



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA

FACULTAD DE QUÍMICA

DEGRADACIÓN DE MATERIALES INTERMETÁLICOS
BASE Fe-Al EN SALES FUNDIDAS Y GASES OXIDANTES

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA - CORROSIÓN

P R E S E N T A

JESÚS ISRAEL BARRAZA FIERRO

TUTOR:

DR. ELICEO SOSA HERNÁNDEZ

2009





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ
Secretario: DR. PEDRO ROQUERO TEJEDA
Vocal: DR. JESÚS PORCAYO CALDERÓN
1^{er.} Suplente: DR. MARCO ANTONIO ESPINOSA MEDINA
2^{do.} Suplente: DRA. MARISELA ESTEFANÍA ÁNGELES MEDINA
SAN MARTÍN

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO

TUTOR DE TESIS:

DR. ELICEO SOSA HERNÁNDEZ

FIRMA

Dios te agradezco porque siempre nos das esperanza y amor, sin ellos la vida no tendría sentido.

A ti, mamita hermosa, María del Carmen Fierro Ocampo, porque sin tu amor, tu apoyo en los peores momentos, tu aliento a seguir tratando y un sinfín de cosas nunca podría haber terminado este ciclo educativo. Gracias mamita, la vida no me va alcanzar para retribuirte un poquito de tu amor hacia mí.

A ti, Irais, hermano, por compartir mis buenos y malos momentos. Tanta diversión y seriedad.

A ti, que aunque no estás a mi lado físicamente, me ayudaste desde una revisión hasta un buen o mal comentario en el momento justo. No sabes lo que significas en mi vida. Que te vaya bien siempre en los caminos que decidas incursionar.

A ti, Dr. Eliceo Sosa Hernández, gracias por todo, desde quedarte a revisar conmigo las ideas acerca del trabajo, tus ganas de sacar conclusiones, hasta tu disposición de tiempo para mí y al fin por todo lo que se me escape, tú fuiste alguien que me influenció para querer concluir este pesado ciclo de Maestría.

A ti, Dr. Marco Antonio Espinosa Medina, mi estimado Michoacano de hueso colorado, por todo lo que me transmitiste acerca de tu dominio en el tema, por soportar mi necedad en algunas ideas y hacerme ver que algunas, no todas, eran erróneas.

Agradecimientos

Doy gracias de manera doble al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada durante mi ciclo de Maestría y por el soporte económico asignado al proyecto SEP-2003-C01-43360, con el cual se adquirió mucho del instrumental y materiales necesarios para este trabajo.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por la facilidad dada en el acceso a su infraestructura.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por toda la formación intelectual, física y emocional.

Al pueblo de México, ya que con parte de sus impuestos, mi educación y este trabajo han sido posibles.

Al Dr. Homero Castañeda López por la parte formativa que me dio en sus clases de Maestría.

A todos los miembros asignados a revisar este trabajo, por su tiempo en realizar las observaciones necesarias para mejorar este trabajo.

A mis compañeros de Maestría: Octavio Vázquez, Edgar López, Roberto Maya y demás Metalúrgicos por toda la convivencia buena y mala.

Índice de Títulos.

1 Estado del arte.....	1
1.1 Materiales usados en medios de alta temperatura.....	1
1.1.1 Compuestos intermetálicos.....	1
1.1.2 Intermetálico tipo Fe ₃ Al.....	2
1.1.3 Intermetálico FeAl.....	3
1.2 Corrosión en sales fundidas.....	4
1.2.1 Sales fundidas.....	4
1.2.2 Sales encontradas en turbinas de gas.....	5
1.2.3 Sales encontradas en calderas de carbón.....	5
1.2.4 Sales encontradas en calderas de combustibles fósiles.....	5
1.2.5 Sales encontradas en calderas de desechos orgánicos e inorgánicos.....	5
1.2.6 Parámetros en la corrosión por sales fundidas.....	6
1.2.6.1 Potenciales electroquímicos.....	6
1.2.6.2 Medidas de acidez y basicidad.....	7
1.2.6.3 Diagramas termodinámicos.....	7
1.2.7 Medidas de la velocidad de corrosión.....	9
1.2.7.1 Métodos de prueba.....	9
1.2.7.2 Hornos.....	10
1.2.7.3 Celda electroquímica.....	10
1.2.7.4 Electrodo de trabajo y contraelectrodos.....	11
1.2.7.5 Electrodo de referencia.....	11
1.2.8 Prevención de la corrosión en sales fundidas.....	11
1.3.-Corrosión producida por gases en altas temperaturas.....	12
1.3.1 Atmósferas agresivas.....	12
1.3.1.1 Atmósferas con oxígeno y aire.....	13
1.3.1.2 Atmósferas con azufre.....	13
1.3.1.3 Atmósferas con carbono.....	14
1.3.1.4 Atmósferas con cloro.....	14
1.3.2 Capas de óxidos protectoras en ambientes de alta temperatura.....	14
1.3.2.1 Factores que influyen en la protección de los aluminuros de hierro por capas de productos.....	15
1.3.2.2 Tipos de alúmina formados sobre los intermetálicos Fe-Al.....	16
1.3.2.3 Influencia de la adherencia en el periodo de vida de componentes metálicos.....	16
1.3.2.5 Adherencia de la capa de Al ₂ O ₃	17

1.3.2.5.1 El efecto de la segregación de azufre en la adherencia de alúmina.	17
1.3.2.5.2 Elementos reactivos en la adherencia de la alúmina.	18
1.3.2.5.3 Defectos en interfases y dentro de la capa de alúmina.	18
1.3.2.5.4 Efecto de la resistencia del sustrato en la adherencia.	18
1.3.3 Modelos cinéticos de crecimiento de capas de alúmina bajo atmosferas que contienen oxígeno.....	19
2. Objetivos.....	21
3 Procedimiento experimental.....	22
3.1 Materiales empleados.....	23
3.1.1 Materiales intermetálicos.	23
3.1.2 Sal y materiales adicionales en los ensayos de corrosión.	23
3.1.3 Materiales adicionales en las pruebas de oxidación.....	23
3.1.4 Instrumental utilizado en las pruebas.....	24
3.2 Preparación de los electrodos.	24
3.3 Características y preparación de la sal usada como electrolito en las pruebas de corrosión. ...	24
3.4 Montaje de la celda electroquímica.....	26
3.5 Procedimiento para la obtención de las curvas de polarización.	26
3.6 Procedimiento para la obtención de las medidas de resistencia a la polarización.	27
3.7 Procedimiento para las mediciones por la técnica de impedancia electroquímica.	27
3.8 Procedimiento en las pruebas de oxidación isotérmica.....	27
4 Resultados de las técnicas de corriente directa.	29
4.1 Resultados de las curvas de polarización.	29
4.1.1 Curvas de polarización a 450° C.....	30
4.1.2 Curvas de polarización a 500°C.....	33
4.1.3 Curvas de polarización a 550°C.....	36
4.1.4 Curvas de polarización anódicas para la aleación Fe-40%atAl.	39
4.1.5 Curvas de polarización anódica para la aleación FeAl-1%Li.	41
4.1.6 Curvas de polarización anódica para la aleación FeAl-3%Li.	42
4.1.7 Curvas de polarización anódica para la aleación FeAl-3%Cu.....	44
4.1.8 Curvas de polarización anódica para la aleación FeAl-5%Cu.....	46
4.2 Curvas de Resistencia a la Polarización Lineal (RPL)	47
4.2.1 Resultados de Velocidad de corrosión vs. tiempo a 450°C.	48
4.2.2 Resultados de Velocidad de corrosión vs tiempo a 500°C.	50
4.2.3 Velocidad de corrosión vs tiempo a 550°C.....	52

4.2.4 Velocidad de corrosión de FeAl.	54
4.2.5 Velocidad de corrosión vs tiempo de FeAl-1%Li.	57
4.2.6 Velocidad de corrosión vs tiempo de FeAl-3%Li.	61
4.2.7. Velocidad de corrosión vs tiempo de FeAl-3%Cu.	64
4.2.8 Velocidad de corrosión vs tiempo de FeAl-5%Cu.....	67
5 Resultados de las técnicas de corriente alterna (Impedancia Electroquímica).....	71
5.1 Resultados de Impedancia Electroquímica a 450°C.	72
5.2 Resultados de Impedancia Electroquímica a 500°C.	74
5.3 Resultados de Impedancia Electroquímica a 550°C.	76
5.4 Circuitos equivalentes usados para analizar los resultados de la técnica de Impedancia Electroquímica.	79
5.5 Resultados de Impedancia Electroquímica del material FeAl.....	80
5.6 Resultados de Impedancia Electroquímica del material FeAl-1%Li.	84
5.7 Resultados de Impedancia Electroquímica del material FeAl-3%Li.	87
5.8 Resultados de Impedancia Electroquímica del material FeAl-3%Cu.....	90
5.9 Resultados de Impedancia Electroquímica del material FeAl-5%Cu.....	92
6 Mecanismo propuesto en la formación de las capas protectoras de los intermetálicos FeAl con un tercer aleante en la sal fundida de 59%molLiCl-41%molKCl.	96
7 Resultados de las pruebas de oxidación isotérmica.	100
7.1 Resultados de oxidación isotérmica del intermetálico FeAl.....	100
7.2 Resultados de oxidación isotérmica del intermetálico FeAl-1%Li.	103
7.3 Resultados de oxidación isotérmica del intermetálico FeAl-3%Li.	105
7.4 Resultados de oxidación isotérmica del intermetálico FeAl-3%Cu.....	107
7.5 Resultados de oxidación isotérmica del intermetálico FeAl-5%Cu.....	109
7.6 Resultados de oxidación isotérmica de los cinco intermetálicos a 1000°C.....	111
8 Sumario de los resultados por técnica experimental empleada.	113
9 Conclusiones.	117
Apéndice 1. Curvas de polarización.	119
Apéndice 2. Impedancia Electroquímica.....	121
Bibliografía	128

Índice de Figuras.

Figura 1. (a) Diagrama de fases del sistema Fe-Al, (b) Estructura cristalina; B2 de la fase FeAl y DO_3 de la fase Fe_3Al . [27]	3
Figura 2. Diagrama Potencial vs. pO^{-2} para el sistema Fe- Na_2SO_4 a $900^\circ C$ [36].	8
Figura 3. Esquema de celda electroquímica usada en corrosión de altas temperaturas [47].	10
Figura 4 Diagrama que describe el proceso de las pruebas electroquímicas.	22
Figura 5 Gráfica con los resultados de los análisis: termogravimétrico y diferencial térmico de la sal 59% mol LiCl-41% KCl. Las flechas indican las escalas correspondientes a cada prueba. (negra, pérdida de peso y rosa, diferencial térmico).....	25
Figura 6 Esquema del soporte usado para fijar los electrodos.	26
Figura 7 Curvas de polarización a $450^\circ C$	30
Figura 8 Rama anódica de las curvas de polarización a $450^\circ C$,	30
Figura 9 Acercamiento donde se observa las pasivaciones marcadas con el número de 3 y 4 de la figura 7.	31
Figura 10 Curvas polarización a $500^\circ C$	33
Figura 11 Ramas anódicas de las curvas de polarización a $500^\circ C$. Los números indican cambios de pendiente y formación productos sobre la superficie de los materiales, (b) un acercamiento de la misma figura de los puntos 1 y 2.	33
Figura 12 Acercamiento donde se observa las pasivaciones marcadas con el número de 3 de la figura 10.	34
Figura 13 Curvas de polarización a $550^\circ C$	36
Figura 14 Ramas anódicas de las curvas de polarización a $550^\circ C$. Los números indican cambios de pendiente y formación productos sobre la superficie de los materiales, (b) un acercamiento de la misma figura de los puntos 1 y 2.	36
Figura 15 Acercamiento donde se observa las pasivaciones marcadas con el número 3 de la figura 13.	37
Figura 16 Curvas de polarización anódica de FeAl.....	39
Figura 17 Curvas polarización anódica de FeAl-1%Li. Los números indican los cambios de pendiente y pasivaciones en las curvas anódicas.....	41
Figura 18 Curvas de polarización anódica de FeAl-3%Li.....	42
Figura 19 Curvas de polarización anódica de FeAl-3%Cu.	44
Figura 20 Curvas de polarización anódica de FeAl-5%Cu.....	46
Figura 21 Cinética de corrosión a $450^\circ C$	48
Figura 22 Acercamiento de la cinética a $450^\circ C$	48
Figura 23 Cinética de corrosión a $500^\circ C$	50
Figura 24 Acercamiento de la cinética a $500^\circ C$	50
Figura 25 Cinética de corrosión a $550^\circ C$	52
Figura 26 Acercamiento de la cinética a $550^\circ C$	52
Figura 27 Cinética de corrosión para FeAl a $450^\circ C$, $500^\circ C$ y $550^\circ C$	54
Figura 28 (a) Micrografía de FeAl a $450^\circ C$ tomada después de 4320 minutos de inmersión en la sal fundida, (b) Mapeo de hierro, (c) Mapeo de aluminio, (d) Mapeo de oxígeno.	56
Figura 29 Cinética de corrosión para FeAl-1%Li a $450^\circ C$, $500^\circ C$ y $550^\circ C$	57
Figura 30 (a) Micrografía de FeAl-1%Li a $450^\circ C$ tomada después de 4320 minutos de inmersión en la sal fundida, (b) Mapeo de hierro, (c) Mapeo de aluminio, (d) Mapeo de oxígeno.....	59
Figura 31 (a) Micrografía FeAl-1%Li a $500^\circ C$ tomada después de 4320 minutos de inmersión en la sal fundida, (b) Mapeo de hierro, (c) Mapeo de aluminio, (d) Mapeo de oxígeno.	60

Figura 32 Cinética de corrosión para FeAl-3%Li a 450°C, 500°C y 550°C. Los números indican la zona de cambio de cinética de un estado transiente a uno estable. (1) 450°C, (2) 500°C y (3)550°C.	61
Figura 33 (a) Micrografía de FeAl-3%Li a 450°C tomada después de 4320 minutos de inmersión en la sal fundida, (b) Mapeo de hierro, (c) Mapeo de aluminio, (d) Mapeo de oxígeno.	63
Figura 34 Cinética de corrosión para FeAl-3%Cu a 450°C, 500°C y 550°C. (b) Acercamiento de 0 a 1500 min.	64
Figura 35 (a) Micrografía FeAl-3%Cu a 450°C tomada después de 4320 minutos de inmersión en la sal fundida, (b) Mapeo de hierro, (c) Mapeo de aluminio, (d) Mapeo de oxígeno, (e) Mapeo de cobre, (f) Mapeo de cloro.	66
Figura 36 Cinética de corrosión para FeAl-5%Cu a 450°C, 500°C y 550°C. (b) Acercamiento en corriente de 0 a 0.9 $\mu\text{A cm}^{-2}$.	67
Figura 37 (a) Micrografía FeAl-5%Cu a 500°C tomada después de 3000 minutos de inmersión en la sal fundida, (b) Mapeo de hierro, (c) Mapeo de aluminio, (d) Mapeo de oxígeno, (e) Mapeo de cobre, (f) Mapeo de cloro.	69
Figura 38 (a) Micrografía FeAl-5%Cu a 500°C tomada después de 4320 minutos de inmersión en la sal fundida, (b) Mapeo de hierro, (c) Mapeo de aluminio, (d) Mapeo de oxígeno, (e) Mapeo de cobre, (f) Mapeo de cloro.	70
Figura 39 (c) Diagrama de Bode (frecuencia vs ángulo de fase).	72
Figura 40 (c) Diagrama de Bode (frecuencia vs ángulo de fase).	73
Figura 41 (a) Diagrama de Nyquist a 500°C de las aleaciones a los 60 min, (b) Acercamiento a 40 $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$, (c) Acercamiento a 5 Ohm, (d) Diagrama de Bode (frecuencia vs ángulo de fase).	74
Figura 42 Diagrama de Nyquist a 500°C de las aleaciones a los 720 min, (b) Acercamiento a 10 $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$, (c) Acercamiento a 4 Ohm, (d) Diagrama de Bode (frecuencia vs ángulo de fase).	75
Figura 43 Diagrama de Nyquist a 550°C de las aleaciones a los 60 min, (b) Acercamiento a 20 $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$, (c) Acercamiento a 6 Ohm, (d) Diagrama de Bode (frecuencia vs ángulo de fase).	77
Figura 44 Diagrama de Nyquist a 550°C de las aleaciones a los 720 min, (b) Acercamiento a 20 $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$, (c) Acercamiento a 11.40 Ohm, (d) Diagrama de Bode (frecuencia vs ángulo de fase).	78
Figura 45 Circuitos equivalentes asociados al comportamiento de las interfases.	79
Figura 46 Diagrama de Nyquist (a) 450°C, (c) 500°C, (e) 550°C y Diagrama de Bode (b) 450°C, (d) 500°C, (f) 550°C para la aleación base Fe-40%at.Al.	81
Figura 47 Diagramas de Nyquist (a) 450°C, (c) 500°C, (e) 550°C y Diagramas de Bode (b) 450°C, (c) 500°C, (f) 550°C para la aleación FeAl-1%Li.	85
Figura 48 Diagramas de Nyquist (a) 450°C, (c) 500°C, (e) 550°C y Diagramas de Bode (b) 450°C, (c) 500°C, (f) 550°C para la aleación FeAl-3%Li.	89
Figura 49 Diagramas de Nyquist (a) 450°C, (c) 500°C, (e) 550°C y Diagramas de Bode (b) 450°C, (c) 500°C, (f) 550°C para la aleación FeAl-3%Cu.	91
Figura 50 Diagramas de Nyquist (a) 450°C, (c) 500°C, (e) 550°C y Diagramas de Bode (b) 450°C, (c) 500°C, (f) 550°C para el material FeAl-5%Cu.	95
Figura 51 Efecto de la temperatura en cambio de peso de la aleación FeAl con el tiempo.	100
Figura 52 Micrografías del material FeAl oxidado isotérmicamente a (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C, (d) 1100°C.	102
Figura 53 Efecto de la temperatura en el cambio de peso de la aleación FeAl-1%Li con el tiempo.	103
Figura 54 Micrografías del material FeAl-1%Li oxidado isotérmicamente a (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C.	104
Figura 55 Efecto de la temperatura en el cambio de peso de la aleación FeAl-3%Li con el tiempo.	105

Figura 56 Micrografías del materia FeAl-3%Li oxidado isotérmicamente a (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C.	106
Figura 57 Efecto de la temperatura en el cambio de peso de la aleación FeAl-3%Cu con el tiempo.	107
Figura 58 Micrografías del materia FeAl-3%Cu oxidado isotérmicamente a (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C.	108
Figura 59 Efecto de la temperatura en el cambio de peso de la aleación FeAl-5%Cu con el tiempo.	109
Figura 60 Micrografías del material FeAl-5%Cu oxidados isotérmicamente a (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C.	110
Figura 61 Efecto de elemento aleante en el cambio de peso con el tiempo a 1000°C.	111
Figura 62 Esquema de una curva potenciodinámica y los parámetros que se pueden obtener, (A) curva de un material con una película adherente y protectora, (B) curva de una material con una película porosa.	119

Índice de tablas

Tabla 1 Composición química de los aluminuros de hierro usados.....	23
Tabla 2 Parámetros obtenidos de las curvas de polarización a 450°C.....	31
Tabla 3 Parámetros obtenidos de las curvas de polarización a 500°C.....	34
Tabla 4 Parámetros obtenidos de las curvas de polarización a 550°C.....	37
Tabla 5 Parámetros obtenidos de las curvas de polarización anódica de FeAl.	39
Tabla 6 Parámetros de las curvas de polarización anódica para FeAl-1%Li.	41
Tabla 7 Parámetros de las curvas de polarización anódica para FeAl-3%Li.....	42
Tabla 8 Parámetros de las curvas de polarización anódica para FeAl-3%Cu.....	44
Tabla 9 Parámetros de las curvas de polarización anódica para FeAl-5%Cu.....	46
Tabla 10 Parámetros obtenidos de los ajustes de la aleación FeAl.	82
Tabla 11 Parámetros obtenidos de los ajustes de la aleación FeAl-1%Li.....	84
Tabla 12 Parámetros obtenidos de los ajustes de la aleación FeAl-3%Li.....	87
Tabla 13 Parámetros obtenidos de los ajustes de la aleación FeAl-3%Cu.....	90
Tabla 14 Parámetros obtenidos de los ajustes de la aleación FeAl-5%Cu.....	93
Tabla 15. Serie electromotriz en LiCl-KCl [118].	98
Tabla 16. Constantes de crecimiento parabólico obtenidas para el material FeAl.	101
Tabla 17 Constantes de crecimiento parabólico obtenidas para el material FeAl-1%Li.....	103
Tabla 18 Constantes de crecimiento parabólico obtenidas para el material FeAl-3%Li.....	106
Tabla 19 Constantes de crecimiento parabólico obtenidas para el material FeAl-3%Cu.....	107
Tabla 20 Constantes de crecimiento parabólico obtenidas para la aleación FeAl-5%Cu.....	109
Tabla 21 Constantes de crecimiento parabólico obtenidas a 1000°C.....	111
Tabla 22 Expresiones de impedancia para algunos elementos eléctricos.....	124

Resumen.

Los procesos industriales se han modificado para satisfacer las necesidades de una sociedad en constante crecimiento. El escalamiento de los pasos en la cadena productiva ha traído consigo problemas de ingeniería de los cuales no se tenía conocimiento previo, por ejemplo: la corrosión no acuosa en ambientes de alta temperatura (desde 100 hasta 1600°C según el proceso industrial tratado). En esta condición, los materiales deben de conservar sus propiedades mecánicas, al igual que su resistencia química a los ambientes industriales. Los materiales típicos como aceros, aleaciones base níquel, entre otros; han mostrado funcionar bien; aunque con el objetivo de crear materiales con mayor costo-beneficio se han explorado el uso de otras aleaciones; tal como aquéllas basadas en compuestos intermetálicos.

Los intermetálicos son compuestos formados entre metales, con la posibilidad de dos o más elementos metálicos, sus redes cristalinas difieren a la de sus constituyentes y se dice que tienen una “super-red” que les confiere mejor resistencia mecánica en altas temperaturas, comparada con otros materiales usados por el ser humano. Sin embargo, su tenacidad a temperatura ambiente es muy baja, por lo tanto la fabricación industrial de piezas monolíticas de intermetálico se ve disminuida. En la década de los 80 Liu [1] logró mejorar la ductilidad de compuestos intermetálicos, tipo Ni_3Al , lo cual condujo a la investigación de sus propiedades mecánicas y a la evaluación de su resistencia a la corrosión. Posteriormente, las investigaciones de aluminuros de níquel sufrieron una transición a los de hierro con el objetivo de mejorar su resistencia a la sulfidación[2]. Por lo anterior, se han realizado investigaciones de intermetálicos tipo Fe_3Al y $FeAl$, donde ha existido una caracterización de su microestructura, propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión[2]. Después de esto se ha intentado mejorar las propiedades mecánicas de los $FeAl$ en alta temperatura y su ductilidad a temperatura ambiente a través de la adición de elementos aleantes como Li, Cu, Ag, Ce[3]; aunque el efecto de tal adición en fenómenos químicos no se ha analizado. Así que en este trabajo, se realizó una serie de experimentos para obtener el efecto de agregar Li y Cu en una aleación Fe-40%at.Al sobre el comportamiento de corrosión y oxidación en altas temperaturas. Las cantidades establecidas de Litio fueron: 1 y 3%at.; mientras para Cu: 3 y 5%at.

El electrolito usado en las pruebas electroquímicas fue una sal eutéctica 59%MLiCl-41%KCl, debido a que sales de cloruro son encontradas en sistemas de obtención de energía eléctrica a partir de la quema de desechos municipales[4]. Las técnicas electroquímicas empleadas para establecer las velocidades y comportamiento de corrosión fueron resistencia a la polarización, curvas de polarización y espectroscopia por impedancia electroquímica. En los resultados se observó que las adiciones de Li y Cu en la aleación mejoraron la resistencia del material al ataque químico provocado por la sal fundida; comparando el efecto entre Li y Cu como tercer aleante, la adición de Cu mejora la resistencia a la corrosión en mayor medida que la de Li.

El comportamiento de oxidación se obtuvo con análisis termogravimétrico, las probetas de intermetálico fueron expuestas a una atmósfera de oxígeno con una pureza de 99.993% a 800, 900, 1000 y 1100°C. La adición de un tercer elemento aleante disminuyó el cambio de peso en el estado estacionario del crecimiento de las películas de óxidos metálicos; es decir, aquélla dominada por la difusión de los elementos en la misma película de productos protectores (descrita por la ley de Wagner[5]). Se concluyó que la presencia de 1%Li en la aleación intermetálica incrementó en mayor medida la resistencia química de la capa de productos formados sobre la aleación en atmósferas de oxígeno.

Abstract.

The industrial processes have been modified to satisfy the necessities of the human society in a constant growing. The increasing of the industry processes has caused new engineering problems which the human being do not have a previous knowledge such as no aqueous corrosion at high temperature (from 100 until 1600°C depending on the industrial process). In this situation, the materials must keep their mechanical properties, as well their chemical resistance to the industrial environments. The typical materials; like steels, base Nickel alloys, etc. have shown to work well. However, the objective to develop materials with better benefit-cost has caused the research of other alloys, for example intermetallic alloys.

A intermetallic compound is formed among metals with the possibility of two or more metallic elements. The crystalline structure of the intermetallic that is different from their components is a "crystalline super-net", it gives the intermetallic compounds a better mechanical resistance at high temperature than other alloys. Nonetheless, their tenacity at room temperature is low; hence, the industrial manufacture of large pieces is limited. At the 80's decade Liu[1] could improve the ductility of the Ni₃Al intermetallic, it led to research both its mechanical properties and its corrosion resistance. Afterward, the iron-aluminide investigations replace the nickel-aluminide ones how a intent to upgrade the sulphidation resistance. Thus, iron-aluminide FeAl and Fe₃Al researches have been developed where their microstructure, mechanical properties and corrosion resistance have been obtained[2]. Even though a trying to make better the iron-aluminide FeAl mechanical properties at high temperature has been with the additions of third alloying elements as Li, Cu, Ag, Ce[3], the effect in corrosion behavior of such additions have not been studied. Consequently, in this work, some experiments have been carried out to obtain the effect of Li and Cu additions in a iron aluminide Fe-40at.%Al over both corrosion resistance and oxidation resistance at high temperature. The added amounts of Li were 1 and 3at.%. Meanwhile, the amounts of Cu were 3 and 5at.%.

The electrolytic solution was a molten eutectic salt (59%MKCl-41%LiCl), it dues that chloride salts have been found in electric energy obtaining where exists municipal waste incineration[4]. The electrochemical techniques used to determine the corrosion both rate and behavior were polarization resistance, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. In the results, it was observed that the Cu and Li additions improved the corrosion resistance of the intermetallic in the molten salt. The best corrosion resistance was obtained with the Cu addition.

The oxidation behavior was obtained by thermogravimetric analysis; the samples of the intermetallic alloy were exposed to an atmosphere constituted by 99.993% oxygen at 800,900, 1000 and 1100°C. The addition of a third alloy element decreased the weight change in the stable state of the growing of the oxide scale, that is the stage where diffusion process of the elements into the oxide scale is the control step (process described by the Wagner Law[5]). It was concluded that the 1%at.Li addition in the intermetallic alloy increased the chemical resistance of the products formed over the alloy in an oxygen atmosphere.

1 Estado del arte.

1.1 Materiales usados en medios de alta temperatura.

En muchos procesos industriales los materiales son una limitante por las condiciones críticas de operación. Particularmente, en alta temperatura los requisitos mínimos que debe tener un material estructural son:

- Un punto de fusión $\geq 1350^{\circ}\text{C}$
- Buenas resistencias a la tensión; fluencia, fractura y fatiga.
- Resistencia a la corrosión en sales fundidas, oxidación, carburización y sulfidación.
- Capacidad de ser soldado por diferentes procesos como arco de tungsteno envuelto en gas (en inglés "Tungsten Inert Gas Welging"), Arco de metal envuelto en gas (en inglés "Metal Inert Gas Welding"), Arco sumergido (en inglés "Submerged Arc Welding").
- Fácil manufactura y maquinabilidad por procesos convencionales.

Algunos de los materiales típicos usados en alta temperatura son: aceros (al carbono y aleados), aceros inoxidable (series 300 y 400), aleaciones base níquel; base titanio; y base aluminio. Aunque estas aleaciones han mostrado su eficiencia en la práctica, las exigencias industriales han conducido a la búsqueda de nuevos materiales que tengan densidades menores y conserven las propiedades mencionadas en altas temperaturas. En consecuencia, se ha explorado la posibilidad de desarrollar componentes hechos de intermetálicos de Ni-Al y Fe-Al, a partir del mejoramiento de su ductilidad a temperatura ambiente[1, 6].

1.1.1 Compuestos intermetálicos.

Un compuesto intermetálico[7] es definido como una aleación formada de fases ordenadas de dos elementos metálicos, donde una fase de aleación es ordenada si dos o más subredes son requeridas para describir su estructura atómica, dicha estructura exhibe propiedades superiores a temperaturas elevadas debido a: la reducción en la movilidad de las dislocaciones y el proceso de difusión[8-11].

Algunos compuestos intermetálicos poseen buenas propiedades físicas como alto punto de fusión, baja densidad, además de una buena resistencia a la corrosión. Lo que ha llevado a su utilización en aplicaciones no estructurales. Sin embargo, su uso en componentes estructurales hasta hoy ha sido limitado. Por otro lado, como resultado de su buena resistencia mecánica y química en ambientes de alta temperatura se ha sugerido que pueden utilizarse en piezas de turbinas de gas, en equipos de tratamientos térmicos, hasta como materiales involucrados en el almacenamiento de hidrógeno, entre otros [12].

Para la mayoría de estos compuestos intermetálicos no existe una base de datos suficiente para que los diseñadores tengan confianza en reemplazar materiales existentes con ellos. De ahí que mucha de la investigación en intermetálicos se ha enfocado en las propiedades de ductilidad a bajas temperaturas y resistencia mecánica y química en altas temperaturas. Desafortunadamente muchos de ellos son frágiles o semi-frágiles a temperatura ambiente, por lo que se dificulta su

fabricación y limita su uso dentro de aplicaciones estructurales. La fragilidad en algunos aluminuros[13] y en intermetálicos de silicio[12] tiene su origen en la humedad ambiental, ejemplos son FeAl, Fe₃Al, Ni₃Al y Ni₃Si[12].

En específico los aluminuros de níquel Ni₃Al, a partir del mejoramiento de su ductilidad, [1, 6] fue reconocida su posible aplicación en la obtención de electricidad a partir de la quema combustibles fósiles[2], pero su baja resistencia a la sulfidación[14] provocó que fuesen aleados con hierro. Las adiciones de hierro no suministraron una resistencia suficiente, por lo que se procede al desarrollo de aleaciones de aluminuros de hierro Fe₃Al[2] y FeAl. Los intermetálicos Fe-Al mostraron una mejor resistencia a la sulfidación en relación a los intermetálicos de Ni, con lo que se concretaron dos productos comerciales: dos filtros para gas en alta temperatura[15-18]. Durante el proceso se dio el mejoramiento de las propiedades mecánicas de los aluminuros de hierro por una dispersión de óxidos (ODR por sus siglas en inglés)[2].

Del trabajo anterior se vio que de los intermetálicos existentes entre hierro y aluminio (Fe₃Al, FeAl, FeAl₂, Fe₂Al₃) sólo el Fe₃Al y el FeAl podrían ser usados en aplicaciones comerciales. Ambos compuestos han sido usados como aleación base para desarrollar nuevos materiales[1, 2, 6, 14, 19].

1.1.2 Intermetálico tipo Fe₃Al.

El compuesto intermetálico Fe₃Al existe en un intervalo de concentraciones de 22 a 36%at. Al, como se muestra en el diagrama de fases hierro-aluminio Figura 1 (a); tiene una estructura cristalina tipo DO₃, Figura 1 (b); un punto de fusión de 1540°C; una densidad de 6.7 g cm⁻³ y una ductilidad de 4-8%[20,pag.6].

El comportamiento químico de los Fe₃Al fue inicialmente estudiado para explorar su resistencia a la sulfidación y la oxidación[21]. Los resultados indican una mejor resistencia al ataque químico del Fe₃Al que otros materiales comerciales. Sin embargo, hay desventajas como baja ductilidad a temperatura ambiente, poca capacidad a ser soldados y se vuelven frágiles en una variedad de ambientes.

La pobre ductilidad a temperatura ambiente de las aleaciones base Fe₃Al fue mejorada con adiciones de Cr del 2-5% en peso[22]. Posteriormente se alcanzaron mejoras recubriendo el material con aceite dentro de procesos termomecánicos[23, 24].

Referente a problemas en el soldado de aleaciones Fe₃Al, originados por fracturas en caliente y en frío; se han resuelto parcialmente con procedimientos, donde se establecen precalentamientos y poscalentamientos[25, 26].

