, 2007) (Köhler, Moral, & Deikena, 2013), han estudiado intensamente estos materiales reconociendo sus propiedades para aplicación industrial.

Cuando el peso es una consideración importante, como en las aplicaciones aeronáuticas, se utilizan aleaciones de titanio, pero su pobre resistencia a la oxidación restringe su aplicación a temperaturas por debajo de 700 °C-

900 °C (Bennett & Bull, 1997), diez años más tarde, el primer vuelo, el 8 de febrero de 2010, de un avión Boeing B 747-8 con cuatro motores GEnx-2B comenzó la era de aplicaciones comerciales reales de este material intermetálico ligero de alta temperatura (Güther, Allen, Klose, & Clemens, 2018).

Se ha estudiado el efecto de NaCl y KCl en el comportamiento de varios sistemas (Sun, Zhang, & Wang, 2018), (Salinas et al., 2014), (Rodríguez-Díaz et al., 2013), (C. J. Wang & Li, 2004), (Shirvani, Saremi, Nishikata, & Tsuru, 2003), (Otero et al., 1999), (Shinata, Takahashi, & Hashiura, 1987)

Estudios termodinámicos realizados por (Otsuka, 2002) fueron basados en la composición de los gases de combustión en sus cálculos se consideró impurezas corrosivas como sodio, potasio, cloruro, y sulfuros.

## **2.1. Superaleaciones**

Para (Mouritz, 2012), los materiales llamados superaleaciones son un grupo de níquel, hierro-níquel y aleaciones de cobalto utilizadas en motores de turbina para aviones por sus excepcionales propiedades de resistencia al calor, estos materiales deben trabajar largos períodos de tiempo en un exigente entorno de alta temperatura, alta tensión y gases corrosivos calientes. Muchos materiales simplemente no tienen atributos que les confieran propiedades para estos ambientes hostiles, ejemplo secciones de un motor, donde las temperaturas alcanzan 1300°C y requieren larga vida de fatiga, resistencia a la fractura, resistencia a la termofluencia. Sin superaleaciones no se hubiera logrado la eficiencia energética para trasladar al hombre de un lugar lejano en un menor tiempo.

De acuerdo a (Reed, 2006) la primera superaleación base níquel fue la Nimonic 80 endurecible por precipitación desarrollada en Gran Bretaña en 1941. El desarrollo de esta aleación permitió el desarrollo de los álabes. Las tecnologías de fundición como la inducción al vacío que se introdujeron en la década de 1950's, mejoró la calidad de las aleaciones. Después, la

introducción del proceso de solidificación direccional permitió otra mejora debido a la microestructuras columnares obtenidas, en las cuales el límite del grano transversal estaba ausente. Una vez realizado este proceso, se llevó a cabo la completa remoción de los límites de grano en las superlaciones para favorecer la formación de monocristales. Este proceso fue desarrollado para evitar los efectos producidos por la adición de boro convencionalmente utilizada y evitar los efectos de micro segregación. Las superlaciones han sido desarrolladas para aplicaciones de alta temperatura e incluyen los materiales basados en hierro, cobalto y níquel, aunque, actualmente son basados principalmente en níquel.

## **2.2. Aceros Inoxidables**

El acero inoxidable es una aleación de hierro y carbono que contiene por definición un mínimo de 10.5% de cromo. Algunos aceros inoxidables además contienen otros elementos químicos tales como el níquel, molibdeno, manganeso, titanio y silicio entre otros (Cobb, 2010). Los aceros inoxidables austeníticos parecen tener significativa resistencia a la corrosión que sus contrapartes ferríticos. Esto es porque los tres estabilizadores comúnmente utilizados (Ni, Mn, y N) contribuyen a la pasividad de la aleación (Marcus, 2002). Las superlaciones de hierro son básicamente aleaciones de Fe-Cr y Fe-Cr-Ni con un contenido de al menos 10% de Cr. Estas superlaciones son ampliamente usadas en los procesos de alta temperatura debido a sus excelentes propiedades mecánicas y su resistencia a la corrosión. El Cr le confiere una protección a la corrosión al formar una película de óxido de cromo en su superficie que origina la pasivación de este tipo de aleaciones. Los aceros inoxidables austeníticos como el SS 321 tienen aplicaciones en equipos que operan entre 400 y 900 °C ya que conservan mejores propiedades mecánicas como la resistencia a la termofluencia. Este acero en especial, presenta una composición con 0.08% de C, 17-19% de Cr y 9-12% de Ni.

En terminos de composición, los principales materiales para construcción de motores de turbinas de gas son las aleaciones de Ti y las superaleaciones base Ni. (Williams & Starke, 2003).

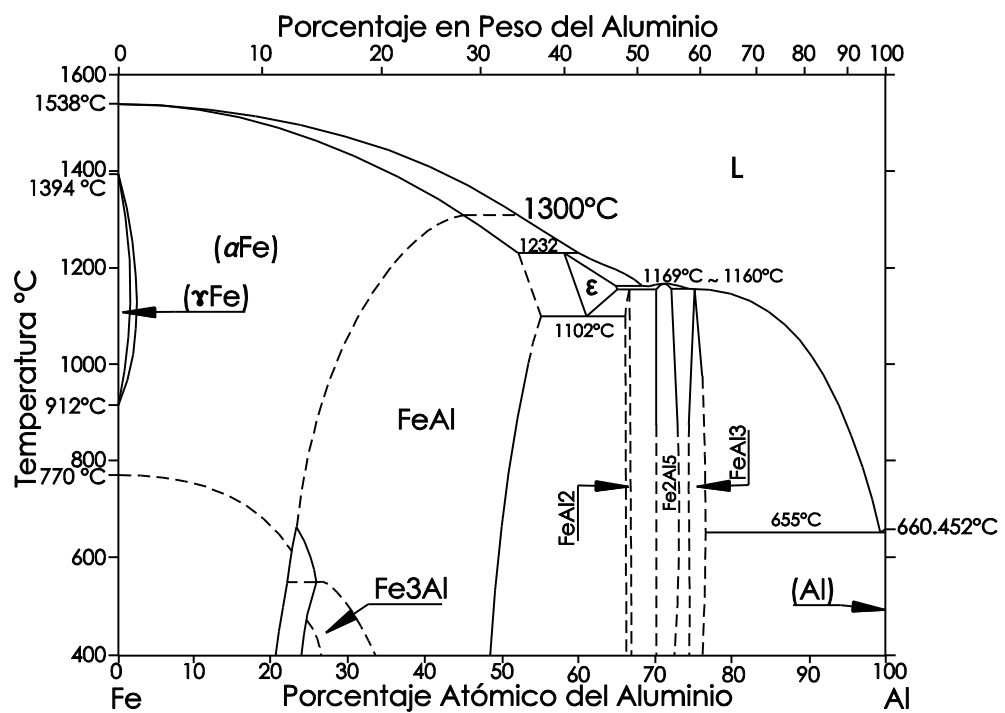
### **2.3. Compuestos intermetálicos**

Investigaciones de (McKamey et al., 1991), (M.P.Brady, Pint, Tororelli, Wrigth, & Jr, 2000) mencionan que los intermetálicos son una clase única de material con una amplia variedad de propiedades interesantes y útiles para aplicaciones tan diversas como resistencias, imanes, superconductores, elementos de calentamiento, aleaciones estructurales y recubrimientos resistentes a la corrosión, hay cientos o miles de fases intermetálicas, muchas de las cuales no se han investigado por no contar con propiedades útiles.

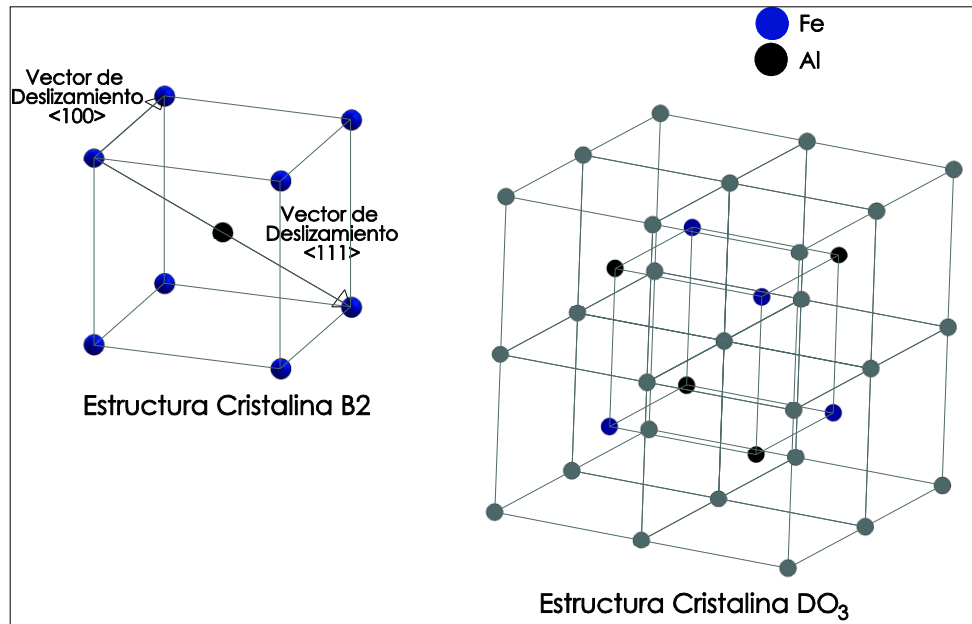
Gran variedad de compuestos intermetálicos como los sistemas de Fe-Al, NiAl, Ni<sub>3</sub>Al, TiAl, Ti<sub>3</sub>Al, CuZn, Cu<sub>3</sub>Au, Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> siguen llamando la atención para el desarrollo de materiales estructurales cuyas propiedades están entre las superaleaciones basadas en Niquel y los materiales cerámicos (Z. L. and W. Gao, 2008). Desde 1930 los aluminuros han sido estudiados (Köhler et al., 2013). Los compuestos intermetálicos son simplemente la composición de dos o más elementos metálicos, que forman estructuras cristalinas de largo alcance. Estos materiales tienen la ventaja de ser de baja densidad, alto punto de fusión, alta resistencia específica y dúctiles (Hotař & Kratochvíl, 2007), (Z. L. and W. Gao, 2008), (Pérez-Prado & Kassner, 2008) mencionan que los intermetálicos a menudo tienen altas temperaturas de fusión (generalmente superiores a 1000° C), debido a la fuerte unión entre los átomos diferentes, que es una mezcla entre enlaces metálico, iónico y covalente, La presencia de estos enlaces fuertes también resulta en una alta resistencia a la termofluencia. Otro factor que contribuye a la resistencia superior de los intermetálicos a temperaturas elevadas es el alto grado de orden de largo alcance, que resulta en una baja difusividad; el número de átomos por unidad de celda es grande en un material con un

orden de largo alcance. Por lo tanto, en aleaciones en las que el aumento de la dislocación controla la velocidad, una disminución en la velocidad de difusión daría como resultado una caída en la velocidad de fluencia y, por lo tanto, un aumento de la resistencia a la termofluencia. La resistencia a la termofluencia es una propiedad crítica en los materiales utilizados para aplicaciones estructurales de alta temperatura. Algunos productos intermetálicos pueden tener el potencial de reemplazar las superaleaciones de níquel en piezas como los alabes giratorias de las turbinas de gas o los motores a reacción debido a sus altas temperaturas de fusión, alta resistencia a la corrosión, alta resistencia a la fluencia y, en algunos casos, menor densidad. El grupo de investigadores (Kiamehr et al., 2017) indican que aluminuros de hierro y aluminuros de níquel son formadores de alúmina, sin embargo se reporta en la literatura tanto logros satisfactorios y pobres dependiendo de la combinación de composición y ambientes de exposición. Cabe mencionar que para (Nishikata, Numata, & Tsuru, 1991) las propiedades de las sales fundidas varían considerablemente por su composición y temperatura. La respuesta de los esfuerzos de desarrollo para los aluminuros de níquel, como el trabajo reportado por (Lee & Santella, 2004) añadió molibdeno y zirconio para mejorar la resistencia a alta temperatura. La aleación que resultó de estas adiciones tuvo un alto rendimiento elástico que aumentó con la temperatura hasta el rango de 800 ° C, fue resistente a la corrosión inducida por oxígeno, sin embargo, la protección se deterioró en condiciones de oxidación más severas, como 1100 ° C durante 220 h de exposición debido a que no se formó una capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gruesa y continua. Se han realizado investigaciones de intermetálicos tipo  $\text{Fe}_3\text{Al}$  y  $\text{FeAl}$ , donde han caracterizado su microestructura, propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión (Judkins & Rao, 2000). En la figura 1 se muestra el diagrama de fases de la aleación Fe-Al. Las fases más ampliamente estudiadas se localizan en la parte rica de hierro es decir > 50 % at. y, corresponde a  $\text{FeAl}$  y  $\text{Fe}_3\text{Al}$  con estructura B2 y  $\text{DO}_3$  respectivamente, para aplicaciones estructurales. De acuerdo al diagrama de fase el contenido de Al alrededor de 25% at.

corresponde a  $\text{Fe}_3\text{Al}$  y son de estructura cristalina  $\text{DO}_3$  y de acuerdo con (Stoloff, 1998) la resistencia se preserva entre 300-550 °C, y su microestructura similar a  $\gamma$ - $\gamma$  de las superaleaciones base níquel. La aleación  $\text{FeAl}$  existe a temperatura ambiente en el rango de composición de (~35-50 % at. Al) mientras que la región  $\text{Fe}_3\text{Al}$  se localiza (~27-35 % at. Al) según el diagrama de fase. El compuesto  $\text{FeAl}$  forma una estructura totalmente ordenada como un cristal de alta simetría. El  $\text{FeAl}$  tiene un sistema de deslizamiento {111} de dislocaciones a temperatura ambiente, pero cambia al sistema {100} para temperaturas elevadas (~ 400 °C)



**Figura 1** Diagrama de fase Fe-Al, (ASM International Alloy Phase Diagrams, 1992).



**Figura 2** Estructura cristalina B2 y estructura Cristalina DO<sub>3</sub> (Jordan & Deevi, 2003).

Los materiales basados en aluminuros de hierro FeAl exhiben buena resistencia a la oxidación (DeVan & Tortorelli, 1993) , sulfidación (Stoloff et al., 2000), altas temperaturas (Li, Spiegel, & Shimada, 2005) corrosión en caliente en sales fundidas (Li & Spiegel, 2004). Estos materiales son de fácil fabricación y bajo costo (Stoloff, 1998).

### **2.3.1. Rutas de Procesamiento de aluminuros FeAl y Fe<sub>3</sub>Al**

En la literatura se encuentran varias rutas posibles de procesamiento de las aleaciones basadas en FeAl y Fe<sub>3</sub>Al, tales como la fundición, metalurgia de polvos y procesamiento fuera del equilibrio, (V.K. Sikka, 1998) y (S.C. Deevi, 1997). Para la fundición y colada se usan diferentes técnicas, por ejemplo: fundición por inducción en aire (AIM), fundición por inducción en vacío (VIM), fundición por arco en vacío (VAR), fundición por electroescoria



(ESR), proceso *exomelt* y extrusión de lingotes en caliente. Para la metalurgia de polvos se pueden usar sinterización reactiva (síntesis a alta temperatura autopropagada), prensado isostático en caliente (HIP), prensado en caliente (HP), extrusión en caliente de polvos, y moldeo por inyección. Para el procesamiento fuera del equilibrio: aleado mecánico (AM), molienda de alta energía y solidificación rápida. Es claro que una gran variedad de técnicas de procesamiento han sido desarrolladas para el FeAl debido a la relativa abundancia de ambos metales, y su gran variedad de formas en que puede ser presentada.

### **2.3.2. Aplicaciones de aluminuros FeAl y Fe<sub>3</sub>Al**

Algunas aplicaciones actuales de FeAl son los polvos de FeAl libres de cromo como componentes de polvo para uso en atmósferas agresivas a elevadas temperaturas. Estos polvos mejoran la dureza y resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión. Con el objetivo de eliminar espumas tóxicas de óxido de cromo, estos polvos de FeAl han sido usados como sustitutos de los aceros inoxidable de la serie 316 y 304. Debido a su dureza y resistencia al desgaste y a la corrosión acuosa, los polvos de FeAl se han aplicado en materiales de herramienta y troquelado para sustituir al cobalto que es usado como material ligante. La lámina delgada de FeAl libre de cromo se usa en filtros de tipo panal en automóviles y camiones diésel, así como convertidores catalíticos. El FeAl está sustituyendo a las aleaciones FeCrAl y aceros en muchas aplicaciones, como por ejemplo contenedores producidos por colada centrífuga.

En comparación con la cantidad de datos disponibles de propiedades físicas y mecánicas de los aluminuros de hierro, las propiedades de resistencia a la corrosión de los materiales base FeAl en sales fundidas son relativamente poco conocidas. En estudios de corrosión en sal KCl de los materiales intermetálicos base FeAl que contienen 40% atómico de aluminio se ha demostrado que adiciones de plata 2.5 %at. es benéfico tanto para mejorar la habilidad de la pasivación., en la sal KCl- tal elemento

## **2.4. Corrosión en sales fundidas**

(Nishikata et al., 1991) describe la teoría y conceptos electroquímicos así como consideraciones termodinámicas de la corrosión por sales fundidas.

(Cho, Hur, Seo, & Park, 2008) indica que se han investigado exhaustivamente la corrosión causada por  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  por sales fundidas y por oxidación acelerada en sales fundidas por cloruros en experimentos cortos de periodos de tiempo y que se encuentran pocos informes en la literatura sobre experimentos a largo plazo para la corrosión de aleaciones comerciales.

Las sales fundidas pueden causar la corrosión por medio de la difusión en solución de los constituyentes del material estructural, ataque selectivo, picaduras, por reacciones electroquímicas, por medio del transporte de masa debido a los gradientes térmicos, por medio de la reacción de los constituyentes de la sal fundida con la aleación, y por la reacción de las impurezas en la sal con la aleación. (Stephen D. Cramer and Bernard S. Covino, 1987).

Por lo general hay dos principales mecanismos en corrosión en alta temperatura (D.O. Albina, 2005)

Una es la oxidación activa es proceso que consiste en la formación de cloruros metálicos volátiles y la posterior oxidación de los cloruros de evaporación

Algunos equipos de investigadores como (Martínez-Villafañe, Almeraya-Calderón, Gaona-Tiburcio, Gonzalez-Rodriguez, & Porcayo-Calderón, 1998), (Rodríguez-Díaz et al., 2013), (Sotelo-Mazón, Cuevas-Arteaga, Porcayo-Calderón, Salinas Bravo, & Izquierdo-Montalvo, 2014) ampliamente han estudiado materiales intermetálicos expuestos a sales

fundidas y, han encontrado que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  juega un importante rol en la protección contra la corrosión.

### **3. Metodología**

#### **3.1. Materiales**

- Fe40Al at% (Fe40Al), Fe40Al 3%at. (Ni, Co, Ti, Cr, Ag)
- Acero inoxidable 321 SS-321
- Crisol de sílice de 20 mL
- Alambre de platino de 0.5 mm de diámetro
- Lijas de carburo de silicio 80, 120, 320, 600, 1000, 2000 marca Leco
- Paño de pulido Marca Leco
- Alambre de Nicromel (Ni20Cr)
- Tubos cerámicos
- Termopar Marca JM Industrial Technology
- Cemento refractario
- Disco de diamante marca Leco
- Horno cilíndrico de resistencias
- Mufla Marca Thermolyne F6030CM-33
- Cortadora de disco marca Leco V-50
- Pulidora de disco rotatorio marca Leco Modelo SS1000
- Multímetro
- Tubo de PVC

- Resina cristal

### **3.2. Instrumentación**

- Balanza Analítica
- Potenciostato. ACM Instrument
- Microscopio Electrónico de Barrido. Marca Zeiss modelo DSM960
- Difractometro de Rayos X Marca Rigaku Modelo DMAX 2200

### **3.3. Disolventes y Reactivos**

- Cloruro de sodio grado analítico (NaCl), marca Sigma Aldrich
- Cloruro de potasio grado analítico (KCl), marca Sigma Aldrich
- Acetona grado analítico marca Sigma Aldrich
- Ácido Clorhídrico (HCl) al 10% wt, grado analítico marca Sigma Aldrich
- Trióxido de antimonio grado analítico marca Sigma Aldrich
- Cloruro de estaño grado analítico, marca Sigma Aldrich
- Agua destilada.

### **3.4. Preparación de probetas para la técnica de pérdida de masa**

Los materiales utilizados en el desarrollo experimental fueron los materiales intermetálicos Fe<sub>40</sub>Al, Fe<sub>40</sub>Al + 3%at. de Ag, Cr, Ni, Ti, Co. Estas aleaciones intermetálicas fueron cortadas en secciones de 1 cm x 1 cm x 1cm aproximadamente en una cortadora de disco de diamante. Después

se desbastaron en una pulidora de disco rotatorio con la finalidad de asegurar superficies planas, y obtener la forma de un cubo, para ello, se utilizan lijas de carburo de silicio grado 80, 120, 320 y 600. A continuación, las muestras fueron limpiadas con acetona para retirar los residuos provocados por los desbastes y la grasa adherida. Cada muestra fue pesada en una balanza analítica, y se le colocó su etiqueta en una caja Petri y finalmente se almacenó en un desecador para evitar contacto con la humedad que promueve la oxidación.

Se depositó cada una de las probetas de los materiales intermetálicos, en un crisol, después se agregaron 500 mg de NaCl-KCl 1:1 M por cada cm<sup>2</sup> de área superficial de la probeta. Posteriormente, se someten a una temperatura de 750 °C en una mufla, la cual se monitorea por medio de un termopar tipo K, que a su vez se encuentra conectado al controlador de temperatura por un tiempo de 48 horas. Las probetas fueron limpiadas de los productos de corrosión de acuerdo a la norma ASTM G1-03 (ASTM International, 2011).

Una vez concluido la limpieza se mide la pérdida de masa mediante la siguiente relación.

$$\text{pérdida de masa} = \frac{g}{\text{cm}^2} = \frac{\text{masa inicial} - \text{masa final}}{\text{Area final}}$$

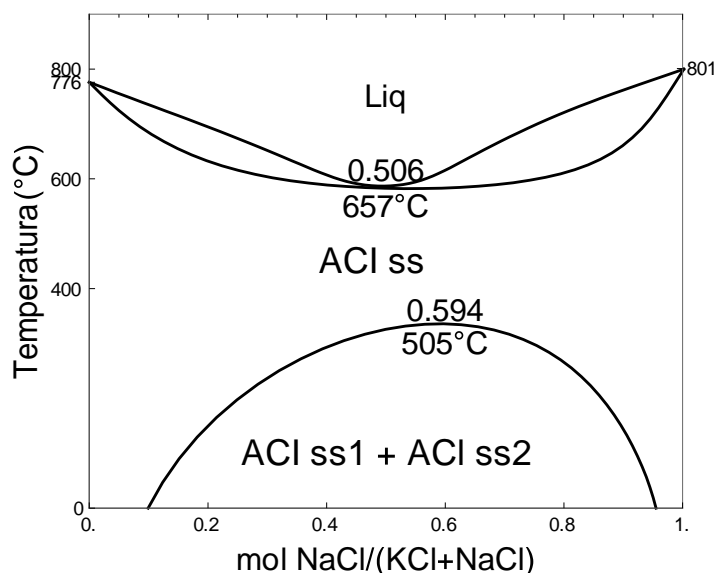
### **3.5. Preparación de electrodos de trabajo**

Para la preparación de los electrodos de trabajo se empleó el mismo procedimiento que se utilizó para la preparación de probetas para técnica de pérdida de masa, las dimensiones fueron medidas usando un Vernier. Cada muestra de la aleación fue soldada a un alambre conductor de Nicromel (Ni20Cr) de 50 a 60 cm de largo en una de las caras del material intermetálico. Después de soldar el alambre se verificó su adhesión y se limpió con acetona para retirar residuos de soldadura y se etiquetó.

Después se colocaron las muestras con el alambre dentro de un tubo cerámico y fue sellado con cemento refractario de tal manera que se cubra todo el orificio del tubo cerámico, se deja secar a temperatura ambiente durante 12 h y finalmente se revisa cada electrodo con un multímetro para asegurar su continuidad eléctrica.

### 3.6. Preparación del agente corrosivo

El agente corrosivo utilizado en este estudio fue una mezcla de sales de cloruro de sodio (NaCl) y cloruro de potasio (KCl) con una relación 1:1 M, ambas grado analítico, considerada altamente corrosiva. Ambas sales fueron pesadas individualmente en una balanza analítica y, posteriormente fueron mezcladas en un molino de bolas para asegurar un mezclado homogéneo. De acuerdo al diagrama de puntos de fusión mostrado en la figura 3, esta mezcla tiene un punto de fusión de 657 °C lo que garantiza el estado líquido.