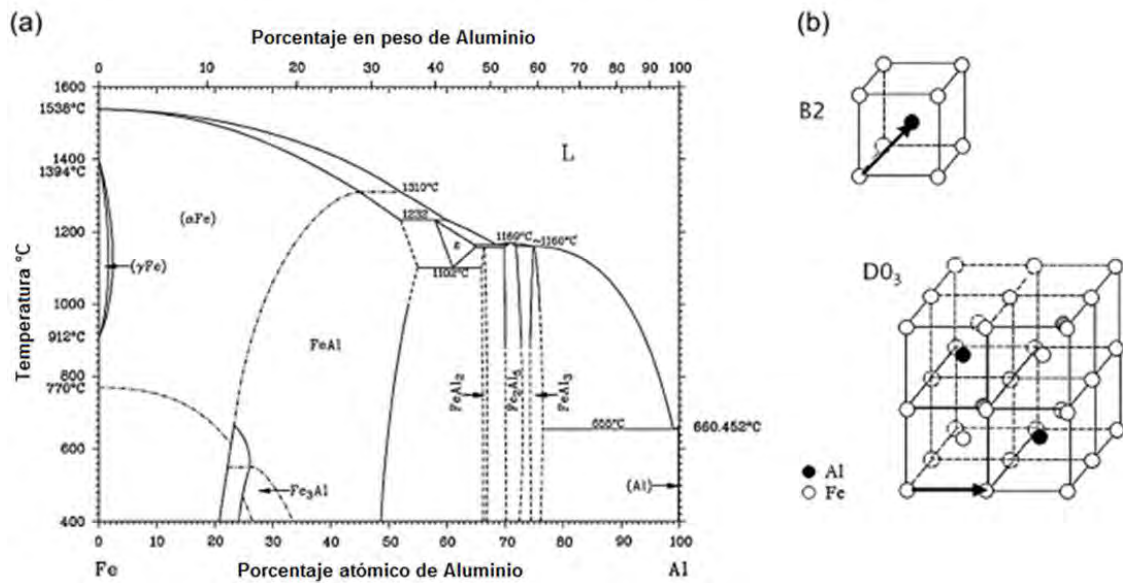


Figura 1. (a) Diagrama de fases del sistema Fe-Al, (b) Estructura cristalina; B2 de la fase FeAl y DO₃ de la fase Fe₃Al.[27]

1.1.3 Intermetálico FeAl.

El compuesto intermetálico FeAl existe en un intervalo de composición de 36 a 49%at. Al, como se observa en el diagrama de fases del sistema hierro-aluminio, Figura 1 (a); tiene una estructura cristalina tipo B2 o cubica centrada en el cuerpo (en ingles BCC), Figura 1 (b); una temperatura de fusión de 1330°C; una densidad de 5.6 g cm⁻³ y una ductilidad de 2.5-8%[20,pag.6].

El comportamiento químico y mecánico, de las aleaciones de FeAl, es caracterizado por su buena resistencia a la a la carburización, sulfidación y desgaste mecánico. No obstante, sus aplicaciones han sido limitadas por su baja ductilidad en bajas temperaturas, por lo que algunos métodos han sido desarrollados para solucionar el problema, como usar elementos de aleación para el control del tamaño y forma del grano, refuerzo mecánico y mejora de la resistencia al impacto.

Un desarrollo específico que favorece la cercana utilización de los intermetálicos FeAl es la creación del proceso Exo-Melt[23] debido: a su bajo costo; facilidad de control; y explotación del calor exotérmico, proveniente de la reacción del aluminio con otros elementos, reduciendo la necesidad de energía externa durante la fusión.

Otra técnica promisoría de procesamiento para los compuestos hierro-aluminio es el formado por superplasticidad en FeAl[28] y Fe₃Al[19].

1.2 Corrosión en sales fundidas.

La corrosión de materiales metálicos en sales fundidas se designa como la interacción química o electroquímica del material metálico con una película de sal fundida en la presencia de ambientes oxidantes, el fenómeno es también conocido como corrosión caliente (en inglés "hot corrosion"). La corrosión conduce a la transformación o disolución de materiales metálicos en iones u otros compuestos con menores estados de energía (formación de precipitados o películas de óxidos). Desde el punto de la ingeniería esto no es adecuado porque produce fallas de los componentes. Existen dos casos donde el metal es dañado por una sal fundida: cuando el metal es soluble en la sal fundida o si es oxidado a iones metálicos.

El fenómeno de corrosión por sales fundidas existe en sistemas industriales, como: celdas de combustible en alta temperatura, la refinación de metales, calderas de refinación de petróleo, turbinas de gas, sistemas de incineración de desechos, entre otros. En este trabajo sólo se tratará el fenómeno de corrosión en sales fundidas, presente en sistemas donde existe una quema de combustibles (carbón, combustibles fósiles, desechos y otros), que crea depósitos de cenizas en zonas de las calderas. Estas cenizas son los productos, sólidos (que incluyen las impurezas de los combustibles) y gaseosos, resultado de la quema de un combustible. La parte sólida está constituida por compuestos inorgánicos como sales minerales. La interacción de dichas sales conduce a la formación de sustancias fundidas o semifundidas.

De manera general la corrosión en sales fundidas tiene un mecanismo de tres pasos[29]:

- 1- Acumulación de una capa de cenizas en zonas metálicas específicas de los equipos.
- 2- Rompimiento de la capa protectora del material metálico por motivos mecánicos o químicos.
- 3- Reacción entre la aleación y sales fundidas o semifundidas.

1.2.1 Sales fundidas.

Las sales son compuestos químicos producidos por la unión entre un catión y un anión. El catión puede provenir de una base; el anión, de un ácido. Por ejemplo el NaCl proviene de la reacción entre NaOH y HCl, como se muestra en la ecuación (1).



Las sales poseen enlaces químicos iónicos; por lo que tienen altos puntos de fusión, evaporación, y tensión superficial, al igual que alta conductividad térmica en estado líquido. En general, el carácter iónico persiste en el estado fundido, aunque reacciones de asociación pueden tener lugar[30].

Las sales fundidas, como su nombre lo implica, son sales en estado líquido. Su punto de fusión varía desde 100°C hasta 1400°C, según la sal o combinación que de ellas se trate. Hay tres grandes grupos de sales inorgánicas que pueden ser distinguidos en el fenómeno de corrosión caliente: las sales iónicas simples, como los halogenuros o mezclas de halogenuros; las sales simples de

oxianiones, como nitratos, sulfatos o carbonatos; y las sales poliméricas compuestas por oxianiones como los fosfatos, boratos y silicatos[30].

El número de sales existentes en el mundo es enorme, por lo que esta investigación sólo trata aquellas que han provocado problemas de corrosión en reactores con quema de combustible.

1.2.2 Sales encontradas en turbinas de gas.

Una de las funciones de una turbina es la introducción y compresión de aire en un equipo, éste es combinado con combustible, después la mezcla se hace reaccionar en una cámara con el objetivo de expandir el gas y mover los brazos de la turbina, por tanto obtener trabajo mecánico[29]. Durante los años 60, en las aeronaves usadas a bajas altitudes cerca del nivel del mar, existió una rápida corrosión en las álabes [29]. Dicho fenómeno tuvo origen por una capa de sales, compuesta por azufre en el combustible y sodio en la sal de mar. El compuesto formado es Na_2SO_4 con NaCl disuelto[29].

1.2.3 Sales encontradas en calderas de carbón.

En las calderas, el vapor de agua es calentado con el objetivo de mover turbinas para transformar el movimiento en energía eléctrica. El proceso de calentamiento se hace a partir de la combustión de carbón mineral.

Las impurezas más importantes, en el carbón mineral, que provocan daño por corrosión caliente son azufre, sodio, potasio y cloro[4]. Estos compuestos se conjuntan para producir, en las cenizas, las siguientes sales: K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $(\text{Na,Fe})(\text{SO}_4)_3$, $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_4$, con pequeñas cantidades de HCl disuelto[4].

1.2.4 Sales encontradas en calderas de combustibles fósiles.

Estas calderas emplean combustibles residuales de petróleo, las impurezas contenidas en ellos son: vanadio en compuestos orgánicos y cloruro de sodio[4]. Las sales encontradas en los depósitos de ceniza son: Na_2SO_4 , y compuestos con el óxido V_2O_5 [4].

1.2.5 Sales encontradas en calderas de desechos orgánicos e inorgánicos.

Las calderas, donde se utilizan desechos orgánicos e inorgánicos, tienen como principal impureza cloro. El porcentaje de cloro en los desechos es del 0.5%, la mitad proviene de compuestos de cloruro de polivinilo (PVC por sus siglas en inglés), y el restante es inorgánico, principalmente NaCl [4]. El cloruro en el PVC es transformado en HCl en el proceso de combustión, mientras los cloruros inorgánicos son vaporizados y se condensan en la caldera o bien pasan con el flujo de gases que van a la atmósfera. Otros elementos encontrados en los residuos son: Zn , Pb y Sn , los cuales tienen un papel importante durante el proceso de corrosión porque reaccionan con el HCl para formar cloruros metálicos y/o mezclas eutécticas causantes de corrosión caliente[4]. En este sistema, las sales tienen una diversidad mayor que en las turbinas y calderas de otro tipo, ejemplos son: $(\text{K,Na})_2(\text{CaSO}_4)_3$, $(\text{K,Na})\text{Cl}$, CaSO_4 , $(\text{K,Na})_2\text{SO}_4$, ZnCl , NaCl , PbCl , SnCl_2 . [4].

1.2.6 Parámetros en la corrosión por sales fundidas.

El comportamiento de la corrosión en sales fundidas está regido por diferentes variables como el potencial electroquímico, las velocidades de reacción electroquímica, la concentración de las especies en solución, la temperatura, la formación de capas protectoras sobre la superficie metálica, las presiones parciales de componentes gaseosos, la basicidad en la sal fundida, entre otras[30]. La mayoría de estos factores se han englobado en conceptos y ecuaciones con el fin de determinar la existencia de corrosión en un sistema metal-solución conductora de electricidad, por ejemplo, el concepto de potencial electroquímico, acidez o basicidad; y las ecuaciones de Nernst y Tafel, por mencionar algunos. A continuación se describen algunos de los parámetros más importantes de la corrosión en sales fundidas.

1.2.6.1 Potenciales electroquímicos.

Un sistema electroquímico está compuesto por dos fases (conductoras eléctricamente) en contacto; en este caso: material metálico (conduce la electricidad por electrones) y solución de iones (la conducción es por iones metálicos o no metálicos). Al sistema se le asigna una reacción en la interfase (región entre las dos fases), donde constituyentes específicos de cada fase toman parte en ella y además existe un intercambio de carga desde el grueso de una fase a la otra. La reacción asociada en la interfase se puede expresar de la siguiente manera:



Donde $v_{A^{n+}}$ representa el coeficiente estequiométrico de la especie química A^{n+} , encontrada en el líquido conductor; ne^{-} simboliza el número de electrones intercambiados (número de moles equivalentes), provenientes de material metálico; y v_A expresa el coeficiente estequiométrico de la especie química A producida en la superficie del electrodo.

Por otro lado se ha demostrado que en la interfase (metal-líquido conductor), hay una doble capa eléctrica con un potencial característico[31, 32]. Este potencial no puede ser medido de forma práctica, aunque si otro electrodo, llamado referencia, es acoplado, posibilita la obtención de una diferencia de potencial relativa, expresada por la siguiente expresión matemática, conocida como la ecuación de Nernst[33]:

$$E = E_T^0 + \frac{2.3026RT}{nF} \sum_i v_i \log[M_i] \quad (3)$$

En la ecuación de Nernst, obtenida a partir de los conceptos de equilibrio termodinámico y potencial eléctrico, E representa el potencial de medición en la reacción; E_T^0 , el potencial eléctrico, medido cuando la actividad de cada constituyente del sistema es uno y la temperatura constante del sistema es T; R, la constante universal de los gases; n , el número de electrones intercambiado por la especie química i; F, la constante de Faraday; v_i , el coeficiente estequiométrico de la especie i, positivo si se trata de producto y negativo para reactivo; M_i , la concentración de la especie i, diferente de uno, cuando se trata de una solución diluida. En términos generales M debe ser la actividad del componente en solución.

El potencial estándar de reacción (E_T^0) puede ser asociado con la energía libre Gibbs resultante de un proceso electroquímico por medio de la siguiente expresión matemática:

$$\Delta G_{reacción}^0 = -nFE_T^0 \quad (4)$$

Donde $\Delta G_{reacción}^0$ representa la energía libre de Gibbs de una reacción química o electroquímica, es decir, la diferencia entre energía libre de productos menos reactivos.

1.2.6.2 Medidas de acidez y basicidad.

Una escala de acidez o basicidad es necesaria cuando la actividad de un soluto, ligada a especies del solvente por un equilibrio químico, puede ser cambiada en órdenes de magnitud sin afectar significativamente las concentraciones de las especies del solvente[34]. Es decir, en soluciones acuosas el H_2O puede actuar como una base o un ácido, según la definición de Lewis, porque puede donar un par de electrones al H^+ solvatado o bien aceptar un par electrónico del OH^- . La cantidad de iones H^+ y OH^- puede cambiar algunos órdenes de magnitud sin que la concentración de H_2O se vea afectada. Por lo anterior en los sistemas acuosos se ha optado por una escala de acidez, definida por la especie aceptora de un par de electrones: el H^+ . Tal escala se define como pH que es igual al $-\log[H^+]$ [34].

A diferencia de los medios acuosos, en las sales fundidas el protón no siempre es el ácido más importante, por lo que se toman otras especies químicas, dependiendo de la sal, para la definición de otras escalas de acidez o basicidad. En las investigaciones, hechas en las sales encontradas en sistemas industriales la escala adoptada ha sido de basicidad, tomando como especie química al anión O^{2-} [30], aunque otras especies pueden ser definidas como: pNa_2O [35], pCl [34, p.9], entre otras.

El significado de pO^{2-} es expresado a continuación:

$$pO^{2-} = -\log [O^{2-}] \quad (5)$$

Un gran valor de pO^{2-} indica una acidez (corrosividad para los metales en un fundido), y un valor bajo indica basicidad (la posible formación de capas protectoras)[30].

1.2.6.3 Diagramas termodinámicos.

El diagrama termodinámico de Pourbaix ha sido utilizado en el entendimiento del comportamiento de metales con solución acuosa. Los gráficos obtenidos son de potencial contra pH; y se dividen en regiones de estabilidad, con diferentes fases sólidas e iónicas. En el caso de las sales fundidas, las energías libres también pueden ser expresadas como potenciales de equilibrio; y hay un número de funciones de la composición que pueden ser usadas como el pH, como fue señalado pO^{2-} , pNa_2O , pCl , entre otras. Los iones oxígeno son generalmente los que se usan en sales fundidas, entonces se utiliza frecuentemente la función pO^{2-} como equivalente del pH en ambientes acuosos. Un diagrama típico de E (potencial) contra pO^{2-} (potencial oxígeno ion), hierro en sulfato de sodio a 900°C, es mostrado en la Figura 2. Las áreas de corrosión, inmunidad, y pasivación son presentadas.

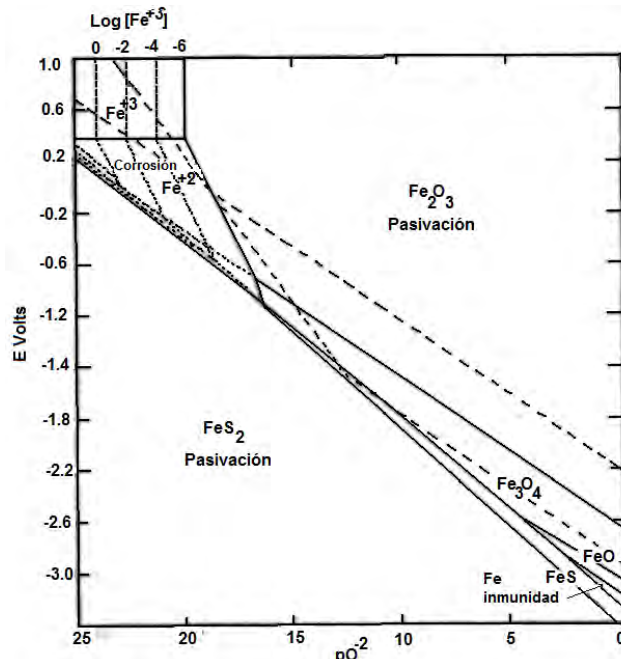


Figura 2. Diagrama Potencial vs. pO^2 para el sistema Fe- Na_2SO_4 a $900^\circ C$ [36].

En la construcción de diagramas E/pO^{2-} hay dos requerimientos básicos, un electrodo de referencia para el potencial y una escala de basicidad. El primer requerimiento ha sido satisfecho por el señalamiento de $E_{reacción}^0 = 0$ y $\frac{dE_{reacción}^0}{dT} = 0$ [30]. Es decir, el electrodo de referencia, apropiado en el fundido bajo consideración, tendrá un potencial de reacción igual a cero y además dicho potencial no cambiará con la temperatura[30].

El segundo requerimiento es sumamente más difícil de cubrir desde que un electrodo de oxígeno satisfactorio y no ambiguo es necesario, ecuación (6).



La dificultad es que experimentalmente un electrodo de este tipo aun no se ha establecido en oxianiones fundidos. De hecho hay otras dificultades, iones peróxido y superóxido han sido identificados[37-39], los cuales incrementan el problema. Además se adicionan otro tipo de factores para el uso de estos diagramas[30]:

- Reacciones electroquímicas en sales fundidas de las cuales no se tienen datos termodinámicos.
- Algunos productos de las reacciones se pierden por vaporización.
- Diagramas basados en datos termodinámicos de componentes puros son inexactos por que parten de la idealidad.
- Existe falta de pasividad, aun donde el diagrama podría mostrar este comportamiento.
- La existencia de oxidantes más estables que las especies de O^{2-} .

1.2.7 Medidas de la velocidad de corrosión.

La información expuesta anteriormente está basada en conceptos termodinámicos. Es decir, todas las ideas consideran que el equilibrio químico se ha establecido en el sistema. Pero no se menciona la rapidez, o cinética, a la que este equilibrio es alcanzado. Para la determinación de la velocidad de reacción se han encontrado relaciones matemáticas y técnicas experimentales que relacionan el potencial con la corriente que pasa por el área del electrodo. (Un resumen de algunas técnicas experimentales para la determinación de velocidad de corrosión se presenta en los apéndices de la tesis).

La determinación de velocidades de corrosión de experimentos a escalas pequeñas debe ser tratada con mucho cuidado. Si el metal no se pasiva, este puede corroerse hasta saturar la solución y parecer inmune, en este punto la velocidad de corrosión sería cero. Entre la exposición inicial y hasta que la inmunidad se logre, la velocidad de corrosión estará cambiando continuamente. Si por otro lado es imposible llegar al equilibrio entre el fundido y el metal la velocidad de corrosión, probablemente constante, será primeramente controlada por difusión, es decir, por las velocidades de transporte de masa. Además la geometría del sistema puede ser un factor que importante. Por estas razones no siempre es posible correlacionar los datos de diferentes trabajos bajo las mismas condiciones aparentes, o no se puede esperar que dichos valores correspondan a la cantidad de corrosión en sistemas de gran escala. Por lo tanto no vale la pena dar un compendio de velocidades de corrosión experimentales, pero podemos referir datos típicos[40-42].

Comparar experimentos de diferentes sales en contacto con aire, las cuales tienen en común el anión cloruro, concluye que la agresividad de la sal depende del catión en el siguiente orden[43, 44].



En el caso de CaCl_2 y el NaCl , el orden corresponde con el comportamiento de corrosión obtenido de curvas catódicas de polarización[44]. El orden de agresividad de los cloruros puede ser explicado por los potenciales redox de los fundidos, calculados a partir de la energía libre de formación. El orden de agresividad de los nitratos es complicado debido a los efectos de pasividad[45], mientras que el orden de los hidróxidos en contacto con aire es[46].



Este es el orden inverso de agresividad de los cloruros e indica que el mecanismo de corrosión es diferente, por ejemplo en el caso de las sales con hidróxido se involucra la descarga de hidrogeno como en soluciones acuosas.

1.2.7.1 Métodos de prueba.

El proceso de corrosión en sales fundidas es electroquímico, por lo que las técnicas y procedimientos usados en el área de electroquímica pueden ser aplicados (algunos de ellos se describen en los apéndices 1 y 2); aunque hay algunos aspectos particularmente importantes de los equipos usados en estudios electroquímicos de alta temperatura como son: hornos, los contenedores de celda y los electrodos de referencia[30].

1.2.7.2 Hornos.

El aparato más común es un horno con devanado vertical, el cual es de barata construcción, y de operación segura y sencilla hasta 1600°C. El elemento calentador de Ni-Cr o de molibdeno está envuelto en un tubo refractario y embebido en aislante térmico[30].

Escudos metálicos deben de ser puestos dentro del tubo primeramente para reducir el ruido eléctrico y también para suavizar los gradientes térmicos con la zona caliente del horno. Las temperaturas son medidas por termopares de cromel-alumel (tipo K) o platino-platino-30%rodio enfundadas en pírex o alúmina según la temperatura.

1.2.7.3 Celda electroquímica.

Los sistemas de sales fundidas están normalmente contenidos en envolturas selladas de vidrio, silica o alúmina, dependiendo de la temperatura de las pruebas. Los electrodos pueden ser introducidos a través de juntas de vidrio, puestas en el lado frío de la celda, sin pérdida de la atmósfera controlada en la envoltura. La elección del material que estará en contacto con el fundido es de particular importancia ya que la acidez de los materiales como la silica puede modificar el pO^{2-} del fundido a través de una acción de buffer, por lo tanto son preferibles contenedores metálicos (oro, platino). Sin embargo, contenedores no metálicos (especialmente de alúmina recristalizada) son ampliamente usados. Una celda típica se muestra en la figura 3.

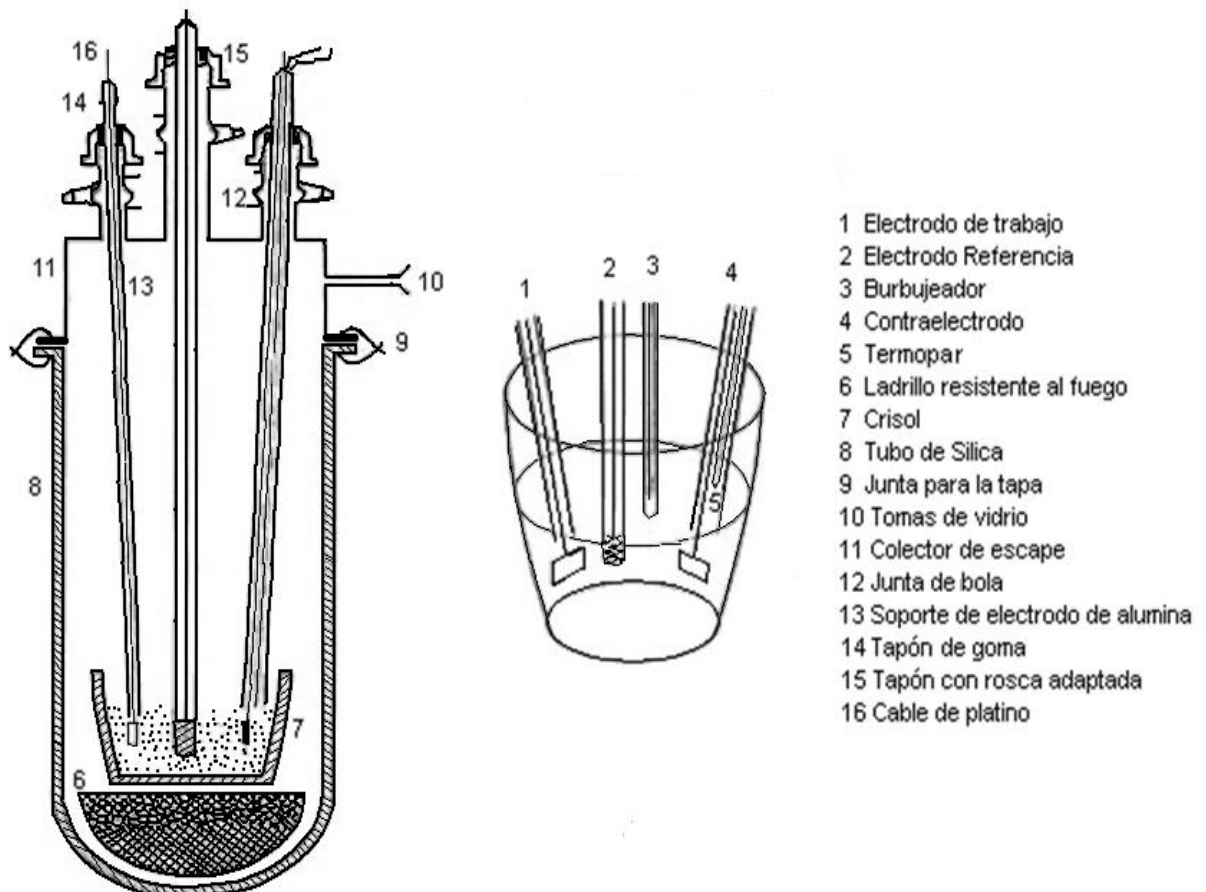


Figura 3. Esquema de celda electroquímica usada en corrosión de altas temperaturas[47].

1.2.7.4 Electrodo de trabajo y contraelectrodos.

Oro, plata, y comúnmente platino, en placa o alambre, son empleados para electrodos de reacciones redox (el objeto de estudio son iones en la sal fundida), al igual que como contraelectrodos. Cuando el contenedor del fundido es de metal también puede actuar de contraelectrodo[30].

El electrodo de trabajo (material metálico a estudiar) puede ser en forma de vara, alambre o placa, con un adecuado aislamiento. Suprimiendo en la medida de lo posible el contacto de metal-sal-metal-atmósfera para evitar la corrosión por hendiduras en los bordes del electrodo de trabajo, así se obtiene un área constante del electrodo de trabajo. De la misma manera el mismo material de estudio puede actuar como contraelectrodo.

1.2.7.5 Electrodo de referencia.

El comportamiento del electrodo de trabajo, sea cátodo o ánodo, es estudiado por la medida de su potencial con respecto a un electrodo referencia que debe cumplir tres características: ser idealmente no polarizable (potencial constante); existencia de un par redox conocido y de una cinética rápida; y ser inerte al medio de sales fundidas.

En altas temperaturas uno de los principales problemas para hacer medidas de corrosión en sales fundidas ha sido el desarrollo de electrodos de referencia adecuados.

El tipo de electrodo, más común en sales fundidas, es un alambre de plata en contacto con una sal que contiene sus iones; y es separada del seno del fundido a estudiar por medio de una barrera conductiva[48]. Varias versiones del electrodo de plata son mencionadas en la literatura[49,pag. 9]. Por otro lado, también han sido usados alambres de platino en contacto con sus iones y aislados del fundido a estudio[50-52]. Aunque estos electrodos han mostrado cumplir las características de una referencia, la forma de mantenerlos aislados del medio aislado es difícil por la falta de barreras conductoras comerciales, por lo que entonces se ha optado en tomar al platino como una pseudo-referencia[53, 54], es decir, que no cumple todos los criterios de una referencia, por lo general sólo cubre dos: un potencial constante y ser inerte con el medio de sales.

1.2.8 Prevención de la corrosión en sales fundidas.

Hay algunas reglas generales que pueden ser observadas[30], aunque falta mucha investigación de materiales en condiciones industriales.

- El material metálico seleccionado para un ambiente donde exista corrosión por sales fundidas debe formar una película pasiva no soluble en el fundido (Si es posible).
- Minimización de la entrada de especies oxidantes en el fundido, como oxígeno y agua.
- El poder oxidante de la sal fundida o su potencial redox debe ser mantenido lo más bajo posible, lo cual puede ser logrado con aditivos, conocidos como regeneradores.
- Los regeneradores pueden ser de dos clases: alcalinos y metales reactivos. Los aditivos alcalinos incrementan la actividad del ion O^{2-} en el fundido, manteniendo la presión constante de O_2 en el fundido, resultando en la caída del potencial redox del fundido. Mientras los metales reactivos se combinan con las impurezas oxidadas en la sal fundida.
- La temperatura del baño de sales debe ser mantenida lo más bajo posible.

- Por último un significativo mejoramiento a la resistencia de corrosión de los materiales puede ser obtenido por el uso de inhibidores, ya sea como elementos de aleación (tierras raras) o por recubrir los materiales metálicos con compuestos de estos elementos[55-57].

1.3.-Corrosión producida por gases en altas temperaturas.

La elaboración de artículos que satisfagan las necesidades humanas ha llevado al individuo a diseñar diferentes procesos mediante los cuales transforma la diversidad de los recursos naturales en satisfactores sociales e industriales, mismos que permiten el desarrollo económico del país. En muchos de estos procesos de transformación se necesitan altas temperaturas y contar con ambientes gaseosos oxidantes. Algunos arquetipos son: turbinas usadas en las plantas termoeléctricas; calderas, en la refinación petrolera; reactores, en la refinación de metales; entre otros.

Los materiales metálicos a utilizar en la construcción de infraestructura industrial, deben cumplir con un mínimo de exigencias químico-mecánicas tales como: resistencia, tenacidad, maquinabilidad, formabilidad, soldabilidad y resistencia al ataque de especies químicas; además de los requisitos de calidad anteriores, en condiciones de alta temperatura y presencia de ambientes oxidantes, se agregan tres exigencias más: estabilidad térmica de la microestructura; resistencia a deformación a temperaturas elevadas (en inglés “creep”) y resistencia a la corrosión.

La corrosión de un metal y sus aleaciones en ambientes gaseosos puede ser definida como la interacción química del material metálico con una atmosfera oxidante, esta interacción es acelerada con el incremento de la temperatura[58,pag.3]. Las atmosferas gaseosas catalogadas de alta temperatura son aquellas en las que la temperatura puede variar de 500 hasta 1200°C[58,pag.176]. Dichos ambientes gaseosos en altas temperaturas pueden ser clasificados según los componentes presentes de la siguiente manera:

- Atmosferas con oxígeno y aire.
- Atmosfera con azufre.
- Atmosfera con carbono.
- Atmosfera con cloro.

Los materiales comúnmente seleccionados para aplicaciones en donde existen altas temperaturas y atmósferas agresivas han sido las aleaciones base Ni y Fe con adiciones de otros elementos como Co, Cr, Al, entre otros.[58,pag.176]. Hasta el momento, los problemas de corrosión, en sistemas industriales, han sido solucionados controlando las temperaturas, aplicando recubrimientos, sacrificando la eficiencia de los procesos, y más. Por lo anterior ha surgido la necesidad de nuevos materiales, una opción han sido los compuestos intermetálicos en especial aquellos base Ni-Al y Fe-Al.

1.3.1 Atmosferas agresivas.

Si un ambiente gaseoso interacciona con un cuerpo, entonces se dice que la atmósfera es agresiva, en caso contrario el ambiente es inerte. En la ingeniería, Las atmosferas agresivas a los componentes mecánicos se pueden definir como aquellas que los conducen a estados

termodinámicamente más estables. Por ejemplo el hierro en una aleación tiende a formar óxidos u otros compuestos, según la composición de la atmósfera, con menores estados de energía.

En los siguientes puntos se presenta una descripción del efecto de las atmósferas, según el componente más agresivo, sobre las aleaciones basadas en intermetálicos Fe-Al.

1.3.1.1 Atmósferas con oxígeno y aire.

Las aleaciones basadas en Fe_3Al y FeAl forman una capa superficial de Al_2O_3 durante su exposición a gases con oxígeno. Los aluminuros de hierro muestran bajas velocidades de oxidación en relación a aleaciones base hierro y a otras que no desarrollan capas de alúmina (o sílica) en intervalos de temperatura comparables[59]. Por otro lado estas mismas aleaciones comparadas con otras capaces de formar capas de alúmina, no ofrecen ninguna ventaja en términos de velocidades de oxidación en aire u oxígeno a temperaturas mayores a 900°C . Estudios de aleaciones $\text{Fe}_3\text{Al-Cr}$ (2-5%at.) con otros aleantes minoritarios afines al oxígeno han mostrado velocidades de oxidación a largo plazo que son aproximadas a las de aleaciones Fe-Cr-Al-Y y Ni-Al a 1000°C , 1100°C , aunque son inferiores a 1200°C y 1300°C [60, 61]. Otros trabajos muestran resultados en los cuales, sin elementos afines al oxígeno (Zr, Y, La, Ce, B, Ti, Hf, entre otros), la velocidad de oxidación es mayor en aire que en oxígeno, particularmente a 1000 y 1100°C , debido a la nitruración interna por una capa defectuosa de alúmina[62]. Es importante hacer mención que aleaciones Fe_3Al producidas por fundición tienden a tener una mayor oxidación (*exhiben mayor desprendimiento de productos*) que los aluminuros de hierro RDO (Refuerzo por Dispersión de Óxidos) de composición similar[60].