**Figura 3** Diagrama de fase binario del sistema KCl- NaCl. "Liq" es una solución fundida, "ACI ss" es una solución sólida "ACI ss1 y ACI ss2" son dos soluciones sólidas de composición diferente (Broström et al., 2013).

### **3.7. Preparación Metalográfica**

Una de las mejores herramientas para analizar los resultados de las pruebas de corrosión es mediante el análisis metalográfico. Con esta técnica se observan y analizan las características y la composición química de la capa de óxido y productos de corrosión de las probetas. Al finalizar cada tratamiento experimental, las probetas se sometieron a una preparación metalográfica, en la cual se encapsularon las probetas. Primero se cortó el tubo de PVC en segmentos de 3 cm, y se lijaron las orillas del tubo de PVC para retirar las rebabas. Después se lavaron los tubos con agua y se secaron con aire caliente. Posteriormente se colocó un poco de aceite mineral por dentro de la superficie de tubo de PVC como antiadherente. Se colocaron las muestras metálicas en el interior de estos tubos, de tal forma que la cara de la muestra que estuvo en contacto con la sal fundida sea protegida con una etiqueta adhesiva. Se sujetó cada tubo de PVC a una superficie plana usando plastilina por el exterior del tubo para evitar derrames de resina. La resina se preparó pesando 50 g de resina cristal y 20 gotas de catalizador y se mezcló ligeramente en un vaso de precipitado. La resina se añadió al tubo de PVC y se curó a temperatura ambiente por 24 h. Se retiró el tubo de PVC, y se desbastaron las probetas utilizando papel abrasivo de carburo de silicio con un tamaño de grano decreciente de 120 hasta 1200. Finalmente, las probetas se pulieron con alúmina de hasta 1 micra usando un paño de pulido a un acabado espejo. La morfología de las muestras se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

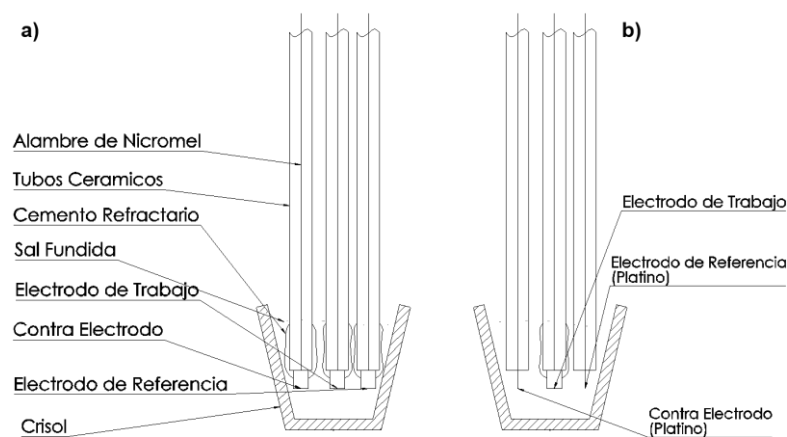
### **3.8. Condiciones Experimentales**

Las condiciones de experimentación que se utilizaron simulan ambientes dentro de las cámaras de calentamiento de los incineradores municipales, en el que la temperatura de las sales fundidas oscila entre 500 y 800 °C (Barraza-Fierro, Espinosa-Medina, Hernandez-Hernandez, Liu, & Sosa-

Hernandez, 2012). En estos experimentos la temperatura fue de 750 °C siendo el tiempo de exposición para la prueba de pérdida de masa 48 h y para las técnicas electroquímicas fue de 24 h. Todas las mediciones se realizaron en condiciones de aire estatico a presión atmosférica.

### 3.9. Celda Electroquímica

Un recurso económico es el arreglo de tres electrodos idénticos, en la figura 4a se observa el diagrama del arreglo de tres electrodos idénticos; cuando se usan tres electrodos de la misma composición química o idénticos, la diferencia de potencial entre dos de ellos es cero y se puede tomar uno de ellos como electrodo de referencia y, también la corriente que fluya entre los dos electrodos idénticos, la corriente neta es cero, puesto que, uno de ellos actúa como ánodo actuando como corriente positiva, el otro actuará como cátodo, de tal manera que la corriente neta que fluya entre los dos será cero, y éste se usa como electrodo auxiliar (un electrodo auxiliar se usa para que cualquier corriente neta que fluya hacia el electrodo de referencia se vaya hacia el electrodo auxiliar para que no modifique el potencial de la interface del electrodo de referencia).

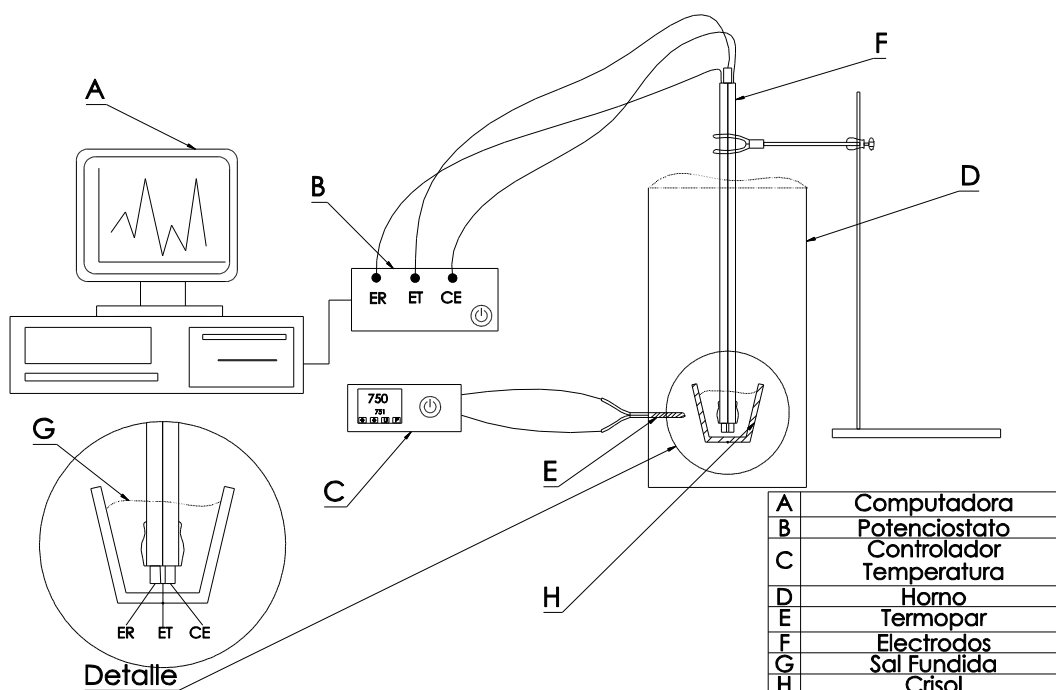


**Figura 4** a) Arreglo experimental de electrodos para la técnica de resistencia a la polarización lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica. b) arreglo experimental de electrodos para la técnica potenciodinámica.



En la figura 4b se observa un arreglo típico de tres electrodos (Martinez, Amaya, Porcayo-Calderon, & Lavernia, 1998), (Sotelo-Mazón et al., 2014), el electrodo de trabajo y dos electrodos hechos con alambres de platino 0.5 mm de diámetro, el platino se usó como electrodo de pseudoreferencia y contraelectrodo debido a su estabilidad química y reproducibilidad (Sidky & Hocking, 1987).

Para llevar a cabo las técnicas de curvas de polarización y resistencia a la polarización lineal, espectroscopia de impedancia electroquímica, ruido electroquímico, La celda se colocó dentro de un horno cilíndrico de resistencias eléctricas capaz de alcanzar 1200 °C. Los crisoles cerámicos fueron llenados hasta su máxima capacidad de NaCl-KCl 1:1 M previamente homogenizado. Se utilizó un potencióstato conectado a una PC para la adquisición de datos de las técnicas electroquímicas (ver figura 5).



**Figura 5** Arreglo experimental para los materiales Fe-40%at. Al, Fe40 %at. Al con 3%at. (Ag, Cr, Ni, Ti, Co; y el acero inoxidable 321.

### **3.9.1. Pruebas de Corrosión por Técnicas Electroquímicas**

### **3.9.2. Curvas de Polarización**

Con esta técnica es posible medir la densidad de corriente  $I_{corr}$ , correspondiente al potencial de corrosión  $E_{corr}$ , aplicando la metodología de la extrapolación de (Stern & Geary, 1957). Para la obtención de las curvas anódicas y catódicas, el electrodo es polarizado lejos de su estado natural. Se utilizó un potenciostato automatizado marca Auto Tafel ACM. Para lograr la temperatura deseada de 750 °C se utilizó un horno tubular eléctrico vertical, en el cual se colocó primero el crisol con la sal corrosiva, se esperó el tiempo suficiente para alcanzar la temperatura de prueba, y se estabilizó por aproximadamente media hora. Para iniciar la prueba, se introdujeron los electrodos (de trabajo, auxiliar y de referencia), para verificar si el electrodo de referencia permanecía estable, se monitoreó el potencial del electrodo de referencia, una vez que se encontró fluctuaciones  $\pm 2$  mV las pruebas dieron inicio. Se aplicó un sobrepotencial de -400 a 1500 mV respecto a su potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), una velocidad de barrido a 60 mV/min.

### **3.9.3. Resistencia a la Polarización Lineal (RPL)**

Esta técnica aplica pequeñas diferencias de potencial al electrodo de trabajo con relación al potencial de corrosión y se mide la corriente que se produce. Esta técnica, al igual que las curvas de polarización, utiliza una fuente de corriente directa. La técnica es muy útil porque permite medir la densidad de corriente instantánea y directamente del electrodo de trabajo, además puede aplicarse para determinar el tiempo de rompimiento de la capa de óxido, observando un cambio repentino en el valor de la RPL.

Para estas pruebas se usó el mismo equipo, un potencióstato marca ACM Instruments, la diferencia radica en que se usaron tres electrodos del mismo material objeto de estudio, cada uno cumpliendo la función de electrodo de referencia, electrodo auxiliar, y electrodo de trabajo. Se aplicó una polarización de -20 a 20 mV, se realizaron lecturas en intervalos de tiempo de 1 h, con una velocidad de barrido de 60 mV/min.

#### **3.9.4. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)**

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica es una herramienta muy útil utilizada para estudiar diferentes aspectos de la corrosión. Su principal ventaja es que puede diferenciar la resistencia de la solución, la capa de óxido protector, y la resistencia de transferencia de carga, lo que facilita el estudio para sistemas de alta resistencia, la cual incluye por supuesto por sales fundidas.

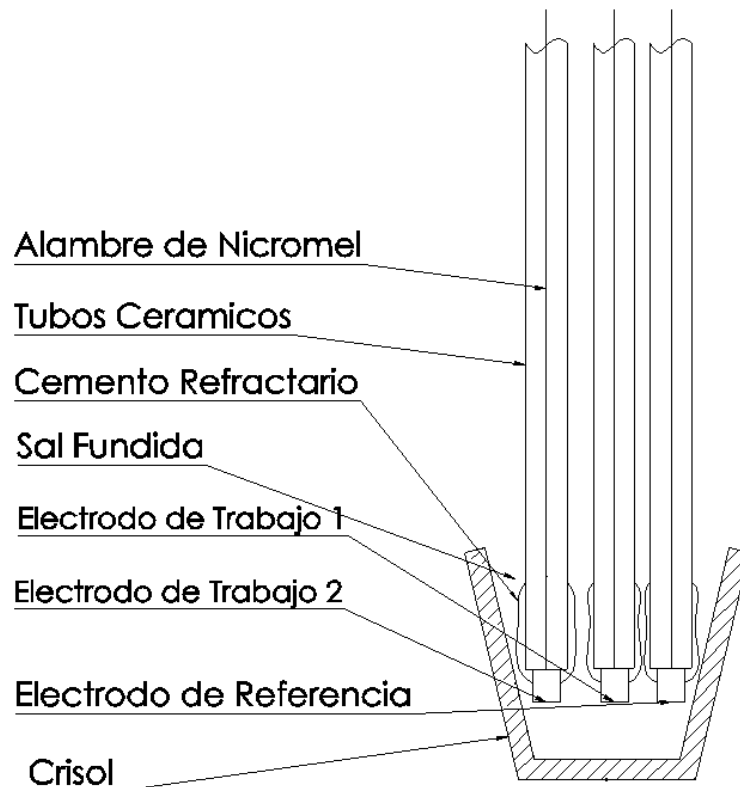
Por esta razón la información obtenida de la EIS permite conocer el mecanismo controlante del proceso de corrosión (Zeng, Wang, & Wu, 2001).

El procedimiento en las pruebas de impedancia electroquímica es muy similar a la técnica de resistencia de polarización lineal. El intervalo de frecuencias estudiado fue de 30 KHz a 0.01 Hz, tomando 10 puntos por década, y usando una onda senoidal de 10 mV de amplitud de potencial para no producir perturbaciones importantes en el proceso de corrosión.

#### **3.9.5. Ruido Electroquímico (RE)**

La técnica de ruido electroquímico es una técnica no destructiva que mide las fluctuaciones espontáneas de potencial o de la corriente de corrosión de un electrodo, es decir, sin la aplicación de perturbaciones externas. Con esta técnica se puede obtener información sobre la etapa de iniciación y

propagación de la corrosión localizada. La preparación de la celda electroquímica de cada experimento se llevó a cabo con dos electrodos idénticos (W1 y W2) y el electrodo de referencia, los cuales se prepararon con el mismo material de estudio. Ver figura 6.



**Figura 6** Arreglo de electrodos para ruido electroquímico.

Las mediciones de ruido electroquímico fueron realizadas registrando 1024 puntos por prueba a una lectura por segundo, el tiempo de exposición fue de 24 h tomando lecturas cada hora respectivamente.

El estudio de ruido electroquímico se realizó usando un potencióstato ACM Instruments. Se removió la tendencia de corriente directa DC de los datos crudos cuando fue requerido, restando para cada dato el último valor  $f(t)$  con el inmediato precedente  $f(t+1)$ . Finalmente, la resistencia de ruido se

obtiene por analogía con la Ley de Ohm dividiendo la desviación estándar de potencial entre la desviación estándar de corriente.

### **3.10. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)**

Entre las principales aplicaciones del MEB se encuentra el estudio de materiales, debido a que permite su caracterización morfológica y microestructural. . En conjunto con un analizador de energía dispersiva de rayos X, el MEB permite un análisis elemental y con ello determinar la naturaleza de los constituyentes por el proceso de corrosión, así como estudiar la influencia de ciertas adiciones y el efecto de diversos tratamientos térmicos, los cuales son capaces de modificar la estructura del metal o la aleación utilizada. Para este tipo de estudio se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca Carl Zeiss modelo DSM-960 equipado con un espectrómetro dispersivo de energía EDAX DX Prime 60.

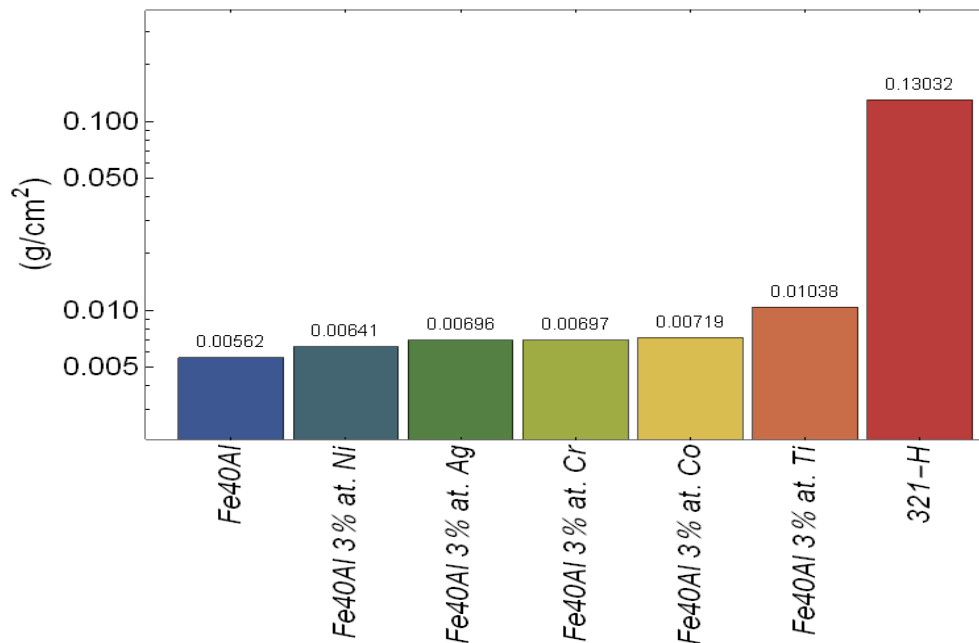
### **3.11. Difracción de Rayos X**

Para el estudio de difracción de rayos X de la mezcla de sales y productos de corrosión se utilizó un difractómetro Rigaku Modelo DMAX 2200 con ánodo de cobre con ( $\lambda=1.542 \text{ \AA}$ ) operado a 40 kV y 40 mA. Las muestras fueron medidas con un paso de  $0.02^\circ$  desde  $5^\circ$  a  $100^\circ$  en  $2\theta$ . Los patrones de difracción obtenidos se analizaron con el programa MDI Jade Versión 6.5.

## 4. Resultados y Discusión

### 4.1. Pruebas gravimétricas

En la figura 7 se muestra la pérdida de masa de las aleaciones Fe40Al, Fe40Al%at.+ 3%at. (Ag, Cr, Ni, Ti, Co) y, con fines de comparación, se evaluó el acero inoxidable tipo 321. Se puede observar que el acero inoxidable sufrió la mayor pérdida de masa, mientras que el Fe40Al sin aleantes registró la menor pérdida de masa. Los intermetálicos Fe40Al con adición de elementos tuvieron mínimas pérdidas en comparación con el acero inoxidable. Esto indica que el Fe40Al obtuvo la menor velocidad de corrosión con respecto al acero inoxidable tipo 321. Cabe mencionar que los aluminuros de hierro con aleantes, el que contiene titanio presentó mayor pérdida de masa.



**Figura 7** Efecto de adición de 3% at. (Ni, Cr, Ag, Co, Ti) en la pérdida de masa de la aleación Fe40Al y el acero inoxidable tipo 321 en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750 °C.

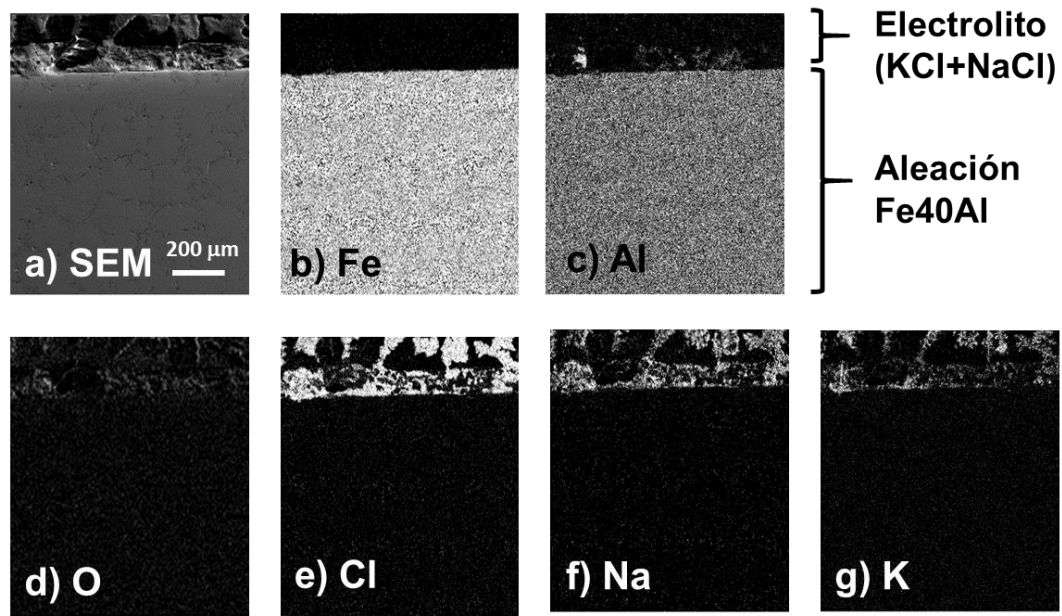
De acuerdo al grupo de investigadores de (Salinas et al., 2012) obtuvieron resultados muy similares con Fe40Al con (1-5 at. %) de Ag, Cu, Li y Ni en

NaCl-KCl 1M a 670 °C durante 100 horas, ellos concluyeron que la velocidad de corrosión de las diferentes aleaciones basadas en Fe40Al es mucho más baja que la del acero inoxidable tipo 304 en casi una orden de magnitud, la adición de Li disminuyó la velocidad de corrosión de la aleación de Fe40Al sin aleaciones, mientras que la adición de Ag, Ni o Cu la incrementó.

#### **4.1.1. Análisis por MEB obtenidas por pérdida de masa.**

El grado de daño por sales fundidas de NaCl-KCl 1M donde fueron evaluadas por la prueba de pérdida de masa, se ilustra en las siguientes figuras obtenidas por MEB de la sección transversal de las probetas. En las figuras 8-14 muestran el aspecto típico que presentan los productos de corrosión formados sobre las aleaciones Fe-40Al, Fe40Al 3%at. (Ag, Cr, Ni, Ti, Co) y el acero inoxidable tipo 321 en sales de NaCl y KCl respectivamente, a 750 °C por 48 horas. El daño producido sobre el metal Fe40Al a 750 °C después de 48 h expuestas en la sal fundida mencionada para la aleación pueden observarse en la figura 8, la distribución de elementos, muestran la presencia rica de hierro (b) aluminio (c) oxígeno (d) adherente a la aleación, el cloro (e) sodio (f) y potasio (g) se encuentran en la interface de la aleación como productos de la sales.

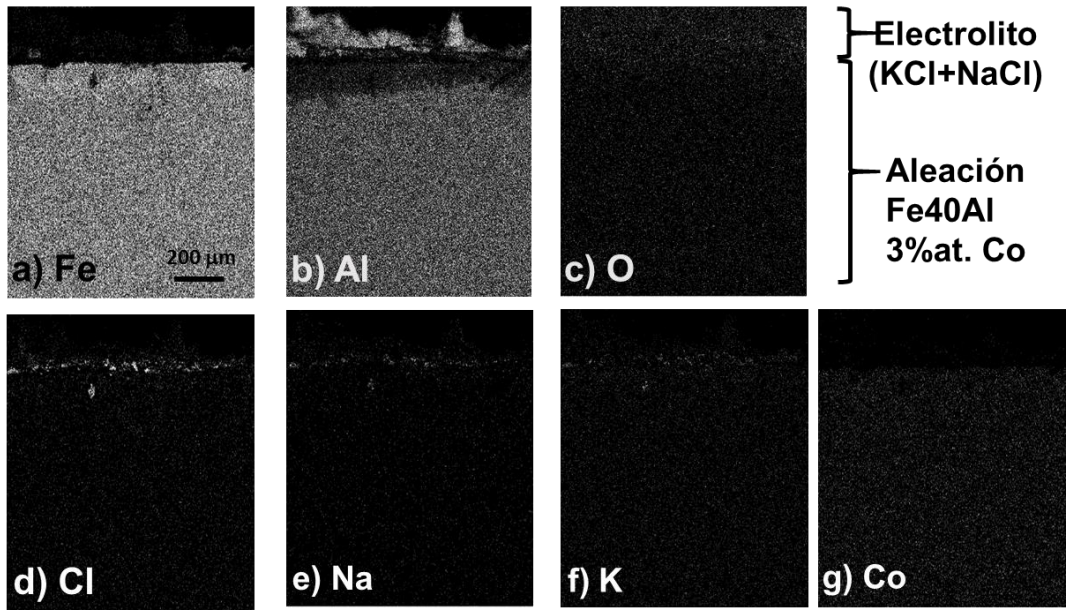
Se puede observar que el sodio, potasio y cloro no difunden en el metal, y que el oxígeno y el aluminio se encuentran presentes en la interfase óxido/metal lo cual sugiere la formación de  $Fe_2O_3$  o,  $Al_2O_3$



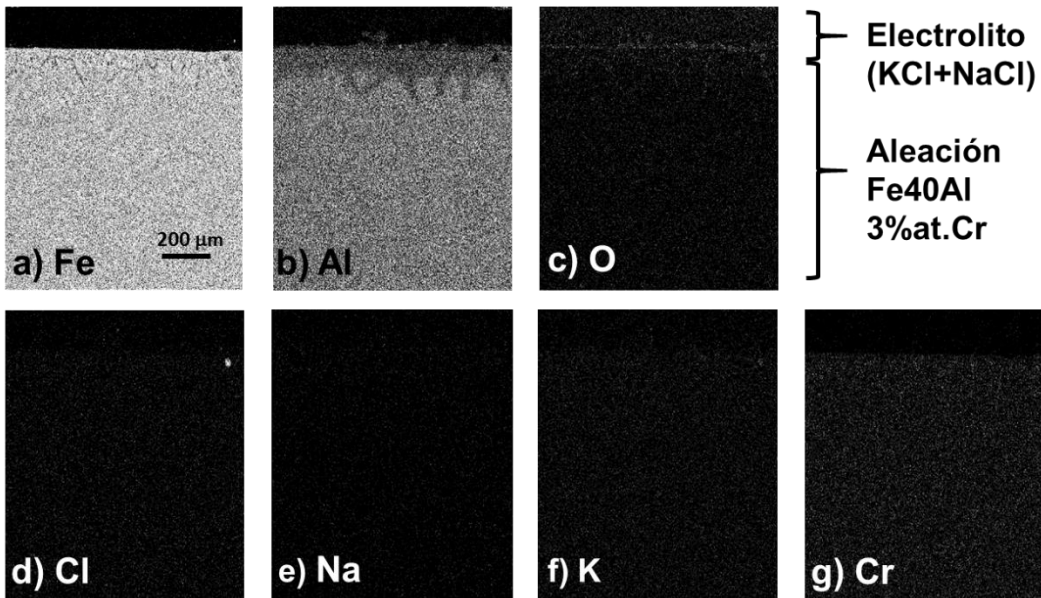
**Figura 8** a) Micrografía de la aleación Fe40Al en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750 °C por 48 h mostrando la distribución de b) Fe, c) Al d) O e) Cl f) Na y g) K.