1.3.1.2 Atmósferas con azufre.

Las reacciones de los aluminuros de hierro con gases que contienen azufre en altas temperaturas dependen del tipo compuesto de azufre y de las presiones de parciales de oxígeno. La capa de alúmina se formará a presiones bajas de oxígeno, aún en la presencia de altas concentraciones de azufre [62, 63]. Se pueden mencionar diferentes resultados en experimentos donde se controlaron las presiones de azufre y oxígeno:

- El gas producido en la purificación del carbón, con alta presión parcial de azufre y baja de oxígeno. En este caso la presión de oxígeno es suficiente para producir una capa superficial de Al_2O_3 sobre aleaciones Fe_3Al y FeAl , donde el comportamiento de la corrosión es controlado por la integridad y adherencia de la capa de alúmina protectora.
- Una aleación Fe-Cr-Al comparada con un FeAl , en una mezcla de gases con altas presiones parciales de azufre y oxígeno; igualó la resistencia del intermetálico sólo cuando tuvo un tratamiento de oxidación antes de la exposición a la mezcla de gases[64].
- Los intermetálicos probados en atmosferas de combustión con bajas presiones parciales de azufre y oxígeno mostraron resultados comparables con aquéllos obtenidos de atmosferas puras de oxígeno[59, 65].

Por otro lado, en la presencia de vapores de azufre puros o en mezclas de H_2S y H_2 la capa de alúmina no puede ser formada, aunque aleaciones binarias de Fe-18%at muestran buenas resistencias hasta una temperatura de 750°C [66-69]. Una aleación de Fe-28%at.Al formó una capa de Al_2S_3 , en vapores de azufre con una presión parcial (P) de 10^3 Pa, a temperaturas de 750°C y

900°C [67]; aunque a presiones menores, 133 Pa, las velocidades de reacciones con azufre se incrementan rápidamente con el tiempo a temperaturas mayores de 800°C[67].

1.3.1.3 Atmósferas con carbono.

No hay un número amplio de estudios de intermetálicos tipo Fe-Al en estos ambientes, pero se ha observado que tienen una mejor resistencia a la carburización que los materiales tradicionales. Los resultados anteriores pueden ser asociados a la formación de una capa continua de alúmina que impide el paso del carbono, para tal afirmación se hace la suposición de una alta presión parcial de oxígeno y una baja parcial de compuestos de carbono. Un comportamiento parecido que presentan los aluminuros en las mezclas gaseosas con bajas presiones parciales de oxígeno y azufre. Por otro lado en ambientes con alta actividad de carbono los aluminuros de hierro (Fe_3Al) presentan una ruptura de la capa protectora; que conduce a la formación de carburos metálicos que provocan el fenómeno de desintegración del material debida a la difusión de carbono por las fronteras de grano (en ingles dusting)[70, 71]. Las adiciones de Cr (2-5%at.) en el aluminuro Fe_3Al reducen el fenómeno[72].

1.3.1.4 Atmósferas con cloro.

El aluminio y el hierro forman compuestos volátiles con el cloro (FeCl_2 , FeCl_3 , AlCl , AlCl_3), por lo que los aluminuros de hierro no pueden formar una capa protectora en ambientes que contiene cloro, si las condiciones son favorables para la formación de cloruros en lugar de óxidos.

La experiencia práctica muestra que el Fe_3Al tiene una resistencia adecuada en mezclas de gas que tienen hasta un 2% de HCl[73]. La presencia de HCl en mezclas de H_2S - H_2 - H_2O degrada muy sutilmente la resistencia de éstas aleaciones[73, 74], aunque se ha indicado que una degradación significativa puede ocurrir bajo enfriamiento, si la superficie de la aleación es expuesta a condensados ácidos en ambientes que contienen HCl[74].

1.3.2 Capas de óxidos protectoras en ambientes de alta temperatura.

En atmósferas con presencia de oxígeno y con alta temperatura, como el aire usado en sistemas de enfriamiento, la mayoría de los materiales metálicos tienden a formar óxidos; y nitruros, en presencia de aire. Los óxidos formados sobre las superficies metálicas pueden conducir a procesos de falla de un componente metálico. Además se puede presentar la difusión de los componentes de la atmósfera hacia el material lo cual provoca fragilización. Ambos procesos, en un tiempo determinado, llevarán a una falla del componente metálico.

Al tiempo transcurrido desde que un componente mecánico es colocado hasta la aparición de una falla se le denomina periodo de vida, lo mejor es asignar intervalos de vida menores que garanticen la seguridad de la infraestructura y vidas humanas, por ello mismo debemos tener en cuenta los procesos de degradación y fragilización que pueden determinar el lapso de duración de un componente metálico.

En condiciones especiales los óxidos suelen ser protectores de los materiales metálicos: si el proceso de oxidación es lento y forma una capa uniforme sobre el objeto metálico, en estas condiciones el periodo de vida de las instalaciones industriales serán rentables y garantes del proceso.

Se ha demostrado[58,pag.235]; en el rango de temperatura de 600 a 1200°C, y mayores, que las cuatro capas de óxidos protectoras de las cuales se obtienen tiempos de vida funcionales son:

- Cr_2O_3 , cromina
- BeO , óxido de Berilio.
- Al_2O_3 , alúmina tipo α .
- SiO_2 , silica.

Cabe notar que la viabilidad de las aleaciones que producen capas de óxido de berilio está limitada por la toxicidad de este elemento.

Las dos etapas en la formación de óxidos protectores y estables sobre un sustrato metálico en atmosferas gaseosas y altas temperaturas se le ha denominado: *oxidación transiente* y *oxidación estable*. Consideremos el caso de una aleación compuesta de varios elementos, incluido el aluminio.

En la etapa de *oxidación transiente*, todos los elementos tienen libre acceso al oxígeno por lo que se formarán varios óxidos de los componentes de la aleación; esta capa heterogénea y no protectora en su totalidad hará que la presión de oxígeno, varíe de mayor a menor, desde la interfase externa (capa de productos/atmosfera) hasta la interfase interna (capa de productos/sustrato metálico). Como resultado se establece un perfil de presiones de O_2 , la producción de todos los óxidos se detiene y sólo se formará el más estable, en el caso de los intermetálicos FeAl es el óxido de aluminio. En este momento, la etapa de *oxidación estable* comienza con una formación de óxido de aluminio en la interfase interna (sustrato/capa de productos). La capa de alúmina será compacta y uniforme, localizada debajo de todos los óxidos formados en el transitorio.

El tratamiento anterior se basa en un diagrama de Ellingham, donde se pueden observar la estabildades de los óxidos metálicos con el aumento de la temperatura[75]. Por otro lado las capas de óxidos protectores se asocian a:

- 1.- Procesos en los que la velocidad de crecimiento de la capa protectora es lenta, procesos controlados por difusión. Las cinéticas de formación con esta característica suelen ser parabólicas.
- 2.-La adherencia de la capa protectora debe ser excelente para que ésta no se desprenda. Además una buena adherencia evitará otras reacciones químicas que comprometan las propiedades deseadas del componente metálico.

1.3.2.1 Factores que influyen en la protección de los aluminuros de hierro por capas de productos.

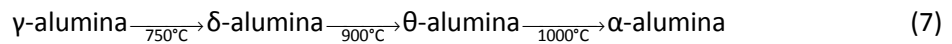
La resistencia de los aluminuros de hierro a la degradación en un número de ambientes de alta temperatura se correlaciona con su capacidad de formar y mantener una capa protectora de alúmina (ver puntos 3.1 al 3.1.4). Por lo que los factores se reducen a la formación de una capa de productos (idealmente alúmina) que no interaccionen con la atmosfera circundante, que su formación inicial sea rápida y uniforme, aunque después su crecimiento tenga que ser lento y por ultimo su adherencia tiene que ser excelente.

1.3.2.2 Tipos de alúmina formados sobre los intermetálicos Fe-Al.

En atmosferas que contengan oxígeno, el aluminio en las aleaciones Fe-Al es preferencialmente oxidado para formar una capa superficial de alúmina, casi pura. De acuerdo con el modelo de oxidación selectiva de Wagner [76], esto puede ocurrir cuando la concentración de aluminio sobrepasa una cantidad mínima en la aleación. En el caso de una aleación binaria Fe-Al se necesita una concentración de 16 a 19%at. de aluminio para suprimir la oxidación interna y el crecimiento de óxidos de hierro a 800 y 900°C [77, 78]. La adición de cromo reduce esta concentración crítica [77, 79], mientras el níquel la incrementa [77]. Los aluminuros de hierro poseen concentraciones mayores a las críticas para la formación de una capa continua de alúmina, por eso las capas de ésta se forman desde 500°C en atmosferas que tienen oxígeno [78, 80]. El cromo parece acelerar la formación de la capa protectora de alúmina en los Fe₃Al [80].

El producto formado predominante entre 600 y 800°C es γ -Al₂O₃ [81], pero es también posible el desarrollo de θ -Al₂O₃ u otras formas de alúmina que pueden existir en este rango de temperatura [82]. A mayores temperaturas, la α -Al₂O₃ es el principal producto protector [82]. La temperatura a la cual ocurre la transición de otros tipos de alúmina a la α -Al₂O₃, de baja velocidad de crecimiento, se halla a 900°C [83]. Aunque es importante notar, que por lo menos para los aluminuros de hierro, el concepto de alúmina protectora puede ser extendido a bajas temperaturas, donde la forma α -Al₂O₃ no existe, en vista de su buena resistencia a la corrosión entre 500 y 900°C [77-80].

En resumen y basado en diferentes estudios [84-88], la formación de los diferentes tipos de alúmina sigue la siguiente secuencia:



Donde la α -alúmina es la fase con mejor resistencia al ataque de medios gaseosos por su lenta velocidad de crecimiento y su buena adherencia al sustrato. Mientras, los otros tipos de alúmina (γ , δ y θ) tienen una velocidad de crecimiento mayor y una adherencia menor en relación con la α -alúmina; aunque es necesario mencionar nuevamente que los aluminuros poseen buenas resistencias desde 500°C donde la α -alúmina no es estable [77-80].

1.3.2.3 Influencia de la adherencia en el periodo de vida de componentes metálicos.

Para aleaciones Fe-Al, el periodo de vida de un componente es definido como el intervalo de tiempo donde una capa de alúmina suministra protección al sustrato; caracterizado por bajas velocidades de oxidación; asociadas con el establecimiento y conservación de una capa continua de alúmina protectora. Dicha capa es formada por la reacción preferencial entre el oxígeno y el aluminio. Sin embargo, el aluminio es consumido del sustrato; para la formación de la capa de óxido o reformación si hay desprendimiento, que al final disminuye su concentración por debajo de la concentración crítica necesaria para mantener una capa uniforme sobre su material base. En este punto productos no protectores, con velocidades de reacción mayor, desarrollan y aumentan cambios en el régimen protector a un tipo diferente de oxidación u otros procesos de degradación como sulfidación, carburización y otros, si es que la alúmina estaba previniendo estas reacciones. Por lo tanto el periodo de vida de oxidación, t_b , puede ser formalmente definido como el tiempo en el cambio del régimen protector a uno no protector. Más allá de este punto, la pérdida de material a causa de oxidación u otra reacción de alta temperatura, es acelerada y la integridad

estructural puede ser comprometida por disminución de área que soporta la carga. Por lo anterior se concluye que maximizando t_b se puede extender la vida de un componente de alta temperatura en una variedad de ambientes.

Se ha modelado el tiempo de rompimiento de las capas protectoras[89, 90] y se ha aplicado en los aluminuros de hierro[91, 92]. Lo comentado anteriormente queda de manifiesto en la expresión matemática de la siguiente manera:

$$t_b = \left\{ A \cdot \left(\frac{C_0}{C_b} \right) \cdot \rho \cdot \frac{h}{K} \right\}^{1-n} \quad (8)$$

Donde C_0 representa la concentración inicial de aluminio en la aleación intermetálica; C_b , la concentración mínima para mantener una capa de alúmina; ρ la densidad de la aleación; h , es el ancho de la pieza metálica; A , una constante basada en la relación entre el peso atómico del aluminio y el oxígeno; K , la velocidad de oxidación del metal.

La constante K no sólo considera la velocidad de formación de la capa de alúmina adherida en el sustrato sino también el consumo de metal causado por el desprendimiento de la capa protectora. Esta constante puede ser obtenida por medio de la expresión matemática:

$$\Delta m_t = K \cdot t^n \quad (9)$$

Δm_t simboliza las diferencias de peso del componente intermetálico con el tiempo de oxidación; t , el tiempo de oxidación; y n , el orden de ajuste de los datos.

1.3.2.5 Adherencia de la capa de Al_2O_3

El tiempo de vida de oxidación en los aluminuros de hierro es menor al esperado debido a la alta velocidad de reacción del aluminio, aunque por la alta concentración del mismo la capa es mantenida. La diferencia en las K 's obtenidas para Fe-Al y otros materiales formadores de alúmina base hierro se relaciona a la gran susceptibilidad al desprendimiento de la capa protectora más que a una gran velocidad de crecimiento de la capa en condiciones isotérmicas[60, 61, 91-93]. Con esta velocidad en la producción de una capa de alúmina, los aluminuros de hierro tendrían una gran ventaja sobre otras aleaciones base hierro formadoras de capa de alúmina, si la adherencia de las capas fuese mejorada.

Se han encontrado algunos factores que afectan la adherencia directa o indirectamente. Por ejemplo segregación de azufre a la interfase interna (productos-aleación), presencia de elementos reactivos, defectos en interfases, defectos en la capa protectora y diferencias de las propiedades mecánicas entre el sustrato y la capa protectora.

1.3.2.5.1 El efecto de la segregación de azufre en la adherencia de alúmina.

Se ha demostrado la influencia negativa de segregación de azufre a la interfase (estrato metálico/capa de Al_2O_3) sobre la adherencia en aleaciones formadoras de alúmina y cromina[94-98]. En el caso de los hierro aluminios este factor se puede evitar con la adición de elementos de aleación como la diferencia encontrada entre las siguientes dos aleaciones: Fe-28%Al-5%Cr y Fe-

28%Al-5%Cr-0.1%Zr. En la primera aleación se detectó segregación de azufre en la interfase metal-alúmina[99], mientras en la segunda esto no fue observado[100]. Se concluye que la presencia de Zr mejora la adherencia de la capa de alúmina al sustrato.

1.3.2.5.2 Elementos reactivos en la adherencia de la alúmina.

Los principales elementos reactivos, es decir con mayor afinidad al oxígeno en los aluminuros de hierro, son: Zr, Y, La, Ce, B, Ti, Hf, entre otros.

Los trabajos hechos acerca del efecto de elementos reactivos sobre la adherencia de las capas protectoras de alúmina en sustratos intermetálicos Fe-Al concluyen lo siguiente:

- (1) Hay un número de elementos activos al oxígeno que mejoran la resistencia al desprendimiento y que por lo tanto disminuyen la velocidad total de consumo de aluminio, ya sea que son adicionados como aleantes o como óxidos dispersados[60, 61, 101-103].
- (2) El efecto de los elementos reactivos en los aluminos de hierro se manifiesta en su segregación, también en la composición y morfología de la capa de productos[82, 104, 105].
- (3) No todos los elementos reactivos mejoran la adherencia y por otro lado se necesita una concentración apropiada (óptima) para tener dicho efecto[104, 105].

Los elementos reactivos conducen al desarrollo de una capa de alúmina con una estructura primaria columnar, diferente de los grandes granos equiaxiales encontrados en materiales sin elementos reactivos. Esta característica es común de los elementos reactivos, efectivos en el mejoramiento de la adherencia, y coincide con su difusión, desde el sustrato a la capa de productos[104], como el resultado obtenido por la adición de Zr[102].

1.3.2.5.3 Defectos en interfases y dentro de la capa de alúmina.

Otro factor asociado al desprendimiento es la formación de huecos en interfases (entre metal/capa de productos), como la observada en intermetálicos Fe_3Al mejorados mecánicamente por dispersión de óxidos[60, 104]. Una gran cantidad de huecos conduce a una falla de la capa protectora o a desprendimientos. Por otro lado, hay evidencia de un número considerable de defectos localizados en las capas protectoras (medidos usando el método de Hancock y Nicholls[106]) de Fe_3Al comparadas con alúminas en aleaciones Fe-Cr-Al-Y[107, 108]. La densidad de defectos asociados a las capas protectoras podría traducirse en tiempos cortos de desprendimiento, t_b .

1.3.2.5.4 Efecto de la resistencia del sustrato en la adherencia.

En un material con resistencia mecánica inferior que los aluminuros de hierro se tendrá un desprendimiento de alúmina menor debido a la deformación del sustrato. Dicha deformación produce una relajación de esfuerzos y la inhibición de grietas interfaciales.

El esfuerzo de la capa protectora normalmente se incrementa durante el proceso de crecimiento de la alúmina y durante el enfriamiento desde la temperatura de oxidación a causa de la diferencia de los coeficientes de expansión de la aleación y de la capa de Al_2O_3 [109-111].

La falla de la capa protectora se debe a un mecanismo de agrietamiento[111], donde la velocidad de termofluencia en el sustrato debe haber tenido el efecto mayoritario. Sin embargo, un sustrato resistente no debería ser la causa de una mala resistencia al desprendimiento de la capa de productos en los aluminuros de hierro Fe_3Al . Los aluminuros de hierro podrían ser más débiles que otros materiales con los que pueden ser comparados mecánicamente como la fase β -NiAl, especialmente a 1200 y 1300°C, donde el desprendimiento de los Fe_3Al es peor que los otros materiales.

En el caso de los Fe_3Al , con un reforzamiento mecánico, por dispersión de óxidos, ha indicado un aparente efecto benéfico sobre la adherencia de la capa de alúmina[60]. La comparación se hace entre tres aleaciones de Fe_3Al : Fe-28%Al-2%Cr, Fe-28%Al-2%Cr+ Al_2O_3 y Fe-28%Al-2%Cr+ Y_2O_3 , oxidadas a 1200°C.

- En la primer aleación, Fe-28%Al-2%Cr, la forma de alúmina obtenida tiene muchas irregularidades.
- En la segunda aleación, Fe-28%Al-2%Cr+ Al_2O_3 , la capa protectora mostraba no tener irregularidades. La resistencia al desprendimiento de la alúmina fue mejorada al corto plazo[60].
- El tercer material, Fe-28%Al-2%Cr+ Y_2O_3 , los productos sobre el sustrato tienen algunas irregularidades. La resistencia al desprendimiento no tuvo cambios asociados al reforzamiento mecánico.

La perspectiva de comparación fue desde la parte superior; con imágenes tomadas por Microscopía (SEM).

1.3.3 Modelos cinéticos de crecimiento de capas de alúmina bajo atmosferas que contienen oxígeno.

El estudio de oxidación de un sistema comienza con alguna medida en la conversión del sistema original a óxido como función del tiempo. Las mediciones específicas deben ser cambio de peso, consumo de oxígeno, espesor de la capa de productos formada sobre la aleación, o una combinación de éstas. Los datos son analizados para dar una ley de velocidad que se puede expresar como:

$$\frac{dx}{dt} = f(x, t) \quad (10)$$

En la expresión matemática (10): x es el espesor del óxido; t, el tiempo; y f(x,t), alguna función del espesor y tiempo. Para la mayoría de los sistemas la función f(x,t) asume formas matemáticas simples como las tres siguientes:

- Si $f(x,t) = K_i$; es decir, una constante, el material se oxida linealmente, lo que indica que la capa de óxido no es una barrera efectiva en la protección del sustrato.
- Si $f(x,t) = \frac{K_p}{2x}$, se dice que el sistema se oxida parabólicamente. En la expresión la constante K_p es la velocidad parabólica y esta decrece como la costra de productos aumenta de espesor.

- Si $f(x,t) = K \log(t)$, se califica la oxidación como logarítmica. La velocidad de oxidación disminuye con el tiempo, aunque a una razón diferente que un comportamiento parabólico.

El crecimiento parabólico es el comportamiento más frecuente encontrado en los sistemas donde existe una oxidación por gases, éste indica un control de difusión en la oxidación. La teoría de Wagner[5] asociada con este comportamiento dice: “el paso determinante en la oxidación es la difusión de los iones reaccionantes o sus defectos correspondientes (como las vacancias) a través de una capa resulta en una ley parabólica”. Aunque la observación de una ley parabólica no es una prueba de que el mecanismo de Wagner aplique, a menos que también se demuestre que K_p está relacionada con los coeficientes de difusión en magnitud y temperatura. Por último se señala que la expresión del crecimiento parabólico de una capa tiene una forma integral expresada a continuación:

$$(x - x_0)^2 = K_p(t - t_0) \quad (11)$$

En la expresión (11) las variables tienen el siguiente significado: x es el espesor a un tiempo t ; x_0 , el espesor inicial; K_p , la constante parabólica; t , el tiempo; y t_0 , un tiempo inicial de referencia. Cabe señalar que los espesores pueden ser sustituidos por diferencias de peso y de igual forma la constante parabólica será válida.

2. Objetivos.

Determinar el efecto sobre la velocidad y el comportamiento ante la corrosión debido a la adición de un tercer elemento aleante (1%at.Li, 3%at. Li, 3%at.Cu y 5%at.Cu) en una aleación intermetálica Fe-40%at.Al, inmersa en una sal fundida eutéctica (59%molLiCl-41%molKCl).

Proponer un mecanismo de reacción de las aleaciones en la sal fundida (59%molLiCl-41%molKCl).

Conocer el efecto sobre el comportamiento de oxidación debido a la adición de un tercer elemento aleante (1%at.Li, 3%at. Li, 3%at.Cu y 5%at.Cu) en una aleación intermetálica Fe-40%at.Al.

3 Procedimiento experimental.

Para mostrar las propiedades contra la corrosión de intermetálicos tipo Fe-40%at.Al con adición de terceros aleantes en sal fundida eutéctica 59%molLiCl-41%KCl, se realizaron estudios de comportamiento electroquímico de la interfase intermetálico-sal fundida. Las técnicas empleadas fueron curvas de polarización (los barridos fueron amplios para conocer los fenómenos físicos y químicos), Resistencia a la polarización (R_p) y espectroscopia por impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en ingles).

Algunos de los productos de corrosión fueron caracterizados tomando micrografías con microscopio electrónico de barrido (SEM por siglas en ingles), también se efectuaron mapeos de composición química elemental mediante energía de dispersión de rayos-X (EDAX) analizando elementos específicos (Fe, Al, O, Cu, K y Cl) sobre el área de la micrografía.

En lo siguiente se describen los materiales y procedimientos usados en las pruebas.

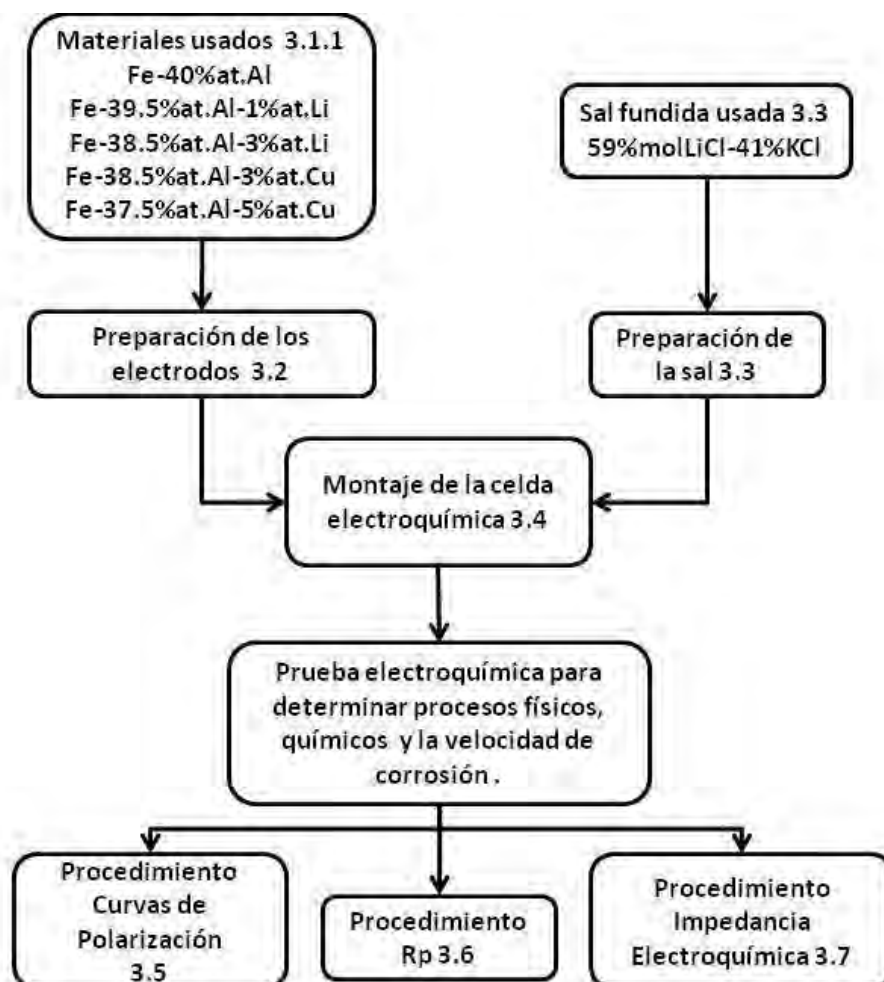


Figura 4 Diagrama que describe el proceso de las pruebas electroquímicas.

En el caso específico de las pruebas electroquímicas se muestra un diagrama de flujo en la figura 4 de todos los procedimientos usados para llevarlas a cabo.

3.1 Materiales empleados.

En las secciones 2.1.1 a 2.1.3 se presentan los materiales usados en las pruebas de este trabajo.

3.1.1 Materiales intermetálicos.

Las aleaciones intermetálicas usadas en este trabajo fueron cinco, con la siguiente composición:

Tabla 1 Composición química de los aluminuros de hierro usados.

1	Fe-Al	60%Fe, 40%Al Aleación Base
2	Fe-Al-Li	Fe-39.5%at.Al-1%at.Li
3	Fe-Al-Li	Fe-38.5%at.Al-3%at.Li
4	Fe-Al-Cu	Fe-38.5%at.Al-3%at.Cu
5	Fe-Al-Cu	Fe-37.5%at.Al-5%at.Cu

El procedimiento de fabricación es descrito en la literatura[3].

3.1.2 Sal y materiales adicionales en los ensayos de corrosión.

- 1.-Mezcla de sales de cloruro: 59%mol LiCl-41%mol KCl, utilizada como electrolito.
- 2.-Los electrodos en la celda electroquímica fueron:

Electrodo de trabajo: las aleaciones intermetálicas examinadas; electrodo de referencia: alambre de platino; contraelectrodo: alambre de platino o la aleación intermetálica sondeada.
- 3.-Tubos de alúmina pura.
- 4.-Cemento refractario, Ceramabond 671, marca AREMCO, para sellar las juntas existentes entre materiales y tubos de alúmina.
- 5.-Crisoles de alúmina.
- 6.-Soporte metálico para sostener la celda y fijar los electrodos.
- 7.-Caimanes para conectar los electrodos al potencióstato.

3.1.3 Materiales adicionales en las pruebas de oxidación.

Para la creación de las atmosferas se utilizaron los siguientes gases:

- 1.-Nitrógeno, grado industrial, con una pureza de 99.5%.

2.-Oxígeno con una pureza de 99.993%.

3.1.4 Instrumental utilizado en las pruebas.

El instrumental usado para realizar las pruebas de corrosión consistió en:

- 1.-Horno con elemento calefactor capaz de mantener una temperatura hasta 1200°C.
- 2.-Celda electroquímica con un arreglo de tres electrodos: trabajo, referencia y contraelectrodo.
- 3.-Maquina de Corte por disco abrasivo ISOMET de baja velocidad, marca Buehler.
- 4.-Potenciostato PARSTAT 263-A, empleado en todas las pruebas electroquímicas.
- 5.-Generador de frecuencias PARSTAT 5210EC Dual-phase Analog Lock-in Amplifier, usado en las pruebas de impedancia.
- 6.-Equipo analizador termo-gravimétrico / analizador termo-diferencial (TGA/DTA) modelo Diamond, marca Perkin Elmer, utilizado en las determinaciones de ganancia de peso.

3.2 Preparación de los electrodos.

- 1.-Los materiales intermetálicos, resultado de un proceso de fundición, se cortaron para obtener piezas cubicas de 5 mm por lado.
- 2.-Unión mediante soldadura por punteo (en ingles "spot welding") entre los intermetálicos y alambres de níquel-cromo por la técnica de chispa eléctrica.
- 3.-Abrasión de la superficie de los intermetálicos con papel lija, hasta grado 600.
- 4.-Los alambres, soldados con el cubo de material y limpios de la superficie, fueron introducidos a los tubos de alúmina y se les aplicó cemento refractario sobre las uniones.
- 5.-Secado del cemento refractario, una hora a temperatura ambiente, otra más a 90°C y por último dos más a 120°C.

3.3 Características y preparación de la sal usada como electrolito en las pruebas de corrosión.

La sal usada tuvo una composición de 59%molLiCl-41%KCl y tiene un peso molar de 55.602 g mol⁻¹. El peso asignado para cada experimento fue de 8 g: 3.600 g de LiCl y 4.400 g de KCl.

Esta sal tiene un punto de fusión de 352°C, una densidad de 1.648 Kg L⁻¹, una conductividad 1.57 Ω⁻¹ cm⁻¹ y una tensión superficial de 0.1302 N M, propiedades a 450°C. Por arriba de 550°C el KCl empieza a evaporarse[34,pag 2].

Los procesos electroquímicos limitantes son:

Anódico, $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_{2(g)} + 2e^-$ con un potencial estándar de +1.033 vs. ER Plata a 450°C.

Catódico, $\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}_{(s)}$ con un potencial estándar de -2.593 vs ER Plata a 450°C.

Las reacciones anteriores hacen posible un rango de potencial de trabajo de 3.6 V [34,pag 11].

Para corroborar los cálculos de la composición de la sal y el punto de fusión se realizaron dos pruebas: una basada en la técnica de análisis diferencial térmico (DTA siglas en ingles) y otra aplicando análisis termogravimétrico (TGA siglas en ingles). Las mediciones se llevaron a cabo bajo una atmosfera de nitrógeno, un calentamiento de 25°C a 800°C, con una velocidad de 5°C min⁻¹. Los resultados se muestran a continuación:

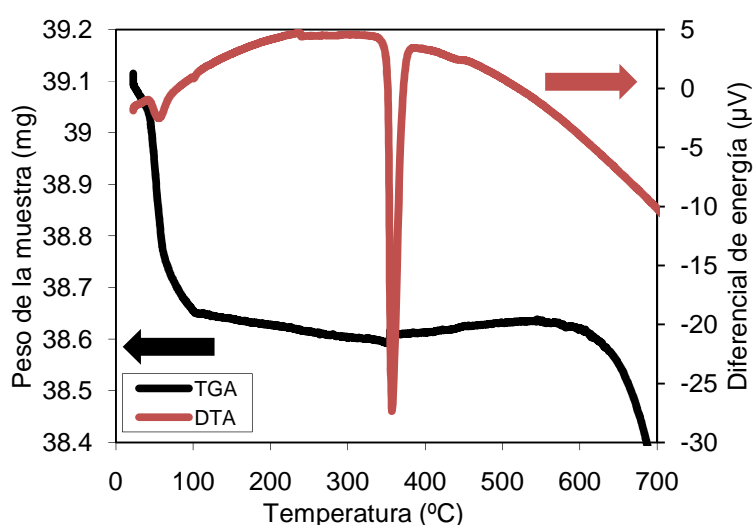


Figura 5 Gráfica con los resultados de los análisis: termogravimétrico y diferencial térmico de la sal 59%LiCl-41%KCl. Las flechas indican las escalas correspondientes a cada prueba. (negra, pérdida de peso y rosa, diferencial térmico)

En los resultados obtenidos por la prueba de gravimetría, figura 5, se observa una disminución de peso en el intervalo de temperatura de 25 a 100°C, consecuencia de la evaporación del agua absorbida por la sal antes del experimento; después de esto no existe un cambio importante con el aumento de temperatura, indicativo de ninguna reacción química. La literatura señala que a temperaturas mayores de 500°C existe una evaporación de KCl [34,pag 11], aunque el resultado de la prueba no se ve un cambio de peso importante en esta temperatura, la evaporación es evidente a partir de 600°C, representado por un cambio de masa notorio.

En los resultados derivados por el DTA, figura 5, se evidencia un proceso endotérmico, dentro del intervalo de 70 a 100°C, relacionado con la evaporación de agua y congruente con la reducción de peso, después de esto no existe un cambio energético, hasta una temperatura de 350°C, la literatura señala que el punto de fusión de la sal es de 352°C [34,pag 11], este dato concuerda con el segundo proceso endotérmico; a temperaturas mayores, se detecta absorción de energía asociada a la evaporación del KCl, más el cambio de peso no es importante; por lo anterior la composición química de la sal no se ve afectada significativamente, al menos hasta los 600°C, después de este punto la evaporación es un fenómeno que altera la composición del medio.

Por la información presentada, se concluye que la proporción de sales calculada es correcta, ya que el punto de fusión experimental concuerda con el señalado por la literatura; la evaporación del KCl se da desde los 500°C, pero su influencia en la composición es a partir de los 600°C.

La preparación para sal tuvo los siguientes pasos:

- 1.-Pesar cada sal por separado en una balanza analítica: 3.600 g de LiCl y 4.400 g de KCl.
- 2.-Desecado de la sales a 115°C, 24 horas antes de cada experimento.
- 3.-La combinación de sales se efectuó en un mortero y se puso en un desecador, minutos antes de ejecutar la prueba electroquímica.

3.4 Montaje de la celda electroquímica.

El procedimiento para el montaje de la celda electroquímica es descrito a continuación:

- 1.-Colocación de los electrodos y mezcla de sales, ya preparados, en el soporte metálico, figura 6.
- 2.-Introducción del soporte al horno tubular, previamente calentado a la temperatura a la cual el experimento se llevaría a cabo.

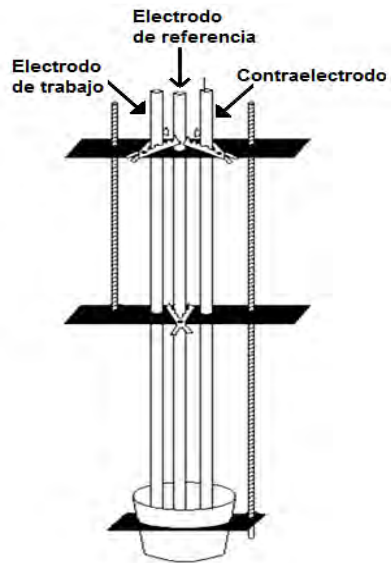


Figura 6 Esquema del soporte usado para fijar los electrodos.

3.5 Procedimiento para la obtención de las curvas de polarización.

Con la celda montada y colocada en el horno se procedió a:

- 1.-Conexión entre electrodos y sus respectivas terminales en potenciostato.
- 2.-Monitoreo el potencial a circuito abierto por 30 minutos.

3.-Polarización de la probeta de -500 mV hasta 1000mV vs. Potencial a circuito abierto (E_{ocp}). La velocidad de barrido fue de 1 mV s^{-1} .

Nota 1: Si platino es usado como contraelectrodo en sales fundidas de cloruro con perturbaciones de potencial de más de 10 mV entonces éste se dañará; por lo que se emplean otros materiales como contraelectrodo, incluyen: grafito o el mismo material probado.

Nota 2: En estas pruebas se usó el material intermetálico como trabajo y contraelectrodo.

3.6 Procedimiento para la obtención de las medidas de resistencia a la polarización.

Montada la celda y colocada en el horno, las actividades para las pruebas usando la técnica de R_p fueron:

1.-Conexión entre electrodos y sus terminales en el potencióstato.

Durante 72 horas los siguientes puntos se llevaron a cabo cada 30 minutos:

2.-Medición del potencial a circuito abierto durante 30 minutos.

3.-Obtención de la Resistencia a la polarización, aplicando $\pm 10 \text{ mV}$ vs. E_{ocp} , a una velocidad de 1 mV s^{-1} .

3.7 Procedimiento para las mediciones por la técnica de impedancia electroquímica.

Con la celda acoplada al potencióstato, cada hora, se ejecutaron los siguientes pasos durante 12 horas:

1.-Obtención del E_{ocp} durante una hora.

2.-Aplicación de la técnica de impedancia electroquímica, en un rango de frecuencias de 10000 a 0.01Hz, una amplitud de potencial de $\pm 10 \text{ mV}$ vs. E_{ocp} .

3.8 Procedimiento en las pruebas de oxidación isotérmica.

Las actividades, para obtener resultados por TGA, se enlistan a continuación:

1.- A partir de los intermetálicos, obtenidos por fundición, se cortaron prismas rectangulares, con una superficie de 0.25 cm^2 (5 mm por lado).

2.-Las piezas de intermetálico se colocaron en un recipiente de platino.

3.-Colocación del recipiente en uno de los brazos de la termobalanza. Mientras en el otro brazo del equipo se puso un recipiente de platino vacío (como peso de referencia)

4.-En cada oxidación a temperatura constante, el ciclo de temperaturas programo fue:

Las probetas tuvieron un incremento de temperatura desde 25°C hasta 800, 900, 1000 y 1100°C, a una velocidad de calentamiento de 50°C minuto⁻¹, bajo una atmosfera de nitrógeno. Al alcanzar el horno la temperatura deseada, ésta se mantuvo constante, durante 72 horas bajo una atmosfera compuesta por oxígeno. Para terminar, el enfriamiento fue desarrollado con una razón de 50°C minuto⁻¹ con oxígeno presente.

4 Resultados de las técnicas de corriente directa.

En las próximas secciones se muestran los resultados obtenidos por las técnicas electroquímicas basadas en el uso de corriente directa. Con ellas se determinó la cinética de corrosión, así como la presencia de fenómenos físicos y químicos; difusión y pasivación entre otros; los cuales modifican la velocidad de degradación de materiales intermetálicos inmersos en la sal eutéctica fundida de KCl-LiCl. Las técnicas de corriente directa usadas fueron:

- Curvas de polarización, en ellas se aplicó la extrapolación de Tafel para determinar pendiente anódica, catódica y velocidad de corrosión. La polarización anódica fue extensa para conocer la formación de la(s) capa(s) protectora(s) en la superficie del material; al igual la perturbación en sentido catódico fue amplia para observar los fenómenos de difusión asociados con las especies oxidantes.
- Resistencia a la polarización. Técnica que usa una perturbación igual $\pm 10\text{mV}$ sobre el E_{corr} , aunque son necesarias las pendientes anódica y catódica, tomadas de una curva de polarización, para obtener los valores de velocidad de corrosión. La técnica de R_p fue usada para determinar la cinética de degradación.

4.1 Resultados de las curvas de polarización.

En el apéndice 1 se da una breve explicación de los comportamientos que pueden existir en una curva de polarización (zona de difusión de especie oxidante, zona de activación, zona de pasivación, entre otras). Adicionalmente el apéndice se centra en las dos formas gráficas que se obtienen por la formación de películas porosas y pasivas, al igual que los datos de corriente y potencial que son obtenidos de alguno de ellas.

En las siguientes tres secciones, 4.1.1 a 4.1.3, se hace un análisis de las curvas de polarización en sus zonas catódica y anódica, comparando todos los materiales a la misma temperatura, sea 450°C , 500°C o 550°C .

A partir de la sección 4.1.4 hasta la 4.1.8, se efectúan las observaciones en el comportamiento anódico comparando los resultados del mismo material a las diferentes temperaturas.

4.1.1 Curvas de polarización a 450° C.

En esta sección, los resultados de las curvas de polarización se exhiben de tal forma que aparecen los materiales agrupados a la temperatura de 450° C. Por otro lado, en tablas se muestra el valor de los parámetros E_{corr} , i_{corr} , β_c y β_a para cada temperatura.

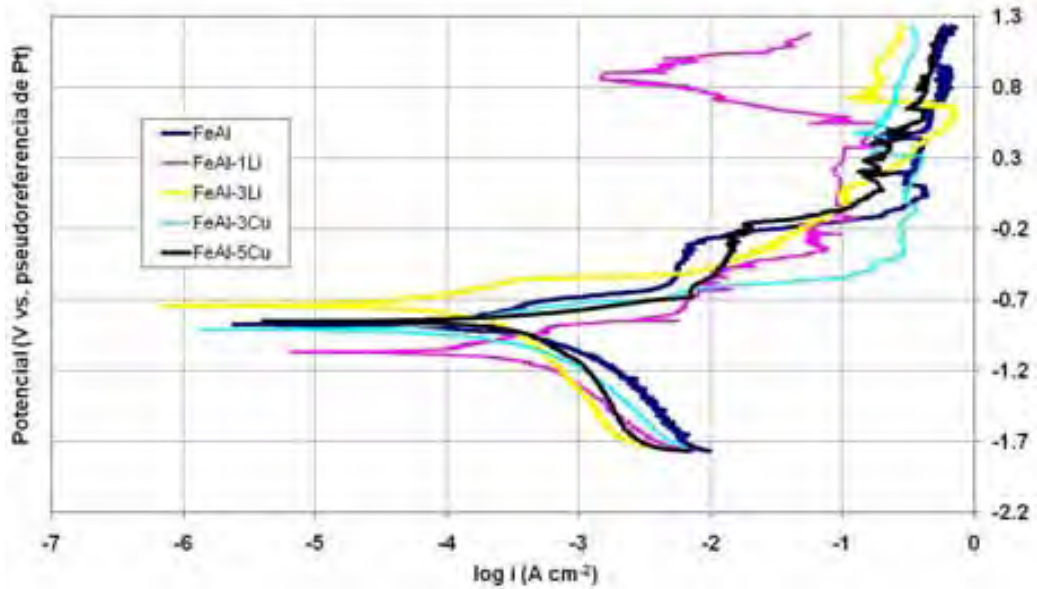


Figura 7 Curvas de polarización a 450°C

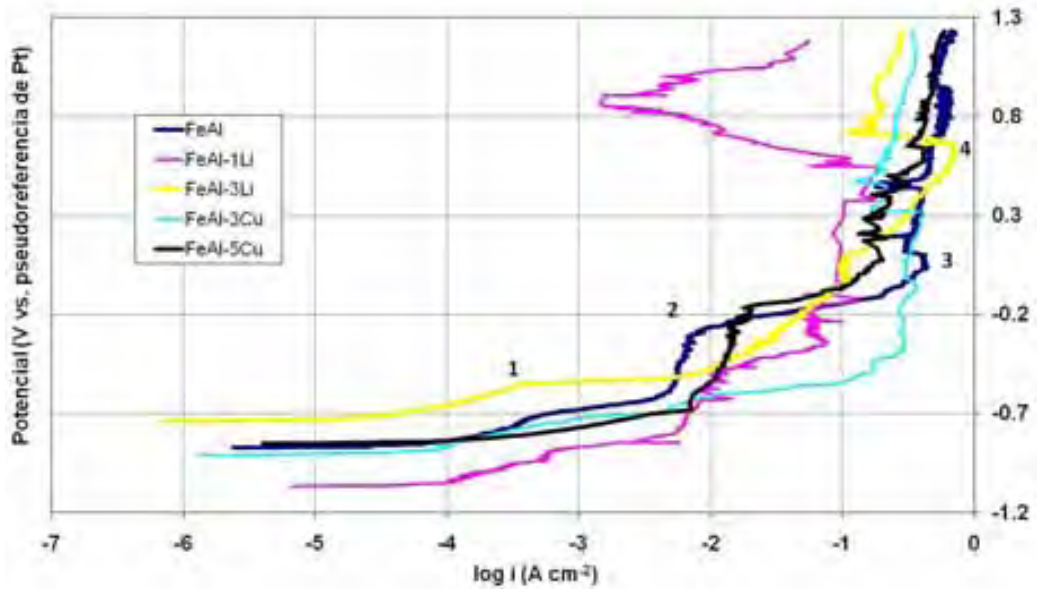


Figura 8 Rama anódica de las curvas de polarización a 450°C, Los números indican cambios de pendiente y formación productos sobre la superficie de los materiales.

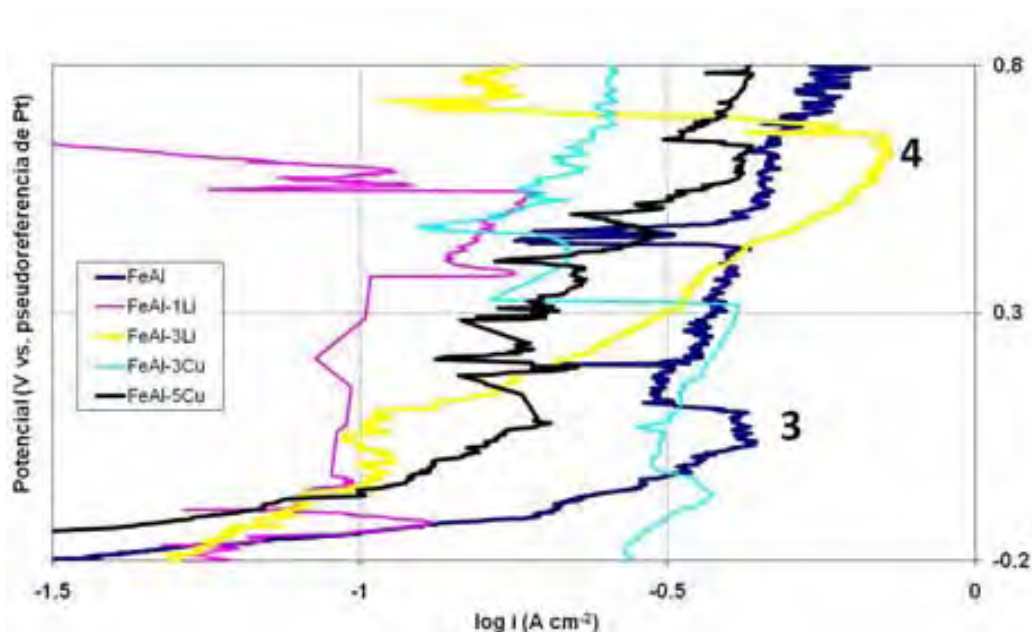


Figura 9 Acercamiento donde se observa las pasivaciones marcadas con el número de 3 y 4 de la figura 7.

Tabla 2 Parámetros obtenidos de las curvas de polarización a 450°C.

Material	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	V_{corr} (mm/año)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	P_{dif} (mV/dec)
Fe-Al	-875	46.01	0.42	63.7	124.1	-823.4
1%Li	-1071	91.98	0.83	74.3	124.1	-711.6
3%Li	-740	21.79	0.19	70.8	137.3	-1008.4
3%Cu	-911	24.82	0.22	59.2	57.8	-731.2
5%Cu	-853	97.63	0.89	83.8	99.0	-1210.5

Los valores de potencial de corrosión de las aleaciones son: FeAl (-875mV), FeAl-1%Li (-1071mV), FeAl-3%Li (-740mV), FeAl-3%Cu (-911 mV) y FeAl-%Cu (-853mV), datos mostrados en la Tabla 2. La magnitud de E_{corr} entre el material base y aquellos con Cu adicionado es cercana, una diferencia -36mV para el FeAl-3%Cu y 22mV para el FeAl-5%Cu. En el caso de las aleaciones con Li; la diferencia del E_{corr} con respecto al FeAl es mayor que para los materiales con Cu, para FeAl-1%Li es igual a -196mV y para FeAl-3%Li de 135mV. Lo anterior implica la aleación FeAl-3%Li tiene el potencial más noble, mientras la FeAl-1%Li él más activo.

A 450° C, Figura 7, en la zona catódica se obtuvo un comportamiento combinado de activación-difusión para todas las aleaciones por lo tanto, no se estableció un valor de corriente constante conocida como densidad de corriente límite, i_{lim} , para evitar confusiones se renombra como densidad de corriente de difusión, i_{dif} . Con el objetivo de comparar el aporte del fenómeno de difusión a las diferentes temperaturas se obtuvo una pendiente; obtenida de -200mV catódicos con respecto al E_{corr} hasta +50mV por arriba de la evidencia de reducción de Li, referida con la abreviación: P_{dif} , Tabla 2. El valor de estas pendientes oscila entre -711 a -1210mV/dec. A un potencial de -1683mV todas las curvas catódicas presentan un aumento de corriente, correspondiente a la reducción del Litio en el medio.

La zona anódica de cuatro de los materiales (FeAl, FeAl-1%Li, FeAl-3%Li, FeAl-3%Cu), Figura 8, tiene un comportamiento de Tafel en un rango de corriente “pequeño”, excepto el material FeAl-5%Cu, .Posteriormente en la misma zona anódica existe un aumento de corriente, marcado con el número 1, Figura 8. El FeAl-5%Cu tiene una zona de disolución amplia, sin la presencia del punto de aumento de corriente. A un valor de aproximado de 0.01 A cm^{-2} , señalado por el número 2, Figura 8, se observa una corriente límite anódica asociada a la formación de una primera película porosa, aunque para FeAl-3%Li y FeAl-3% Cu se manifiesta sólo un cambio de pendiente: en FeAl-3% Li este comportamiento se mantiene cerca de una década y para el FeAl-3%Cu un cuarto de década. A corrientes aproximadas de 0.31 A cm^{-2} , marcado con el número 3 en la Figura 9, se establece la primera pasivación en todos los materiales. Para el FeAl-3%Cu antes de la primer pasivación, a potenciales menores, se establece una corriente límite. Al aumentar el potencial anódico, las aleaciones con presencia de un tercer elemento aleante tienen una segunda pasivación, indicada con el número 4 en la Figura 9; la aleación base no presenta tal fenómeno.

La velocidad de corrosión de los materiales a 450° C se muestra en la Tabla 2, en donde es posible observar que los materiales FeAl-3%Li y FeAl-3%Cu tienen una velocidad de corrosión menor que la aleación base. Por otro lado, los materiales FeAl-1%Li y FeAl-5%Cu poseen velocidades mayores. Basados en los valores de V_{corr} , la mejor resistencia obtenida es para FeAl-3%Li a 450° C , esto al menos después de los 30 minutos de inmersión del material en la sal.

4.1.2 Curvas de polarización a 500°C.

A continuación se presentan los resultados de las curvas de polarización de tal forma que aparecen los materiales agrupados a una temperatura de 500°C. Por otro lado en la Tabla 3 se muestra el valor de los parámetros E_{corr} , i_{corr} , β_c y β_a para cada aleación.

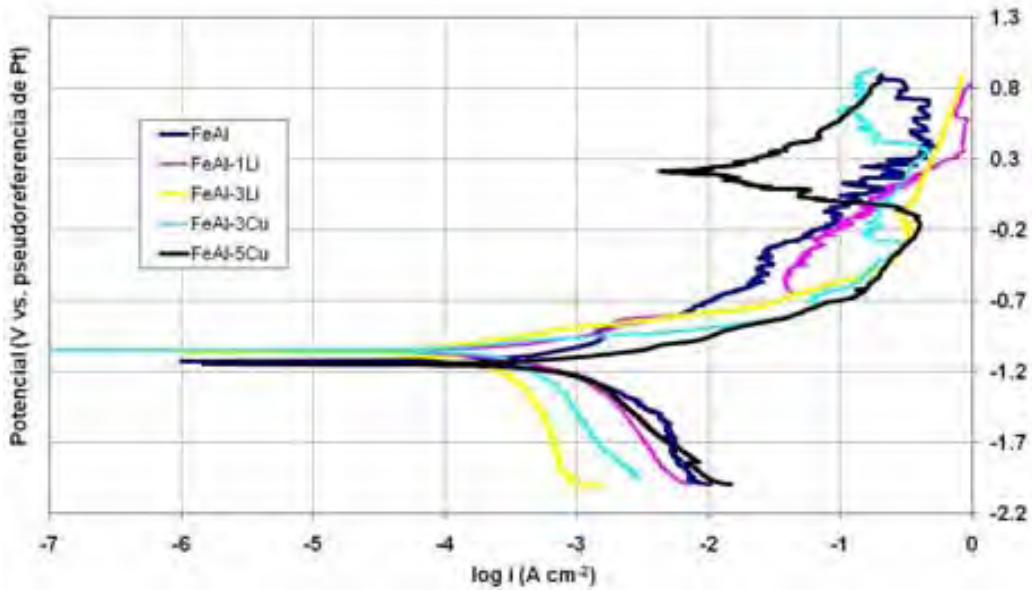


Figura 10 Curvas polarización a 500°C

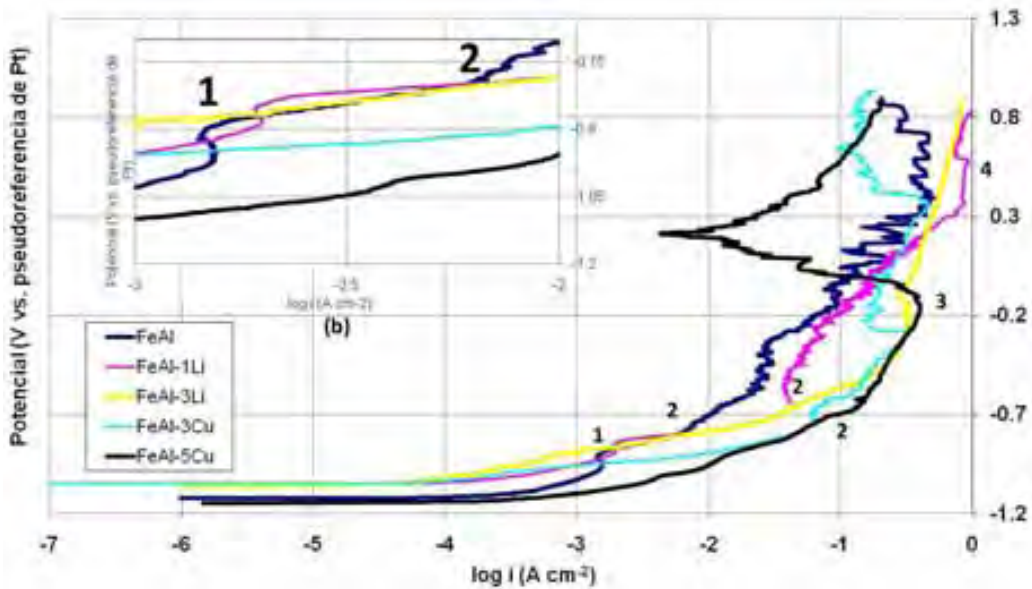


Figura 11 Ramas anódicas de las curvas de polarización a 500°C. Los números indican cambios de pendiente y formación productos sobre la superficie de los materiales, (b) un acercamiento de la misma figura de los puntos 1 y 2.

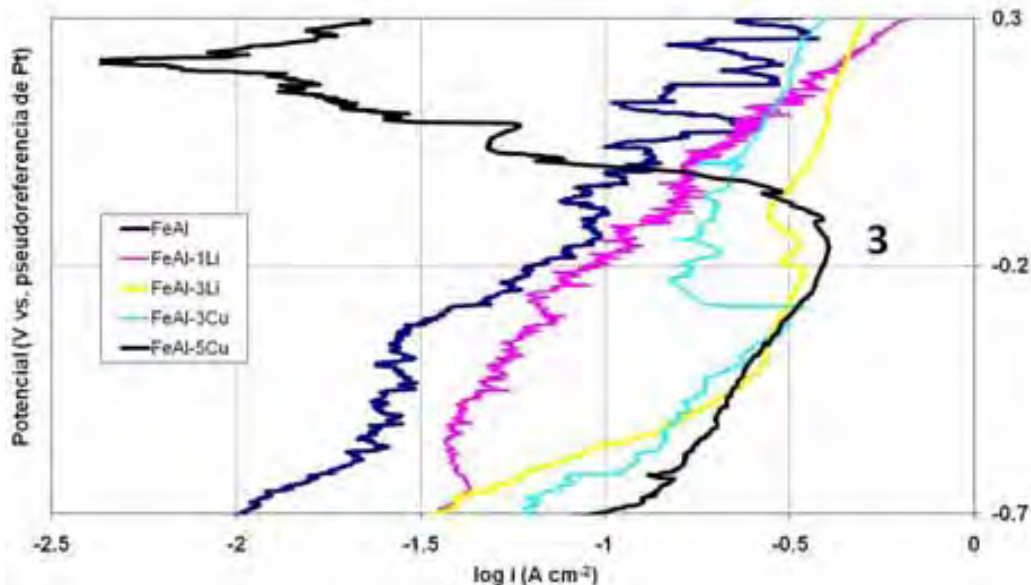


Figura 12 Acercamiento donde se observa las pasivaciones marcadas con el número de 3 de la figura 10.

Tabla 3 Parámetros obtenidos de las curvas de polarización a 500°C.

Material	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	V_{corr} (mm/año)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	P_{dif} (mV/dec)
Fe-Al	-1125	204.65	1.86	87.1	162.5	-967.1
1%Li	-1061	74.31	0.67	81.8	161.7	-1057.1
3%Li	-1062	36.16	0.32	76.6	112.1	-1762.2
3%Cu	-1051	74.97	0.68	79.7	94.1	-1187.8
5%Cu	-1148	209.07	1.92	86.8	84.6	-737.2

Los valores de potencial de corrosión, Tabla 3, son los siguientes: FeAl (-1125mV), FeAl-1%Li (-1061mV), FeAl-3%Li (-1062mV), FeAl-3%Cu (-1051mV) y FeAl-5%Cu (-1148mV). Comparados con aquéllos obtenidos a 450° C son menores para todas las aleaciones, excepto el FeAl-1%Li presenta un aumento de potencial de 10 mV. La magnitud del E_{corr} de las aleaciones con elemento aleante no tienen la misma cercanía en magnitud al valor del material base como sucede a 450° C, donde el E_{corr} de las aleaciones con Cu es cercano al del material base. A 500° C las diferencias entre el material base y aquéllos con adición de un tercer aleante son: FeAl-1%Li, 64mV; FeAl-3%Li, 65 mV; FeAl-3%Cu, 74mV; estos tres materiales resultan más nobles que el material base. Por último, la diferencia de valor para el FeAl-5%Cu es -23mV, indicando un material más activo con respecto al material base.

La zona catódica, Figura 10, sigue controlada por activación-difusión, aunque los valores P_{dif} aumentan de 450 a 500°C, Tabla 2 y Tabla 3, lo cual es indicativo de un mayor control del fenómeno de difusión. Los valores de pendiente difusiva a 500° C oscilan entre -737.2mV a -1762mV, un incremento promedio de -424.9mV. Sin embargo, en el caso de la aleación FeAl-5%Cu existe una disminución de la pendiente, lo que muestra al fenómeno de activación más influyente que el de difusión. A potencial de -1989mV, se obtiene la reducción del Li para todos los materiales.

La zona anódica, Figura 11, de tres materiales (FeAl-3%Li, FeAl-3%Cu y FeAl-3%Cu) tiene un amplio comportamiento de Tafel; los otros dos materiales (FeAl y FeAl-1%Li) presentan una disminución de corriente, señal de la formación de una película protectora, alrededor de -900mV e indicado por el número 1 en la Figura 11(b). Cuatro de los materiales (FeAl, FeAl-3%Li, FeAl-3%Cu y FeAl-5%Cu) alrededor de -700mV tienen un cambio de pendiente, número 2 en la Figura 10 (a) y (b), que se distingue según aumenta corriente en el siguiente orden: FeAl (0.01 A cm^{-2}), FeAl-3%Li ($.0398 \text{ A cm}^{-2}$), FeAl-3%Cu ($.063 \text{ A cm}^{-2}$), FeAl-5%Cu. ($.079 \text{ A cm}^{-2}$). El material FeAl-1%Li presenta una disminución de corriente (de 0.07 a 0.03 A cm^{-2}), transición para un estado de pasivación. Con el aumento de potencial, se obtuvo la formación de otra capa protectora a potenciales cercanos a -200mV , número 3 en Figura 12, para tres de las aleaciones (FeAl-3%Li, FeAl-3%Cu y FeAl-5%Cu). Las otras dos (FeAl y FeAl-1%Li) muestran un aumento de corriente con una pendiente definida. A potenciales más positivos, la corriente incrementa de forma gradual, sin embargo, a 300 y 500 mV las aleaciones FeAl-3%Cu y FeAl-1%Li (número 4, Figura 11), respectivamente obtienen una tercera pasivación.

La velocidad de corrosión de las aleaciones a 500°C se presenta en la Tabla 3. Las aleaciones FeAl-1%Li, FeAl-3%Li y FeAl-3%Cu muestran una velocidad de corrosión menor que la del material base. En el caso del material FeAl-5%Cu presenta una velocidad ligeramente mayor. Es evidente que el material FeAl-3%Li tiene la mejor resistencia a la corrosión a 500°C , después de 30 minutos de inmersión de los materiales en la sal.

4.1.3 Curvas de polarización a 550°C.

En este apartado se presentan las curvas de polarización de las cinco aleaciones a 550°C. Los parámetros de corrosión E_{corr} , i_{corr} , β_c y β_a se muestran en la tabla 4.

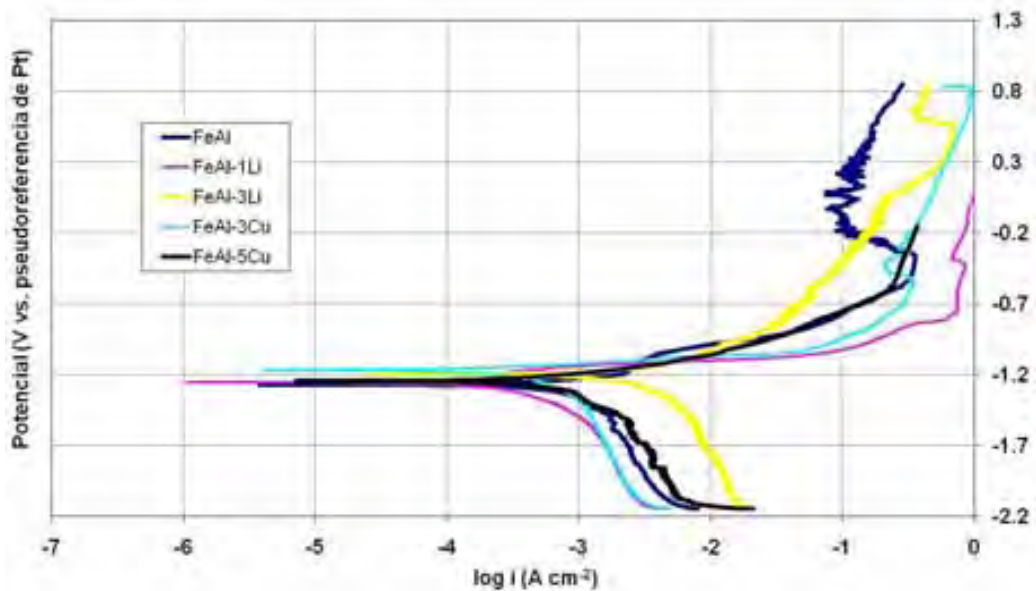


Figura 13 Curvas de polarización a 550°C

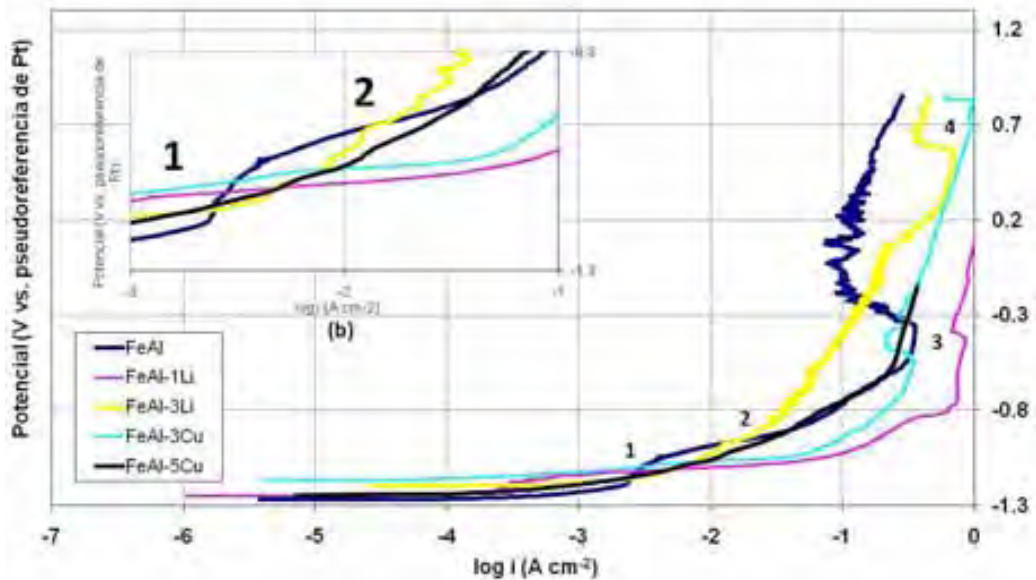


Figura 14 Ramas anódicas de las curvas de polarización a 550°C. Los números indican cambios de pendiente y formación productos sobre la superficie de los materiales, (b) un acercamiento de la misma figura de los puntos 1 y 2.

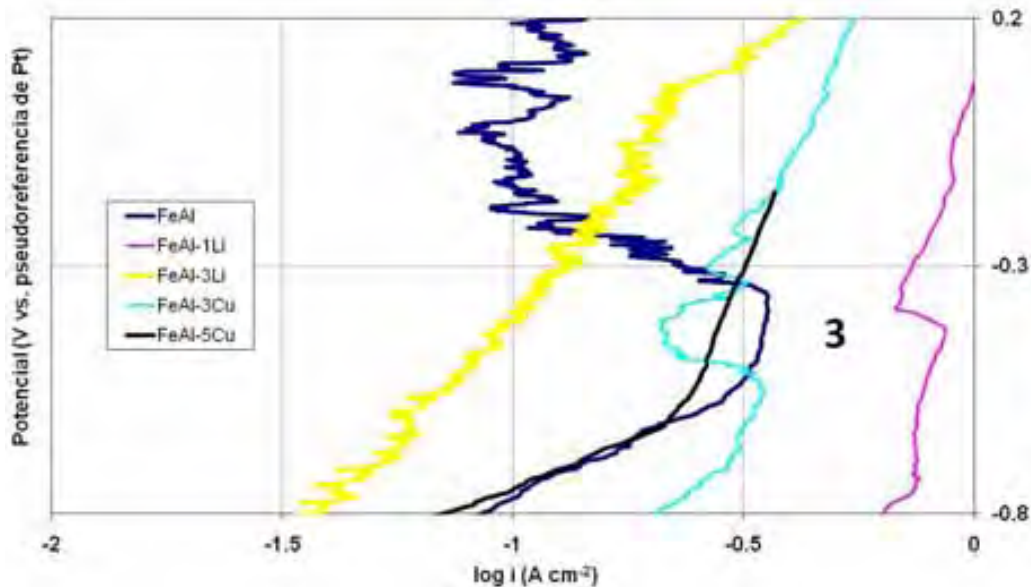


Figura 15 Acercamiento donde se observa las pasivaciones marcadas con el número 3 de la figura 13.