En la figura 9 se presenta la micrografía del material Fe40Al 3%at. Co, donde se puede notar el agotamiento del aluminio en una discontinua y delgada capa de la aleación, trazas de cloro, sodio y potasio han logrado difundir hacia el cuerpo de la aleación (proceso controlado por difusión), es decir, la costra de productos de corrosión formada sobre la superficie del material no es lo suficientemente protectora como para detener la migración de los iones agresivos, esto sugiere ser la causa de las diferencias de la masa perdida de los materiales intermetálicos con contenido de aleantes. La figura 10 muestra el aspecto en sección transversal del material Fe40Al 3%at. Cr, la micrografía y la distribución de elementos nos indican lo siguiente: ligero agotamiento de aluminio (b), escasa concentración de oxígeno (c) y, ligera difusión de cloro (d) hacia la aleación. Es probable que el ligero agotamiento de aluminio no logró mantener una capa densa de óxido debido a que el material experimentó un corto tiempo de exposición.



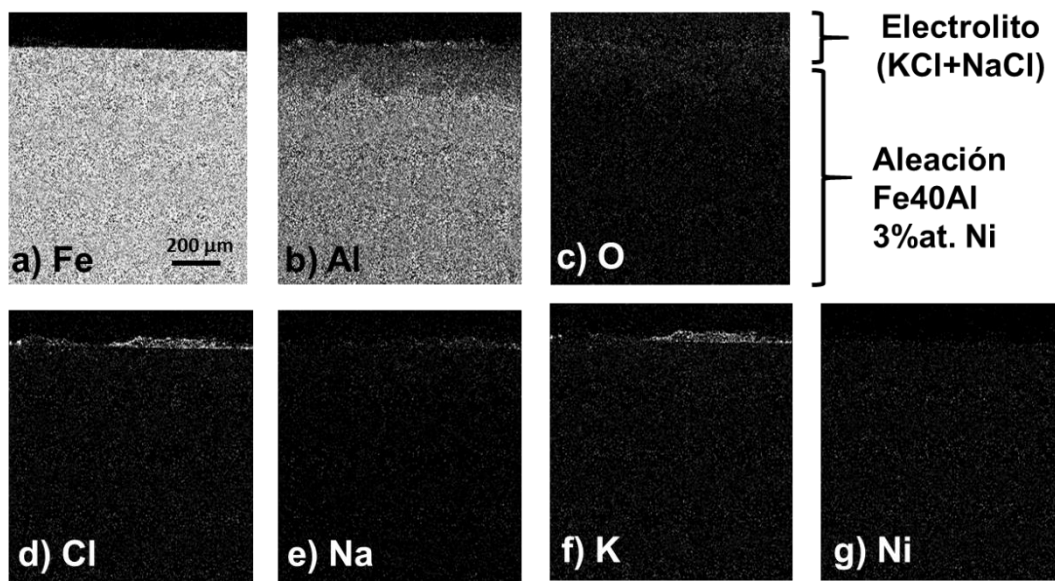


**Figura 9** Micrografía del Fe40Al 3%at. Co en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750 °C por 48 h y la distribución de a) Fe, b) Al c) O d) Cl e) Na f) K g) Co.



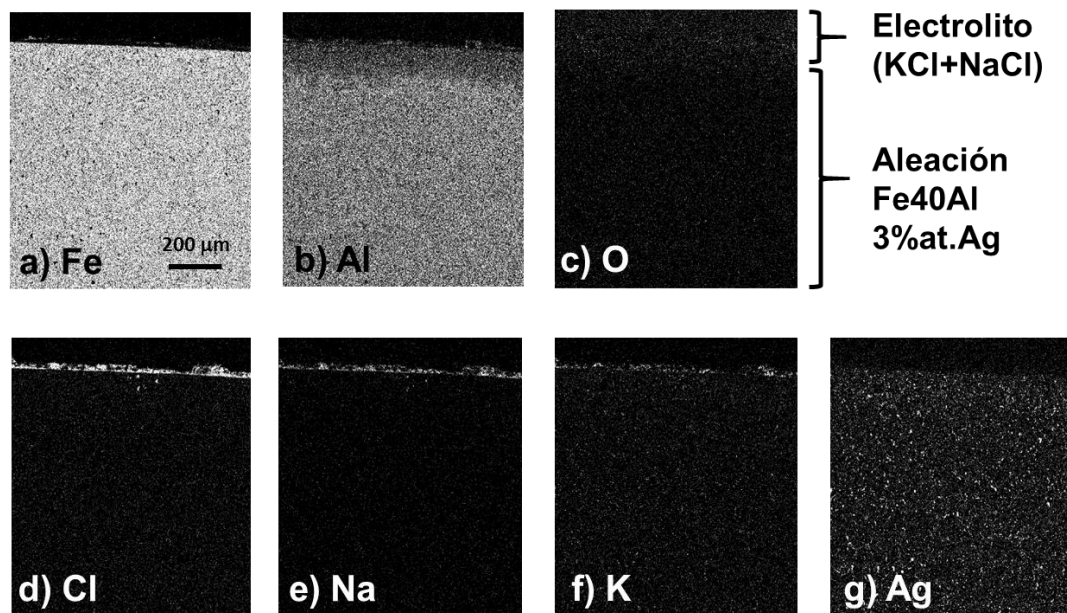
**Figura 10** Micrografía del Fe40Al 3%at. Cr en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750 °C por 48 h y la distribución de a) Fe b) Al c) O d) Cl e) Na f) K y g) Cr.

En la figura 11 se muestra la micrografía de la muestra corroída y la distribución de elementos del material Fe40Al 3%at. Ni, como hierro (a), aluminio (b), oxígeno (c), cloro (d), sodio (e), potasio (f), níquel (g). Este análisis mostró la presencia abundante de hierro y un moderado agotamiento de aluminio así como ligera concentración de oxígeno y la apreciación de una delgada y discontinua línea del cloro y potasio así como muy ligera concentración de sodio en la interfase oxido/sal.



**Figura 11** a) Micrografía del Fe40Al 3%at. Ni en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750°C por 48 h y la distribución de a) Fe b) Al c) O d) Cl e) Na f) K y g) Ni.

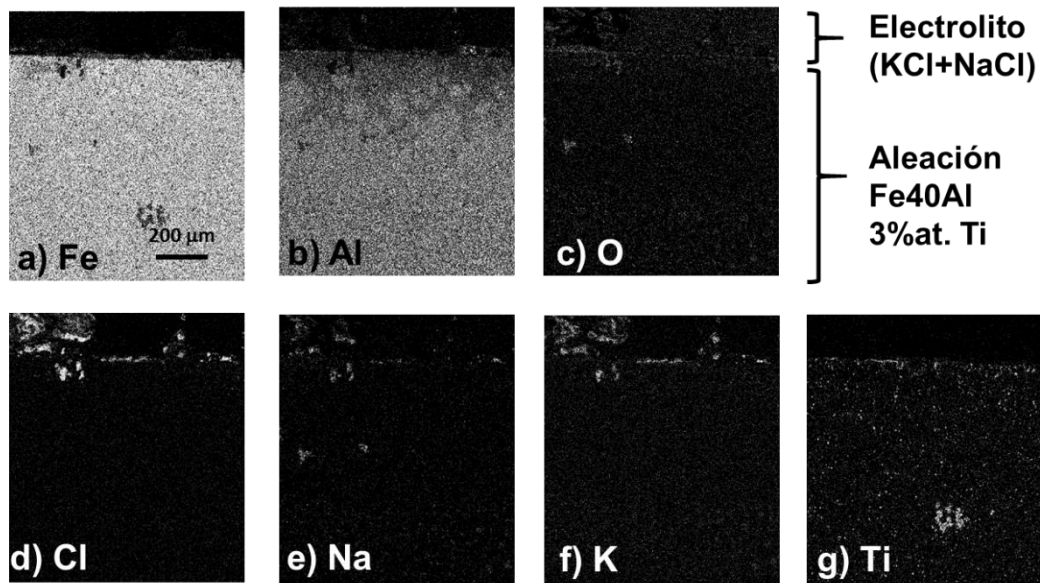
En la figura 12 muestra una micrografía del intermetálico Fe40Al 3%at. Ag expuesto 48 horas en la sal fundida NaCl-KCl 1M a 750 °C, se puede observar la interface metal- y los probables productos de corrosión. El aluminio muestra un agotamiento en la parte superior, mientras el oxígeno muestra estar presente en la interfase, lo cual indica que probablemente se formó Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de acuerdo con la difracción de Rayos X, cabe destacar que los cloruros se encuentran presentes en la interface del metal.



**Figura 12** Micrografía de Fe<sub>40</sub>Al 3%at. Ag en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750°C por 48 h y la distribución de a) Fe b) Al c) O d) Cl e) Na f) K y g) Ag.

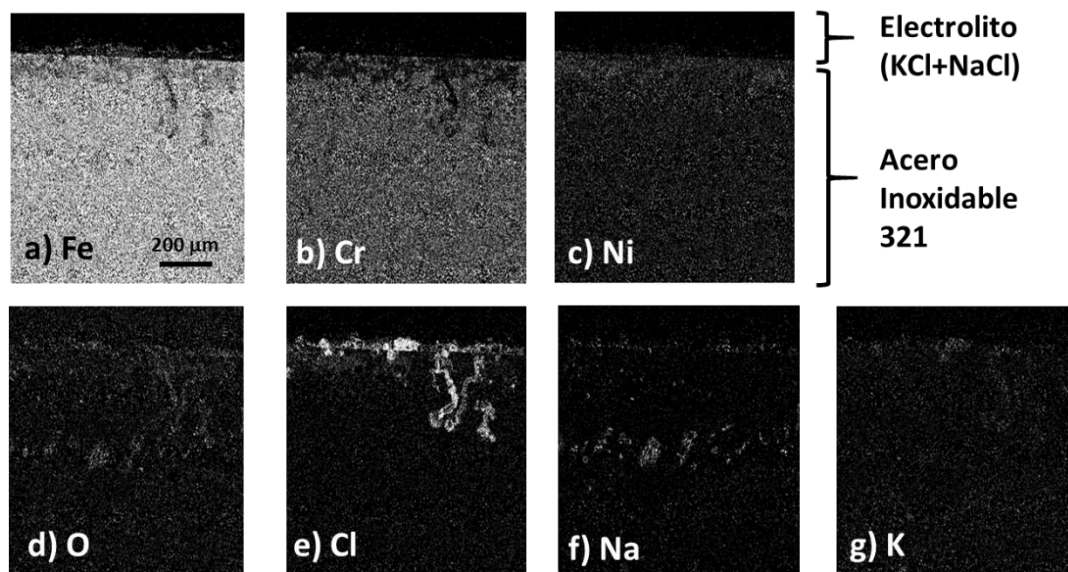
En la figura 13 muestra el aspecto en sección transversal del intermetálico Fe<sub>40</sub>Al 3%at. Ti después de estar expuesto 48 h en la sal fundida NaCl-KCl 1M. Se observa que el material sufre un profundo e irregular agotamiento de aluminio (b) entre todos los intermetalicos con aleantes, la micrografía muestra que los cloruros, el sodio y el potasio penetraron en el interior del material intermetálico. Esto demuestra el ataque de los iones cloruros y que el material no fue capaz de desarrollar una capa de óxidos protectores estables sobre su superficie.





**Figura 13** a) Micrografía de Fe<sub>40</sub>Al 3%at. Ti en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750°C por 48 h y la distribución de a) Fe b) Al c) O d) Cl e) Na f) K y g) Ti.

La figura 14 muestra la micrografía de la sección transversal del acero inoxidable tipo 321 después de estar expuesta 48 h en la sal fundida a 750 ° C. Se puede observar cerca de su superficie en la figura el deterioro del material. Los aceros inoxidables deben su resistencia a la corrosión en muchos ambientes a su habilidad de formar una capa protectora de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre su superficie, sin embargo en este caso no ocurrió así, debido a que el Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es mucho más soluble que los óxidos de hierro y níquel en sales fundidas de NaCl-KCl (Y.S. Li M. S., 2005)



**Figura 14** Micrografía del acero inoxidable 321 en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750°C por 48 h y la distribución de a) Fe, b) Cr c) Ni d) O e) Cl f) Na g) K.

#### **4.1.2. Difracción de Rayos X obtenidas por pérdida de masa.**

Para determinar los compuestos generados durante el proceso de corrosión, se realizaron estudios por difracción de rayos-X de los productos de corrosión adyacentes a las muestras evaluadas por 48 h de la prueba de pérdida de masa.

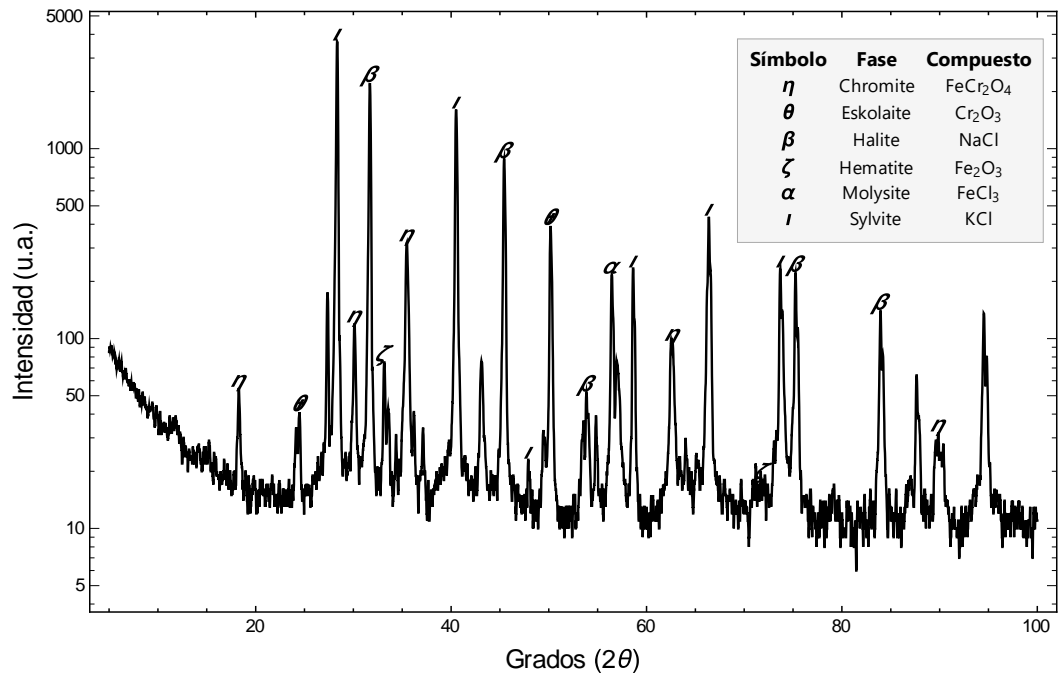
La detección de los óxidos de metal por medio de la difracción de rayos-X es una clara indicación de las reacciones electroquímicas que se desarrollan durante el proceso de corrosión a alta temperatura. Los resultados de difracción de rayos X, mostraron que los materiales intermetálicos formaron una capa protectora compuesta de  $Al_2O_3$ , las señales provenientes del NaCl y KCl no son productos de la corrosión, sino que son producidas por restos de las sales de trabajo, y están presentes en los difractogramas ver figura 16-21. De acuerdo al trabajo de (R. Y. Liu,

Wang, Zhang, Zhu, & Li, 2004) encontró  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y menciona que el aluminio del Fe40Al reaccionó primero con el oxígeno disuelto para formar  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> otros autores como (Espinosa et al., 2003) mencionan que el producto superficial predominante que se forma entre 600° y 800° C es el  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pero es muy posible que las fases  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existan a este rango de temperatura, estas formas de alúmina son de rápido crecimiento, mayor volumen y más porosas por lo tanto menos protectoras que la fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

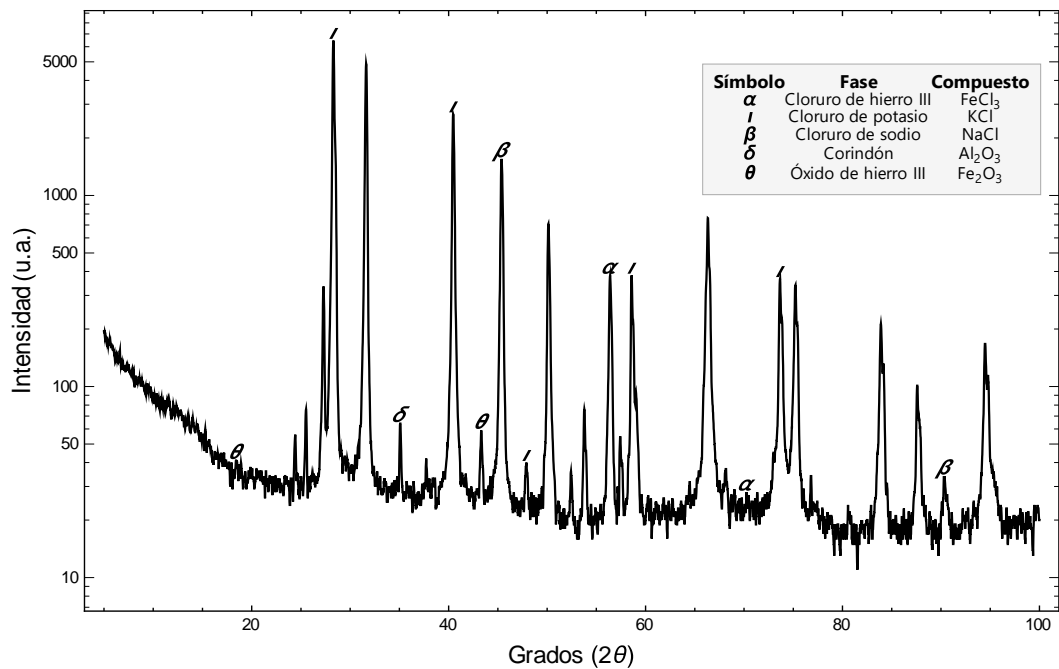
En la figura 15 el material de acero inoxidable 321 se encontró el Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que es el compuesto protector de este material. Cabe destacar que el material Fe40Al y el Fe40Al 3%at. Ti, se llegó a presenciar el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y que el resto de los materiales con aleantes no se encontró probablemente por el corto tiempo de exposición que se le dio y baja solubilidad del oxígeno en el electrolito fundido, cabe destacar que la alúmina (cerámico) o corindón (mineral) (C. Barry Carter and M. Grant Norton, 2013), el corindón tiene la forma cristalina estable del óxido de aluminio ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). con contenido de aluminio 52.93%. Las alúminas provienen de la deshidratación de diferentes compuestos de aluminio como bayerita, gibsita, diásporo y tohdita, siendo la bauxita la materia prima natural más importante para la producción de alúmina.

Los resultados de velocidad de corrosión obtenida por pérdida de masa muestran que el intermetálico con titanio resultó con mayor velocidad de corrosión que el resto de los intermetálicos de estudio.

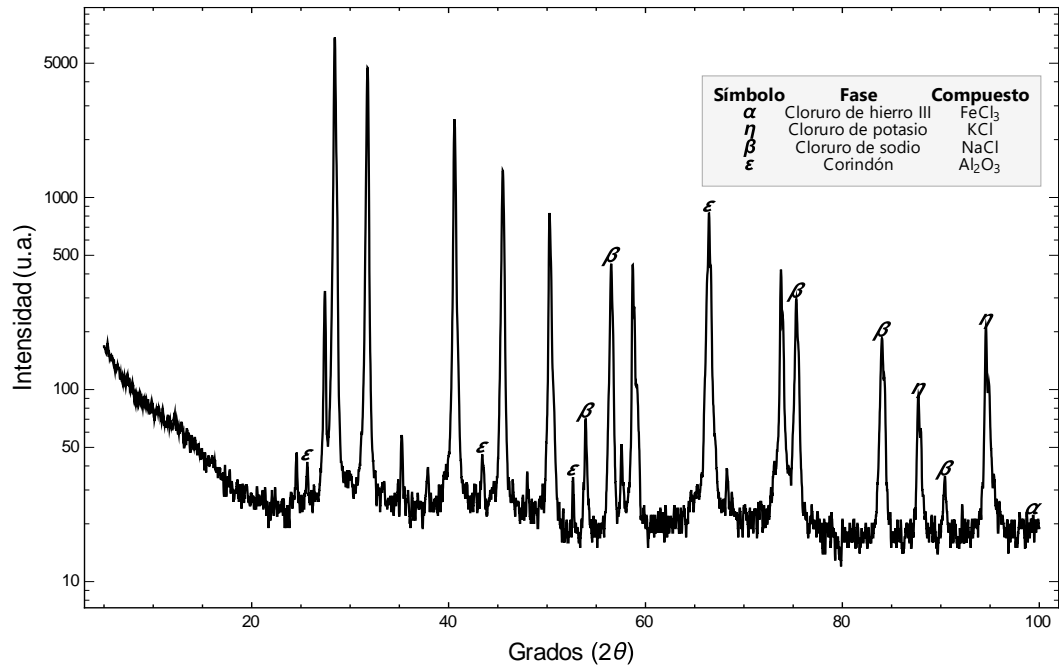
De acuerdo a los resultados obtenidos por el MEB los materiales intermetálicos con aleantes presentaron agotamiento de aluminio y ligera o moderada concentración de oxígeno, el único material que claramente no visualizó agotamiento de aluminio es el intermetálico base, cabe resaltar que quién perdió menor masa entre todos los materiales estudiados fue el intermetálico base.



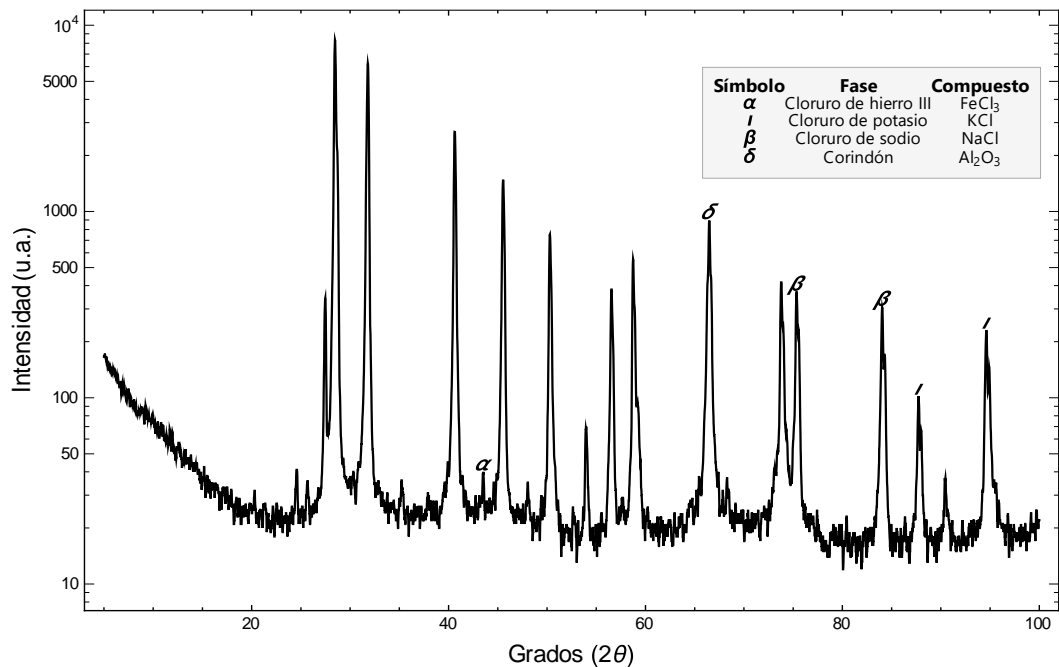
**Figura 15** Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión para el material 321 expuesto 48 h en KCl-NaCl 1M a 750 °C.



**Figura 16** Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión para el material Fe40Al expuesto 48 h en KCl-NaCl 1M a 750 °C.

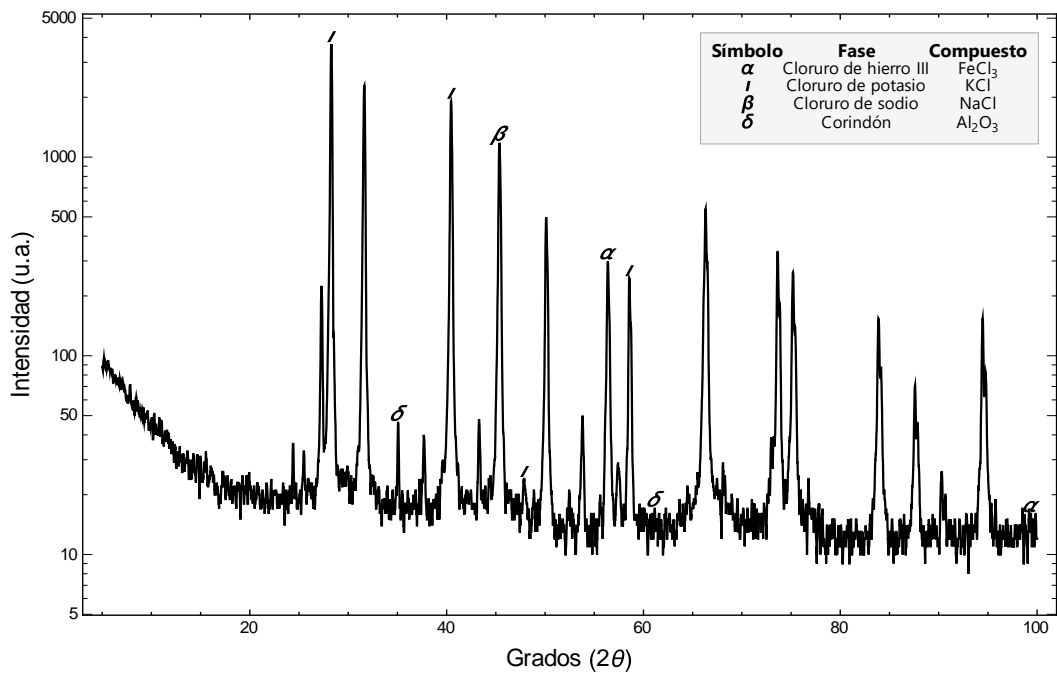


**Figura 17** Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión para el material Fe40Al Co expuesto 48 h en KCl-NaCl 1M a 750 °C.

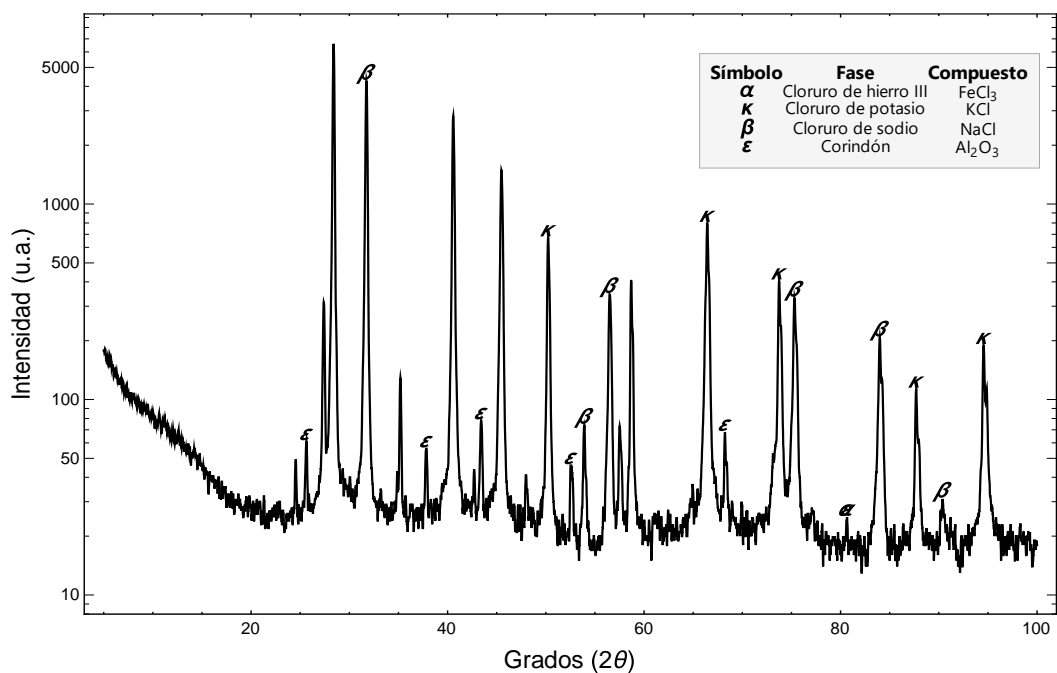


**Figura 18** Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión para el material Fe40Al Cr expuesto 48 h en KCl-NaCl 1M a 750 °C.

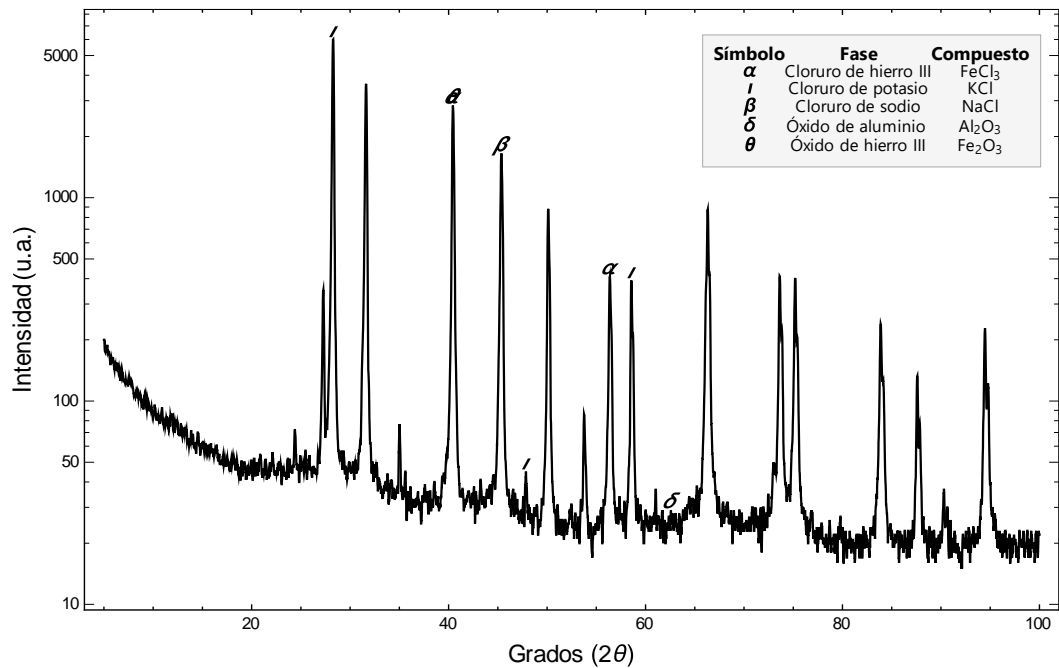




**Figura 19** Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión para el material Fe40Al Ni expuesto 48 h en KCl-NaCl 1M a 750 °C.



**Figura 20** Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión para el material Fe40Al Ag expuesto 48 h en KCl-NaCl 1M a 750 °C.



**Figura 21** Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión para el material Fe40Al Ti expuesto 48 h en KCl-NaCl 1M a 750 °C.

## 4.2. Técnicas Electroquímicas.

### 4.2.1. Curvas de Polarización Potenciodinámica.

El comportamiento que presentan los materiales de estudio en la sal fundida durante las pruebas de polarización potenciodinámicas en NaCl-KCl 1:1 M a 750 °C., se muestra en la tabla 1,  $E_{\text{corr}}$  es el potencial de corrosión,  $\beta_a$  y  $\beta_c$  son las pendientes anódica y catódica de Tafel (conocidas también como constantes de Tafel) respectivamente,  $I_{\text{corr}}$  es densidad de corriente de corrosión,  $I_{\text{pa}}$  es corriente de pasivación anódica o densidad de corriente límite anódica, y  $E_{\text{pic}}$  es potencial de picadura. Es importante mencionar que las curvas de polarización potenciodinamica solo proporcionan un comportamiento del material a corto tiempo. De acuerdo a (Porcayo-Calderon et al., 2012) la tendencia de la resistencia a la corrosión puede cambiar en las exposiciones a largo plazo debido a que el proceso

de corrosión puede inducir cambios químicos producida por las sales fundidas, y el material puede no ser capaz de regenerar capas protectoras de óxido.

En términos generales, todas las aleaciones muestran el mismo comportamiento en sus ramas catódicas (ver figura 22). Esto es debido a que estas regiones se relacionan con transformaciones ocurridas en la mezcla de las sales, que ocurren en todos los experimentos. Este comportamiento es el típico presentado por los segmentos catódicos de las curvas de polarización, y ha sido observado en otros estudios similares.

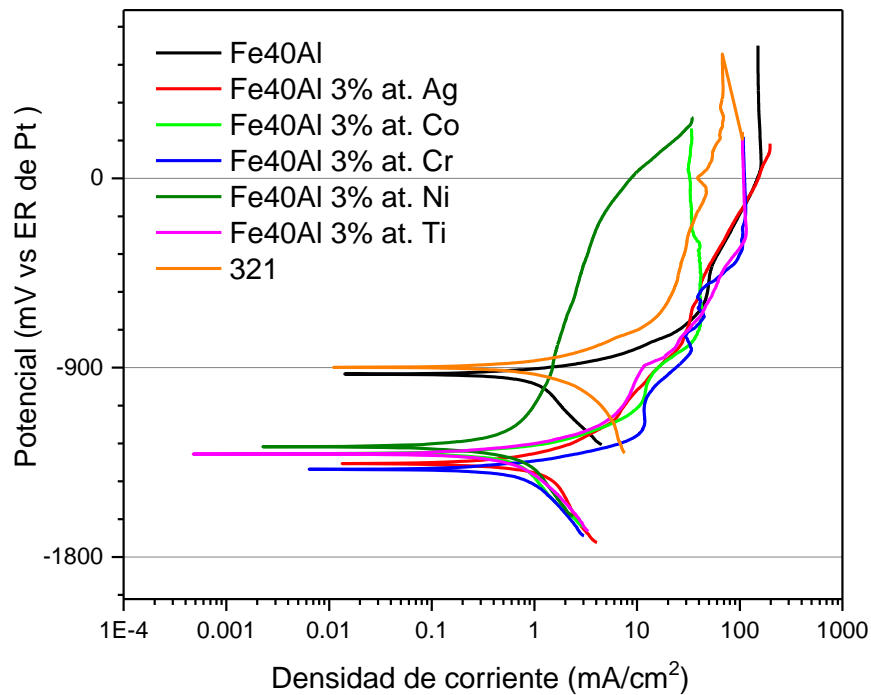
En la zona anódica los materiales de estudio muestran en general un comportamiento de corrosión activa. De todas las aleaciones estudiadas la aleación base Fe40Al fue el material más noble con un valor de  $E_{corr}$  igual a -870 mV y el material más activo de entre los siete materiales de estudio lo presentó en el Fe40Al 3%at. Cr (-1360mV)

El Fe40Al 3%at. Co mostró tener mayor resistencia a la corrosión respecto a los intermetálicos Fe40Al, Fe40Al 3%at. (Ag, Cr, Ni, Ti,) y que el acero inoxidable tipo 321; expresada en términos de valores de  $I_{corr}$  con un valor de 0.9 mA/ cm<sup>2</sup>, además de mostrar una corriente de pasivación anódica  $I_{pa} = 11 \text{ mA /cm}^2$  asociado a la formación de una película protectora y , el Fe40Al mostró un ( $E_{corr} = -870 \text{ mV}$ ) y una corriente de corrosión de ( $I_{corr} = 1.4 \text{ mA /cm}^2$ ).

Se sabe por trabajos reportados de (Tortorelli & Natesan, 1998) y (Salinas et al., 2012) las aleaciones FeAl tienen la capacidad intrínseca de formar películas de alúmina sobre su superficie a alta temperatura, que las protege contra la oxidación y la corrosión.

En la zona catódica mostrada en la que se observó un comportamiento controlado por activación-difusión; sin embargo, el efecto de la adición de elementos aumentó los valores de las pendientes catódicas como se

muestra en la tabla. Hubo un cambio significativo entre la aleación base y la adición del aleante plata, cromo y cobalto, el material con menor valor de pendiente catódica lo obtuvo el material inoxidable 321.



**Figura 22** Curvas de polarización potenciodinámicas de los materiales de estudio en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750 °C.

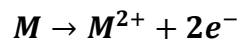
**Tabla 1** Parámetros electroquímicos obtenidos para los materiales en la sal fundida NaCl- KCl 1M a 750 °C.

Material	E <sub>corr</sub> (mV)	I <sub>corr</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	B <sub>a</sub> (mV/dec)	β <sub>c</sub> (mV/dec)	I <sub>pa</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	E <sub>pic</sub> (mV)
Fe40Al	-870	1.4	185	670	47	-547
Fe40Al 3% at. Co	-1340	0.9	90	595	11	-1072
Fe40Al 3% at. Cr	-1360	0.7	85	590	12	-1130
Fe40Al 3% at. Ni	-1280	0.63	594	328	3	-411

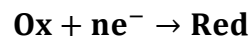
Fe40Al 3% at. Ag	-1359	0.79	101	501	-	-
Fe40Al 3% at. Ti	-1306	0.85	87	605	-	-
321 H	-894	1.13	185	264	41	-169

#### 4.2.2. Resistencia a la Polarización Lineal (RPL).

La degradación de los intermetálicos Fe40Al puede ser explicada en base a su mecanismo electroquímico. En general, cualquier proceso de corrosión a alta temperatura depende de dos reacciones electroquímicas, es decir, la oxidación del metal,



la cual puede tomar el lugar de un ánodo para formar iones de metal, y la reducción de las especies oxidantes en el cátodo llevando a la reducción de especies



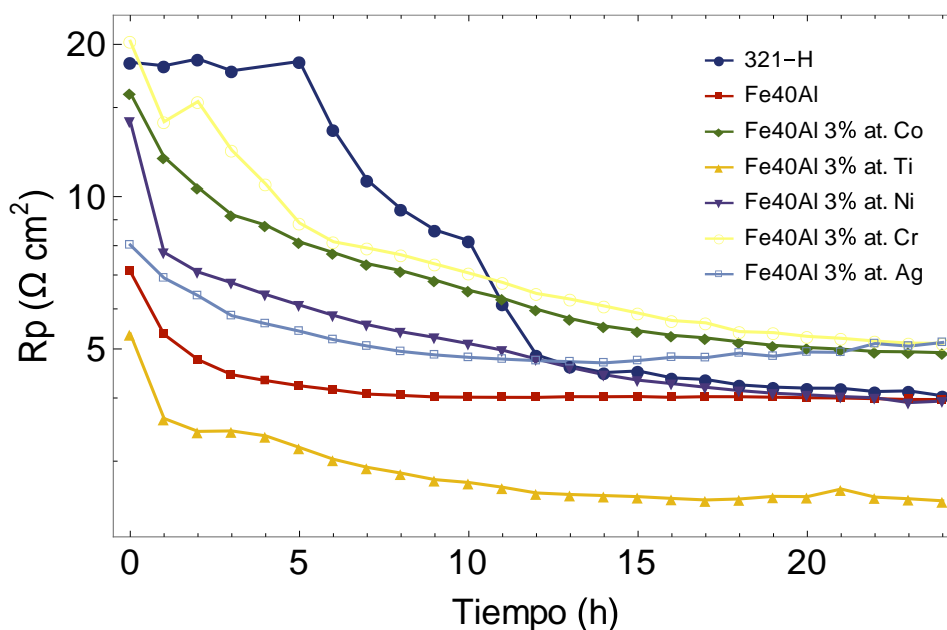
Estas dos reacciones electroquímicas pueden ser medidas por medio de la densidad de corriente. En el proceso de corrosión, todos los electrones son cedidos de las reacciones anódicas y son consumidos por las reacciones catódicas. Como resultado, el sistema del electrodo tendrá potenciales mixtos en su potencial de corrosión. A este potencial, la reacción del proceso anódico es igual a la reacción catódica. La densidad de corriente correspondiente a este régimen de reacción puede ser examinada por métodos electroquímicos como lo es el método de resistencia a la polarización lineal (*RPL*).

En RPL, la resistencia a la polarización de un electrodo que se está corroyendo está definida como la pendiente de una curva potencial vs densidad de corriente en el potencial de corrosión  $E_{corr}$  donde  $i$  es la

densidad de corriente correspondiente a un valor particular de Delta E. La pendiente de esta curva en términos de potencial dividido por la densidad de corriente tiene unidades de  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  (resistencia por área) y se le conoce como resistencia a la polarización lineal la cual es inversamente proporcional a la densidad de corriente en el caso de una reacción sencilla controlada por transferencia de carga.  $I_{\text{corr}}=B/R_p$ . Debe hacerse notar que las medidas experimentales de  $R_p$  presentan contribuciones de resistencias óhmicas como las del electrolito (sales fundidas); si estas resistencias no se compensan, un error puede ir asociado al cálculo de  $I_{\text{corr}}$ . El cambio en el valor de resistencia a la polarización lineal con el tiempo,  $R_p$ , para las diferentes aleaciones en NaCl-KCl 1:1 M se muestran en la figura 23, durante la hora cero los materiales SS 321 y los intermetálicos con Fe40Al 3%at. Cr y Fe40Al 3%at. Co, comienzan oscilando a una resistencia de  $20 \Omega \cdot \text{cm}^2$  y conforme evoluciona el tiempo su resistencia va disminuyendo paulatinamente hasta la hora 15 y después se mantiene constante sus valores de resistencia. Sin embargo, de estos tres materiales la mayor resistencia alcanzada a las 24 h fue el material de Fe40Al 3%at. Cr. y, respecto al material 321 empezó con una resistencia de  $15 \Omega \cdot \text{cm}^2$  y al avanzar cuatro horas se mantuvo constante y después de la sexta hora su resistencia va disminuyendo conforme avanza el tiempo, hasta alcanzar estabilidad hasta la hora 20. Los intermetálicos Fe40Al 3%at. (Cr, Ag, Co,) mantuvieron resistencias alrededor de  $5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  al finalizar las 24 horas mientras que el acero inoxidable SS 321 el Fe40Al y el Fe40Al 3%at. Ni, finalizaron con resistencias alrededor de  $4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  y el Fe40Al 3%at. Ti inició con un valor de  $3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  finalizó con una resistencia de  $2.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  durante la segunda mitad del tiempo, el valor de  $R_p$  se mantuvo muy constante en el tiempo.

Es de notar que los valores de  $R_p$  para el acero inoxidable SS 321, Fe40Al y Fe40Al 3%at. (Cr, Co, Ni, Ti) no incrementan, sino por el contrario disminuyen, sugiriendo con esto, que la capa de productos de corrosión, películas protectoras que se hayan formado, empieza a disolverse con el tiempo. Cabe señalar que el Fe40Al 3%at. Ag a mediación de la hora doce

el material fue incrementando su  $R_p$  ligeramente hasta finalizar la prueba, siendo que llegó alcanzar valores similares a Fe40Al 3%at. (Cr y Co). Finalmente, el mejor comportamiento frente a la corrosión con respecto al tiempo de inmersión en la sal fundida fueron los materiales Fe40Al 3%at. (Cr, Co y Ag).



**Figura 23** Efecto de (Co, Ti, Ni, Cr, y Ag) en el cambio en el valor de  $R_p$  a través del tiempo para la aleación de Fe40Al y el acero inoxidable 321 en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750 °C.

### 4.2.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La figura 24 muestra los resultados obtenidos por la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica para el material acero inoxidable tipo SS 321 en NaCl-KCl 1:1 M a 750 °C.

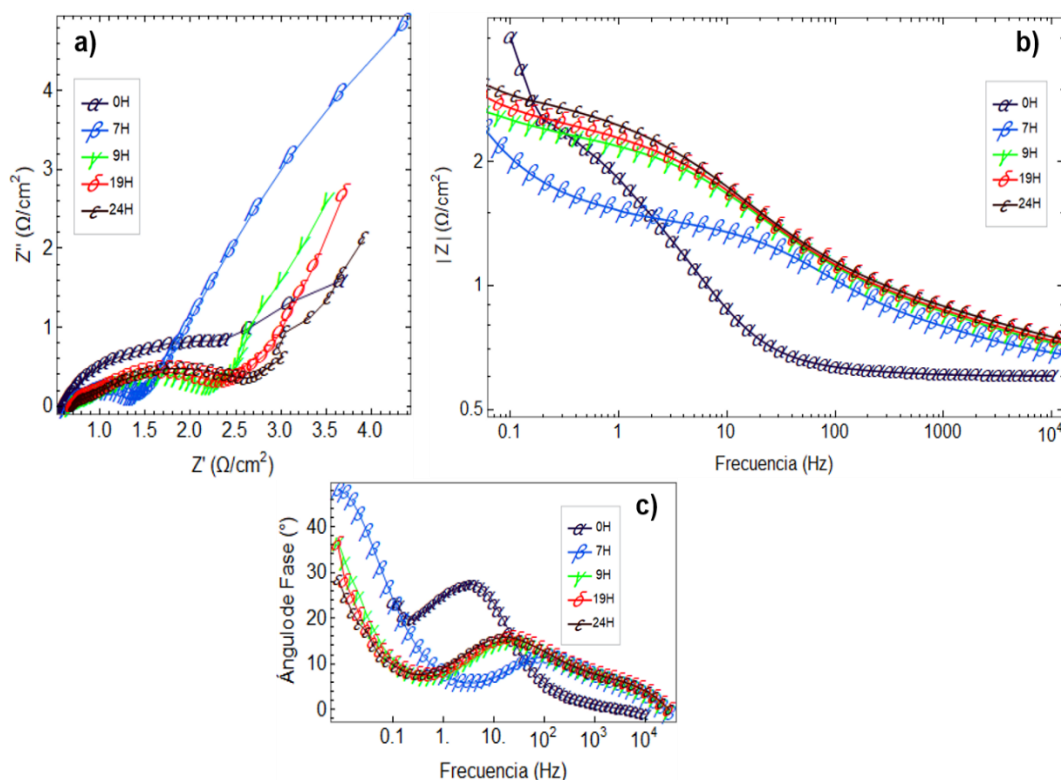
Para el tiempo de inmersión (hora 0) se puede observar que la frecuencia tiene un rango de 0.1-10,000 Hz.

La figura 24a muestra el diagrama de Nyquist observándose características comunes, en la hora cero, siete, nueve, diecinueve y veinticuatro horas de inmersión mostraron un semicírculo deprimido y parcial seguido de una línea recta en bajas frecuencias, el crecimiento continuo del diámetro del

semicírculo se puede observar conforme transcurre el tiempo de exposición en las sales, este comportamiento indica que el diámetro de estos semicírculos representan la resistencia a la transferencia de carga y es atribuido al crecimiento de una barrera protectora sobre la superficie del electrodo. El diámetro de los semicírculos está asociado con la resistencia a la polarización; debido a que no se cuenta con el registro de datos a bajas frecuencias para el tiempo de inmersión (hora 0), solo se discutirá para los tiempos siete, nueve, diecinueve y veinticuatro horas; en la figura 24b, el diagrama de Bode en módulo de impedancia se aprecia en bajas frecuencias para el tiempo de inmersión (hora 0) el mayor valor disminuyendo en la hora siete y conforme transcurre el tiempo el valor aumenta, en la figura 24c se aprecian dos constantes de tiempo a cualquier hora, se sugiere que este material de acuerdo a sus resultados tiene un comportamiento mixto de corrosión compuesto por transferencia de carga y difusión.