Tabla 4 Parámetros obtenidos de las curvas de polarización a 550°C.

Material	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	V_{corr} (mm/año)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	P_{dif} (mV/dec)
Fe-Al	-1271	250.07	2.28	92.8	82.8	-1369.7
1%Li	-1253	48.67	0.44	66.7	43.0	-1369.3
3%Li	-1199	616.27	5.61	87.5	76.1	-1559.4
3%Cu	-1167	105.47	0.96	78.9	46.4	-1634.0
5%Cu	-1246	180.80	1.70	78.1	88.0	-1243.0

Los potenciales de corrosión, Tabla 4, son los siguientes: FeAl (-1271mV), FeAl-1%Li (-1253mV), FeAl-3%Li (-1199mV), FeAl-3%Cu (-1167mV) y FeAl-5%Cu (-1246mV). Estos potenciales de corrosión comparados con los obtenidos a las temperaturas inferiores son menores para todos los materiales. Reiteradamente, similar a lo observado a 450° C, algunos potenciales son cercanos en magnitud al del material base; la diferencia para FeAl-1%Li son 18mV y para FeAl-5%Cu son 25 mV. Las variaciones para las otras dos aleaciones son de 72mV para FeAl-3%Li y 104mV para FeAl-3%Cu. En esta temperatura todos los materiales son más nobles que el material base, especialmente el FeAl-3%Cu.

La zona catódica, Figura 13, continúa con el comportamiento de activación-difusión. En general, las pendientes de difusión P_{dif} de la Tabla 4, aumentan con la temperatura en un promedio de -416mV, indicio de que la difusión del oxidante tiene mayor presencia con el incremento de temperatura. No obstante, el FeAl-3%Li disminuye la pendiente con respecto a 500° C, por lo que la activación es más importante.

La zona anódica se muestra en la Figura 14. La zona lineal de Tafel correspondiente al material base y FeAl-3%Li es pequeña comparada con la del resto de los materiales, debido a que cerca de 0.002 A cm⁻² existe una pasivación para el FeAl y alrededor de 0.008 el FeAl-3%Li presenta un cambio de pendiente, ambos cambios señalados por los números 1 y 2 en la Figura 14(b). El resto

de las aleaciones tiene una amplia región lineal de oxidación que se extiende entre 3 a 3.5 A cm⁻² según el material. Aproximadamente a 0.01 A cm⁻², número 2 Figura 14 (b), los materiales FeAl-3%Li y FeAl-5%Cu cambian sus pendientes, mientras las aleaciones FeAl-1%Li y FeAl-3%Cu lo hacen cerca de 0.1 A cm⁻². Al aumentar la polarización anódica, existe la formación de una capa protectora, número 3 en la Figura 14, para los materiales FeAl (segunda capa para el material base), FeAl-1%Li, FeAl-3%Cu. Un comportamiento diferente presentan las aleaciones FeAl-3%Li y FeAl-5%Cu, al presentar el posible depósito de productos porosos en la superficie de la aleación con una pendiente pronunciada. Alrededor de 500 y 800mV se lleva a cabo una segunda pasivación para FeAl-3%Li y FeAl-3%Cu, respectivamente.

La velocidad de pérdida de material se muestra en la Tabla 4. Los materiales FeAl-1%Li, FeAl-3%Cu y FeAl-5%Cu presentan una mejor resistencia que el material base. Para FeAl-3%Li, material el cual había mostrado la mejor resistencia, a 550° C, la resistencia disminuye y casi triplica la velocidad de corrosión del material base. El material con mejor resistencia a 550° C después de 30 minutos de inmersión es el FeAl-1%Li.

4.1.4 Curvas de polarización anódicas para la aleación Fe-40%atAl.

A continuación se hace el análisis del material base a las tres temperaturas (450°C, 500°C y 550°C).

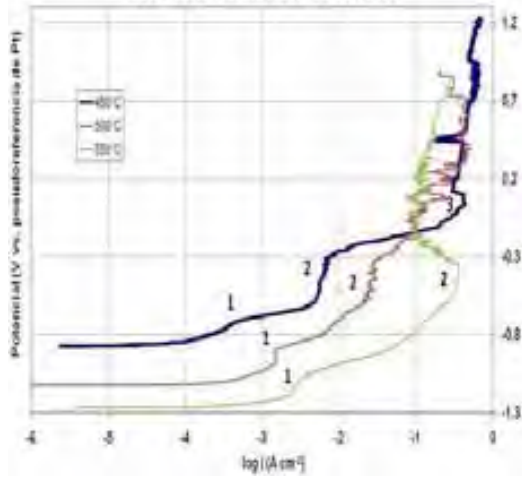


Figura 16 Curvas de polarización anódica de FeAl. Los números indican los cambios de pendiente y pasivaciones en las curvas anódicas.

En la Figura 16 se presentan los resultados de las curvas de polarización anódica para el material base y en la Tabla 5 los parámetros de cambio de pendiente, corrientes límite y pasivación obtenidos.

Tabla 5 Parámetros obtenidos de las curvas de polarización anódica de FeAl.

FeAl	450°C	500°C	550°C
$i_{crit} \mathbf{1}$ (A cm ⁻²)	3.59E-4	1.53E-3	2.19E-3
$E_{pass} \mathbf{1}$ (mV)	-752	-968	-1193
$i_{pass} \mathbf{1}$ (A cm ⁻²)	-	1.41 E-3	-
$i_{lim} \mathbf{2}$ (A cm ⁻²)	4.40E-3	0.205	.344
$E_{ini lim} \mathbf{2}$ (mV)	-602	-602	-468
$E_{fin lim} \mathbf{2}$ (mV)	-282	-353	.108
$i_{crit} \mathbf{3}$ (A cm ⁻²)	.374	-	-
$E_{pass} \mathbf{3}$ (mV)	17	-	-
$i_{pass} \mathbf{3}$ (A cm ⁻²)	.331	-	-

Los números en negrita de los parámetros de corrosión corresponden al número en la Figura 16.

A 450° C, después del potencial de corrosión, se establece la zona lineal de oxidación hasta un potencial de -752 mV donde existe un cambio de pendiente, aunque el comportamiento de pasivación no es evidente, a temperaturas superiores sí existen pasivaciones, por lo tanto potencial y corriente de este punto fueron obtenidos para efectos de comparación. Continuando con la polarización anódica, la corriente aumenta hasta un potencial de -602mV donde se establece una $i_{lim} \mathbf{2} = 4.40E-03$ A cm⁻², entre -602 y -202mV. Después de -202mV la corriente se incrementa, para terminar en una pasivación con una $i_{pass} \mathbf{3} = .331$ A cm⁻², esta corriente aumenta ligeramente al incrementar el potencial.

A 500° C, a medida que la polarización aumenta en sentido anódico, se observa la zona de Tafel hasta una pasivación, con un $E_{pass} \mathbf{1} = -968$ mV, $i_{crit} \mathbf{1} = 1.53 \cdot 10^{-3}$ A cm⁻², la $i_{pass} \mathbf{1} = 1.41$ A cm⁻², Tabla 5. A un potencial de -923mV, la corriente presenta un aumento hasta un potencial de -807mV y una corriente de $5.48E-3$ A cm⁻², donde la pendiente cambia, a -602mV y se establece una $i_{lim} \mathbf{2} = 0.20$ A cm⁻². La corriente límite se mantiene en un intervalo de potencial de -602mV a -353mV. Posteriormente, por desprendimientos de la película protectora la corriente aumenta gradualmente.

A 550° C, el comportamiento de los materiales es parecido al de las temperaturas inferiores previas, la reacción de oxidación y un cambio de pendiente con $E_{pass} \mathbf{1} = -1193$ mV, $i_{crit} \mathbf{1} = 2.19E-3$ A cm⁻², no son evidentes como a 500° C. Inmediatamente, la corriente aumenta con el potencial con una pendiente definida hasta el establecimiento de una pasivación. Con una $i_{crit} \mathbf{2} = .344$ A cm⁻², $E_{pass} \mathbf{2} = -468$ mV, la corriente de pasivación, $i_{pass} \mathbf{2} = .108$ A cm⁻².

El efecto de la temperatura en el comportamiento de las curvas de polarización anódica es el siguiente: conforme la temperatura aumenta, los valores de corriente asociados a los parámetros

de pasivación se incrementan, Figura 16 y Tabla 5. El material base presenta la formación de dos capas pasivas, aunque a 500° C existe sólo una. A las tres temperaturas se obtiene, después de la zona lineal de oxidación, una pequeña zona de pasivación que se hace más evidente con el incremento de temperatura. A un mayor potencial, a temperaturas de 450° C y 500° C, se observa una zona de corriente límite anódica debido a la formación de una capa porosa, la cual se desprende en determinadas zonas, como consecuencia aumenta ligeramente la corriente a potenciales más positivos. A 550° C, la zona de corriente límite anódica cambia por un comportamiento de pasivación, disminuyendo la corriente. Conforme la polarización tiende a zonas más anódicas a 450° C, existe una segunda pasivación, formación de una capa adherente, que no se observa en las otras temperaturas. A 500° C y 550° C la corriente incrementa ligeramente con el potencial.

4.1.5 Curvas de polarización anódica para la aleación FeAl-1%Li.

En este apartado se analiza el comportamiento de las curvas de polarización anódica con el cambio de temperatura para el material FeAl-1%Li.

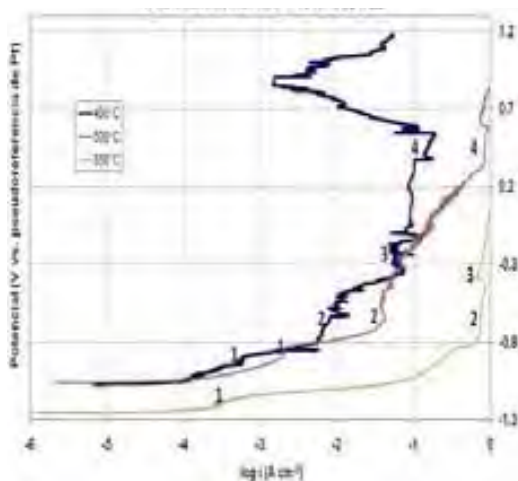


Figura 17 Curvas polarización anódica de FeAl-1%Li. Los números indican los cambios de pendiente y pasivaciones en las curvas anódicas.

Tabla 6 Parámetros de las curvas de polarización anódica para FeAl-1%Li.

FeAl-1%Li	450°C	500°C	550°C
$i_{crit} 1$ (A cm ⁻²)	5.80E-4	1.98E-3	2.43E-4 ⁴
$E_{pass} 1$ (mV)	-939	-888	-1222 ⁴
$i_{pass} 1$ (A cm ⁻²)	5.39E-4	1.91E-3	-
$i_{crit} 2$ (A cm ⁻²)	5.49E-3 ¹	4.25E-2	.750 ¹
$E_{pass} 2$ (mV)	-803 ²	-653	-757 ²
$i_{pass} 2$ (A cm ⁻²)	-423 ³	3.88E-2	-449 ³
$i_{crit} 3$ (A cm ⁻²)	7.47E-2	7.30E-2	.859
$E_{pass} 3$ (mV)	-345	-316	-447
$i_{pass} 3$ (A cm ⁻²)	5.32E-2	6.36E-2	0.677
$i_{crit} 4$ (A cm ⁻²)	0.187	.931	-
$E_{pass} 4$ (mV)	534	572	-
$i_{pass} 4$ (A cm ⁻²)	1.66E-3	.753	-

¹Dato de corriente límite anódica.

²Potencial de inicio de i_{lim} anódica

³Potencial final de i_{lim} anódica

⁴Corriente y Potencial del cambio de pendiente anódica.

Los números en negrita de los parámetros de corrosión corresponden al número en la figura 17.

En la Figura 17 se presentan los resultados de las curvas de polarización anódica para el material FeAl-1%Li y en la Tabla 6 los parámetros de cambio de pendiente, corrientes límite y pasivación obtenidos.

A 450° C, en la zona de polarización anódica se observa una zona tafeliana, de menos de una década, se presenta una primera pasivación con $E_{pass} 1 = -939$ mV, $i_{crit} 1 = 5.80 \times 10^{-4}$ A cm⁻², $i_{pass} 1 = 5.39 \times 10^{-4}$ A cm⁻². A continuación, se incrementa la corriente hasta un valor 5.49×10^{-3} A cm⁻², el cual se mantiene con muy poco cambio en un rango de potencial de -423 mV a -803 mV, señal de formación de un producto poroso. Por arriba de estos valores de potencial, la corriente incrementa de nuevo su valor $i_{crit} 3 = 7.47$ A cm⁻², $E_{pass} 3 = -345$ mV, $i_{pass} 3 = 5.32$ A cm⁻², evidencia de la formación de otra capa sobre la superficie. Por último existe otra pasivación con $i_{crit} 4 = 0.187$, la cual es la mayor de todas las anteriores para dicho material.

A 500° C se observa el mismo número de pasivaciones que a 450° C, los detalles se mencionan a continuación: la zona de Tafel se extiende a más de una década, hasta un potencial de $E_{pass} 1 = -888$ mV, donde se presenta una pasivación. El rango donde la i_{pass} se mantiene es pequeño, la corriente vuelve a incrementarse y se obtiene una segunda capa de productos, a un potencial de $E_{pass} 2 = -653$ mV. Al igual que en la primera pasivación, dicho comportamiento se mantiene en un rango de potencial corto. Posteriormente, la corriente incrementa no tan abruptamente para obtenerse una tercera pasivación a un potencial de $E_{pass} 3 = -316$ mV. Reiteradamente, la corriente

aumenta en forma gradual con el potencial para establecerse un tipo de corriente límite anódica de $i_{crit} 4 = 0.931 \text{ A cm}^{-2}$ que culmina en una cuarta pasivación a $E_{pass} 4 = 572 \text{ mV}$.

A 550° C la zona lineal de Tafel se vuelve a reducir a menos de una década y aparece un cambio de pendiente, señalada para efectos de comparación con la primer pasivación obtenida a las temperaturas inferiores, con $E_{pass} 1 = -1222 \text{ mV}$ y $i_{crit} E_{pass} 1 = 2.43 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$, a partir de este punto la corriente se incrementa de forma rápida por cerca de tres décadas, hasta alcanzar un valor de $i_{lim} \text{ anódica} = 0.750 \text{ A cm}^{-2}$, mantenida en un rango de potenciales de -449 a -757 mV . El valor de la corriente se modifica por la formación de una tercera capa, a un $E_{pass} 3 = -447$ con una $i_{pass} 3 = 0.667 \text{ A cm}^{-2}$.

Los resultados por aumento en temperatura sobre la curva anódica son los siguientes: los valores de corriente para la formación de las distintas capas, porosas o adherentes, se incrementan, Tabla 6. Con el incremento del potencial existe la formación de cuatro posibles capas sobre la aleación a 450 y 500° C , pero a 550° C se forman tres. La segunda capa formada se manifiesta con corriente límite anódica a 450 y 550° C , mientras a 500° C se observa la disminución de la corriente, indicando una mejor adherencia de dicho producto. La tercera capa en las tres temperaturas tiene una disminución de corriente, de una $i_{crit} 3$ a una $i_{pass} 3$; es decir, los productos adheridos no son porosos. La última capa disminuye su adherencia conforme la temperatura aumenta; a 450 se observa una disminución importante de la corriente, mientras que a 500° C ésta es mucho menor y a 550° C no se observa ninguna pasivación a esos potenciales.

4.1.6 Curvas de polarización anódica para la aleación FeAl-3%Li.

Enseguida se muestran los resultados de las curvas anódicas con el cambio de temperatura para la aleación con 3%Li.

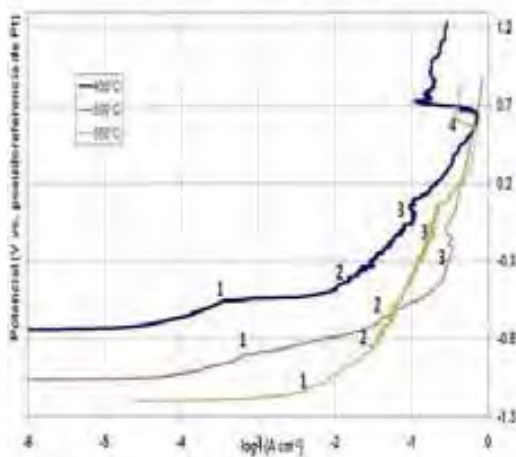


Figura 18 Curvas de polarización anódica de FeAl-3%Li.

Los números indican los cambios de pendiente y pasivaciones en las curvas anódicas.

Tabla 7 Parámetros de las curva de polarización anódica para FeAl-3%Li.

FeAl-3%Li	450°C	500°C	550°C
i_1 (A cm^{-2})	3.38E-4	6.56E-4	4.40E-3
E 1 (mV)	-559	-903	-1132
i_2 (A cm^{-2})	1.04E-2	3.90E-2	1.18E-2
E 2 (mV)	-479	-686	-1008
$i_{crit} 3$ (A cm^{-2})	0.113	0.331	0.287
$E_{pass} 3$ (mV)	-003	-168	-127
$i_{pass} 3$ (A cm^{-2})	9.64E-2	0.281	0.172
$i_{crit} 4$ (A cm^{-2})	0.710	-	0.686
$E_{pass} 4$ (mV)	653	-	559
$i_{pass} 4$ (A cm^{-2})	0.173	-	0.373

Los números en negrita de los parámetros de corrosión corresponden al número en la figura 18.

En la Figura 18 se presentan los resultados de las curvas de polarización anódica correspondientes al material con 3%Li, mientras en la Tabla 7 los parámetros obtenidos de la curvas anódicas.

A 450° C, a una polarización de +164mV (-559mV) del E_{corr} , se tiene un cambio de pendiente, necesario para comparar con resultados de material base y 1%Li, ya que exhiben pasivación. Inmediato a dicho cambio de pendiente, la corriente se incrementa rápidamente por década y media, hasta un nuevo cambio de pendiente a $E_2 = -479\text{mV}$, una segunda pasivación o corriente límite anódica en alguno de los resultados de las otras aleaciones. Este cambio de pendiente termina en una pasivación a $E_{pass\ 3} = -3\text{mV}$, la corriente reduce su valor de $i_{crit\ 3} = 0.113\ \text{A cm}^{-2}$ a $i_{pass} = 9.64\text{E}-2\ \text{A cm}^{-2}$, la corriente incrementa gradualmente hasta la formación de una última capa con valores característicos de $E_{pass\ 4} = 653\text{mV}$ y una $i_{pass\ 4} = 0.173\ \text{A cm}^{-2}$.

A 500° C, el comportamiento difiere de 450° C; es decir, dos cambios de pendiente y una pasivación a 500° C, mientras que a 450° C se obtuvieron dos cambios de pendiente y dos pasivaciones. La secuencia de cambios a 550° C es: a +159mV (-903mV), por arriba del valor de E_{corr} , se presenta el primer cambio de pendiente, la corriente aumenta por dos décadas, hasta la aparición del segundo cambio de pendiente, con un $E_2 = -687\text{mV}$. Con la nueva razón de crecimiento, la corriente aumenta por una década para mostrar la zona de pasivación a un $E_{pass\ 3} = -168\text{mV}$, con una $i_{pass\ 3} = 0.281\ \text{A cm}^{-2}$. Posteriormente, a potenciales superiores la corriente incrementa de manera pausada.

A 550° C, la sucesión de comportamientos es la siguiente: dos cambios de pendiente y dos pasivaciones. La zona de Tafel se extiende por una década, hasta un $E_1 = -1132\text{mV}$, donde existe un primer cambio de pendiente, la relación de cambio aumenta; y a un $E_2 = -1008\text{mV}$ se obtiene un segundo cambio en el cual la razón (potencial-corriente) aumenta. Acercándose a $E_{pass\ 3} = -127\text{mV}$ se encuentra la formación de una capa adherente, donde la corriente disminuye de $i_{crit} = 0.287\ \text{A cm}^{-2}$ a $i_{pass} = 0.172\ \text{A cm}^{-2}$. Al aumentar el potencial eléctrico la corriente incrementa ligeramente para alcanzar un valor de $i_{crit\ 4} = 0.686\ \text{A cm}^{-2}$ que decrece a $i_{pass\ 4} = 0.373\ \text{A cm}^{-2}$.

Resumiendo los resultados del cambio de temperatura sobre la curva anódica, se reconoce que la corriente de los fenómenos de pasivación incrementa con aumentos en la temperatura, Tabla 7. Sin embargo, para la primer pasivación los parámetros cinéticos disminuyen de valor a 550° C, comparados con los de 500° C. A valores mayores de potencial que el E_{corr} , no se obtiene la formación de cuatro capas sobre la superficie del intermetálico FeAl-3%Li, como las obtenidas en los materiales base y FeAl-1%Li. Las primeras dos pasivaciones corresponden a cambios de pendiente en la aleación FeAl-3%Li. A polarizaciones anódicas mayores de la zona de cambios de pendiente, existe la deposición de una primera capa protectora a las temperaturas de trabajo. A 450 y 550° C, a potenciales mayores de 300mV se obtiene una segunda pasivación, no encontrada a 500° C.

4.1.7 Curvas de polarización anódica para la aleación FeAl-3%Cu.

En los siguientes párrafos se discute los resultados provenientes de los experimentos realizados con el compuesto intermetálico FeAl-3%Cu.

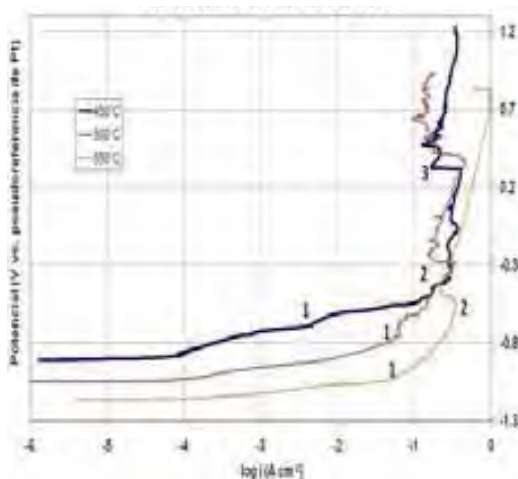


Figura 19 Curvas de polarización anódica de FeAl-3%Cu.

Los números indican los cambios de pendiente y pasivaciones en las curvas anódicas.

Tabla 8 Parámetros de las curvas de polarización anódica para FeAl-3%Cu.

FeAl-3%Cu	450°C	500°C	550°C
$i_{crit} 1$ (A cm ⁻²)	4.69E-3 ¹	6.57E-2	0.346 ¹
$E_{pass} 1$ (mV)	-689 ¹	-757	-1034 ¹
$i_{pass} 1$ (A cm ⁻²)	-	6.09E-2	-
$i_{crit} 2$ (A cm ⁻²)	0.293 ²	0.344	0.346
$E_{pass} 2$ (mV)	-383 ³	-285	-567
$i_{pass} 2$ (A cm ⁻²)	305 ⁴	0.166	0.212
$i_{crit} 3$ (A cm ⁻²)	0.405	0.466	-
$E_{pass} 3$ (mV)	305	354	-
$i_{pass} 3$ (A cm ⁻²)	0.192	0.152	-

¹ Corriente y Potencial de cambio de pendiente anódica.

² Dato de corriente límite anódica.

³ Potencial de inicio de i_{lim} anódica

⁴ Potencial final de i_{lim} anódica

Los números en negrita de los parámetros de corrosión corresponden al número en la figura 19.

Las curvas de polarización anódica obtenidas de los ensayos para el material FeAl-3%Cu se muestran en la Figura 19. Los parámetros de cambios de pendiente y pasivación se exponen en la Tabla 8.

A una temperatura de 450° C, se presentan dos cambios de pendiente que no se exponen en la Tabla 8 debido a que no se muestran en las temperaturas superiores. Los datos de estos puntos son: el primer cambio de pendiente se da a 25mV (-884mV) del potencial del E_{corr} , no asociado a ningún proceso de pasivación ya que a temperaturas superiores y en los otros materiales no se presenta dicho cambio. Sin embargo, el segundo cambio de pendiente, a un $E=-746$ mV y una corriente de $7.78E-4$ A cm⁻², es asociado a una pasivación, como la obtenida en los materiales FeAl-1%Li y FeAl. El orden de cambios en la curva continúa y a $E_{pass} 1=-689$ mV existe otro, ligado a una segunda formación de capa similar al presentado en las aleaciones base y FeAl-1%Li. A mayor polarización, aparece una corriente límite anódica, en la tabla señalada como $i_{crit} 2=0.293$ A cm⁻², en un intervalo de potencial de -383mV a 305mV, tabla 9. Por último, a un $E_{pass} 3=305$ mV se observa una pasivación, formación de una capa adherente con $i_{crit} 3=0.405$ A cm⁻² y $i_{pass} 3=0.192$ A cm⁻².

A 500° C, después del E_{corr} , se distingue una zona de Tafel que abarca dos décadas y media, cuando el $E_{pass} 1=-757$ mV inicia una pasivación con $i_{crit} 1=6.57E-2$ A cm⁻² para disminuir a $i_{pass} 1=6.09E-2$ A cm⁻². La corriente aumenta hasta alcanzar un valor $i_{crit} 2=0.344$ A cm⁻², con un $E_{pass} 2=-285$ mV y $i_{pass} 2=0.166$ A cm⁻², donde existe la formación de una segunda capa de productos. Al aumentar el potencial, la corriente aumenta ligeramente hasta un valor $i_{crit} 3=0.466$ A cm⁻², donde se consigue la tercera pasivación.

A 550° C, la zona de Tafel se extiende por dos décadas y media, hasta un cambio de pendiente con un $E_{\text{pass } 1} = -1034\text{mV}$, $i_{\text{pass } 1} = 0.346\text{ A cm}^{-2}$. Este punto es comparable al segundo cambio de pendiente a 450° C y la primer pasivación a 500° C. Al seguir con la polarización, se tiene una pasivación con una $i_{\text{crit } 2} = 0.346\text{ A cm}^{-2}$, $E_{\text{pass } 2} = -567\text{mV}$ y $i_{\text{pass } 2} = 0.152\text{ A cm}^{-2}$. A mayores potenciales la corriente aumenta de manera ligera y ya no se forma ninguna otra capa.

La rama anódica de las curvas potenciodinámicas presentó cambios con el aumento de temperatura, los cuales fueron: a 450° C existe una modificación de la pendiente a potenciales anódicos cercanos al E_{corr} , ésta no es asociada a ninguna pasivación debido a que las otras curvas anódicas no presentan un cambio tan cercano al potencial de corrosión. Al aumentar el potencial, se observa el segundo cambio de pendiente, correspondiente a una primer pasivación, encontrada en materiales como el base a todas las temperaturas y FeAl-1%Li a 500° C. A las temperaturas de 500° C y 550° C, no se observa ninguno de los dos primeros cambios de pendiente encontrados a 450° C, en contraste se obtuvo una zona de disolución muy extensa a las otras temperaturas. Retomando el orden de cambios a 450° C, se observa la tercera modificación de la gráfica a un $E_{\text{pass } 1} = -689\text{mV}$, este cambio en las temperaturas superiores se muestra como una pasivación a 500° C, y un cambio de relación potencial-corriente a 550° C. Con el aumento de potencial, a 450° C, una corriente límite aparece en un rango de -383mV a 305mV , aproximadamente. En esta zona de potenciales a 500° C se hallan dos zonas de pasivación; a un $E_{\text{pass } 2} = -285\text{mV}$ y un $E_{\text{pass } 3} = 354\text{mV}$, mientras que a 550° C se encuentra sólo una pasivación a $E_{\text{pass } 2} = -567\text{mV}$. Concluyendo, en las curvas a 450° C y 550° C se encuentra un ligero aumento de corriente, que a 500° C no se presenta.

4.1.8 Curvas de polarización anódica para la aleación FeAl-5%Cu.

En esta sección se exponen los resultados de las curvas anódicas obtenidas de las pruebas del compuesto FeAl-5%Cu.

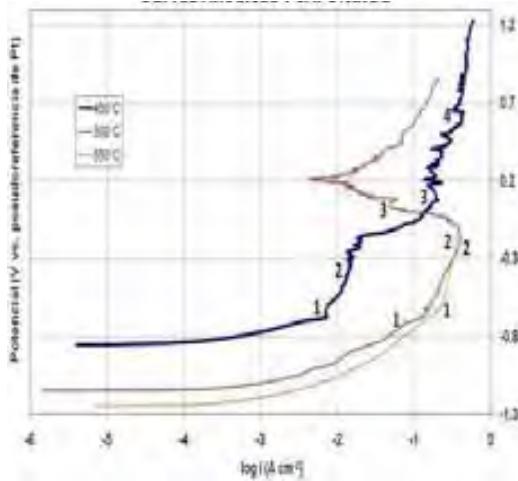


Figura 20 Curvas de polarización anódica de FeAl-5%Cu.

Los números indican los cambios de pendiente y pasivaciones en las curvas anódicas.

Tabla 9 Parámetros de las curvas de polarización anódica para FeAl-5%Cu.

FeAl-5%Cu	450°C	500°C	550°C
$i_{crit} 1 (A cm^{-2})$	7.26E-3	8.05E-2 ¹	0.207 ¹
$E_{pass} 1 (mV)$	-677	-709 ¹	-629 ¹
$i_{pass} 1 (A cm^{-2})$	7.01E-3	-	-
$i_{crit} 2 (A cm^{-2})$	1.36E-2 ²	0.403	0.363 ²
$E_{pass} 2 (mV)$	-541 ³	-165	-629 ³
$i_{pass} 2 (A cm^{-2})$	-147 ⁴	4.86E-2	-170 ⁴
$i_{crit} 3 (A cm^{-2})$	0.193	5.76E-2	-
$E_{pass} 3 (mV)$	71	80	-
$i_{pass} 3 (A cm^{-2})$	0.159	4.70E-3	-
$i_{crit} 4 (A cm^{-2})$	0.415	-	-
$E_{pass} 4 (mV)$	597	-	-
$i_{pass} 4 (A cm^{-2})$	0.335	-	-

¹Corriente y Potencial de cambio de pendiente anódica.

²Dato de corriente limite anódica.

³Potencial de inicio de $i_{lim} anódica$

⁴Potencial final de $i_{lim} anódica$

Los números en **negrita** de los parámetros de corrosión corresponden al número en la figura 20.

Los comportamientos registrados para el material con FeAl-5%Cu se exponen en la Figura 20, al igual los parámetros obtenidos de las curvas anódicas, en la Tabla 9.

De la curva potenciodinámica a 450° C surgen una serie de cambios de pendiente y pasivaciones; de acuerdo a el aumento del potencial desde el E_{corr} son las siguientes: existe una zona de Tafel que se extiende por década y media hasta una pasivación con $i_{crit} 1=7.26E-3 A cm^{-2}$, $E_{pass} 1=-677mV$ y $i_{pass} 1=7.01 A cm^{-2}$. A partir del punto anterior, el crecimiento del valor de corriente es pequeño, una pendiente alta, en un intervalo de potencial de -147mV a -541mV; este comportamiento es asociado a una capa porosa. A -147mV, la corriente aumenta cerca de 1 década y cambia de comportamiento a $E=71mV$, donde se observa la tercer pasivación, $i_{crit} 3=0.193 A cm^{-2}$ y disminuye a $i_{pass} 3=0.159 A cm^{-2}$. Después del punto previo, la corriente aumenta su valor ligeramente, para a un $E_{pass} 4=597mV$ presentarse la formación de otra capa con $i_{crit} 4=0.415 A cm^{-2}$ y $i_{pass} 4=0.335 A cm^{-2}$. Estas últimas dos últimas capas formadas, aunque la zona donde fueron obtenidos los datos presenta ruido, fueron similarmente observadas en la aleación base y con FeAl-1%Li

Con el incremento a 500° C la curva anódica resultante difiere a la de 450° C, sólo se muestran dos cambios de pendiente y dos pasivaciones. Con el aumento del potencial anódico los detalles son: iniciando desde el E_{corr} la zona de Tafel se extiende por cerca de tres décadas, llegando a un $E_{pass} 1=-709mV$, donde la corriente incrementa de forma rápida de un valor de $8.05E-2 A cm^{-2}$ a $0.124 A cm^{-2}$. A partir de $E=-680mV$ la pendiente de la curva es mayor y se modifica a un $E_{pass} 2=-165mV$, asociado a la formación de una capa de productos, con $i_{crit} 2=0.403 A cm^{-2}$ y con

una disminución a $i_{\text{pass } 2}=4.86\text{E}-2$. La última pasivación se observa a $E_{\text{pass } 3}=80$, $i_{\text{crit } 3}=5.76\text{E}-2 \text{ A cm}^{-2}$ y $i_{\text{pass } 3}=4.70\text{E}-3 \text{ A cm}^{-2}$. A potenciales mayores la corriente aumenta.