Investigadores como (Pardo et al., 2007) mencionan que el acero inoxidable 321 es un material resistente a la corrosión, además (Gomes et al., 2019) indican que la oxidación del cromo promueve la formación de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Además, los valores de energía libre de Gibbs apuntan a la formación espontánea de la capa protectora  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  en la interfaz acero-sal fundida, este último material llamado cromita se encontró en la figura 15.





**Figura 24** Diagrama de EIS para el material acero inoxidable 321 en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750 °C. a) Diagrama de Nyquist; b) Diagrama de Bode; c) Diagrama de Bode-Fase.

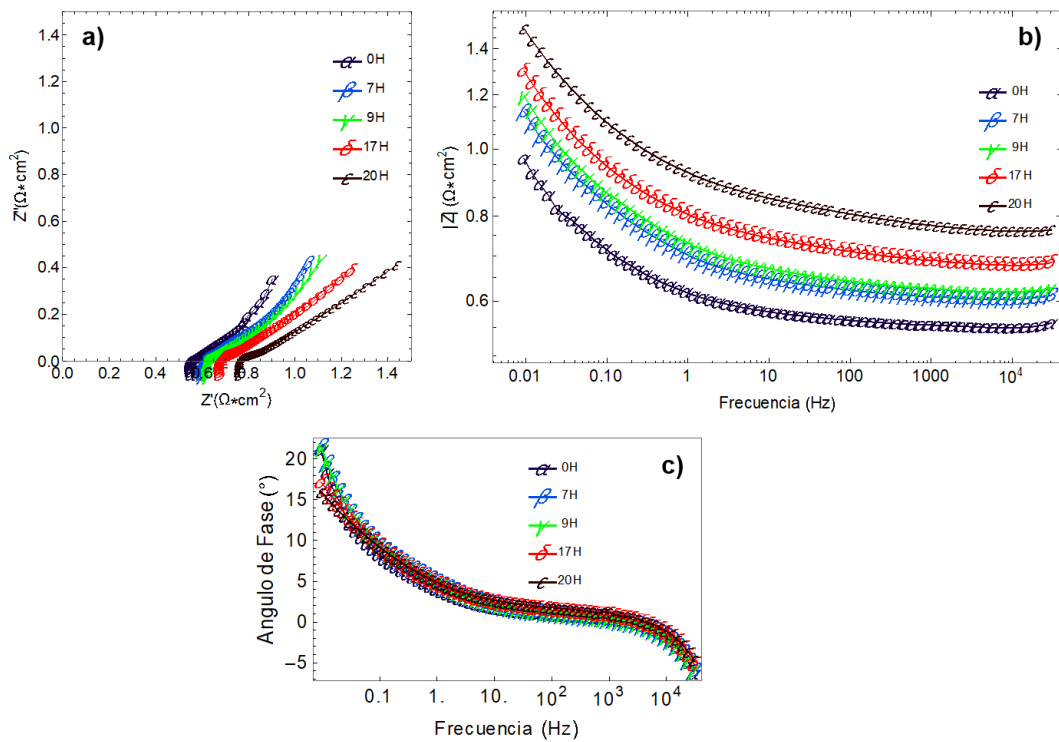
Diversos autores han investigado la adición de un tercer elemento aleante en aluminuros de hierro tales como Ag, Ti, Cr (2.5at. %) (Ademar et al., 2012), Cu, Li, Ni (1–5 at.%) (Salinas et al., 2012) expuestos en sales, para el primero en  $\text{ZnCl}_2\text{-KCl}$  (1:1M) a 670° C y, para el último en la sales NaCl-KCl (1:1 M) a 670°C reportando que la adición de los elementos de Cr y Ti reducen su velocidad de corrosión y para la segunda investigación la adición del Li redujo su velocidad de corrosión.

En la figura 25 el material Fe40Al se puede observar el desplazamiento de la resistencia a la solución del electrolito en el diagrama de Nyquist, un semicírculo deprimido tipo capacitivo a altas frecuencias y una línea recta a bajas frecuencias que indica que las condiciones de corrosión son controladas por transferencia de carga y difusión finita a través de productos de corrosión. De acuerdo con (Hladky, Callow, & Dawson, 1980)

el elemento llamado impedancia de Warburg ( $W$ ) describe la impedancia de la concentración y difusión relacionada con el proceso y tiene la forma compleja dada por la ecuación:

$$W = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad (1)$$

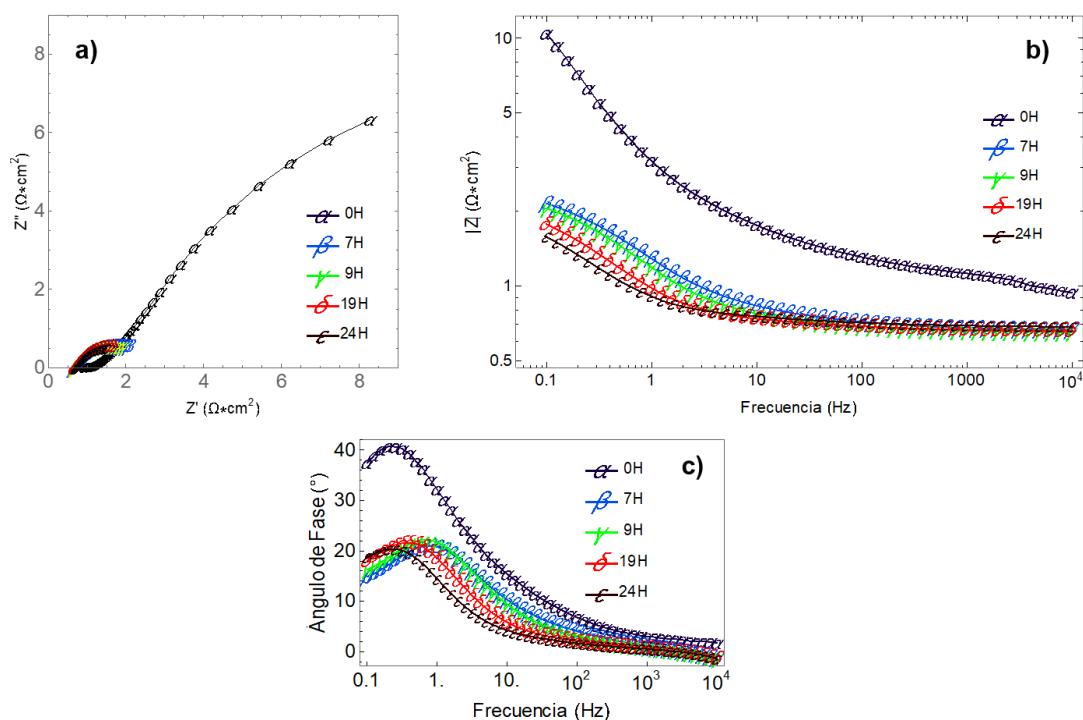
Esto significa que a cualquier frecuencia  $\omega$ , la parte real y la parte imaginaria de la impedancia de Warburg son iguales y proporcionales a  $1/\sqrt{\omega}$ , siendo  $\sigma$  el coeficiente de Warburg. A altas frecuencias el término  $1/\sqrt{\omega}$  es pequeño, por lo que el proceso debido a difusión será observable a bajas frecuencias.



**Figura 25** Diagrama de EIS para el material intermetálico Fe<sub>40</sub>Al 3%at. en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750 °C a) Diagrama de Nyquist; b) Diagrama de Bode c) Diagrama de Bode-fase.

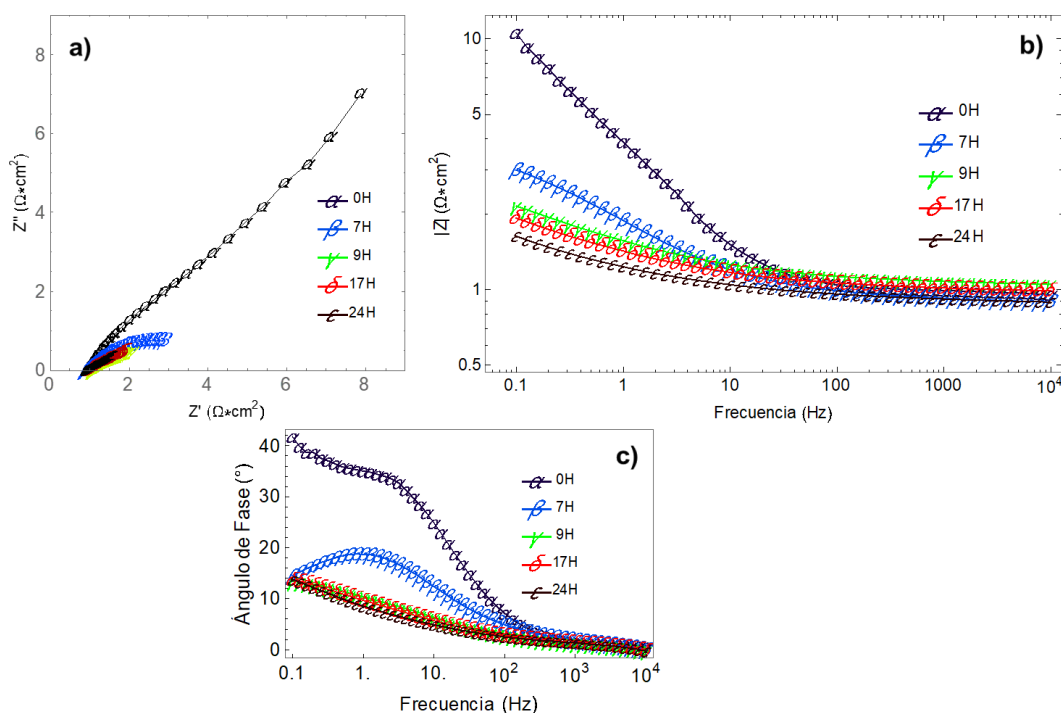
El mecanismo dominante en el material Fe<sub>40</sub>Al estuvo representado por el mecanismo de difusión. Se observa como aumenta la resistencia de la solución, lo cual indica la constante de evaporación del NaCl y KCl y la formación del compuesto volátil como FeCl<sub>3</sub> donde fue observado en el

difractograma de la figura 16. En el diagrama de Bode se observa un aumento en el valor del módulo de impedancia en bajas frecuencias atribuido a una disminución de la velocidad de corrosión a través del tiempo. Del diagrama de Nyquist del material intermetálico Fe40Al 3% at. Co en la figura 26a en la hora cero se observa dos semicírculos, un semicírculo parcial sobresaliente en bajas frecuencias, y otro en altas frecuencias, se resalta un cambio significativo en los valores en baja frecuencia en el módulo de bode, es decir, el valor máximo obtenido para la hora cero fue  $10.41 \Omega \text{ cm}^2$  y para la hora séptima fue  $2.15 \Omega \text{ cm}^2$ , esto significa que la resistencia a la corrosión disminuyó significativamente, después se observan características similares en las horas subsecuentes, la resistencia a la transferencia de carga fue disminuyendo gradualmente en bajas frecuencias., lo cual puede indicar la disolución del óxido protector, se observa que su velocidad de corrosión aumenta conforme avanza el tiempo.



**Figura 26** a) Diagrama de Nyquist del material intermetálico Fe40Al 3% at. Co b) Diagrama de Bode; c) Diagrama de Bode-Fase.en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750 °C.

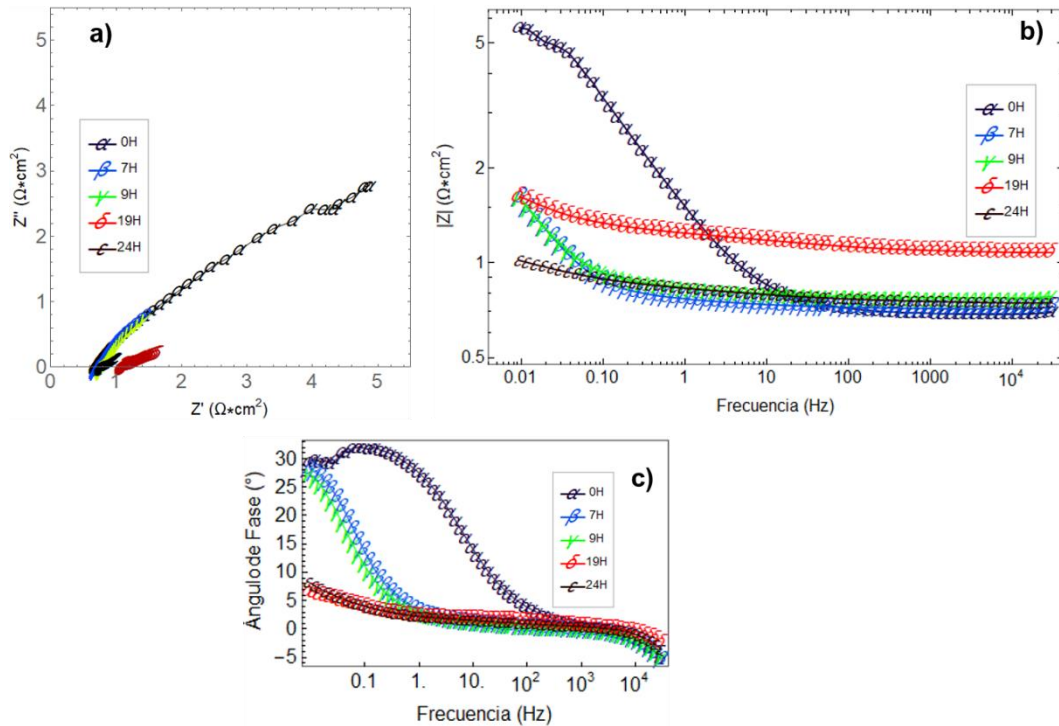
El diagrama de Nyquist de la figura 27 para el Fe40Al 3%at. Cr presenta un proceso mixto, mostrando un control por transferencia de carga a altas frecuencias, con un semicírculo durante las primeras seis horas, después de la séptima hora se observa un segundo semicírculo capacitivo de un proceso controlado por transferencia de carga. Después de siete horas presentan un proceso controlado por transferencia de carga, disminuyendo el diámetro del semicírculo, su velocidad de corrosión aumenta conforme avanza el tiempo.



**Figura 27** a) Diagrama de Nyquist del material intermetálico Fe40Al 3%at. Cr b) Diagrama de Bode; c) Diagrama de Bode-Fase en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750 °C.

En la figura 28 se muestra el diagrama de Nyquist del material intermetálico Fe40Al 3%at. Ni en la sal fundida de NaCl-KCl 1:1 M a 750 °C, muestra un comportamiento mixto de corrosión compuesto por transferencia de carga y difusión. Al inicio de la prueba, se observa un comportamiento de transferencia de carga y finaliza con difusión, obteniendo un valor de la resistencia de impedancia es de  $1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Con el paso del tiempo, se observa un semicírculo a altas frecuencias indicando un proceso controlado

por transferencia de carga, y luego aparece un segundo semicírculo a bajas frecuencias relacionado con la capa de productos de corrosión. El diámetro del segundo semicírculo disminuye con el tiempo aumentando la velocidad de corrosión.

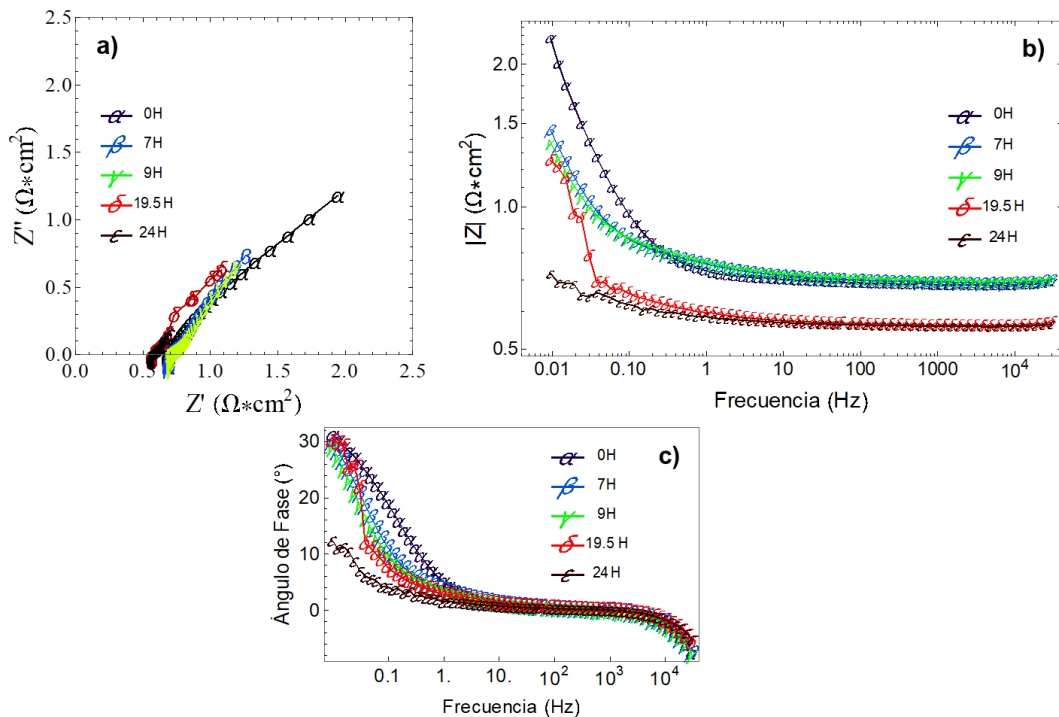


**Figura 28** a) Diagrama de Nyquist del material intermetálico Fe40Al 3%at. Ni ; b) Diagrama de Bode; c) Diagrama de Bode-Fase.en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750 °C.

La figura 29 en el diagrama de Nyquist muestra un semicírculo a altas frecuencias, relacionado con la doble capa electroquímica, seguido por segundo semicírculo a bajas frecuencias, relacionado con la capa de productos de corrosión. El Diagrama Bode-Módulo indica que el valor de este disminuye con el tiempo, lo cual es relacionado a un aumento en la velocidad de corrosión.

Cabe resaltar que esta aleación no presentó corriente de pasivación ni potencial de picadura en la prueba polarización potenciodinámica y fue el

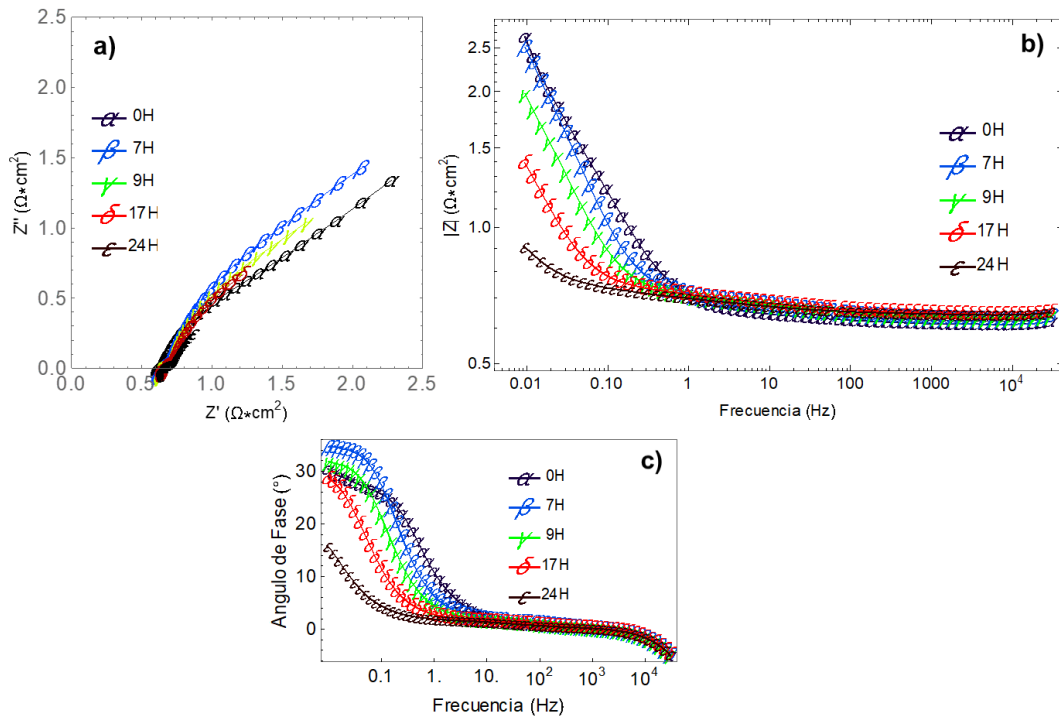
único material que obtuvo un ligero aumento en las últimas horas en la técnica de resistencia a la polarización.



**Figura 29** Diagrama de EIS para el material intermetálico Fe<sub>40</sub>Al 3%at.Ag en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750 °C. a) Diagrama de Nyquist; b) Diagrama de Bode; c) Diagrama de Bode-Fase.

En la figura 30 se muestra el diagrama de Nyquist del material intermetálico Fe<sub>40</sub>AlTi en la sal fundida de NaCl-KCl 1:1 M a 750 °C, Nótese el diagrama de Nyquist en la figura 30a en la hora cero se observa un semicírculo parcial sobresaliente en bajas frecuencias, y uno en altas frecuencias, después se observan características similares en las horas subsecuentes, dos semicírculos, uno a altas frecuencias y otro a bajas frecuencias, el primero está relacionado con la doble capa electroquímica mientras que el segundo a la formación de una capa protectora como el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ya que de las micrografías se logra apreciar la formación de estos óxidos, además, la resistencia a la transferencia de carga disminuyó lo cual puede indicar la disolución del óxido protector, se observa que su velocidad de corrosión aumenta conforme avanza el tiempo; la figura 30b en el módulo de

impedancia se aprecia notablemente en bajas frecuencias la reducción de la resistencia a la corrosión hasta finalizar la prueba esto quiere decir que la resistencia a la transferencia de carga fue disminuyendo gradualmente en bajas frecuencias.



**Figura 30** Diagrama de EIS para el material intermetálico Fe40Al 3%at.Ti en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750 °C. a) Diagrama de Nyquist; b) Diagrama de Bode; c) Diagrama de Bode-Fase.

#### 4.2.4. Ruido Electroquímico (RE).

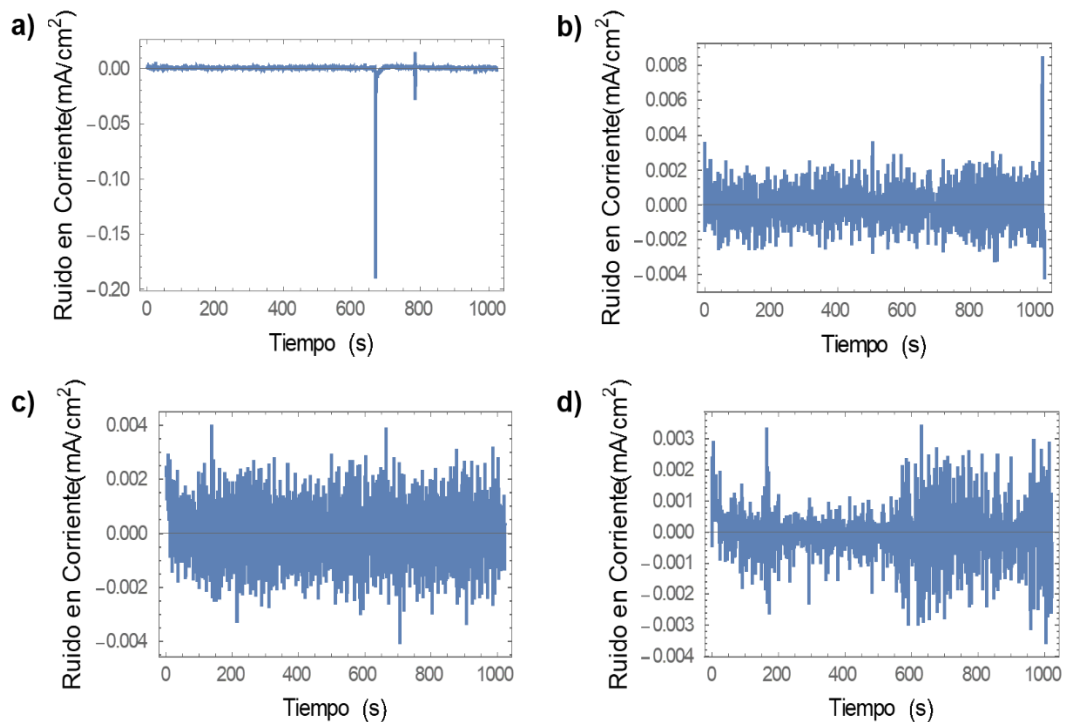
El ruido electroquímico está asociado con la corrosión como resultado de pulsos estocásticos de corriente generada por medio de: rupturas repentinas de película, propagación de fisuras, y otros eventos discretos que incluyen disolución del metal en cada picadura, límites de grano y sitios preferenciales, y descarga de hidrógeno con la formación y desprendimiento de burbujas de gas. El ruido electroquímico de muchos sistemas especialmente en corrosión uniforme, se observa como

fluctuaciones espontáneas de corriente y potencial de baja frecuencia. En el caso de corrosión localizada se observan picos anódicos o catódicos indistintos. Los datos de ruido electroquímico son obtenidos potencioestáticamente, galvanostáticamente o en potencial de corrosión natural (libre), y en todos los casos, los procesos estocásticos incluyen eventos que ocurren en forma natural y se llevan a cabo de forma aleatoria a través de la superficie en corrosión y en forma aleatoria a través de la medición periódica (Chavarin, 1991) y (Medina, 2001).