A la temperatura de 550°C , se observa lo siguiente: Una zona anódica que abarca cerca de dos décadas y media, cambia a un $E=-629\text{mV}$ y se establece un valor de pendiente mayor, considerado como una corriente límite anódica, $i_{\text{crit } 2}=0.363 \text{ A cm}^{-2}$.

Revisando la información anterior, las diferencias con la variable temperatura son las siguientes:

En general, las corrientes asociadas a los procesos anódicos son mayores con el escalamiento de la temperatura.

A 450°C existe la formación de cuatro capas de productos; a 500°C se observaron: un cambio de pendiente, comparable con la primer pasivación a 450°C , y dos pasivaciones; mientras que a 550°C se expuso un cambio de pendiente y la formación de una capa de productos porosa.

La segunda pasivación a 450°C se relaciona con la formación de una capa de productos porosa; con el aumento de 50°C (a 500°C) se modifica dicha capa y se transforma en una masa de compuestos con mejor adherencia y densidad, con base en la disminución de corriente, Tabla 9. Con el segundo aumento de 50°C (550°C) no se muestra alguna diferencia con el comportamiento obtenido a 500°C .

4.2 Curvas de Resistencia a la Polarización Lineal (RPL)

En las siguientes secciones se presentan los resultados de los experimentos por la aplicación de la técnica de RPL. Los gráficos no contienen la resistencia a la polarización, en su lugar se exhiben datos de la velocidad de corrosión, en términos de i_{corr} y penetración de daño por tiempo. La obtención de ambos parámetros se hizo siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM G 102 – 89. Los datos necesarios para la obtención de la velocidad de corrosión fueron: resistencia a la polarización, pendientes catódicas y anódicas, densidades teóricas de cada material, número de equivalentes promedio y peso equivalente de cada aleación.

En las primeras tres secciones, 4.2.1 a 4.2.3, se analiza las cinéticas de corrosión, comparando los cinco materiales a una temperatura dada.

A partir de la sección 4.2.4 hasta la 4.2.8, se realizan las observaciones comparando los resultados de las pruebas del mismo material a las diferentes temperaturas de experimentación.

4.2.1 Resultados de Velocidad de corrosión vs. tiempo a 450°C.

Los resultados de cinética de velocidad de corrosión se presentan con respecto al tiempo a 450°C.

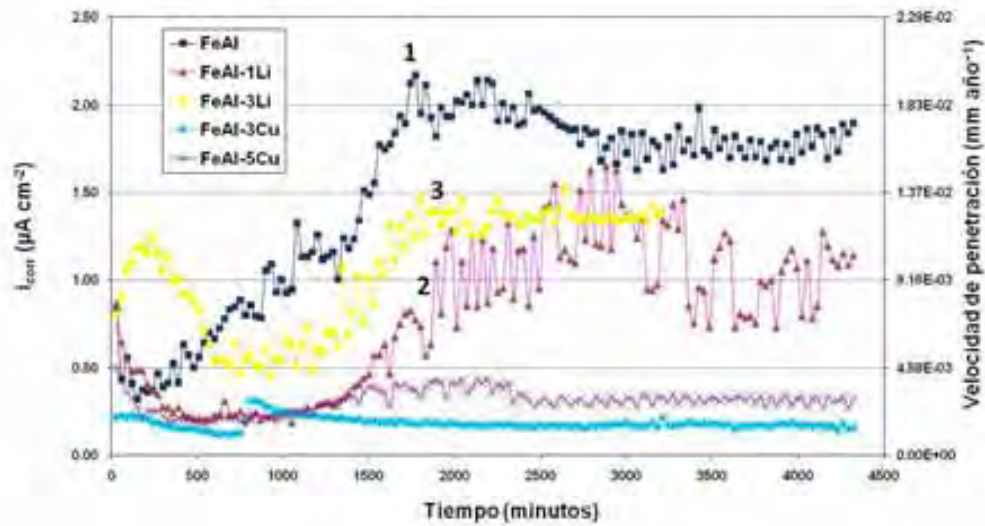


Figura 21 Cinética de corrosión a 450°C

Los números indican la zona de cambio de un estado transiente a uno estable. (1) FeAl, (2) FeAl-1%Li, (3) FeAl-3%Li.

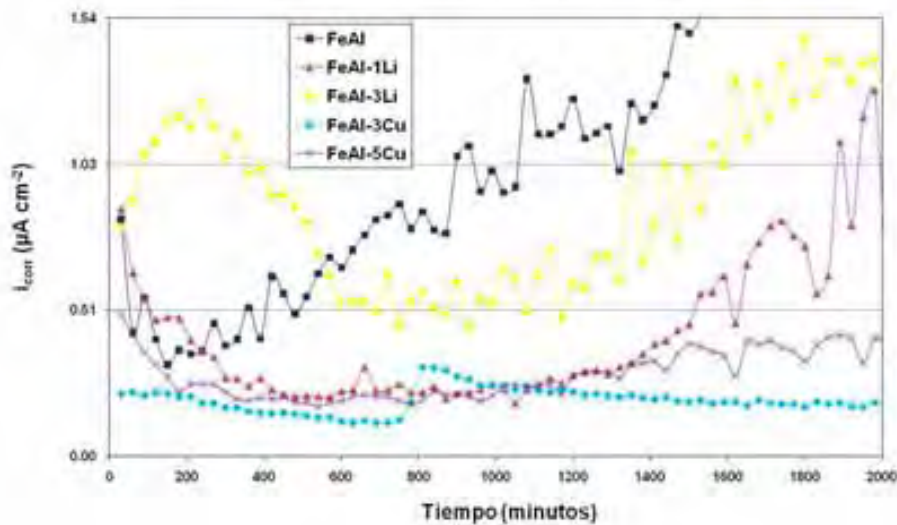


Figura 22 Acercamiento de la cinética a 450°C.

En la Figura 21 se muestran las cinéticas de corrosión de los cinco materiales a 450° C y en la Figura 22 un acercamiento de las mismas. Se observa que el material base tiene un aumento de velocidad de corrosión de 0 a 1740 minutos para después establecerse una tendencia que se consideró un estado estacionario alrededor de $1.75 \mu\text{A cm}^{-2}$, número 1 Figura 21. El material FeAl-1%Li en los primeros 1000 minutos, Figura 22, disminuye su velocidad de degradación alrededor de 0.5 a $0.2 \mu\text{A cm}^{-2}$ para aumentar en 2000 minutos a $0.5 \mu\text{A cm}^{-2}$, al concluir este intervalo de tiempo se establece una tendencia alrededor de $1 \mu\text{A cm}^{-2}$, número 3 Figura 21. En el caso del FeAl-3%Li la i_{corr} aumenta de $0.8 \mu\text{A cm}^{-2}$ (30 minutos) a $1.2 \mu\text{A cm}^{-2}$ (240 minutos) y disminuye a 0.53

$\mu\text{A cm}^{-2}$ (1000 minutos), figura 22, nuevamente presenta un incremento a $1.39 \mu\text{A cm}^{-2}$ (1860 minutos) para mantenerse alrededor de este valor con el aumento de tiempo, número 3 Figura 21. Al intermetálico FeAl-3%Cu desde los momentos iniciales la i_{corr} se establece en un valor de $0.2 \mu\text{A cm}^{-2}$, sólo muestra un incremento a $0.3 \mu\text{A cm}^{-2}$ (800 minutos), Figura 21, sin embargo, la velocidad de corrosión regresa a valores de $0.2 \mu\text{A cm}^{-2}$. Para el caso del FeAl-5%Cu el comportamiento es muy similar al del FeAl-3%Cu, la diferencia radica en que el valor adoptado de i_{corr} es alrededor de $0.330.3 \mu\text{A cm}^{-2}$, Figura 21.

Con los detalles proporcionados anteriormente, se concluye que la cinética de cada uno de los materiales es diferente. Aunque en los momentos iniciales ésta es cambiante, después de 2000 minutos se obtiene un estado estable en todos los materiales. Los valores de tendencia de i_{corr} a un estado estacionario después de 2000 minutos es de: $1.79 \mu\text{A cm}^{-2}$ para el FeAl; $1.37 \mu\text{A cm}^{-2}$ para FeAl-3%Li, $1.25 \mu\text{A cm}^{-2}$ para FeAl-1%Li, $0.33 \mu\text{A cm}^{-2}$ para FeAl-3% Cu y $0.16 \mu\text{A cm}^{-2}$ para FeAl-5%Cu. Con esto se concluye que a 450°C los materiales con un tercer aleante mejoran su resistencia a la corrosión a través del tiempo en relación al material base. Resultando las aleaciones con FeAl-5%Cu y FeAl-3%Cu, aquellos con la mejor resistencia.

4.2.2 Resultados de Velocidad de corrosión vs tiempo a 500°C.

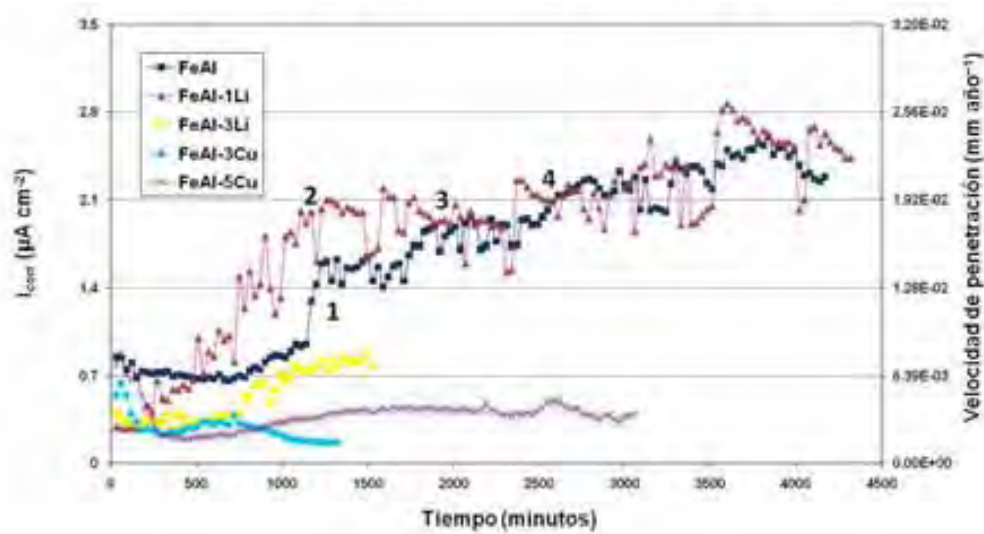


Figura 23 Cinética de corrosión a 500°C.

Los números indican cambios en el comportamiento. (1) Estado transiente a estable del FeAl. (2), (3) y (4) incrementos de corriente para la aleación FeAl-1%Li.

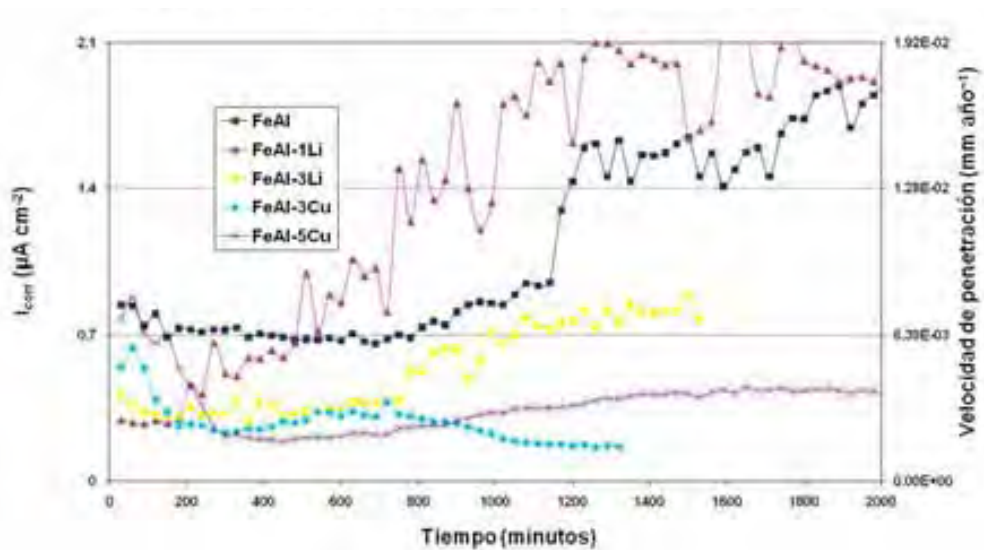


Figura 24 Acercamiento de la cinética a 500°C

En la Figura 23 se exhibe la cinética de corrosión de las aleaciones a 500° C y en la Figura 24 un acercamiento de dichas gráficas. La mayor parte de las prueba se realizaron en un lapso de 0 a 4300 minutos, aunque a 500° C sólo dos de las aleaciones tienen tal periodo de prueba (FeAl y FeAl-1%Li).

La aleación base tiene un comportamiento similar a la FeAl-1%Li, es decir, la velocidad aumenta de forma gradual con el paso del tiempo, Figura 23. En ambos materiales se considera un estado estable después de 1860 minutos con un valor alrededor de $2.1 \mu\text{A cm}^{-2}$, número 3 Figura 23. Antes de los 1860 minutos sus cinéticas son diferentes: el FeAl tiene desde el inicio de la prueba hasta 1000 minutos una $i_{\text{corr}} \approx 0.7 \mu\text{A cm}^{-2}$, a 1100 minutos ocurre un aumento de $0.7 \mu\text{A cm}^{-2}$ a

$1.45 \mu\text{A cm}^{-2}$, Figura 24, a tiempos mayores de 1320 minutos se mantiene un incremento de corriente de $3.75\text{E-}4 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minuto}^{-1}$, número 1 Figura 23, hasta el término de la prueba, el valor está alrededor $2.2 \mu\text{A cm}^{-2}$. Mientras tanto, el 1%Li inicia con una $i_{\text{corr}}=0.30 \mu\text{A cm}^{-2}$ (30 minutos) para a los 200 minutos de prueba incrementar gradualmente con una pendiente de $1.45\text{E-}4 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minuto}^{-1}$ hasta los 1170 minutos, número 3 Figura 23, y mantenerse a $2.1 \mu\text{A cm}^{-2}$ aproximadamente. A 2500 minutos, la corriente se incrementa, número 4 figura 23, con una pendiente de $2.34\text{E-}4 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minuto}^{-1}$, para terminar alrededor de $2.2 \mu\text{A cm}^{-2}$.

El resto de los intermetálicos (FeAl-3%Li, FeAl-3%Cu, FeAl-5%Cu) se degradan con una menor intensidad. El FeAl-3%Li mantiene una $i \approx 0.38 \mu\text{A cm}^{-2}$ hasta los 800 minutos, Figura 24, con el aumento de tiempo la corriente incrementa en $6.75\text{E-}4 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minuto}^{-1}$, hasta una un tiempo 1530 minutos donde la corriente tiene un valor de $0.77 \mu\text{A cm}^{-2}$. Para FeAl-3%Cu la densidad de corriente empieza en valores de $0.5 \mu\text{A cm}^{-2}$ y disminuye a $0.27 \mu\text{A cm}^{-2}$ a 200 minutos, Figura 24, y se mantiene en cercana a este valor hasta los 1320 minutos. Por último, en el FeAl-5%Cu la corriente comienza en $0.7 \mu\text{A cm}^{-2}$ y a 300 minutos ha disminuido a $0.21 \mu\text{A cm}^{-2}$ Figura 24, conforme el tiempo aumenta la corriente se mantiene cerca de $0.4 \mu\text{A cm}^{-2}$ hasta los 3000 minutos, figura 23.

Con la información anteriormente expuesta, se considera como un comportamiento estacionario después de 1230 minutos en todas las aleaciones, mientras a 450°C lo hacen a partir de 2000 minutos. Los valores de corriente aproximados, posteriores a 1000 minutos son para: FeAl, $i \approx 2.1 \mu\text{A cm}^{-2}$; FeAl-1%Li, $i \approx 2 \mu\text{A cm}^{-2}$; FeAl-3%Li, $i \approx 0.7 \mu\text{A cm}^{-2}$; FeAl-3%Cu, $i \approx 0.18 \mu\text{A cm}^{-2}$; FeAl-5%Cu, $i \approx 0.40 \mu\text{A cm}^{-2}$. Por lo tanto, los intermetálicos con un tercer elemento adicionado a 500°C exhiben una mejor resistencia (o igual hablando del FeAl-1%Li) al pasar el tiempo en comparación al intermetálico FeAl. Los materiales con menor degradación obtenida fueron los de cobre, FeAl-5%Cu y FeAl-3%Cu, siendo éste último con el menor daño.

4.2.3 Velocidad de corrosión vs tiempo a 550°C.

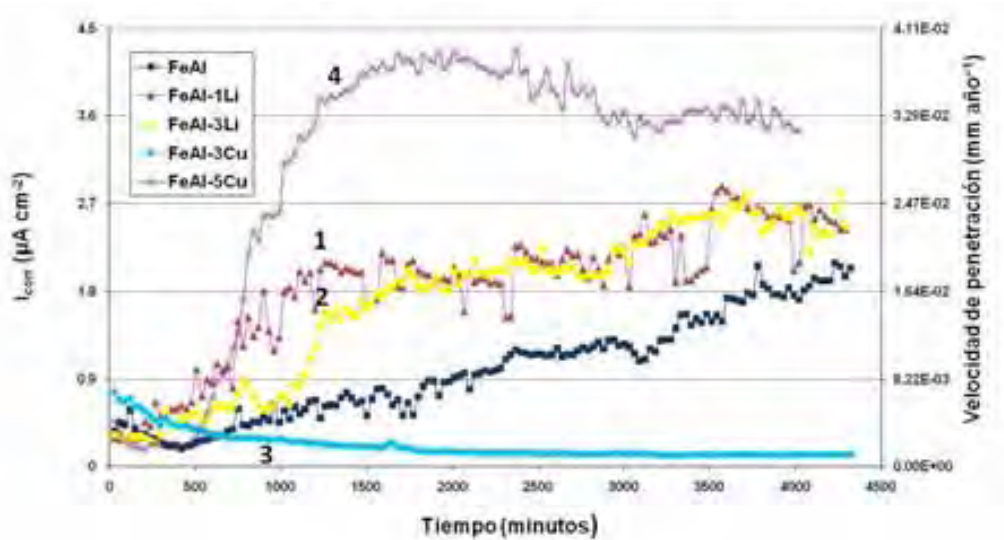


Figura 25 Cinética de corrosión a 550°C.

Los números indican la zona de cambio de un estado transiente a uno. (1)FeAl-1%Li, (2)FeAl-3%Li, (3)FeAl-3%Cu, (4)FeAl-5%Cu.

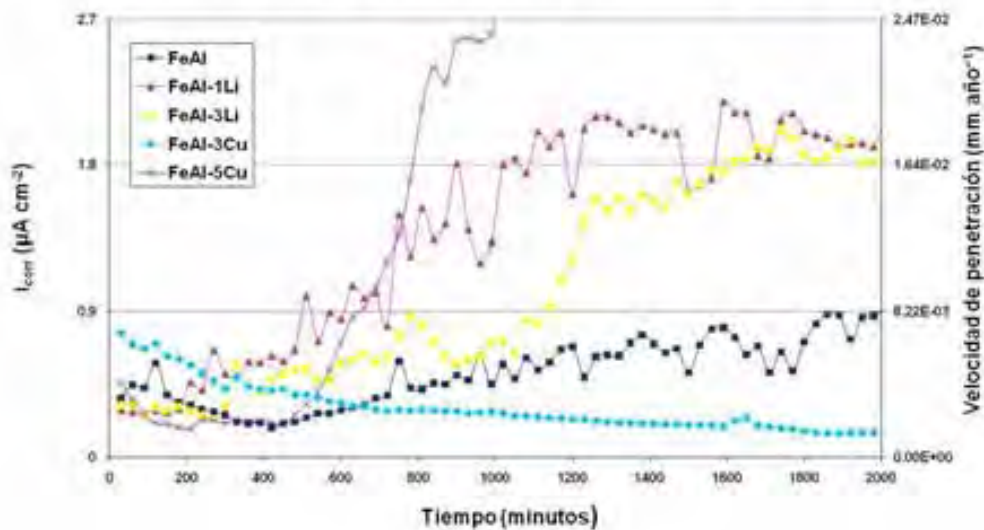


Figura 26 Acercamiento de la cinética a 550°C.

En la Figura 25 se presenta las cinéticas de corrosión de los intermetálicos a 550°C y en la Figura 26 un acercamiento de los comportamientos a 1000 min.

Las aleaciones FeAl-1%Li, FeAl-3%Li y FeAl-5%Cu tienen una velocidad de corrosión con respecto al tiempo mayor que la aleación FeAl. El único material por debajo de los valores de i_{corr} presentados por el material base fue el FeAl-3%Cu.

El FeAl tiene valores de $0.4 \mu A cm^{-2}$ aprox. hasta un tiempo de 500 minutos, Figura 26, donde empieza un incremento de la i_{corr} de $4.82E-4 \mu A cm^{-2} minuto^{-1}$, al término de la prueba el valor de

corriente se encuentra alrededor de $1.80 \mu\text{A cm}^{-2}$, Figura 25. El intermetálico FeAl-1%Li presenta un aumento de la corriente en relación al tiempo de $1.58\text{E-}3 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minuto}^{-1}$ hasta 1110 minutos, número 1 Figura 25, donde se establece otro cambio de pendiente de $1.81\text{E-}4 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minuto}^{-1}$ y finaliza a $2.43 \mu\text{A cm}^{-2}$ a 4290 minutos; esta zona se distingue como un comportamiento estacionario. La aleación 3%Li tiene un incremento en la i_{corr} desde $0.29 \mu\text{A cm}^{-2}$ (30 minutos) hasta un máximo de $0.87 \mu\text{A cm}^{-2}$ (780 minutos). Al incrementar el tiempo, la corriente decrece a $0.57 \mu\text{A cm}^{-2}$ (900 minutos) para después aumentar con una pendiente de $2.80\text{E-}3 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minuto}^{-1}$ hasta 1260 minutos, número 2 Figura 25, a partir de este tiempo la pendiente cambia a $3.56\text{E-}4 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minuto}^{-1}$ y termina en un valor de $2.45 \mu\text{A cm}^{-2}$ a 4290 minutos, dicha zona se considera como un estacionario. El caso del FeAl-3%Cu tiene una disminución de i_{corr} de $0.76 \mu\text{A cm}^{-2}$ a $0.27 \mu\text{A cm}^{-2}$, de 30 minutos a 990 minutos, número 3 Figura 25, a partir de este tiempo el valor de corriente se mantiene cercano a $0.20 \mu\text{A cm}^{-2}$ donde se considera la etapa estable. El FeAl-5%Cu tiene una disminución de corriente de $0.46 \mu\text{A cm}^{-2}$ (30 minutos) a $0.21 \mu\text{A cm}^{-2}$ (450 minutos), Figura 26. A partir del punto anterior, la corriente se incrementa con una pendiente de $4.58\text{E-}3 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minuto}^{-1}$ hasta un tiempo de 1230 minutos, número 4 Figura 25, a partir de aquí se designa como estado estable, pero la i_{corr} disminuye con una magnitud de $-1.25\text{E-}4 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minuto}^{-1}$.

Con los datos expresados en los párrafos anteriores se puede deducir lo siguiente: se tiene un estado estable después de 1230 minutos, un tiempo igual al considerado como estacionario de las cinéticas a 500°C . Los valores de corriente aproximados en este estacionario serían: FeAl, $i_{\text{corr}} \approx 1.27 \mu\text{A cm}^{-2}$; ambos 1%Li y 3%Li, $i_{\text{corr}} \approx 2.1 \mu\text{A cm}^{-2}$; 3%Cu, $i_{\text{corr}} \approx 0.12 \mu\text{A cm}^{-2}$ y 5%Cu, $i_{\text{corr}} \approx 3.9 \mu\text{A cm}^{-2}$. Por lo tanto, el material con la mejor comportamiento es el FeAl-3%Cu, también es importante resaltar que el resto de los materiales con tercer aleante (FeAl-1%Li, FeAl-3%Li y FeAl-5%Cu) tuvieron una resistencia menor que la encontrada en el base a 550°C .

4.2.4 Velocidad de corrosión de FeAl.

En esta sección se describen las cinéticas de corrosión para el intermetálico FeAl a las diferentes temperaturas.

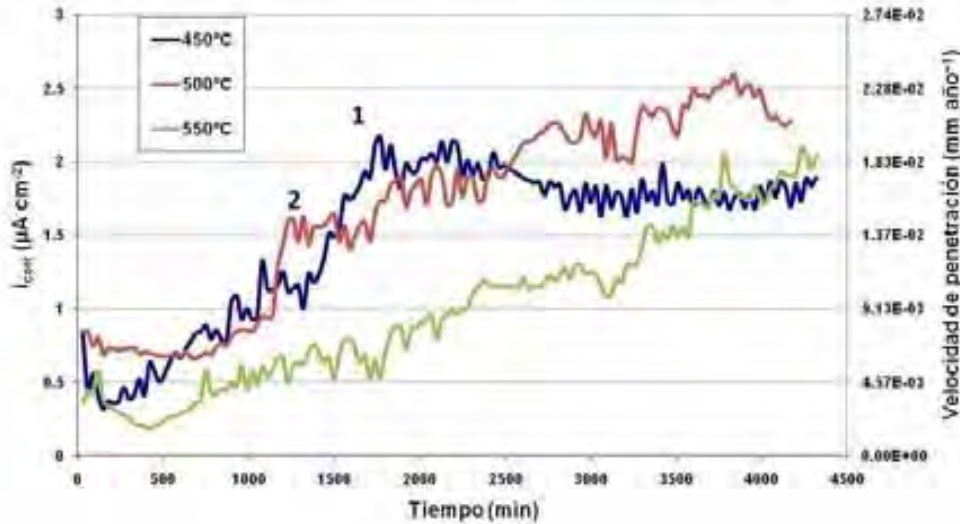


Figura 27 Cinética de corrosión para FeAl a 450°C, 500°C y 550°C.

Los números indican la zona de cambio de cinética de un estado transiente a uno estable. (1) 450°C, (2) 500°C

En la Figura 27 se presentan las cinéticas de corrosión correspondientes al intermetálico FeAl a 450, 500 y 550° C.

La cinética a 450° C se diferencia en dos zonas, número 1 Figura 27; una inicial en donde la i_{corr} aumenta de forma gradual y una segunda en la cual la velocidad de corrosión se mantiene cercana a un valor de corriente. En la primera zona existe una disminución de corriente de $0.8 \mu A cm^{-2}$ (30 minutos) a $0.3 \mu A cm^{-2}$ (150 minutos), posteriormente la corriente se incrementa con una pendiente de $8E-4 \mu A cm^{-2} minuto^{-1}$ hasta 1770 minutos. A partir de este punto, se encuentra la segunda zona donde la corriente varía en menor medida, existe la disminución de corriente con una pendiente de $-2E-4 \mu A cm^{-2} minuto^{-1}$ hasta el minuto 2760. Al aumentar el tiempo la corriente se mantiene con un valor cercano a $1.81 \mu A cm^{-2}$.

A 500° C prevalecen dos zonas generales, número 2 Figura 27, la i_{corr} adquiere un valor cercano a $0.7 \mu A cm^{-2}$ en el tiempo de 30 a 1080 minutos, en este momento la corriente se incrementa de manera importante hasta $1.59 \mu A cm^{-2}$ (1230 minutos), la pendiente en este cambio es de $4.8E-3 \mu A cm^{-2} minuto^{-1}$. A partir del minuto 1230 empieza la zona con menor cambio de i_{corr} con una pendiente de $4E-4 \mu A cm^{-2} minuto^{-1}$. Al final de la prueba la corriente alcanza un valor de $2.28 \mu A cm^{-2}$.

A 550° C sólo se presenta una variable de aumento en la corrosión, la corriente va desde $0.36 \mu A cm^{-2}$ (30 minutos) a $2.04 \mu A cm^{-2}$ (4320 minutos), la pendiente asociada en este intervalo es $4.13E-4 \mu A cm^{-2} minutos^{-1}$.

Los cambios observados de la cinética de corrosión en relación con la temperatura son: a 450 y 500° C se pueden distinguir dos zonas, divididas por los números 1 y 2 Figura 27. En la zona uno la corriente presenta un cambio de valor de mayor magnitud que en la zona dos.

En la zona uno a 450° C el aumento de corriente se obtiene en un intervalo de tiempo de 150 a 1170 minutos (de 0.32 a 1.16 $\mu\text{A cm}^{-2}$) y la pendiente es $8\text{E-}4 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minuto}^{-1}$. A 500° C la corriente se mantiene alrededor de 0.7 $\mu\text{A cm}^{-2}$ desde 30 hasta 1080 minutos, para posteriormente aumentar con una pendiente de $4.8\text{E-}3 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minuto}^{-1}$ en el intervalo de 1080 a 1230 minutos (de 0.7 a 1.59 $\mu\text{A cm}^{-2}$). Por lo tanto, la pendiente de cambio en la zona uno es mayor a 500° C que a 450° C. A 550° C no se perciben las dos zonas anteriormente descritas y el aumento de la corriente se mantiene de manera constante desde el inicio hasta el final de la prueba, sin embargo, la pendiente tiene un valor menor de las otras dos temperaturas ($4.13\text{E-}4 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minuto}^{-1}$). Con la información anterior se concluye que a tiempos iniciales (hasta 1230 minutos, zona 1), la velocidad de corrosión disminuye con el aumento de temperatura.

En la zona dos, la corriente cambia de manera menor que en los tiempos iniciales de prueba, a 450° C la corriente disminuye con una magnitud de $-2\text{E-}4 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minuto}^{-1}$ (1770 a 2760 minutos) y termina por alcanzar un valor, alrededor de 1.81 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Mientras a 500° C, la zona comienza a partir de 1230 minutos, donde la i_{corr} tiene un aumento de corriente de $4\text{E-}4 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minuto}^{-1}$ y finaliza a 2.28 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Por último, a 550° C, la pendiente obtenida desde el inicio al final del experimento fue de $4.13\text{E-}4 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minuto}^{-1}$ y concluye en valores de 1.95 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Por lo tanto, la velocidad de corrosión no sigue una tendencia con el aumento de temperatura a tiempos mayores; en la zona dos se observa que en al llegar a un intervalo mayor de prueba, la velocidad de corrosión es menor a 450° C que a 500° C, obteniéndose a 550° C el menor valor.

Una micrografía del FeAl a 450° C se presenta en la Figura 28(a). Mapeos de composición son presentados en la Figura 28 (b) para hierro, (c) aluminio y (d) oxígeno. Dichas figuras son parte auxiliar para reforzar la explicación del comportamiento de la cinética de corrosión a 450° C y 500° C. Se puede observar que el aluminio se concentró en la parte interior de la capa de productos, figura 28 (c), lo mismo pasa para el oxígeno, Figura 28(d), lo cual indica la formación de un compuesto de aluminio y oxígeno (probablemente alúmina, Al_2O_3). Aunque el hierro parece no estar asociado de forma evidente al oxígeno, éste si interviene en las reacciones electroquímicas y protección del sustrato. En la etapa inicial, ambos Fe y Al de la aleación se disuelven compitiendo por el ion oxígeno, por lo que se forma una capa heterogénea de óxido de hierro y aluminio. Al aumentar el tiempo se establece un perfil de concentraciones de ion oxígeno en la capa heterogénea, por lo que al final sólo se formara el óxido más estable debajo de esta capa heterogénea; en este caso el óxido de aluminio. Los eventos anteriores se ajustan a una cinética donde la aleación se degrada de una forma rápida en la etapa inicial para posteriormente establecerse una segunda etapa en la cual la velocidad de corrosión se mantendrá más o menos constante. La micrografía de la aleación muestra sólo la capa de alúmina debajo de la capa de sales, ya que para el tiempo final de prueba los óxidos de hierro se han disuelto en la sal.

Para la temperatura a 550° C, la difusión en la capa de óxidos hierro-aluminio no alcanza el estado estacionario en la duración de la prueba, por lo que la formación de ambos óxidos sigue sin permitir la producción de la alúmina, la cual protege de mejor forma. Aunque la velocidad de corrosión a 550° C es menor que a las otras dos temperaturas, el material no alcanza una velocidad de corrosión “constante”. Si se extrapola a mayores tiempos, la velocidad de corrosión será mayor a 550° C que a 450 y 500° C.