En los registros del dominio temporal presentados en este trabajo se removi6 la tendencia de corriente directa DC de los datos crudos, restando para cada dato el 6ltimo valor  $f(t)$  con el inmediato precedente  $f(t+1)$ .

La figura 31 muestra los espectros de ruido en corriente obtenidos del material acero inoxidable tipo SS 321 en la sal NaCl-KCl 1:1 M a 750 °C a distintas horas. En la primera hora de inmersi6n se presenta un transitorio de alta intensidad cerca de los 670 puntos asociado al nacimiento de una picadura y despu6s vuelve a presentar un transitorio de baja intensidad, este transitorio muestra tambi6n la nucleaci6n y repasivaci6n de una picadura. Los registros de ruido en corriente despu6s de seis horas mostraron repeticiones de transitorios de corriente de igual y baja amplitud dentro del orden  $0.003 \text{ mA/cm}^2$  indicando un estado pasivo. En este mismo espectro se muestra un transitorio de alta amplitud al finalizar la prueba, que se asocia al probable rompimiento de la capa pasiva. Los valores de ruido de corriente en la hora doce mantienen el estado pasivo del material mientras que en la hora veinticuatro se observa c6mo han cambiado las repeticiones peri6dicas y su amplitud va increment6ndose a trav6s del tiempo, lo cual indica un aumento en la velocidad de corrosi6n.

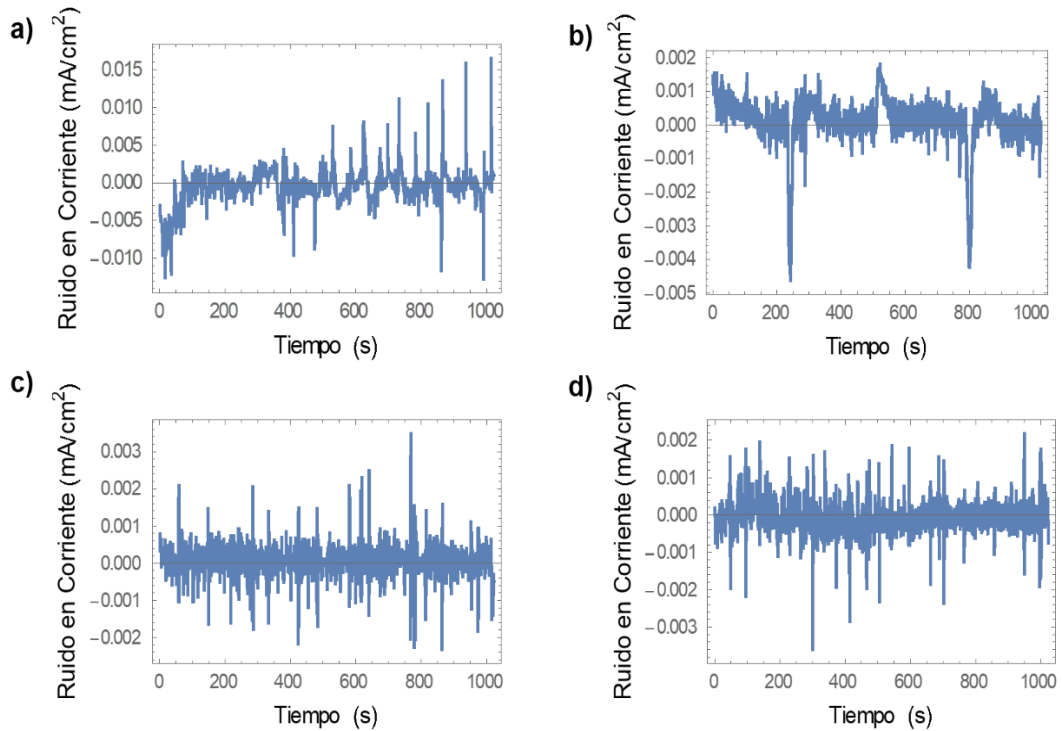




**Figura 31** Series de tiempo para el ruido en corriente (a) al momento de inmersión (b) 6h (c) 12h (d) 20h, para el acero inoxidable tipo 321 inmerso en KCl-NaCl 1M a 750 °C.

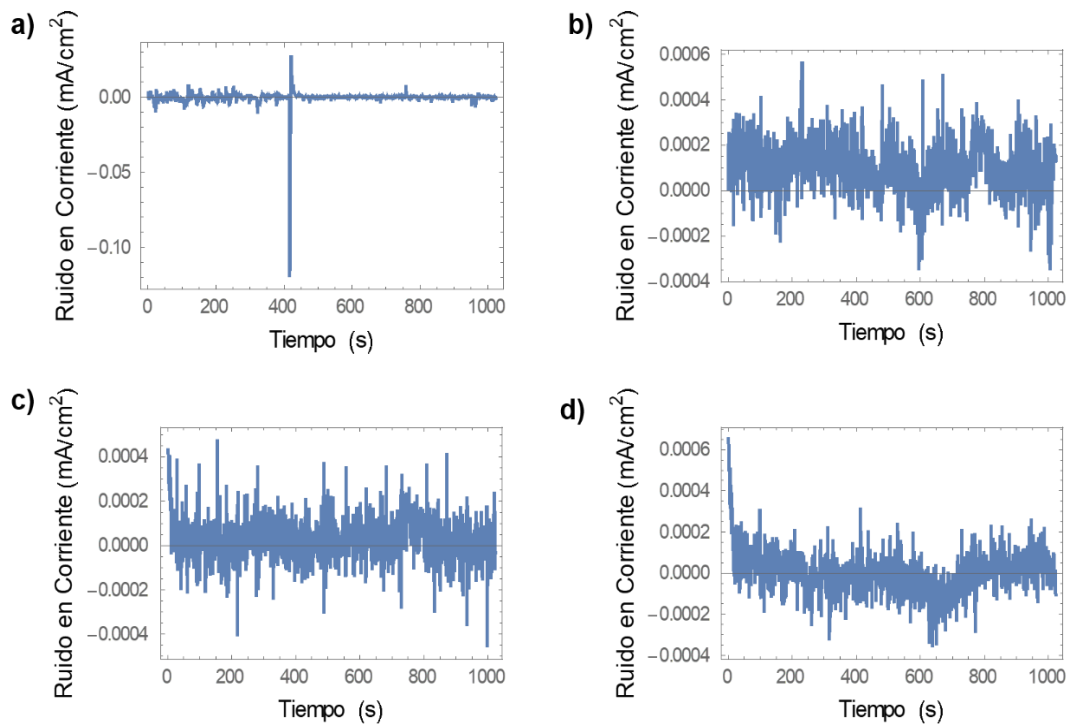
En la figura 32 presenta los espectros de ruido en corriente obtenidos para el intermetálico Fe40Al para diferentes tiempos, en la primera hora de inmersión muestran transitorios de baja amplitud, y al finalizar repetidos transitorios de significativa intensidad, con mayor frecuencia de amplitudes máximas catódicas y menor frecuencia de amplitudes máximas anódicas. Este comportamiento sugiere una ruptura de la capa pasiva o formación de picaduras.

En la hora seis se observan dos transitorios catódicos, estos son asociados a la formación de una picadura después en la hora doce, un incremento de cantidad picos anódicos y catódicos se pueden observar, debido a la ruptura de la capa pasiva y su repasivación, finalmente en la hora veinte el número de estos transitorios anódicos y catódicos se incrementan ligeramente. Por otra parte, los picos anódicos se deben a la ruptura de la capa pasiva.



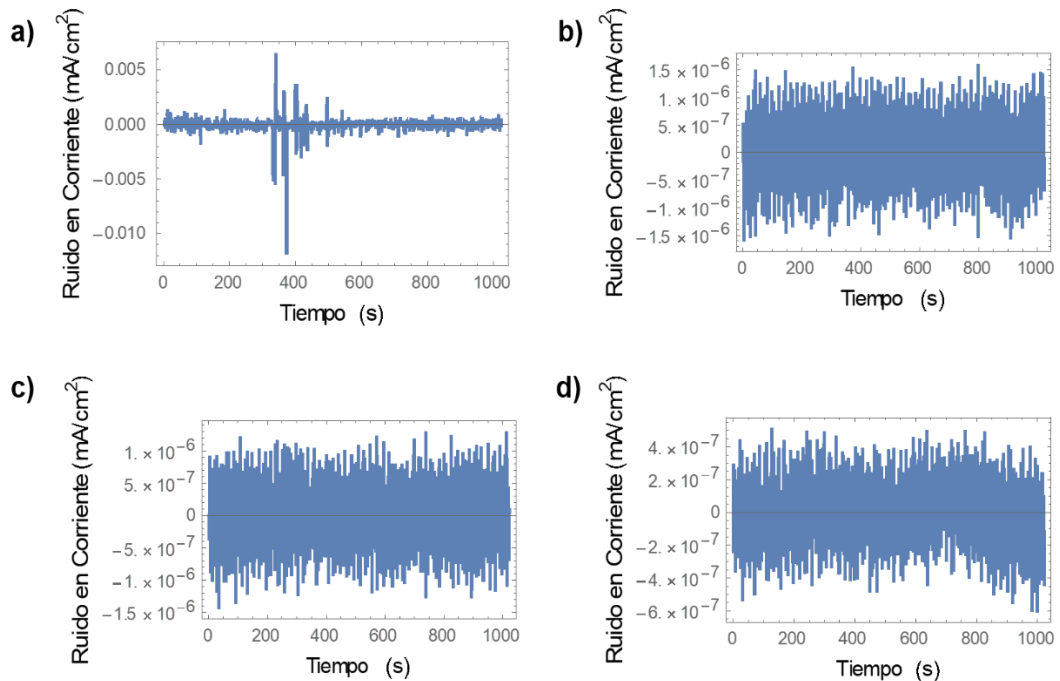
**Figura 32** Series de tiempo para el ruido en corriente (a) al momento de inmersión (b) 6h (c) 12h (d) 20h para el material Fe40Al 3%at. inmerso en KCl-NaCl 1M a 750 ° C.

Para el intermetálico Fe40Al 3%at. Co a 750 °C, en la figura 33, de forma similar como se observa en la figura 31 con el material del acero inoxidable muestra un transitorio de máxima amplitud anódica de 0.013 mA/cm<sup>2</sup> atribuido a la formación de una picadura. En la sexta hora mostró la presencia de transitorios anódicos de baja intensidad y alta frecuencia indicando pasivación, y después de la hora doce el espectro mostró mayor frecuencia de transitorios de alta intensidad  $\pm 0.0004$  mA/cm<sup>2</sup> indicando ruptura de la capa pasiva y su repasivación. Al finalizar la prueba, disminuyó la amplitud de los transitorios, mostrando también transitorios de menor frecuencia e igual amplitud indicando una disminución en la velocidad de corrosión.



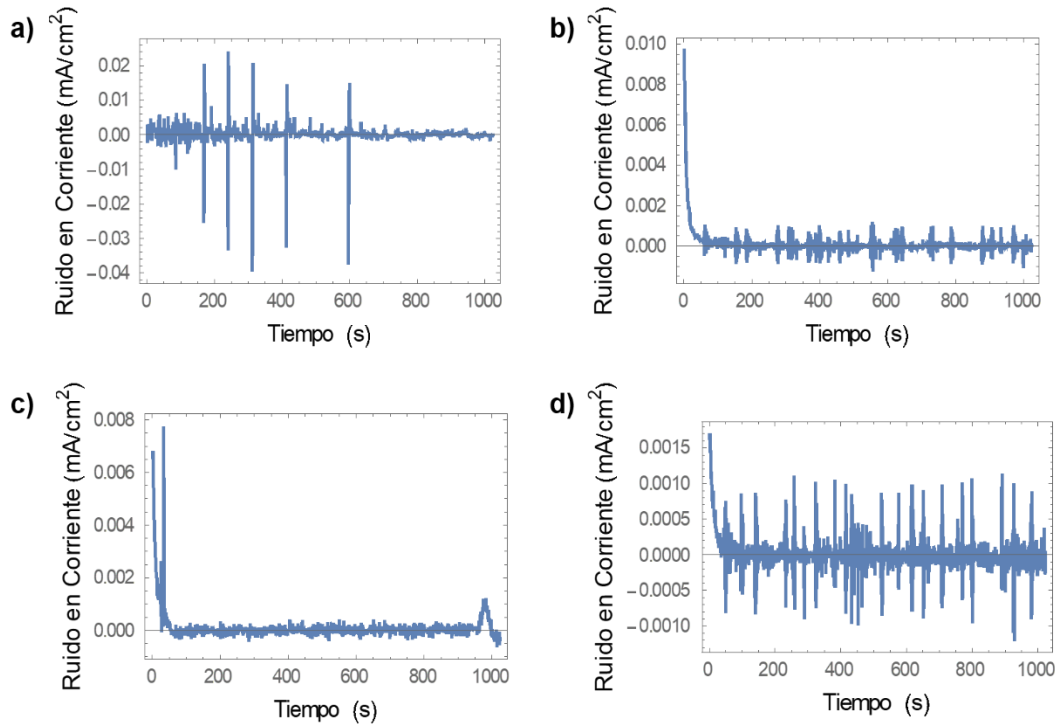
**Figura 33** Registros en ruido en corriente (a) al momento de inmersión (b) 6h (c) 12h (d) 20h para el material Fe40AlCo inmerso en KCl-NaCl 1M a 750 ° C.

En la figura 34 se observan los resultados de ruido en corriente para el material Fe40Al 3%at. Cr a distintos intervalos de tiempo. En la hora de inmersión muestran fluctuaciones importantes alrededor de los 320 s, transitorios anódicos y catódicos de alta intensidad y frecuencia, indicando la presencia de eventos localizados como el nacimiento de picadura y su repasivación. Después de seis horas el material mostró reducir su intensidad de corriente asociado a una pasivación del material, mostrando transitorios de baja amplitud y alta frecuencia, de intensidad  $\pm 0.0004$  mA/cm<sup>2</sup> y al finalizar su corriente se reduce una orden de magnitud más. Esto es asociado a la pasivación de la figura 22



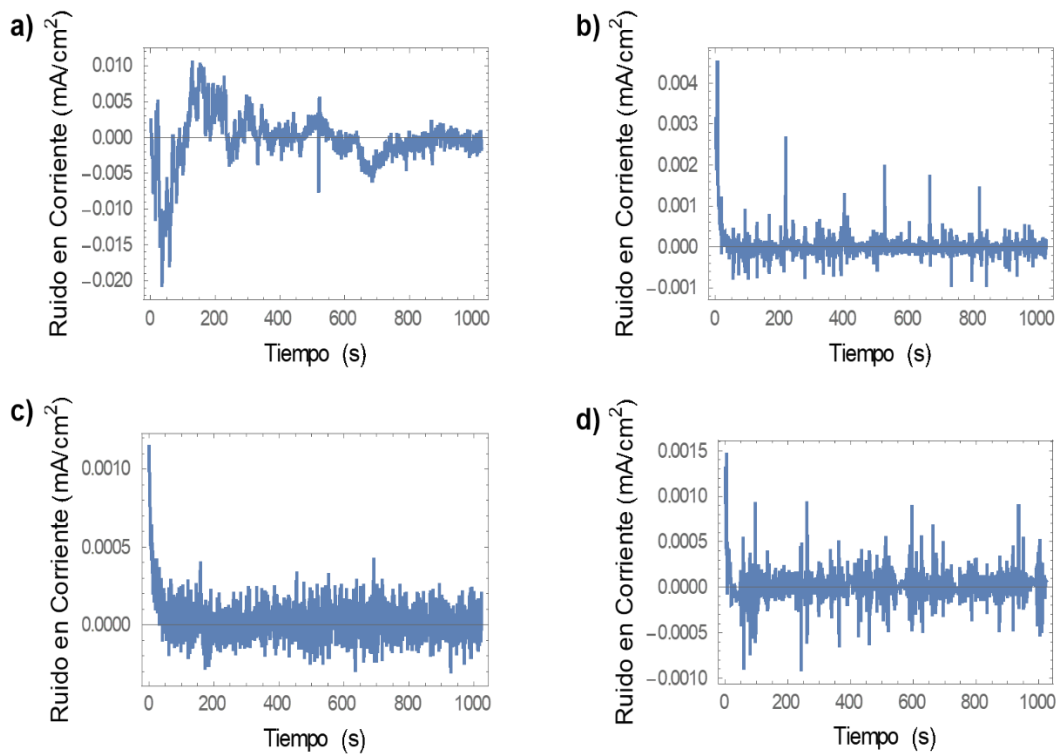
**Figura 34** Series de tiempo para el ruido en corriente (a) al momento de inmersión (b) 6H (c) 12H (d) 20H para el material Fe40Al 3%wt. Cr inmerso en KCl-NaCl 1M a 750 ° C.

La figura 35 mostró al momento de inmersión transitorios de altas amplitudes catódicas y anódicas, estos transitorios estas asociados a un intercambio eléctrico debido a la transferencia de carga en la interfase metal/sal fundida, así como el nacimiento y la pasivación de una picadura. Después de seis horas el material disminuyó sus amplitudes pero observándose mayor frecuencia de transitorios, similarmente durante la hora doce el material, se observan transitorios anódicos de altas amplitudes, mientras que en la hora veinticuatro se observan transitorios frecuentes de intensidad  $\pm 0.0010$  mA



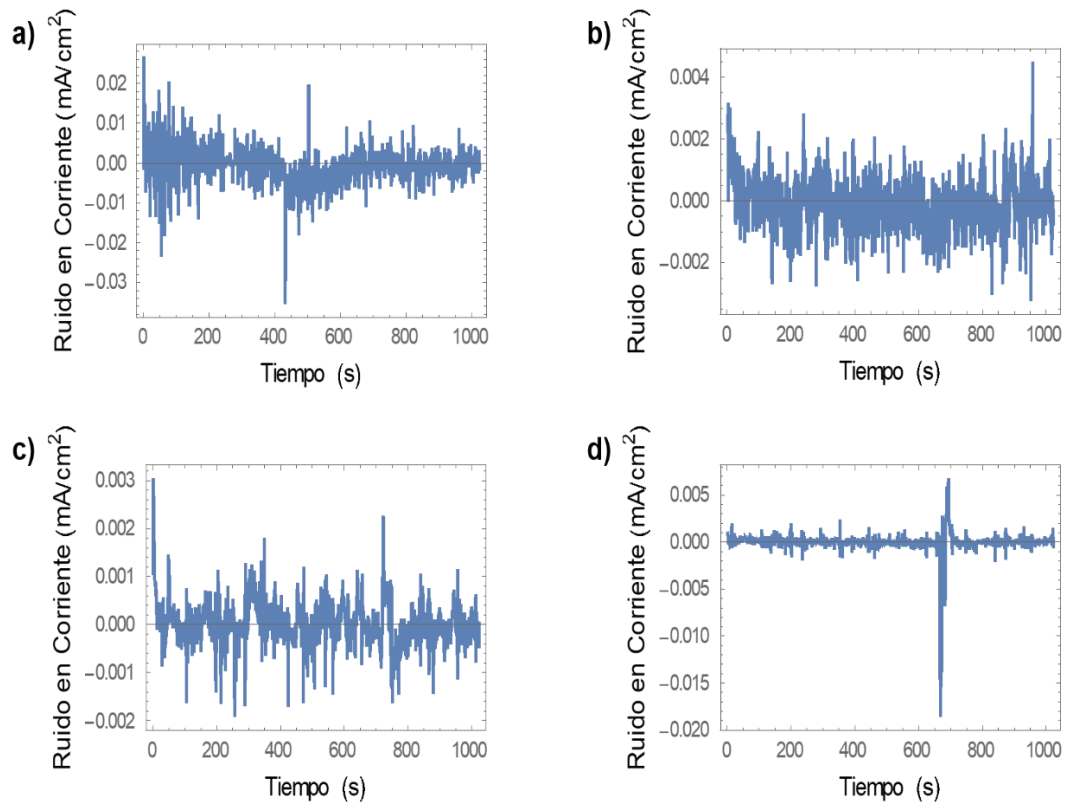
**Figura 35** Series de tiempo para el ruido en corriente (a) Al momento de inmersión (b) 6h (c) 12h (d) 20h para el material Fe40Al Ni inmerso en KCl-NaCl 1M a 750 ° C.

En la figura 36 el intermetálico Fe40Al 3%at. Ag después de la sexta hora mostró transitorios de baja y alta amplitud, indicando ruptura de la capa pasiva y el inicio de picaduras. Durante la hora doce su corriente se redujo una orden de magnitud y mostró un estado pasivo. Al finalizar la prueba se observó el aumento de transitorios de alta amplitud y repeticiones periódicas, lo que indica que aumentó su velocidad de corrosión



**Figura 36** Series de tiempo en el ruido en corriente (a) Al momento de inmersión (b) 6h (c) 12h (d) 20h para el material Fe40AlAg inmerso en KCl-NaCl 1M a 750 ° C.

En la figura 37 presenta los espectros de ruido en corriente obtenidos para el intermetálico Fe40Al 3%at.Ti para diferentes tiempos. En la primera hora de inmersión se mostraron transitorios de alta amplitud, y al finalizar la prueba repetidos transitorios de baja intensidad. Durante la hora seis se observaron transitorios catódicos y anódicos, que son asociados al nacimiento de una picadura y la formación de una película protectora. En la hora doce, se pudieron observar transitorios anódicos y un incremento de cantidad de picos catódicos que indican su repasivación. Finalmente, en la hora veinticuatro la amplitud del ruido aumentó indicando un aumento en la velocidad de corrosión.



**Figura 37** Series de tiempo para el ruido en corriente (a) Al momento de inmersión (b) 6h (c) 12h (d) 20h, para el material Fe40AlTi inmerso en KCl-NaCl 1M a 750 °C.

#### 4.2.4.1. Ruido en resistencia.

En muchas aplicaciones, se realiza el cálculo de la resistencia en ruido electroquímico ( $R_n$ ), el cual se determina como la desviación estándar del potencial en ruido ( $\sigma_v$ ) dividido por la desviación estándar del ruido en corriente ( $\sigma_i$ ) es decir:

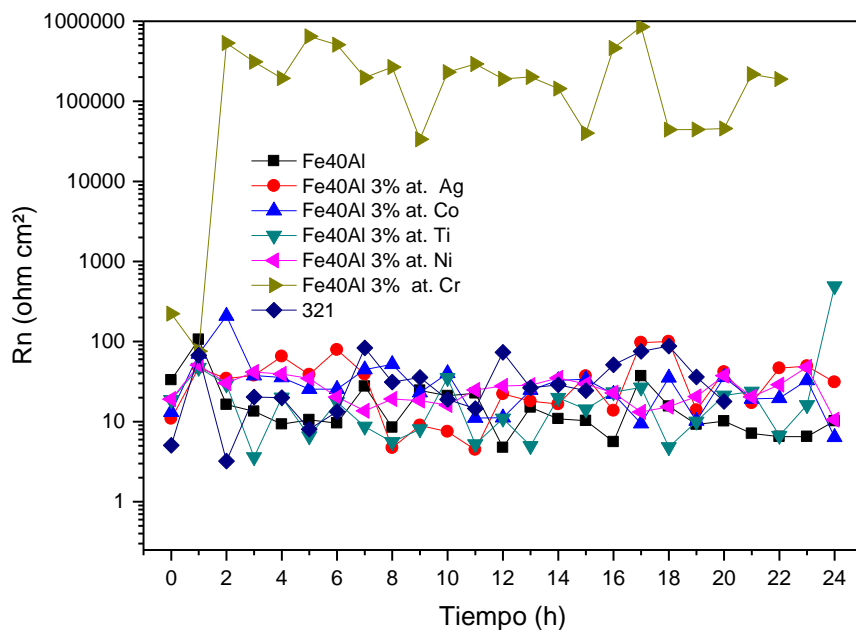
$$R_n = \sigma_v / \sigma_i \quad (2)$$

Este parámetro se ha utilizado para indicar el inicio de la corrosión localizada y también para detectar la formación de fallas en materiales recubiertos, y se ha encontrado que existe una relación inversa entre la resistencia en ruido y la velocidad de corrosión por lo que la  $R_n$  puede

reemplazar a la  $R_p$  en la ecuación de Stern-Geary para determinar la velocidad de corrosión.

Se ha encontrado que esta resistencia en ruido electroquímico es equivalente con el valor calculado de  $R_p$ , el cual se calcula por medio de la aplicación de la técnica LPR. Aunque no en todos los casos se da esta determinación ya que la  $R_n$  tiende a ser bastante más variable que la  $R_p$  (Cottis, 2001).

La figura 38 muestra el efecto de los aleantes (Co, Ti, Ni, Cr, y Ag) en el cambio en el valor de  $R_n$  a través del tiempo para la aleación de Fe40Al y el acero inoxidable 321 en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750 °C. el Fe40Al 3%at. Cr aumentó a partir de la hora tres, superando a todos los materiales incluyendo al acero inoxidable 321



**Figura 38** Efecto de (Ag, Co, Ti, Ni, y Cr) en el cambio en el valor de  $R_n$  a través del tiempo para la aleación de Fe40Al y el acero inoxidable 321 en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750 °C.

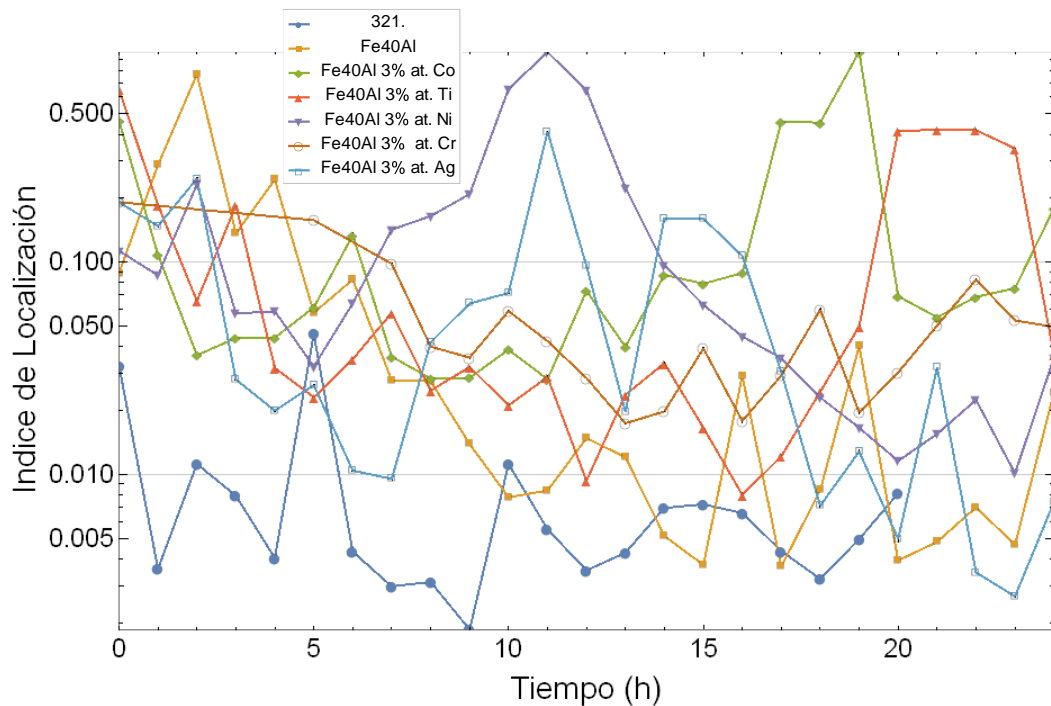


#### 4.2.4.2. Índice de Localización.

El índice de localización (LI) se define como la relación de la desviación estándar y la raíz cuadrada media (RMS, por sus siglas en inglés) de las fluctuaciones de la corriente determinadas en medidas de ruido electroquímico, pueden tener valores de entre 0 y 1. Se propuso en la literatura que los valores de LI pueden usarse para determinar la naturaleza de los mecanismos de corrosión prevalecientes, siendo característico de procesos de corrosión localizada los valores cercanos o iguales a uno, mientras que los valores próximos a cero son indicativo de procesos de corrosión uniforme (Cuevas-Arteaga & Porcayo-Calderón, 2006) La figura 39 indica que el acero 321 es más susceptible a la corrosión uniforme, mientras que las aleaciones de Fe40 Al son más susceptibles a la corrosión mixta, con excepción de las aleaciones con adición de Ni, Ti y Co que en algunos lapsos de tiempo mostraron una gran tendencia a corroerse localizadamente.

**Tabla 2** Intervalos propuestos para indicar el tipo de corrosión en los valores de IL. (Kelly, Inman, 1996)

Tipo de corrosión	Factor de picado
Corrosión uniforme	0.01-0
Tendencia hacia corrosión localizada (corrosión mixta)	0.1-0.01
Corrosión localizada	1-0.1

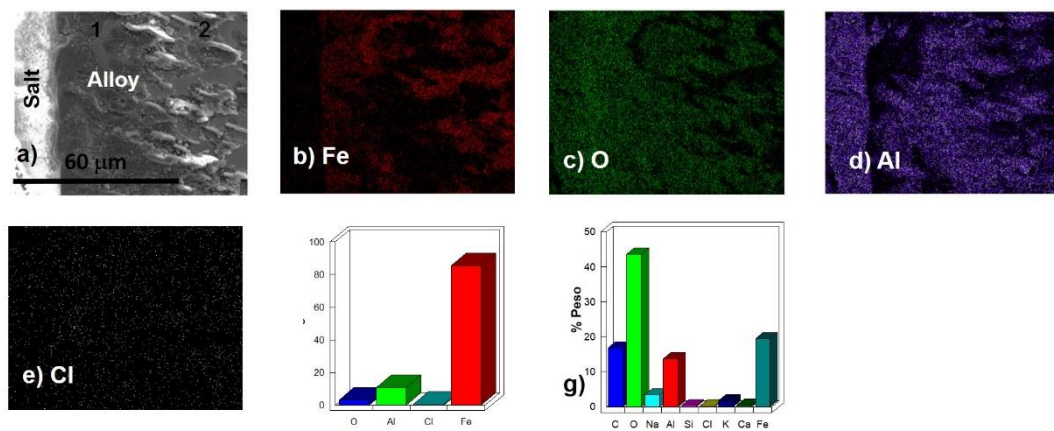


**Figura 39** Índice de localización de los seis materiales intermetálicos y el acero inoxidable 321 en KCl-NaCl 1M a 750 °C.

#### **4.2.5. Análisis por MEB obtenidas por técnicas electroquímicas.**

El grado de daño por sales fundidas de NaCl-KCl 1M donde fueron evaluadas por la técnica electroquímica de EIS, se ilustra en las siguientes figuras obtenidas por MEB de la sección transversal de las probetas. En las figuras 40-45 muestran el aspecto típico que presentan los productos de corrosión formados sobre las aleaciones Fe-40Al, Fe40Al 3%at. (Co, Cr, Ni, Ti) y el acero inoxidable tipo 321 en sales de NaCl y KCl respectivamente, a 750 °C por 24 horas. El daño producido sobre el metal Fe40Al a 750 °C después de 24 horas expuesta en la sal fundida mencionada, para la aleación Fe40Al puede observarse en la figura 40 y la distribución de elementos, la presencia agotada de hierro (b) y aluminio (d), el oxígeno (c) presenta una alta concentración en la aleación y, el cloro (e) penetró ligeramente hacia la aleación. La composición química de la figura

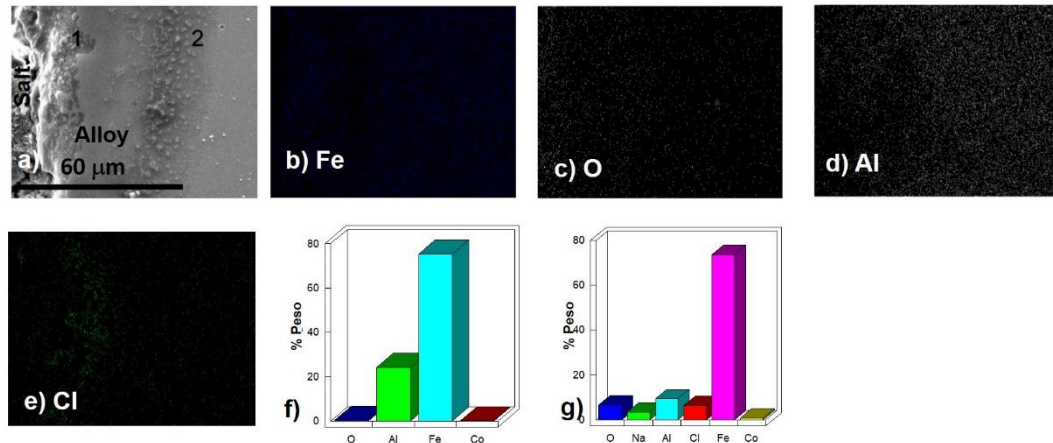
40a representado con el número uno, se muestra en la figura i mostrando que el porcentaje de aluminio es mucho más bajo que la figura j el cual se indica como el número dos de la figura 40a; estas imágenes sugieren la formación de una capa protectora la cual impidió la difusión de la especie agresiva como son los cloruros, los resultados obtenidos por EIS se observó cómo aumenta la resistencia de la solución, y su aumento de la impedancia en bajas frecuencias conforme avanza el tiempo derivado de una probable formación de una barrera protectora.



**Figura 40** Micrografía de la aleación Fe<sub>40</sub>Al en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750°C por 24 h y la distribución de a) Fe, b) O c) Al d) Cl y análisis de espectrometría de dispersión de energía de rayos X los puntos i) 1 j) 2 de la figura 40a

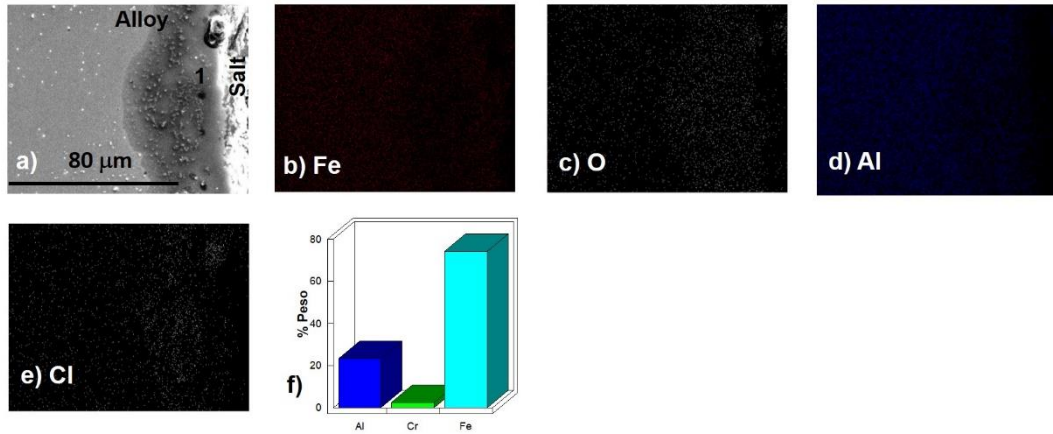
En la figura 41 puede observarse su micrografía y la distribución de elementos del material Fe<sub>40</sub>Al 3%at. Co, el moderado agotamiento de hierro (b) y aluminio (d), y poca concentración de oxígeno (c), el cloro (e) penetró moderadamente hacia la aleación en la zona uno. La composición química de la figura 41a representado con el número uno, se muestra en la figura i mostrando que el porcentaje de aluminio es mucho más bajo que la figura j el cual se indica como el número dos de la figura 41a, de acuerdo a (Espinosa et al., 2003) las reacciones de corrosión están controladas por un proceso de oxidación del metal y reducción de la sales, la relativa actividad de las sales fundidas es importante ya que el potencial de corrosión del metal es frecuentemente controlado por las impurezas de la

sal fundida o en la fase gaseosa, la cual incrementa la velocidad de reacción catódica o el cambio de basicidad o acidez en la sal fundida.



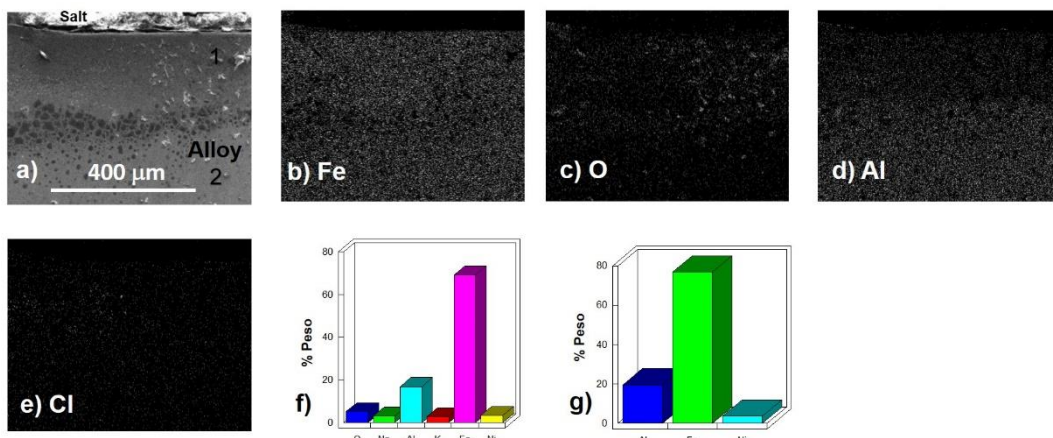
**Figura 41** Micrografía del Fe40Al 3%at. Co en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750°C por 24 h y la distribución de b) Fe, c) O d) Al e) Cl y análisis de espectrometría de dispersión de energía de rayos X los puntos f) 1 g) 2 de la figura 41a

En la figura 42 se muestra el aspecto en sección transversal del material Fe40Al 3%at. Cr, la micrografía y la distribución de elementos nos indican lo siguiente: ligero agotamiento de hierro (b) y aluminio (d), moderada concentración de oxígeno (c) y, ligera difusión de cloro (e) hacia la aleación. Es probable que el ligero agotamiento de hierro y aluminio no logró mantener una capa densa de óxido debido a que el material experimentó un corto tiempo, cabe destacar que el mapeo del elemento cloro sugiere la disolución del óxido protector fue muy acelerada, esto es consistente con el diagrama de bode ya que el valor más alto de la resistencia a la transferencia de carga se obtuvo a las cero horas en bajas frecuencias,



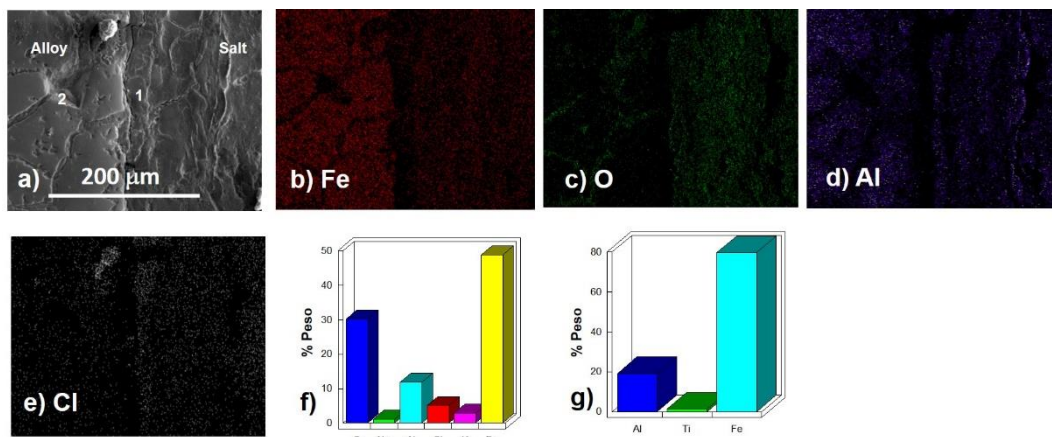
**Figura 42** Micrografía del Fe40Al 3%at. Cr en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750°C por 24 h y la distribución de b) Fe c) O d) Al e) Cl y análisis de espectrometría de dispersión de energía de rayos X los puntos i) 1 de la figura 42a

En la figura 43 se muestra la micrografía de la muestra corroída y la distribución de elementos del material Fe40Al 3%at. Ni, como hierro (b), oxígeno, aluminio (c) y cloro (e) Este análisis mostró la presencia abundante de hierro y un agotamiento de aluminio así como baja concentración de oxígeno en la superficie y las regiones analizadas de la figura 43a representada con el número uno, se muestra en la figura f mostrando que el porcentaje de aluminio fue ligeramente menor que la figura g el cual se indica como el número dos de la figura 43a;



**Figura 43** Micrografía del Fe40Al 3%at. Ni en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750°C por 24 h y la distribución de b) Fe c) O d) Al e) Cl y análisis de espectrometría de dispersión de energía de rayos X los puntos i) 1 j) 2 de la figura 43a

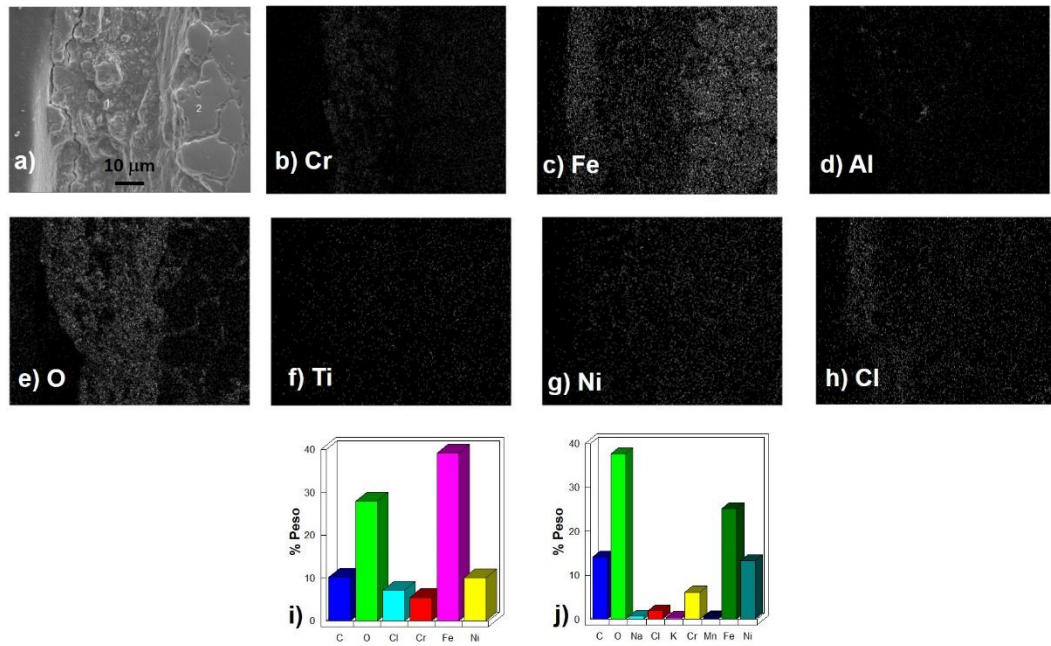
En la figura 44 se muestra la micrografía y la distribución de elementos del material Fe40Al 3%at. Ti, puede observarse la distribución de elementos, la presencia rica de hierro (b) y aluminio (d), baja concentración de oxígeno (c) y, ligera difusión de cloro (e) hacia la aleación. La composición química de la figura 44a representado con el número uno, se muestra en la figura f mostrando que el porcentaje de aluminio es mucho más bajo que la figura g el cual se indica como el número dos de la figura 44a;



**Figura 44** Micrografía del Fe40Al 3%at. Ti en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750°C por 24 h y la distribución de b) Fe c) O d) Al e) Cl y análisis de espectrometría de dispersión de energía de rayos X los puntos i) 1 j) 2 de la figura 44a

El grupo de investigadores de (Cuevas-Arteaga, Uruchurtu-Chavarín, Porcayo-Calderon, Izquierdo-Montalvo, & Gonzalez, 2004) han informado que la protección de los óxidos depende de la formación de una capa densa y coherente, que debe estar libre de fisuras, y puede limitar el transporte de las especies de gas y corrosión a la superficie del metal. En la figura 45 se aprecia la distribución de elementos, la presencia agotada de hierro (c) y una zona rica de oxígeno (e) en la zona 1 y, el cloro (h) penetrando ligeramente hacia la aleación. La composición química de la figura 45a representado con el número uno, se muestra en la figura i mostrando que el porcentaje de aluminio es mucho más bajo que la figura j el cual se indica como el número dos de la figura 45a





**Figura 45** Micrografía del acero inoxidable 321 en la sal fundida de NaCl-KCl 1M a 750°C por 48 h y la distribución de b) Cr, c) Fe d) Al e) O f) Ti g) Ni h) Cl y análisis de espectrometría de dispersión de energía de rayos X los puntos i) 1 j) 2 de la figura 45a

## 5. Conclusiones

Las conclusiones que se extraen de esta tesis son las siguientes:

De acuerdo a las pruebas gravimétricas los intermetálicos Fe40Al con aleantes mostraron casi seis órdenes de magnitud menor en pérdida de masa respecto al acero inoxidable 321. En las curvas de polarización potenciodinámica el material que obtuvo mayor velocidad de corrosión fue el intermetálico Fe40Al 3%at.Ag y de menor velocidad de corrosión el intermetálico Fe40Al 3%at. Co, los materiales que no mostraron corriente de pasivación y potencial de picado fueron los materiales intermetálicos Fe40Al 3%at.Ag y Fe40Al 3%at. Ti En términos generales, los materiales intermetálicos en la serie de tiempo muestran una disminución en la resistencia a la polarización a medida de que transcurre el tiempo; el acero inoxidable 321, se redujo drásticamente desde la hora cinco hasta la hora trece. El contenido de 3% at. Cr y 3%at. Co mostraron mayor resistencia a la polarización, el material que obtuvo menor resistencia a la polarización fue el intermetálico Fe40Al 3%at. Ti. El intermetálico Fe40Al 3%at. Ag obtuvo un ligero aumento de resistencia a la polarización entre hora 14 hasta finalizar la prueba de 24h. Los materiales intermetálicos con aleantes presentaron un mecanismo de control por difusión mientras que el intermetálico base por transferencia de carga, los análisis por difracción de rayos X presentaron la presencia de  $Al_2O_3$ , los resultados de ruido electroquímico mostraron que los intermetálicos tienden a ser susceptibles a la corrosión mixta, con excepción de los aleantes Ni, Ti, Co que en lapsos de tiempo tiende a la corrosión localizada. El acero inoxidable mostró una tendencia general a la corrosión uniforme