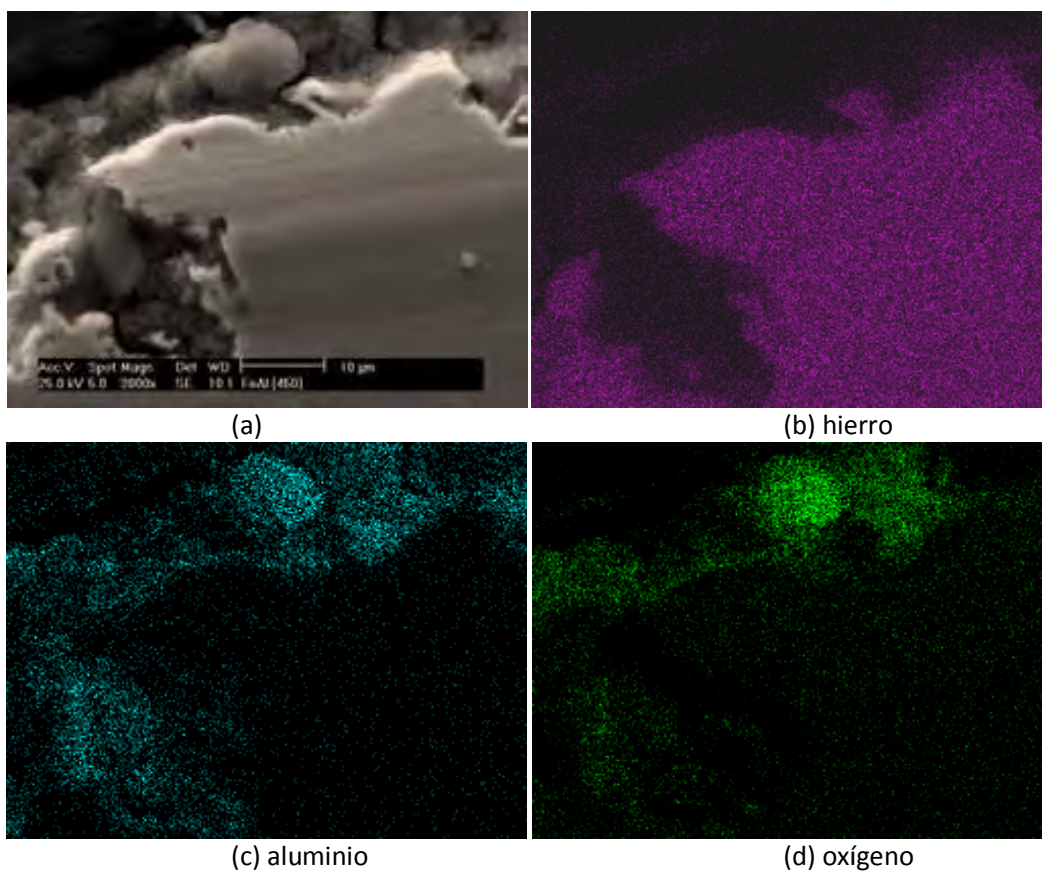


Figura 28 (a) Micrografía de FeAl a 450°C tomada después de 4320 minutos de inmersión en la sal fundida, (b) Mapeo de hierro, (c) Mapeo de aluminio, (d) Mapeo de oxígeno.

4.2.5 Velocidad de corrosión vs tiempo de FeAl-1%Li.

En este apartado se analizan las cinéticas de corrosión para la aleación FeAl-1%Li a las temperaturas de prueba.

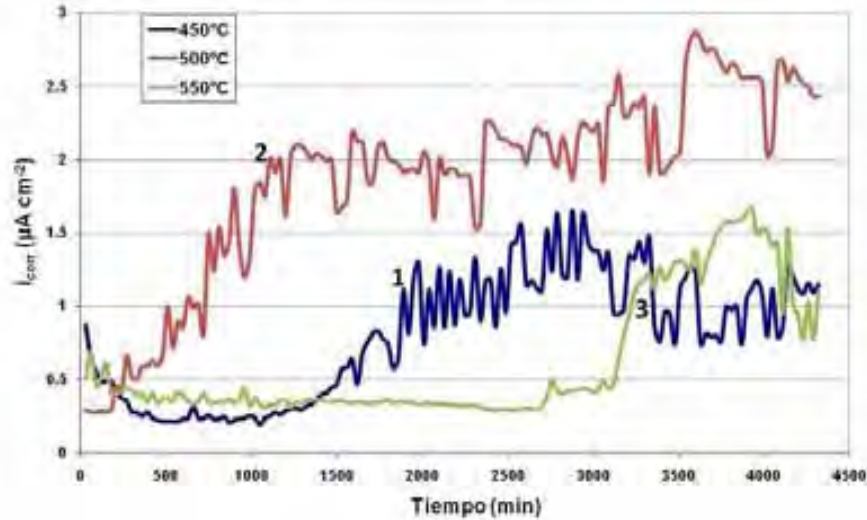


Figura 29 Cinética de corrosión para FeAl-1%Li a 450°C, 500°C y 550°C.

Los números indican la zona de cambio de cinética de un estado transiente a uno estable. (1) 450°C, (2) 500°C y (3) 550°C.

En la Figura 29 se muestran los resultados de las pruebas hechas con el material FeAl-1%Li a 450, 500 y 550° C.

A una temperatura de 450° C el comportamiento se puede dividir en dos zonas, número 1 Figura 29. En la primer zona existen los siguientes cambios: la corriente inicial fue de $0.86 \mu\text{A cm}^{-2}$ (30 minutos) y desciende a $0.21 \mu\text{A cm}^{-2}$ (510 minutos) para posteriormente aumentar a $0.30 \mu\text{A cm}^{-2}$ (1260 minutos), en ese momento existe un incremento mayor de corriente de $0.30 \mu\text{A cm}^{-2}$ (1260 minutos) a $1.10 \mu\text{A cm}^{-2}$ (1890 minutos), que resulta en una pendiente de $1.26\text{E}-3 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minutos}^{-1}$. Punto donde se determina la segunda zona donde no se presentan cambios de corriente tan notorios. Al incrementar el tiempo, la i_{corr} aumenta con una pendiente de $7.84\text{E}-5 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minuto}^{-1}$, de $1.10 \mu\text{A cm}^{-2}$ (1890 minutos) a $1.18 \mu\text{A cm}^{-2}$ (2910 minutos). En la última etapa de la prueba la corriente disminuye finalizando con un valor de $1.10 \mu\text{A cm}^{-2}$.

A 500° C se aprecian dos zonas divididas por el número 2, Figura 29. En la primer zona la corriente aumenta desde el inicio del experimento de 0.29 (30 minutos) hasta $2.00 \mu\text{A cm}^{-2}$ (1110 minutos) con una pendiente de $1.58\text{E}-3 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minuto}^{-1}$. A partir del minuto 1110 la corriente se mantiene alrededor de $2.00 \mu\text{A cm}^{-2}$ hasta los 2340 minutos, donde se presenta de nuevo un incremento de la corriente con una pendiente de $2.20\text{E}-4 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minuto}^{-1}$, finalizando el valor de la corriente con $2.43 \mu\text{A cm}^{-2}$.

A 550° C, también se aprecian dos zonas, divididas por el número 3, Figura 29; sin embargo, la zona inicial mantiene el valor de corriente cercana a $0.35 \mu\text{A cm}^{-2}$ desde 30 hasta 3120 minutos. En este último minuto, la corriente incrementa de 0.47 a $1.21 \mu\text{A cm}^{-2}$ (3330 minutos), con una pendiente de $3.52\text{E}-3 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minuto}^{-1}$ y es el inicio de la segunda zona, número 3 en la Figura 29.

Los cambios de corriente ya no se presentan de forma aguda, es decir, la i_{corr} se mantiene alrededor de $1.10 \mu\text{A cm}^{-2}$.

El efecto de la temperatura sobre las cinéticas de corrosión se describe a partir de dos zonas, delimitadas por los números en la Figura 29. La primer zona tiene un aumento agudo de corriente, mientras que en la zona dos existen cambios, pero no tan evidentes como el visto en la zona uno. Cabe mencionar que se definieron estas dos zonas para el análisis, pero aún en ellas la corriente muestra cambios y etapas de corriente constante.

En el caso de la aleación FeAl-1%Li, la zona uno al iniciar la prueba a 450°C , muestra un valor de corriente estable alrededor de $0.25 \mu\text{A cm}^{-2}$ hasta 1260 minutos. Posteriormente existe un incremento de i_{corr} con una pendiente de $1.26\text{E}-3 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minutos}^{-1}$, en comparación a 500°C la corriente se incrementa desde el inicio del experimento de $0.29 \mu\text{A cm}^{-2}$ (30 minutos) a $2.00 \mu\text{A cm}^{-2}$ (1110 minutos) con una pendiente de $1.58\text{E}-3 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minuto}^{-1}$. A 550°C la zona uno mantiene una corriente cercana a $0.34 \mu\text{A cm}^{-2}$ por 3120 minutos e incrementa de 0.34 a $1.21 \mu\text{A cm}^{-2}$ (de 3120 a 3330 minutos) con una pendiente de $3.52\text{E}-3 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minuto}^{-1}$. De acuerdo al comportamiento anterior, se observa que desde el inicio de prueba ya se ha desarrollado una capa protectora que se mantiene por 1260 minutos a 450°C y por 3120 minutos a 550°C . Mientras la prueba a 500°C no muestra que esta capa inicial se haya formado, debido al incremento de la corriente con el tiempo desde el inicio del experimento. La velocidad de degradación de dichas capas se incrementa con la temperatura. La magnitud de la velocidad de corrosión aumenta de acuerdo a la temperatura según el siguiente orden: $500^\circ\text{C} > 450^\circ\text{C} > 550^\circ\text{C}$.

En la zona dos a 450°C la i_{corr} , después de aumentar, se estabiliza de nuevo alrededor de $1.10 \mu\text{A cm}^{-2}$ (1890 minutos). Lo anterior es señal de la formación de otra capa protectora. Mientras a 500°C la corriente se establece en $2.00 \mu\text{A cm}^{-2}$ aprox. que delimita la formación de una capa protectora hasta los 1110 minutos de prueba. Mientras tanto, a 550°C la aleación tiene un segundo estacionario con una i_{corr} de $1.21 \mu\text{A cm}^{-2}$ (3330 minutos).

Micrografías de las muestras FeAl-1%Li a 450°C y 550°C se presentan en las figuras 30 (a) y 31 (a) con los mapeos de composición de hierro (b), aluminio (c) y oxígeno (d). Las figuras se complementan con la interpretación de las cinéticas del material.

La micrografía en la Figura 30(a), corresponde al material FeAl-1%Li a 450°C , se observa una capa de productos con un espesor mayor a $10\mu\text{m}$ y los mapeos confirman la idea de dos capas; el oxígeno se encuentra asociado en la parte externa de los productos con el aluminio, Figura 30(c) y (d), y en el interior al hierro, Figura 30(b). El hierro en su mapeo no se muestra evidente fuera del material base debido a que la concentración del elemento en la aleación es alta y en contraste con el que está en la capa de productos no puede ser percibido, sin embargo, se encuentra presente en la capa de productos.

La micrografía en Figura 31(a), pertenece al intermetálico FeAl-1%Li a 500°C , muestra en los mapeos de aluminio y oxígeno, Figura 31(c) y (d), una zona de la capa de productos donde el aluminio se concentra y es asociado al oxígeno en dos capas una externa enriquecida con aluminio y otra interna en donde el elemento se encuentra en menor concentración. A diferencia de la micrografía en la Figura 30(a) no se obtienen diferencias de dos capas.

Lo anterior corrobora la idea de que a 450° C y 550° C evoluciona la formación de dos capas y a 500° C se forma sólo una.

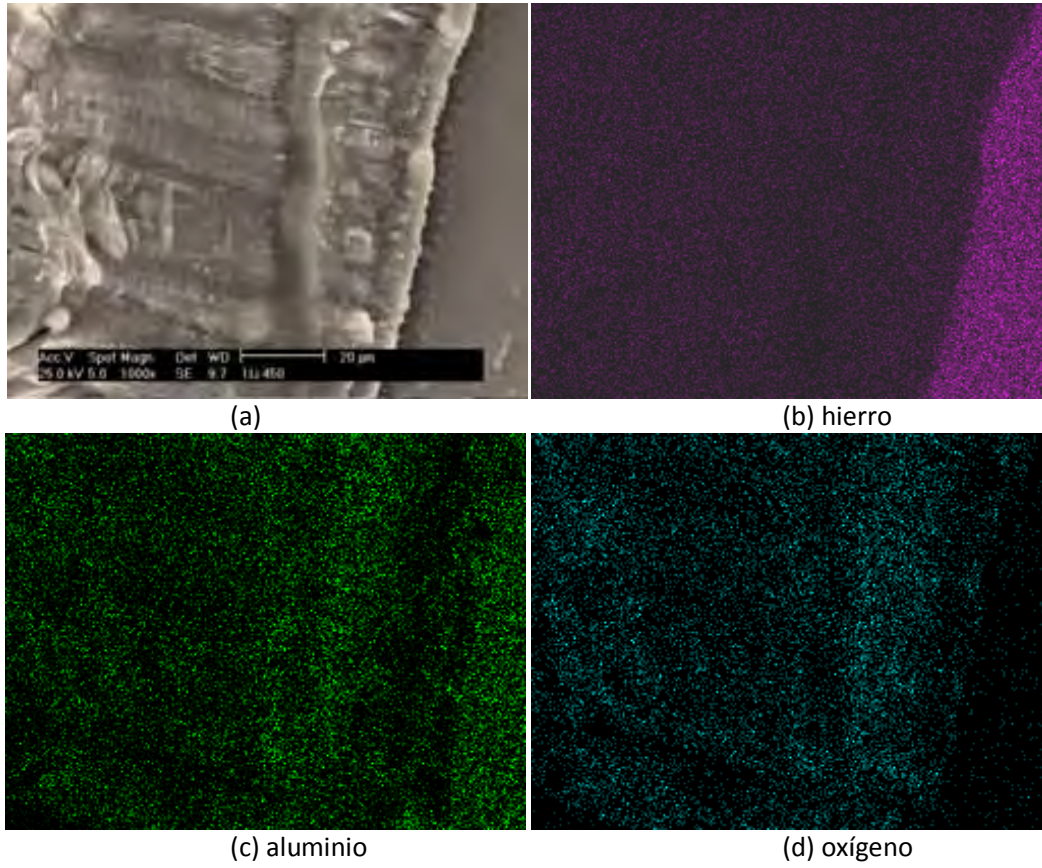


Figura 30 (a) Micrografía de FeAl-1%Li a 450°C tomada después de 4320 minutos de inmersión en la sal fundida, (b) Mapeo de hierro, (c) Mapeo de aluminio, (d) Mapeo de oxígeno.

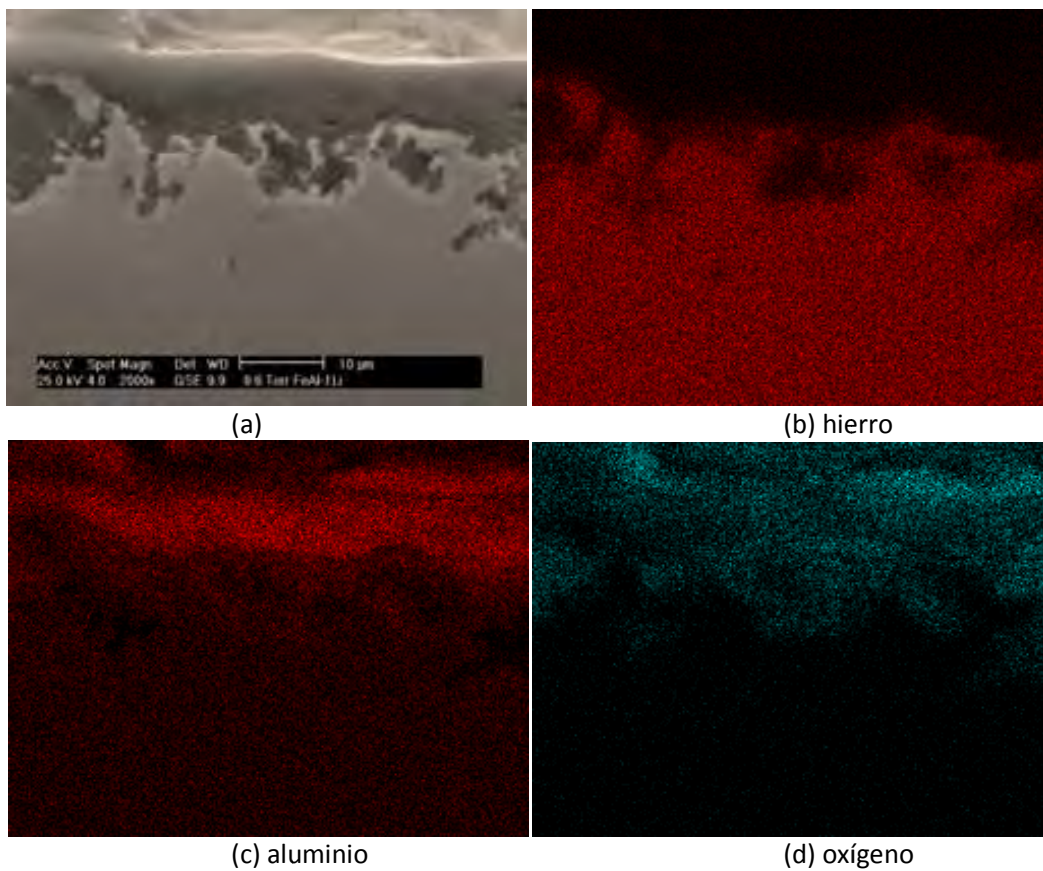


Figura 31 (a) Micrografía FeAl-1%Li a 500°C tomada después de 4320 minutos de inmersión en la sal fundida, (b) Mapeo de hierro, (c) Mapeo de aluminio, (d) Mapeo de oxígeno.

4.2.6 Velocidad de corrosión vs tiempo de FeAl-3%Li.

A continuación se mostraran los resultados de las pruebas hechas con el intermetálico FeAl-3%Li a las temperaturas de 450, 500 y 550°C.

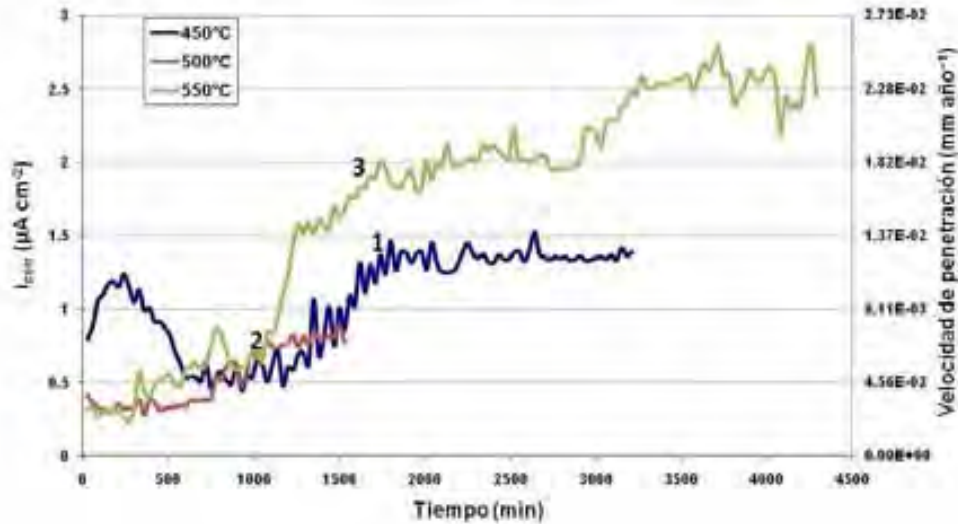


Figura 32 Cinética de corrosión para FeAl-3%Li a 450°C, 500°C y 550°C. Los números indican la zona de cambio de cinética de un estado transiente a uno estable. (1) 450°C, (2) 500°C y (3) 550°C.

En la Figura 32 se exhiben los resultados para los experimentos realizados con el intermetálico FeAl-3%Li a 450, 500 y 550° C.

A 450° C el comportamiento es dividido en dos, en el punto señalado por el número 1 en la Figura 32. La zona a la izquierda muestra lo siguiente: la i_{corr} inicial es de $0.80 \mu\text{A cm}^{-2}$ (30 minutos), aumentando a $1.24 \mu\text{A cm}^{-2}$ (270 minutos) para disminuir a $0.54 \mu\text{A cm}^{-2}$ (630 minutos), posteriormente, la corriente se mantiene aproximada a $0.55 \mu\text{A cm}^{-2}$ hasta los 1200 minutos, después presenta un incremento hasta alcanzar $i_{corr}=1.46 \mu\text{A cm}^{-2}$ (1800 minutos), este aumento tiene una pendiente de $1.43\text{E}-3 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minutos}^{-1}$. En el último período de tiempo de prueba (1800 a 3120 minutos) la corriente muestra un valor aproximado a $1.40 \mu\text{A cm}^{-2}$.

A 500° C de igual forma se delimitan dos zonas, marcadas por el número 2 en la Figura 32. La corriente inicia en $0.41 \mu\text{A cm}^{-2}$ (30 minutos) y se mantiene cercana a este valor hasta el minuto 690, donde empieza un incremento de corriente de 0.38 a $0.78 \mu\text{A cm}^{-2}$ (de 690 a 1080 minutos), la pendiente hallada es de $1.02\text{E}-3 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minutos}^{-1}$. Posteriormente, al minuto 1080 la i_{corr} se mantiene alrededor de $0.78 \mu\text{A cm}^{-2}$ hasta el final de la prueba, minuto 1530.

A 550° C los resultados se dividieron en dos zonas, la división es señalada por el número 3 en la Figura 32. Los cambios de i_{corr} se enuncian a continuación: el primer valor de corriente es $0.32 \mu\text{A cm}^{-2}$ (30 minutos) e incrementa a $0.64 \mu\text{A cm}^{-2}$ (1030 minutos), la pendiente de este incremento es de $3.2\text{E}-4 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minutos}^{-1}$. Después del minuto 1030 hay un incremento mayor de i_{corr} de 0.64 a $1.90 \mu\text{A cm}^{-2}$ (de 1030 a 1680 minutos) con una pendiente de $1.93\text{E}-3 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minutos}^{-1}$, número 3 Figura 32. Con el aumento de tiempo la corriente se mantiene cercana a $2.0 \mu\text{A cm}^{-2}$ en el intervalo de 1680 a 2910 minutos. Posteriormente, al minuto 2910 existe otro aumento de i_{corr}

de 2.02 a 2.54 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (de 2910 a 3360 minutos). En el último lapso de tiempo, la corriente se mantiene alrededor de 2.5 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (de 3360 a 4290 minutos).

Los cambios en la cinética de corrosión causados por el incremento en la temperatura se discuten con la división de dos zonas. Señaladas por los números en la Figura 32. La primera zona va desde el inicio hasta el cambio de corriente más extenso, la zona dos describe un estacionario que puede tener cambios de corriente, pero no de la magnitud del encontrado en la zona 1.

Para el material FeAl-3%Li, la primera zona a 450° C presenta un aumento de corriente de 0.80 a 1.24 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (de 30 a 270 minutos) y disminuye a 0.54 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (630 minutos), señal de la formación de una capa protectora. Al aumentar el tiempo, la i_{corr} se mantiene cercana a 0.55 $\mu\text{A cm}^{-2}$ hasta los 1200 minutos e incrementa a 1.46 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (1800 minutos) con una pendiente de $1.43\text{E}-3 \mu\text{A cm}^{-2} \text{minuto}^{-1}$. Comparando lo anterior con lo obtenido a 500° C, la corriente se mantiene aproximada a un valor de 0.38 $\mu\text{A cm}^{-2}$ los primeros 690 minutos, por último aumenta de 0.38 a 0.78 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (de 690 a 1080 minutos) con una pendiente de $1.02\text{E}-3 \mu\text{A cm}^{-2} \text{minuto}^{-1}$. En tanto que, a 550° C la zona uno tiene incremento de corriente en dos etapas: de 0.32 a 0.64 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (de 30 a 1030 minutos) y de 0.64 a 1.90 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (de 1030 a 1680 minutos) con una pendiente de 1.93 $\mu\text{A cm}^{-2} \text{minuto}^{-1}$. Con la información anterior se analizan los cambios mostrados en la zona uno; a 450° C existe la formación de una capa inicial desde los 30 minutos y una segunda a los 1200 minutos de prueba. A 500° C existe previamente una capa formada y mantiene una i_{corr} cercana a 0.38 $\mu\text{A cm}^{-2}$ durante los primeros 690 minutos para iniciar la formación de una segunda capa que estabiliza la velocidad de corrosión a 0.78 $\mu\text{A cm}^{-2}$ (1890 minutos). A 550° C no hay existencia de una capa inicial y se detecta que la formación de la capa protectora se lleva a cabo en el tiempo de 1030 minutos. La velocidad de degradación de dichas capas en la zona está dada en el siguiente orden: 550° C > 500° C > 450° C.

En la zona dos a 450° C la i_{corr} ya no presenta cambios importantes y se mantiene alrededor de 1.40 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Mientras tanto, a 500° C la magnitud de la corriente es de 0.78 $\mu\text{A cm}^{-2}$, a 550° C se encuentra alrededor de 2.20 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Lo anterior indica que la resistencia a la corrosión disminuye de 450 a 500° C, para posteriormente aumentar a 550° C con respecto a las otras dos temperaturas.

La micrografía en la Figura 33(a) fue tomada de la probeta del intermetálico FeAl-3%Li, se observa que la capa es de alrededor de 5 μm . En los mapeos resultantes para aluminio y oxígeno, Figura 33(c) y (d) se aprecian dos zonas en la capa de productos, una externa donde el aluminio se halla concentrado y otra interior con una menor concentración. En el mapeo de hierro, se visualiza que la presencia de dicho elemento acompaña la zona con menor concentración de aluminio, por lo que hay una capa exterior de óxido de aluminio y una interior compuesta por una combinación de óxido de hierro y aluminio. Lo anterior soporta la idea de que al inicio de la prueba existe una capa protectora producto de alúmina y al aumentar el tiempo una capa interna menos protectora, combinación de los óxidos de hierro y aluminio, se forma.

Debido a lo anterior, se corrobora la formación de dos capas en el experimento realizado a 450° C, mientras que en las temperaturas de 500° C y 550° C, se obtuvo únicamente una capa protectora.

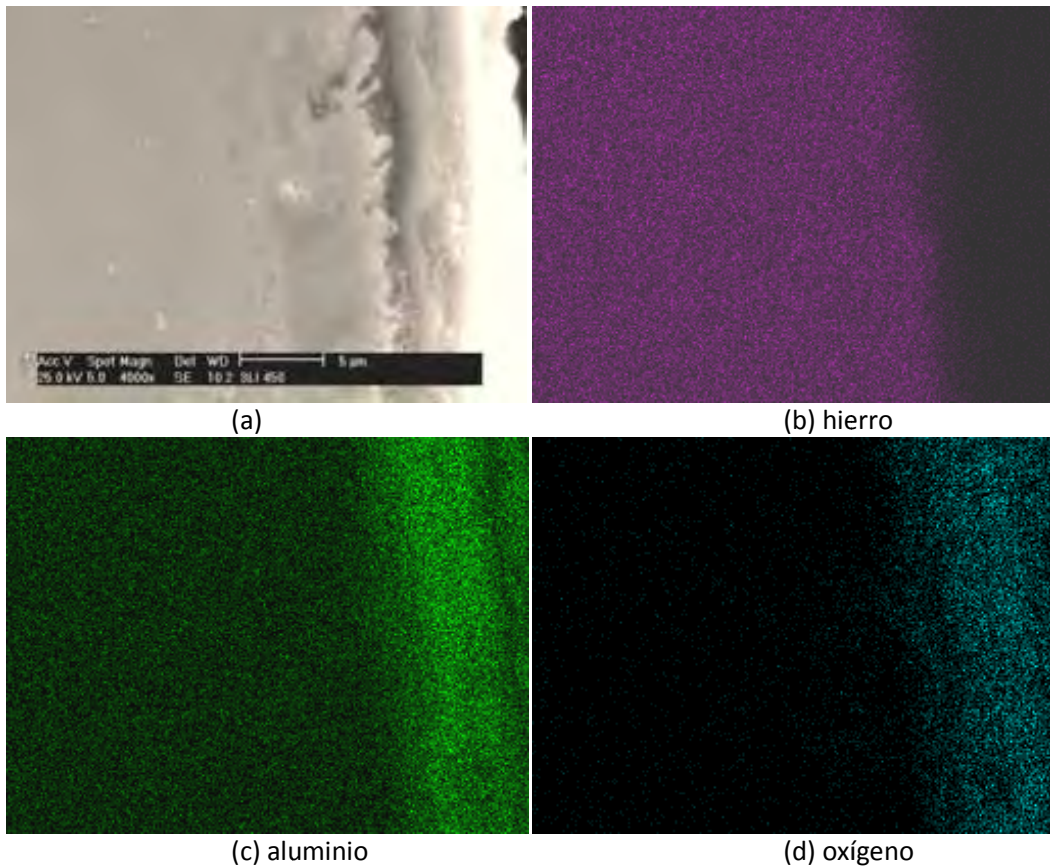


Figura 33 (a) Micrografía de FeAl-3%Li a 450°C tomada después de 4320 minutos de inmersión en la sal fundida, (b) Mapeo de hierro, (c) Mapeo de aluminio, (d) Mapeo de oxígeno.

4.2.7. Velocidad de corrosión vs tiempo de FeAl-3%Cu.

Los resultados correspondientes al intermetálico FeAl-3%Cu a 450°C, 500°C y 550°C, se muestran a continuación.

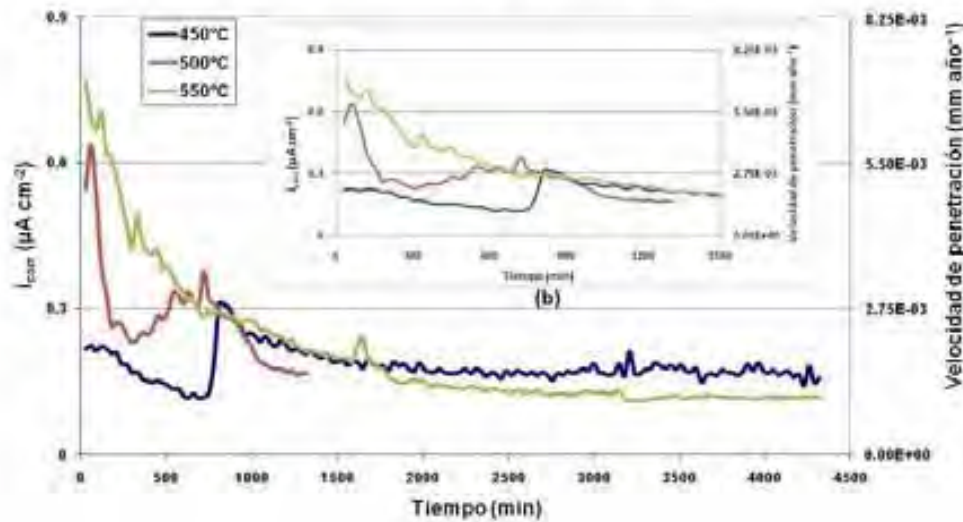


Figura 34 Cinética de corrosión para FeAl-3%Cu a 450°C, 500°C y 550°C. (b) Acercamiento de 0 a 1500 min.

En la Figura 34 se muestran las cinéticas de corrosión de las pruebas realizadas con la aleación FeAl-3%Cu a 450, 500 y 550° C.

A 450° C, la corriente inicial de $0.20 \mu\text{A cm}^{-2}$ (30 minutos) disminuye a $0.11 \mu\text{A cm}^{-2}$ (720 minutos) con una pendiente negativa de $-1.44\text{E}-4 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minutos}^{-1}$. A partir del minuto 720, la corriente aumenta de 0.11 (720 minutos) a $0.30 \mu\text{A cm}^{-2}$ (780 minutos), con una pendiente positiva de $3.16\text{E}-3 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minuto}^{-1}$. Posterior a esto, la corriente disminuye de 0.30 a $0.17 \mu\text{A cm}^{-2}$ (de 780 a 1920 minutos), con una pendiente de $-1.14\text{E}-4 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minuto}^{-1}$. El lapso final, de 1920 a 4320 minutos, la corriente se mantiene cercana a $0.16 \mu\text{A cm}^{-2}$.

A 500° C, la corriente inicial es de $0.54 \mu\text{A cm}^{-2}$ (30 minutos) y decrece a $0.24 \mu\text{A cm}^{-2}$ (270 minutos) con un razón de cambio negativa de $-1.25\text{E}-3 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minutos}^{-1}$. Después existe un incremento de i_{corr} de 0.24 (270 minutos) a $0.37 \mu\text{A cm}^{-2}$ (720 minutos) con una pendiente de $2.88\text{E}-4 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minutos}^{-1}$. Posterior al aumento de corriente existe una disminución de 0.37 a $0.17 \mu\text{A cm}^{-2}$ (de 720 a 1110 minutos), con una pendiente negativa a $-5.12\text{E}-4 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minutos}^{-1}$. En el intervalo de tiempo de 1110 a 1320 minutos, la corriente se mantiene alrededor de $0.16 \mu\text{A cm}^{-2}$.

A 550° C, la corriente inicial es de $0.76 \mu\text{A cm}^{-2}$ (30 minutos) y disminuye hasta $0.13 \mu\text{A cm}^{-2}$ (2310 minutos) con una pendiente negativa de $-2.76\text{E}-4 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minutos}^{-1}$. Después del minuto 2310, la corriente se mantiene alrededor de $0.12 \mu\text{A cm}^{-2}$ hasta el final del experimento en el minuto 4320.