## REFERENCIAS

- Ademar, R., Gonzalez-Rodriguez, J. G., Uruchurtu, J., Porcayo-Calderon, J., Salinas-Bravo, V. M., Dominguez-Patiño, G., & Bedolla-Jacuinde, A. (2012). Corrosion behavior of Fe<sub>40</sub>Al alloy with additions of Ti, Ag, and Cr in molten KCl + ZnCl<sub>2</sub>. *International Journal of Corrosion*, 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/146486>
- Alipour, Y., Henderson, P., & Szakálos, P. (2014). The effect of a nickel alloy coating on the corrosion of furnace wall tubes in a waste wood fired power plant. *Materials and Corrosion*. <https://doi.org/10.1002/maco.201307118>
- Aoki, K., & Izumi, O. (1978). On the Ductility of the Intermetallic Compound Ni<sub>3</sub>Al. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 19(4), 203–210. <https://doi.org/10.2320/matertrans1960.19.203>
- ASTM International. (2011). Standard Practice for Preparing , Cleaning , and Evaluating Corrosion Test Specimens. *ASTM International*, 90, 1–9. <https://doi.org/10.1520/G0001-03R11.2>
- Babu, N., Balasubramaniam, R., & Ghosh, A. (2001). High-temperature oxidation of Fe<sub>3</sub>Al-based iron aluminides in oxygen. *Corrosion Science*. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00035-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00035-X)
- Balasubramaniam, R. (2002). Hydrogen in iron aluminides. In *Journal of Alloys and Compounds*. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01630-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01630-9)
- Barraza-Fierro, J. I., Espinosa-Medina, M. A., Hernandez-Hernandez, M., Liu, H. B., & Sosa-Hernandez, E. (2012). Effect of Li and Cu addition on corrosion of Fe-40at.% Al intermetallics in molten LiCl-KCl eutectic salt. *Corrosion Science*. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.02.020>
- Bennett, M. J., & Bull, S. J. (1997). Protection of titanium aluminides by FeCrAlY coatings. *Materials and Corrosion - Werkstoffe Und Korrosion*, 48(1), 48–55. <https://doi.org/10.1002/maco.19970480109>
- Broström, M., Enestam, S., Backman, R., & Mäkelä, K. (2013). Condensation in the KCl–NaCl system. *Fuel Processing Technology*, 105, 142–148. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.08.006>
- C. Barry Carter and M. Grant Norton. (2013). *Ceramic Materials Science and Engineering* (Second). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3523-5>
- Charles, J. (2007). Past, Present and Future of the Duplex Stainless Steels. *Duplex Conference*. <https://doi.org/10.1073/pnas.90.5.1639>
- Chavarin, J. U. (1991). Electrochemical Investigations of the Activation Mechanism of Aluminum. *CORROSION*, 47(6), 472–479. <https://doi.org/10.5006/1.3585281>
- Cho, S. H., Hur, J. M., Seo, C. S., & Park, S. W. (2008). High temperature corrosion of superalloys in a molten salt under an oxidizing atmosphere. *Journal of Alloys and Compounds*.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.01.169>

- Cobb, H. M. (2010). *The history of stainless steel*. ASM International.
- Cottis, R. A. (2001). *CRITICAL REVIEW OF CORROSION SCIENCE AND ENGINEERING Interpretation of Electrochemical Noise Data. CORROSION* (Vol. 57).
- Cuevas-Arteaga, C., & Porcayo-Calderón, J. (2006). Electrochemical noise analysis in the frequency domain and determination of corrosion rates for SS-304 stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, 435–436, 439–446. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.07.078>
- Cuevas-Arteaga, C., Uruchurtu-Chavarín, J., Porcayo-Calderon, J., Izquierdo-Montalvo, G., & Gonzalez, J. (2004). Study of molten salt corrosion of HK-40m alloy applying linear polarization resistance and conventional weight loss techniques. *Corrosion Science*, 46(11), 2663–2679. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.03.002>
- D.O. Albina. (2005). *Theory and Experience on Corrosion of Waterwall and Superheater Tubes of Waste-To-Energy Facilities*. Columbia.
- Darolia, R. (1991). NiAl alloys for high-temperature structural applications. *JOM*. <https://doi.org/10.1007/BF03220163>
- Das, D., Balasubramaniam, R., & Mungole, M. N. (2002). Hot corrosion of carbon-alloyed Fe<sub>3</sub>Al-based iron aluminides. *Materials Science and Engineering A*. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00072-2](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00072-2)
- Deevi, S. C., & Sikka, V. K. (1996). *Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications. Intermetallics* (Vol. 4).
- DeVan, J. H., & Tortorelli, P. F. (1993). The oxidation-sulfidation behavior of iron alloys containing 16-40 AT% aluminum. *Corrosion Science*, 35(5–8), 1065–1071. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90325-B](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90325-B)
- Diaz, R. A. R., Sedano, A., Ocampo, A. M., Porcayo-Calderón, J., Chavarin, J. U., & Perez, M. G. (2013). PRODUCTION OF FeAl NANOSTRUCTURED ALLOY BY MECHANICAL ALLOYING AND. *Avances En Ciencias e Ingeniería*, 4(4), 95–104.
- Espinosa-Medina, M. A., Casales, M., Martinez-Villafañe, A., Porcayo-Calderon, J., Martinez, L., & Gonzalez-Rodriguez, J. G. (2001). Hot corrosion of atomized iron aluminides doped with boron and reinforced with alumina. *Materials Science and Engineering A*. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01659-2](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01659-2)
- Espinosa, M. A., Carbajal De la Torre, G., Porcayo-Calderon, J., Martinez-Villafañe, A., Chacon-Nava, J. G., Casales, M., & Gonzalez-Rodriguez, J. G. (2003). Corrosion of atomized Fe<sub>40</sub>Al based intermetallics in molten Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Materials and Corrosion*, 54(5), 304–310. <https://doi.org/10.1002/maco.200390069>
- Fürbeth, W., & Schütze, M. (2009). Progress in corrosion protection as a requirement for technical progress. *Materials and Corrosion*, 60(7), 481–

494. <https://doi.org/10.1002/maco.200905355>

- G. Sauthoff. (1997). Book review. *Intermetallics*, 5(6), 491–492.
- Gao, G., Stott, F. H., Dawson, J. L., & Farrell, D. M. (1990). Electrochemical monitoring of high-temperature molten-salt corrosion. *Oxidation of Metals*. <https://doi.org/10.1007/BF00665670>
- Gao, Z. L. and W. (2008). HIGH TEMPERATURE CORROSION OF INTERMETALLICS. In *Intermetallics Research Progress*. Nova Science Publishers, Inc.
- Gomes, A., Navas, M., Uranga, N., Paiva, T., Figueira, I., & Diamantino, T. C. (2019). High-temperature corrosion performance of austenitic stainless steels type AISI 316L and AISI 321H, in molten Solar Salt. *Solar Energy*, 177, 408–419. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.11.019>
- Gonzalez-Rodriguez, J. G., Mejia, E., Rosales, I., Salinas-Bravo, V. M., Rosas, G., & MARTINEZ-VILLAFANE, A. (2008). Effect of heat treatment and chemical composition on the corrosion behavior of Ni-Al intermetallics in molten (Li + K) carbonate. *Journal of Power Sources*. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.10.045>
- Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático. (2011). *No Title*.
- Güther, V., Allen, M., Klose, J., & Clemens, H. (2018). Metallurgical processing of titanium aluminides on industrial scale. *Intermetallics*, 103(August), 12–22. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.09.006>
- Hladky, K., Callow, L. M., & Dawson, J. L. (1980). Corrosion Rates from Impedance Measurements: An Introduction. *British Corrosion Journal*. <https://doi.org/10.1179/000705980798318627>
- Hotař, A., & Kratochvíl, P. (2007). The corrosion resistance of iron aluminide Fe<sub>28</sub>Al<sub>3</sub>Cr<sub>0.02</sub>Ce (at%) in a molten glass. *Intermetallics*. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2006.07.006>
- Jordan, J. L., & Deevi, S. C. (2003). Vacancy formation and effects in FeAl. *Intermetallics*, 11(6), 507–528. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(03\)00027-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0966-9795(03)00027-X)
- Judkins, R. R., & Rao, U. S. (2000). Fossil energy applications of intermetallic alloys. *Intermetallics*, 8, 1347–1354. Retrieved from [www.elsevier.com/locate/intermet](http://www.elsevier.com/locate/intermet)
- Kelly, Inman, H. (1996). Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications. *ASTM STP-1277*.
- Khadkikar, P. S., Vedula, K., & Shabel, B. S. (1987). The role of boron in ductilizing Ni<sub>3</sub>Al. *Metallurgical Transactions A*, 18(3), 425–428. <https://doi.org/10.1007/BF02648803>
- Kiamehr, S., Lomholt, T. N., Dahl, K. V., Christiansen, T. L., & Somers, M. A. J. (2017). Application of aluminum diffusion coatings to mitigate the KCl-induced high-temperature corrosion. *Materials and Corrosion*, 68(1), 82–94.

<https://doi.org/10.1002/maco.201609047>

- Kibria, A., Akhundjanov, S. B., & Oladi, R. (2019). Fossil fuel share in the energy mix and economic growth. *International Review of Economics & Finance*, 59, 253–264. <https://doi.org/10.1016/J.IREF.2018.09.002>
- Kimura, Y., & Pope, D. P. (1998). Ductility and toughness in intermetallics. *Intermetallics*, 6(7–8), 567–571. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(98\)00061-2](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(98)00061-2)
- Köhler, J., Moral, A., & Deiikena, B. (2013). Grinding of iron-Aluminides. In *Procedia CIRP*. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2013.06.158>
- Lasalmonie, A. (2006). Intermetallics: Why is it so difficult to introduce them in gas turbine engines? *Intermetallics*. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2006.01.064>
- Lee, D. B., & Santella, M. L. (2004). High temperature oxidation of Ni<sub>3</sub>Al alloy containing Cr, Zr, Mo, and B. *Materials Science and Engineering A*. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.02.012>
- Li, Y. S., & Spiegel, M. (2004). Models describing the degradation of FeAl and NiAl alloys induced by ZnCl<sub>2</sub>KCl melt at 400-450 °C. *Corrosion Science*. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.10.019>
- Li, Y. S., Spiegel, M., & Shimada, S. (2005). Corrosion behaviour of various model alloys with NaCl-KCl coating. *Materials Chemistry and Physics*. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.03.015>
- Liu, C. T., Stringer, J., Mundy, J. N., Horton, L. L., & Angelini, P. (1997). Ordered intermetallic alloys: An assessment. *Intermetallics*. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(97\)00045-9](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(97)00045-9)
- Liu, R. Y., Wang, X., Zhang, J. S., Zhu, M. L., & Li, H. Y. (2004). Corrosion of intermetallic compound Fe<sub>40</sub>Al in molten LiCl and LiCl-Li<sub>2</sub>O. *Journal of Materials Science*. <https://doi.org/10.1023/B:JMASC.0000033433.27934.44>
- M.P.Brady, Pint, B. A., Tororelli, P. F., Wrigth, I. G., & Jr, R. J. H. (2000). High-Temperature Oxidation and Corrosion of Intermetallics. In M.Schutz (Ed.), *Corrosion and Environmental Degradation*. WILEY-VCH Verlag GmbH.
- Marcus, P. (2002). *BOOK REVIEW*. (M. D. Inc, Ed.), *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice* (Vol. 20). <https://doi.org/10.1515/CORRREV.2002.20.6.537>
- Martínez-Villafañe, A., Almeraya-Calderón, M. F., Gaona-Tiburcio, C., Gonzalez-Rodriguez, J. G., & Porcayo-Calderón, J. (1998). High-Temperature Degradation and Protection of Ferritic and Austenitic Steels in Steam Generators. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 7(1), 108–113. <https://doi.org/10.1361/105994998770348124>
- Martinez, L., Amaya, M., Porcayo-Calderon, J., & Lavernia, E. J. (1998). High-temperature electrochemical testing of spray atomized and deposited iron aluminides alloyed with boron and reinforced with alumina particulate. *Materials Science and Engineering: A*, 258(1–2), 306–312.

[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)00949-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00949-6)

- McKamey, C. G. (1996). Iron Aluminides. In N. S. Stoloff & V. K. Sikka (Eds.), *Physical Metallurgy and processing of Intermetallic Compounds* (pp. 351–391). Boston, MA: Springer US. [https://doi.org/10.1007/978-1-4613-1215-4\\_9](https://doi.org/10.1007/978-1-4613-1215-4_9)
- McKamey, C. G., DeVan, J. H., Tortorelli, P. F., & Sikka, V. K. (1991). A review of recent developments in Fe<sub>3</sub>Al-based alloys. *Journal of Materials Research*, 6(08), 1779–1805. <https://doi.org/10.1557/JMR.1991.1779>
- McKamey, C. G., & Maziasz, P. J. (1998). Heat treatment effects for improved creep-rupture resistance of a Fe<sub>3</sub>Al-based alloy. *Intermetallics*. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(97\)00104-0](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(97)00104-0)
- Medina, M. A. E. (2001). *presenta: Degradación en alta temperatura de materiales intermetálicos producidos por la técnica de atomizado*. Centro de investigación en Materiales Avanzados.
- Miltner, A., Beckmann, G., & Friedl, A. (2006). Preventing the chlorine-induced high temperature corrosion in power boilers without loss of electrical efficiency in steam cycles. *Applied Thermal Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2006.01.006>
- Mouritz, A. P. (Ed.). (2012). 12 - Superalloys for gas turbine engines. In *Introduction to Aerospace Materials* (pp. 251–267). Woodhead Publishing. <https://doi.org/https://doi.org/10.1533/9780857095152.251>
- Nielsen, H. P., Frandsen, F. J., Dam-Johansen, K., & Baxter, L. L. (2000). Implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers. *Progress in Energy and Combustion Science*. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(00\)00003-4](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(00)00003-4)
- Nishikata, A., Numata, H., & Tsuru, T. (1991). Electrochemistry of molten salt corrosion. *Materials Science and Engineering A*. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(91\)90265-O](https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90265-O)
- Otero, E., Pardo, A., Merino, M. C., Utrilla, M. V., Loâ Pez, M. D., & Del Peso, J. L. (1999). *Corrosion Behavior of IN-800 Superalloy in Waste-Incineration Environments: Hot Corrosion by Molten Chlorides*. *Oxidation of Metals* (Vol. 51).
- Otsuka, N. (2002). Effects of fuel impurities on the fireside corrosion of boiler tubes in advanced power generating systems - A thermodynamic calculation of deposit chemistry. *Corrosion Science*. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00060-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00060-9)
- Pardo, A., Merino, M. C., Coy, A. E., Viejo, F., Carboneras, M., & Arrabal, R. (2007). Influence of Ti, C and N concentration on the intergranular corrosion behaviour of AISI 316Ti and 321 stainless steels. *Acta Materialia*, 55(7), 2239–2251. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.11.021>
- Pérez-Prado, M.-T., & Kassner, M. E. (2008). 9 - Creep of Intermetallics. In M. E. Kassner (Ed.), *Fundamentals of Creep in Metals and Alloys (Second Edition)* (Second Edi, pp. 183–220). Amsterdam: Elsevier.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-047561-5.00009-9>

- Pérez, F. J., Hierro, M. P., & Nieto, J. (2008). Waste incineration corrosion processes: Oxidation mechanisms by electrochemical impedance spectroscopy. *Materials and Corrosion*.  
<https://doi.org/10.1002/maco.200804139>
- Porcayo-Calderon, J., Sotelo-Mazon, O., Salinas-Bravo, V. M., Arrieta-Gonzalez, C. D., Ramos-Hernandez, J. J., & Cuevas-Arteaga, C. (2012). Electrochemical Performance of Ni20Cr coatings applied by combustion powder spray in ZNCL 2-KCL molten salts. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(2), 1134–1148. Retrieved from <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84857806184&partnerID=tZOtx3y1>
- Psomopoulos, C. S., Bourka, A., & Themelis, N. J. (2009). Waste-to-energy: A review of the status and benefits in USA. *Waste Management*.  
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.11.020>
- Rao, V. S. (2004). A review of the electrochemical corrosion behaviour of iron aluminides. *Electrochimica Acta*, 49(26), 4533–4542.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.05.033>
- Reed, R. C. (2006). *The Superalloys fundamentals and applications. The Superalloys: Fundamentals and Applications* (Vol. 9780521859). Cambridge: Cambridge University Press.  
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511541285>
- Rodríguez-Díaz, R. A., Uruchurtu-Chavarín, J., Molina-Ocampo, A., Porcayo-Calderón, J., González-Pérez, M., López-Oglesby, J. M., ... Juárez-Islas, J. A. (2013). Corrosion behavior of Fe-Al alloy modified with Cr and Ti in simulated physiological human media. *International Journal of Electrochemical Science*, 8(1), 958–972. <https://doi.org/10.1063/1.3282705>
- Rodríguez-Díaz, R. A., Uruchurtu-chavarín, J., Porcayo-Calderon, J., López-Oglesby, J. M., Mendoza, M. E., Ramos-Hernández, J. J., ... Bedolla, A. (2013). Hot corrosion behavior of FeAl intermetallic compound modified with Ti, and Cr in molten salt mixture KCl-ZnCl<sub>2</sub>. *International Journal of Electrochemical Science*.
- Salinas, G., Gonzalez-Rodriguez, J. G., Porcayo-Calderon, J., Salinas-Bravo, V. M., & Espinoza-Medina, M. A. (2012). Effect of Minor Alloying Elements on the Corrosion Behavior of Fe40Al in NaCl-KCl Molten Salts. *International Journal of Corrosion*, 2012, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2012/185842>
- Salinas, G., Gonzalez-Rodriguez, J. G., Porcayo-Calderon, J., Salinas-Bravo, V. M., Lara-Rodriguez, G., & Martinez-Villafañe, A. (2014). Electrochemical study on effect of Au, Ag, Pd and Pt on corrosion behaviour of Fe 3 Al in molten NaCl–KCl. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 49(5), 378–385. <https://doi.org/10.1179/1743278214Y.0000000150>
- Sauthoff, G. (1996). State of intermetallics development. *Materials and Corrosion - Werkstoffe Und Korrosion*. <https://doi.org/10.1002/maco.19960471103>
- Sauthoff, G. (2000). Multiphase intermetallic alloys for structural applications.

*Intermetallics*. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(00\)00045-5](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(00)00045-5)

- Seybolt, A. U. (1970). Oxidation of Ni-20 Cr alloy and stainless steels in the presence of chlorides. *Oxidation of Metals*.  
<https://doi.org/10.1007/BF00603652>
- Shinata, Y., Takahashi, F., & Hashiura, K. (1987). NaCl-induced hot corrosion of stainless steels. *Materials Science and Engineering*.  
[https://doi.org/10.1016/0025-5416\(87\)90404-6](https://doi.org/10.1016/0025-5416(87)90404-6)
- Shirvani, K., Saremi, M., Nishikata, A., & Tsuru, T. (2003). Electrochemical study on hot corrosion of Si-modified aluminide coated In-738LC in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-20 wt.% NaCl melt at 750 °C. *Corrosion Science*.  
[https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00127-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00127-0)
- Sidky, P. S., & Hocking, M. G. (1987). The hot corrosion of Ni-based ternary alloys and superalloys for application in gas turbines employing residual fuels. *Corrosion Science*, 27(5), 499–530.  
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0010-938X\(87\)90093-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0010-938X(87)90093-X)
- Sorell, G. (1997). The role of chlorine in high temperature corrosion in waste-to-energy plants. *Materials at High Temperatures*.  
<https://doi.org/10.1080/09603409.1997.11689546>
- Sotelo-Mazón, O., Cuevas-Arteaga, C., Porcayo-Calderón, J., Salinas Bravo, V. M., & Izquierdo-Montalvo, G. (2014). Corrosion behavior of pure Cr, Ni, and Fe exposed to molten salts at high temperature. *Advances in Materials Science and Engineering*. <https://doi.org/10.1155/2014/923271>
- Spiegel, M. (1999). Salt melt induced corrosion of metallic materials in waste incineration plants. *Materials and Corrosion*, 50(7), 373–393.  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4176\(199907\)50:7<373::AID-MACO373>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4176(199907)50:7<373::AID-MACO373>3.0.CO;2-T)
- Spiegel, M., Zahs, A., & Grabke, H. J. (2003). Fundamental aspects of chlorine induced corrosion in power plants. *Materials at High Temperatures*, 20(2), 153–159. <https://doi.org/10.1179/mht.2003.018>
- Stern, M., & Geary, A. L. (1957). Electrochemical Polarization I: A Theoretical Analysis of the shape of Polarization Curves. *Journal of Electrochemical Society*, 104(1), 56–63.
- Stoloff, N. S. (1998). Iron aluminides: present status and future prospects. *Materials Science and Engineering: A*. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)00909-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00909-5)
- Stoloff, N. S., Liu, C. . T., Deevi, S. . C., Stoloff, N. ., Liu, C. . T., & Deevi, S. . C. (2000). *Emerging applications of intermetallics*. *Intermetallics* (Vol. 8). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(00\)00077-7](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(00)00077-7)
- Stoloff, N. S., & Sikka, V. K. (1996). *Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compounds*. Springer, Boston MA.  
<https://doi.org/10.1007/9781461312154>
- Subramanian, R., McKamey, C. G., Schneibel, J. H., Buck, L. R., & Menchhofer,

- P. A. (1998). Iron aluminide-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites by in situ displacement reactions: Processing and mechanical properties. *Materials Science and Engineering A*. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)00702-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00702-3)
- Sun, H., Zhang, P., & Wang, J. (2018). Effects of alloying elements on the corrosion behavior of Ni-based alloys in molten NaCl-KCl-MgCl<sub>2</sub> salt at different temperatures. *Corrosion Science*, *143*, 187–199. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2018.08.021>
- Tortorelli, P. F., & Natesan, K. (1998). Critical factors affecting the high-temperature corrosion performance of iron aluminides. *Materials Science and Engineering: A*, *258*(1), 115–125. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)00924-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00924-1)
- Vainikka, P., Bankiewicz, D., Frantsi, A., Silvennoinen, J., Hannula, J., Yrjas, P., & Hupa, M. (2011). High temperature corrosion of boiler waterwalls induced by chlorides and bromides. Part 1: Occurrence of the corrosive ash forming elements in a fluidised bed boiler co-firing solid recovered fuel. *Fuel*, *90*(5), 2055–2063. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.01.020>
- Wang, C. J., & Li, C. C. (2004). The high-temperature corrosion of austenitic stainless steel with a NaCl deposit at 850°C. *Oxidation of Metals*. <https://doi.org/10.1023/B:OXID.0000032335.40917.4f>
- Wang, J., Qian, J., Zhang, X., & Wang, Y. (2011). Research status and progress of NiAl based alloys as high temperature structural materials. *Rare Metals*, *30*(1), 422–426. <https://doi.org/10.1007/s12598-011-0317-2>
- Wang, L., Øye, B., Skreiberg, Ø., Becidan, M., Vatland, P. S., Fossum, M., & Stuen, J. (2017). Characterization of ash deposits from municipal solid waste (MSW) incineration plants. *Energy Procedia*, *142*, 630–635. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.104>
- Westbrook, J. H. (1996). Applications of Intermetallic Compounds. *MRS Bulletin*, *21*(05), 26–29. <https://doi.org/10.1557/S0883769400035478>
- White, C. L., & Stein, D. F. (1978). Sulfur segregation to grain boundaries in Ni<sub>3</sub>Al and Ni<sub>3</sub>(Al,Ti) alloys. *Metallurgical Transactions A*. <https://doi.org/10.1007/BF02647165>
- Williams, J. C., & Starke, E. A. (2003). Progress in structural materials for aerospace systems<sup>11</sup>The Golden Jubilee Issue—Selected topics in Materials Science and Engineering: Past, Present and Future, edited by S. Suresh. *Acta Materialia*, *51*(19), 5775–5799. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.08.023>
- Yamaguchi, M., Inui, H., & Ito, K. (2000). High-temperature structural intermetallics. *Acta Materialia*. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00301-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00301-8)
- Zeng, C. L., Wang, W., & Wu, W. T. (2001). Electrochemical impedance models for molten salt corrosion. *Corrosion Science*, *43*, 787–801. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00108-6](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00108-6)
- Zhang, D. Q., Tan, S. K., & Gersberg, R. M. (2010). Municipal solid waste



management in China: Status, problems and challenges. *Journal of Environmental Management*, 91(8), 1623–1633.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.03.012>

Ziegler, N. A. (1932). Resistance of iron-aluminum alloys to oxidation at high temperatures. *Inst. Mining Met. Engr., Inst. Metals Division, Tech. Pub*, (450), 6.



GOBIERNO AUTÓNOMO DEL ESTADO DE MORELOS



**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS**

Jefatura de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas

Cuernavaca, Morelos, a 29 de noviembre de 2018.

**DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ  
COORDINADOR DEL POSGRADO  
EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS  
PRESENTE**

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la tesis titulada "EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN ALTA TEMPERATURA DEL Fe40Al CON ADICIÓN DE ELEMENTOS" que presenta la alumna LUCIA MARGARITA ROMO MENCHACA, para obtener el título de DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS con opción terminal en TECNOLOGÍA DE MATERIALES.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DRA. MARINA VLASOVA	Aprobado	
DR. SERGIO ALONSO SERNA BARQUERA	Aprobado	
DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN	Aprobado	
DR. ROY LÓPEZ SESENES	Aprobado	
DR. MYKOLA KAKAZEY	Aprobado	
DR. JESÚS PORCAYO CALDERÓN	Aprobado	
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ	Aprobado	

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

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