En la etapa inicial de todas las pruebas, la corriente alcanza un estacionario en un periodo no mayor a 1500 minutos, considerando la extrapolación de los resultados a 500° C. En el caso de las pruebas realizadas con la aleación FeAl-3%Cu no se dividió en dos zonas los resultados debido a

que no existen aumentos de magnitud $\geq 1 \mu\text{A cm}^{-2}$. Por el contrario a los materiales anteriores, la corriente disminuye, lo que indica que la adición de 3%at.Cu favorece la formación de una capa que brinda mejor protección a la aleación, comportamiento que se manifiesta en los estacionarios que se observan con magnitudes de velocidad de corrosión menores que al inicio de las pruebas.

Los cambios en los perfiles de velocidad de corrosión con respecto a los incrementos en la temperatura son los siguientes: En la etapa inicial de las pruebas la corriente aumenta con la temperatura, es decir, a 450 la corriente es menor que a 500° C y a su vez ésta es menor que a 550° C. Para los experimentos a 450 y 500° C existe un aumento cercano a $0.2 \mu\text{A cm}^{-2}$ antes de que se establezca el estacionario con una i_{corr} menor a la del periodo inicial. Este aumento de corriente se observa a tiempos más pequeños con el aumento de la temperatura: a 450° C aparece a 780 minutos, mientras que a 500° C se presenta al minuto 720, a 550° C el aumento no se presenta. A partir del minuto 1500 las aleaciones han alcanzado un periodo estacionario en el cual la velocidad de corrosión disminuye con el aumento de la temperatura, indicando una estabilidad del producto protector con el aumento de temperatura. Los valores en los que oscila el estacionario corroboran lo anterior, a 450° C la $i_{\text{corr}} \approx 0.16 \mu\text{A cm}^{-2}$, a 500° C la $i_{\text{corr}} \approx 0.14 \mu\text{A cm}^{-2}$ (extrapolando hasta el minuto 4320), a 550° C la $i_{\text{corr}} \approx 0.11 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Una micrografía de la aleación FeAl-3%Cu a 450° C se presenta en la Figura 35(a), el espesor de la película en la zona inferior izquierda de la micrografía es de 8 μm . En los mapeos efectuados para aluminio y oxígeno, Figura 35(c) y (d), se puede observar la acumulación de ambos en la parte interna de la capa de productos, lo anterior asociado a la formación de Al_2O_3 . Por otro lado, en la parte externa se encontró la asociación de hierro y cloro, Figura 35 (b) y (f), relacionado con compuestos de FeCl_2 , FeCl_3 , entre otros. En el caso del Cu, éste aparece disperso en toda la capa de productos, relacionado a óxidos y cloruros de cobre.

La información presentada anteriormente conduce a la conclusión de que a tiempos iniciales, el cobre aumenta la cinética de reacción del hierro, dando como consecuencia la formación de compuestos de hierro y cobre que protegen al material. Aunque los compuestos son porosos como se observa en la micrografía en la Figura 35(a), la zona central tiene parte de la capa externa de productos en la dirección z. Al paso del tiempo, el perfil de oxígeno alcanzado en esta capa porosa es pobre y conduce a que la presión parcial de oxígeno en la interfase aleación-capas de productos sea suficiente sólo para la formación de óxido de aluminio. Por lo tanto, la alúmina se encuentra en la parte interna de la capa de productos. La formación de este tipo de capa de productos conduce a la disminución de la corriente con el paso del tiempo en todas las temperaturas.

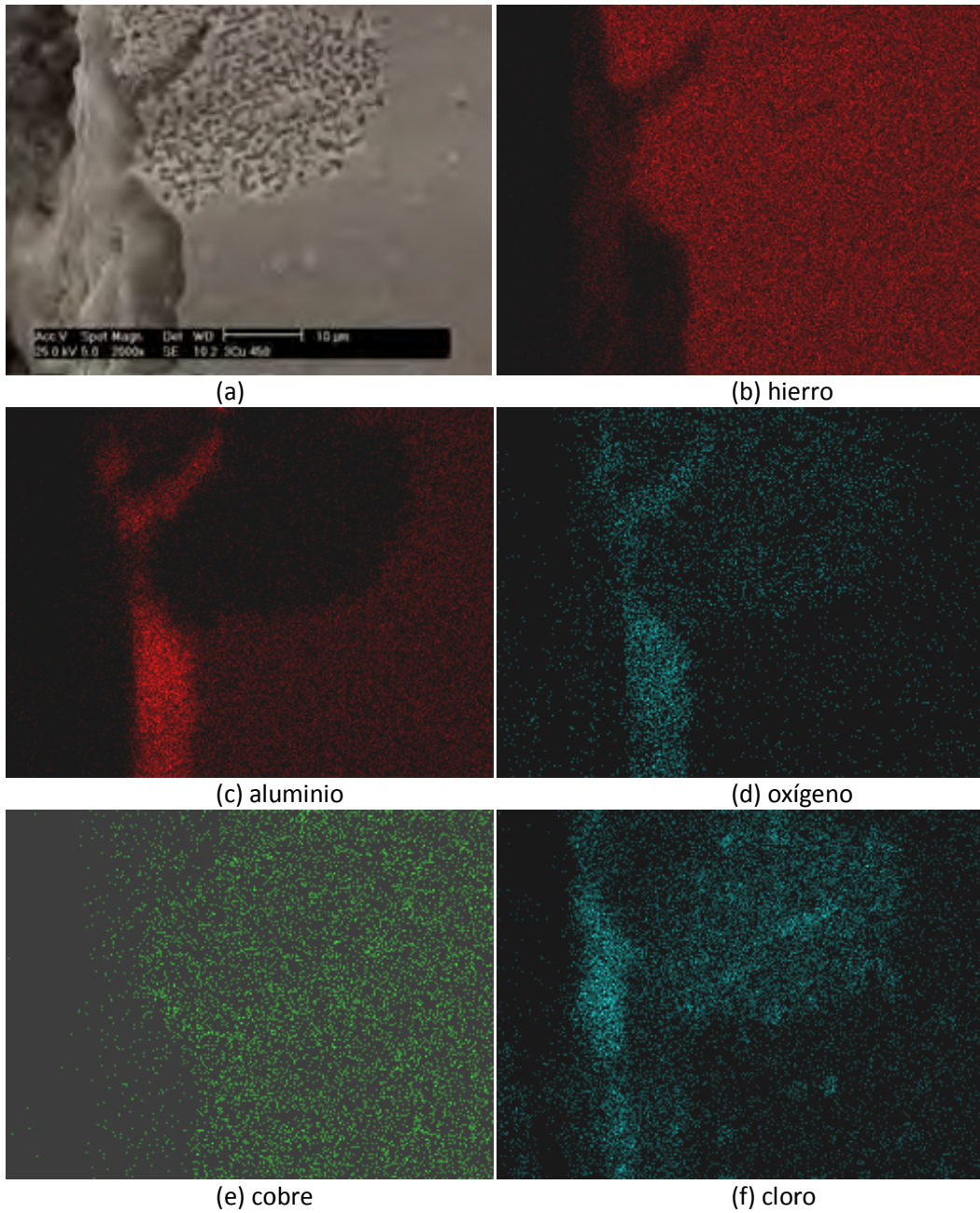


Figura 35 (a) Micrografía FeAl-3%Cu a 450°C tomada después de 4320 minutos de inmersión en la sal fundida, (b) Mapeo de hierro, (c) Mapeo de aluminio, (d) Mapeo de oxígeno, (e) Mapeo de cobre, (f) Mapeo de cloro.

4.2.8 Velocidad de corrosión vs tiempo de FeAl-5%Cu.

Las gráficas de i_{corr} contra tiempo, a las temperaturas de investigación, son presentadas en esta sección.

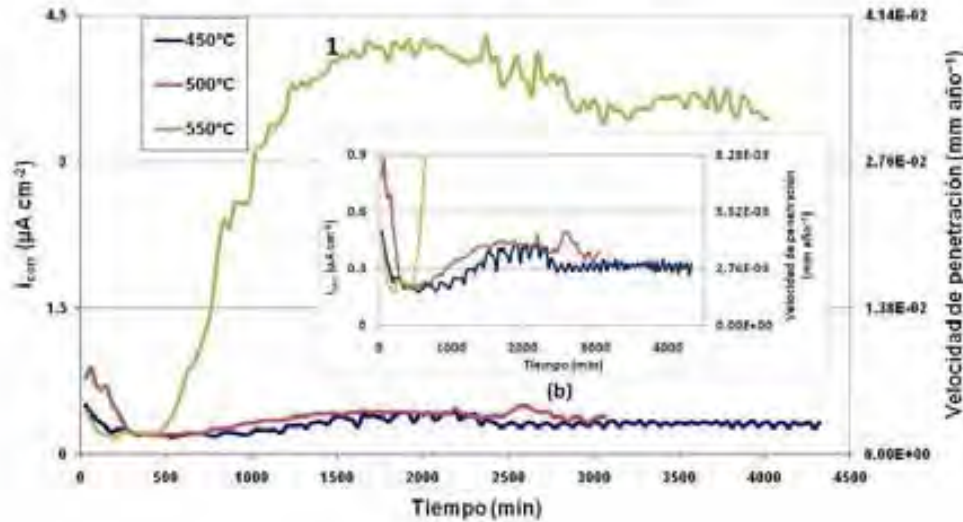


Figura 36 Cinética de corrosión para FeAl-5%Cu a 450°C, 500°C y 550°C. (b) Acercamiento en corriente de 0 a 0.9 $\mu\text{A cm}^{-2}$.

El número indica un cambio de cinética de un estado transiente a uno estable. (1) 550°C.

En la Figura 36 se exhiben los resultados correspondientes a las cinéticas de corrosión del FeAl-5%Cu a 450°, 500° y 550° C.

A 450° C, la corriente inicia con un valor de $0.22 \mu\text{A cm}^{-2}$ (30 minutos) y decrece hasta $0.18 \mu\text{A cm}^{-2}$ (510 minutos) con una pendiente negativa de $-8.33\text{E}-5 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minutos}^{-1}$. Posteriormente, existe un incremento de corriente de $0.18 \mu\text{A cm}^{-2}$ (510 minutos) a $0.42 \mu\text{A cm}^{-2}$ (1890 minutos) con una pendiente de $1.73 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minutos}^{-1}$. La velocidad de corrosión disminuye de $0.42 \mu\text{A cm}^{-2}$ (1890 minutos) a $0.31 \mu\text{A cm}^{-2}$ (2430 minutos) y alcanza un estacionario hasta el final de la prueba que finaliza con una $i_{corr}=0.32 \mu\text{A cm}^{-2}$.

A 500° C, los cambios de corriente mostrados son: a 60 minutos la $i_{corr}=0.88 \mu\text{A cm}^{-2}$, la cual disminuye con una pendiente de $-2.79\text{E}-3 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minutos}^{-1}$ para alcanzar un mínimo de $i_{corr}=0.21 \mu\text{A cm}^{-2}$ (300 minutos), posteriormente la corriente incrementa de 0.21 a $0.43 \mu\text{A cm}^{-2}$ (de 300 a 1710 minutos) donde alcanza un máximo y termina disminuyendo a una razón de $-2.96 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minutos}^{-1}$ hasta alcanzar un valor de $0.39 \mu\text{A cm}^{-2}$ (3060 minutos).

A 550° C, nuevamente se divide el comportamiento cinético en dos grandes zonas, divididas a la izquierda (primera zona) y derecha (segunda zona) del número 1 en la Figura 36. Los cambios de corriente se presentan de la siguiente manera: al inicio la $i_{corr}=0.46 \mu\text{A cm}^{-2}$ (30 minutos) y disminuye hasta alcanzar un mínimo de $0.20 \mu\text{A cm}^{-2}$ (150 minutos), a partir de este momento la i_{corr} incrementa a $0.22 \mu\text{A cm}^{-2}$ (390 minutos). Posteriormente al pequeño aumento anterior, la velocidad de corrosión tiene un incremento importante de **0.22 a 4.02 $\mu\text{A cm}^{-2}$** (de 390 a 1470 minutos), con una pendiente positiva de $3.51\text{E}-3 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minutos}^{-1}$, número 1 figura 36. La

segunda zona tiene algunos cambios en la i_{corr} : del minuto 1470 al 2400, la corriente se mantiene cercana a $4.02 \mu\text{A cm}^{-2}$. Después de este lapso, hay una disminución de i_{corr} de 4.02 a $3.58 \mu\text{A cm}^{-2}$ (de 2400 a 3090 minutos) con una razón negativa $-6.52\text{E}-4 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ minutos}^{-1}$. El periodo final de la prueba comprende de 3090 a 3390 y la corriente oscila en $3.50 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Los cambios en la cinética del intermetálico FeAl-5%Cu en relación a la temperatura son: a 450°C la corriente tiene un valor mínimo de $0.18 \mu\text{A cm}^{-2}$ al minuto 510 y uno máximo de $0.42 \mu\text{A cm}^{-2}$ al minuto 1890, para terminar con un estacionario a partir de 2430 minutos hasta el término de la prueba con una $i_{corr} \approx 0.32 \mu\text{A cm}^{-2}$. Mientras a 500°C , también se presenta un mínimo de $0.21 \mu\text{A cm}^{-2}$ al minuto 300 y un máximo de $0.43 \mu\text{A cm}^{-2}$ al minuto 1710, para finalizar con una corriente aproximada a $0.39 \mu\text{A cm}^{-2}$, considerada como su estacionario. Mientras, a 550°C la corriente presenta un mínimo de $0.20 \mu\text{A cm}^{-2}$ al minuto 150, con el aumento del tiempo, a los 1470 minutos existe un incremento importante de i_{corr} a $4.02 \mu\text{A cm}^{-2}$, posteriormente la velocidad de corrosión disminuye a $3.58 \mu\text{A cm}^{-2}$ (minuto 3090) y permanece alrededor de $3.50 \mu\text{A cm}^{-2}$ (minuto 3390).

En la Figura 37(a) se presenta una micrografía de la aleación FeAl-5%Cu a 500°C , el espesor de la capa de productos, zona izquierda de la Figura 37(a), es de $6 \mu\text{m}$. En los mapeos realizados para aluminio y oxígeno, Figura 37(c) y (d), se obtiene la acumulación de estos elementos en la misma zona, relacionados al óxido de aluminio (Al_2O_3). Sin embargo, en la zona externa se desarrolló una capa asociada a los elementos hierro y cloro, figura 37 (b) y (f). En el caso del cobre, no se acumula en una zona específica de los productos de corrosión, pero se encuentra presente en forma aleatoria en ella. En contraste, la capa de productos encontrados a 550°C presenta una morfología diferente, Figura 38(a), y un espesor de $14 \mu\text{m}$ aproximadamente. En los mapeos de hierro, aluminio y oxígeno, Figura 38(b), (c) y (d), se observa la acumulación de los tres elementos en la zona de productos, el arreglo es la siguiente: primero una capa interna donde los tres elementos están presentes (óxidos de hierro y aluminio), una segunda capa externa en la cual la concentración de hierro es menor, mientras las de aluminio y oxígeno permanecen iguales a las de la capa interior. Adicionalmente, existe evidencia de compuestos entre hierro y cloro (FeCl_2 , FeCl_3 , entre otros), Figura 38(b) y (f) en la parte más externa de los productos depositados.

Con los datos previos podemos concluir que la adición de cobre acelera la oxidación de hierro a 450°C y 500°C , por lo que en la etapa inicial del proceso de corrosión se precipitan compuestos de hierro y cobre sobre la superficie de la aleación. Al incrementar el tiempo, la difusión de oxígeno alcanza un estado estacionario lo que conduce a una presión parcial que hace posible únicamente la formación de alúmina, bajo la capa de compuestos formados por hierro y cobre. A 550°C la formación de la capa de productos cambia, la influencia del cobre en la formación exclusiva de compuestos de hierro y cobre en la etapa inicial de formación de productos se pierde, lo anterior se explica basado en la variación de cinética y los mapeos de rayos-X. En la etapa inicial del proceso de formación de la capa de productos a 550°C se desarrollan compuestos de aluminio, hierro y oxígeno (óxidos de hierro y aluminio). Con el incremento del tiempo, existen indicios de que el oxígeno no difunde en la capa de productos, difundiendo en su lugar el aluminio y hierro en menor cantidad, desde la interfase interna (aleación-capas de productos) hacia la interfase externa (capa de productos-sal fundida). Debido a lo anterior, en la segunda etapa de la cinética, número 1 Figura 36, la formación de alúmina es el compuesto predominante y el cual protege el sustrato.

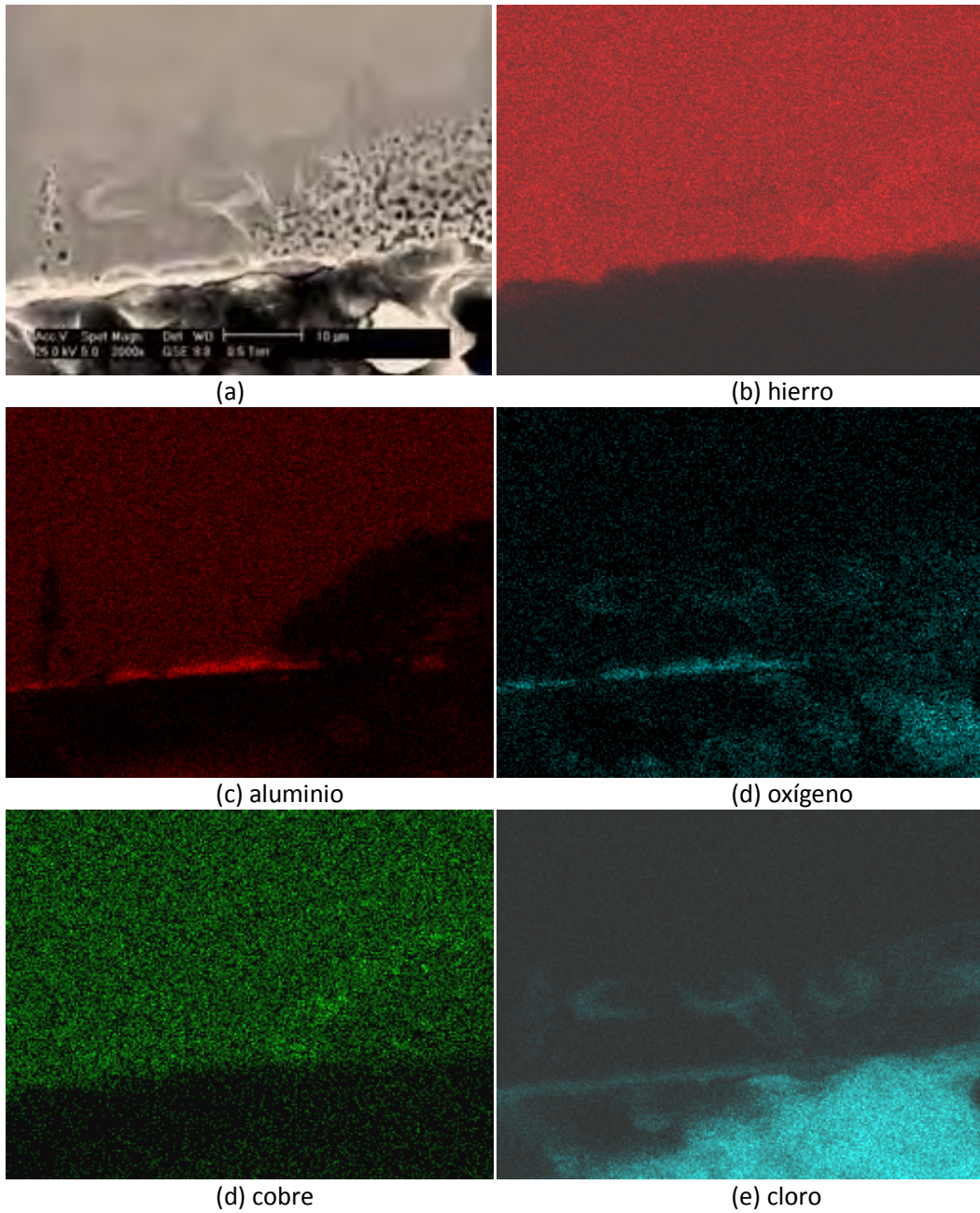


Figura 37 (a) Micrografía FeAl-5%Cu a 500°C tomada después de 3000 minutos de inmersión en la sal fundida, (b) Mapeo de hierro, (c) Mapeo de aluminio, (d) Mapeo de oxígeno, (e) Mapeo de cobre, (f) Mapeo de cloro.

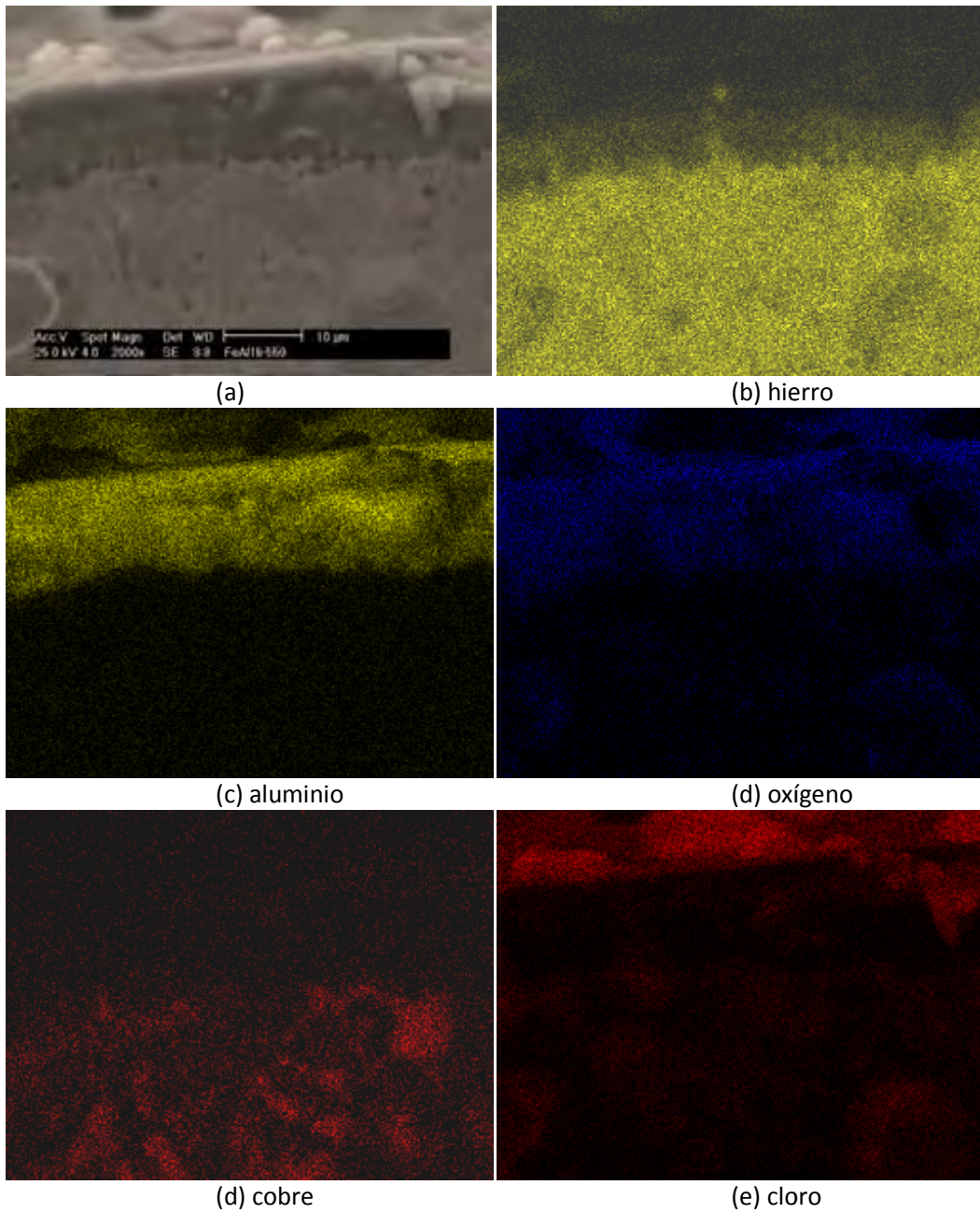


Figura 38 (a) Micrografía FeAl-5%Cu a 500°C tomada después de 4320 minutos de inmersión en la sal fundida, (b) Mapeo de hierro, (c) Mapeo de aluminio, (d) Mapeo de oxígeno, (e) Mapeo de cobre, (f) Mapeo de cloro.

5 Resultados de las técnicas de corriente alterna (Impedancia Electroquímica).

En las siguientes secciones se presentan los resultados obtenidos mediante la aplicación de la técnica electroquímica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés). Con esta técnica se obtienen los diferentes fenómenos físicos y químicos que intervienen en la degradación de la aleación como son activación, difusión, adsorción de especies químicas en la interfase de estudio, entre otros. En el apéndice 2, se presentan los términos usados en los análisis de impedancia electroquímica, al igual que detalles específicos de los parámetros encontrados en los experimentos de corrosión por sales fundidas.

Los procesos encontrados por Impedancia Electroquímica corroboran lo obtenido por las técnicas de corriente directa, pero además se consiguen los tiempos en que un fenómeno específico incrementa o disminuye.

De las secciones 5.1 a 5.3 se comparara **cuantitativamente** las impedancias obtenidas de los cinco materiales durante un tiempo de 720 minutos, tiempo en el cual existen los mayores cambios de velocidad de corrosión observados en los resultados de Resistencia a la polarización. Lo anterior ayuda a la asociación de mecanismos para conocer la evolución de capas de productos protectoras o porosas, que actúan como barreras físicas entre aleación y sal fundida.

En los últimos apartados, 5.4 a 5.9, se analizan los resultados obtenidos con **circuitos equivalentes**, por lo que se obtiene la cinética de cada fenómeno en la corrosión, asociada con el incremento de temperatura, para cada aleación por separado.

5.1 Resultados de impedancia electroquímica a 450°C.

Los diagramas de Impedancia real (Z_{real}) vs. Impedancia Imaginaria (Z_{img}), conocido como diagrama de Nyquist, y de frecuencia vs. ángulo de fase para todos los materiales a 450° C, conocido como diagrama de Bode, obtenidos a 60 y 720 minutos, son presentados en esta sección.

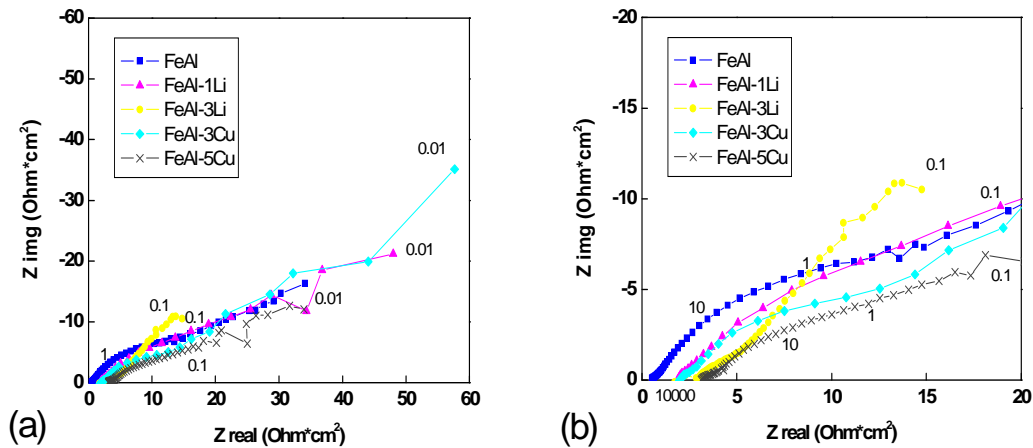


Figura 39 (a) Diagrama de Nyquist a 450°C de las aleaciones a los 60 minutos, (b) Acercamiento 20 $\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$.

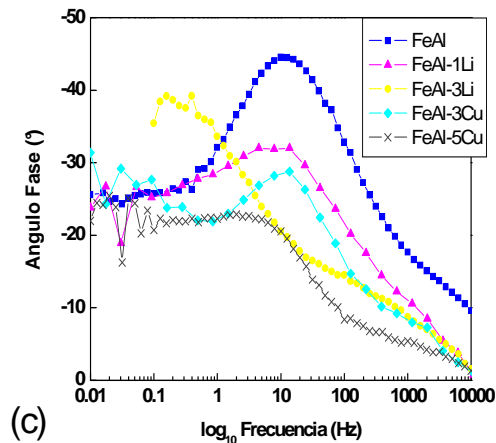


Figura 39 (c) Diagrama de Bode (frecuencia vs ángulo de fase)

En la Figura 39(a), (b) y (c) se presentan los diagramas de Nyquist y Bode correspondientes a los 60 minutos de iniciada la prueba. El comportamiento general de los diagramas de Nyquist obtenidos es de activación-difusión; es decir un semicírculo en altas frecuencias y una pendiente cercana a 45° mostrada en la Figura 39(a) y (b). Los resultados anteriores muestran reciprocidad con los obtenidos en las curvas catódicas potenciodinámicas presentados en la Figura 7, donde la reacción del oxidante y su difusión son los fenómenos controlantes de la corrosión. La resistencia de la sal a 450° C en este tiempo está entre 2 y 4 $\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$. La i_{corr} (como la R_p , diámetro del semicírculo en altas frecuencias) no cambia mucho entre las aleaciones a los 60 minutos, como se obtuvo en la curvas de R_p a 450° C, Figura 22.

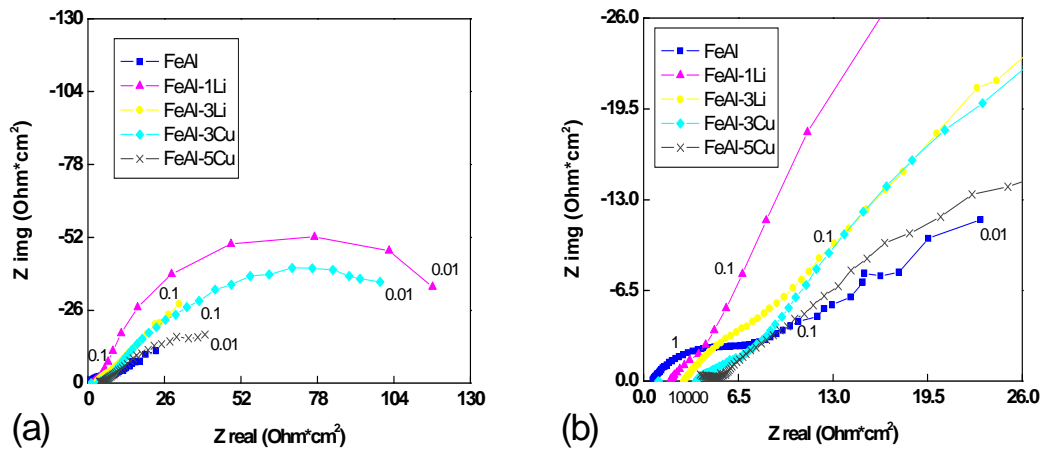


Figura 40(a) Diagrama de Nyquist a 450°C de las aleaciones a los 720 minutos, (b) Acercamiento a 26 Ohm*cm².

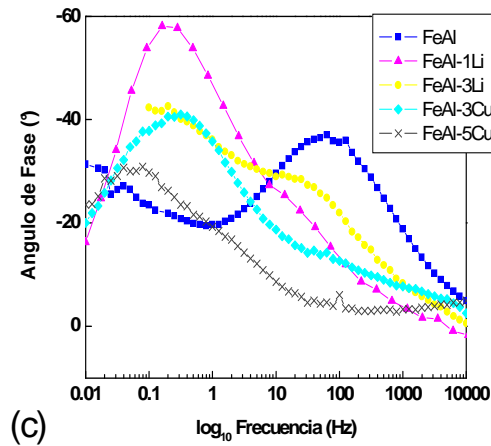


Figura 40 (c) Diagrama de Bode (frecuencia vs ángulo de fase)

En la Figura 40(a), (b) y (c) se muestran los diagramas de Nyquist y Bode a 450° C después de 720 minutos. Los fenómenos en el proceso de corrosión han cambiado para la mayor parte de las aleaciones. En el caso del material base el comportamiento sigue siendo de reacción-difusión, para el FeAl-1%Li el régimen difusivo ha evolucionado a una forma hiperbólica, que indica el transporte de algún elemento químico en capas compactas. La aleación FeAl-3%Li muestra una reacción-difusión de la especie oxidante en el medio electrolítico, mientras el intermetálico FeAl-3%Cu manifiesta un control de reacción-difusión hiperbólica, indicativo de una difusión en una capa de productos compacta. Por último, el material FeAl-5%Cu tiene una capa de productos porosa sobre la superficie, evidenciada por una depresión en el centro del semicírculo, característica de este mecanismo.

5.2 Resultados de Impedancia electroquímica a 500°C.

En este apartado, los diagramas de Impedancia Electroquímica son mostrados para todos los materiales a 500°C, correspondientes a 60 y 720 minutos.

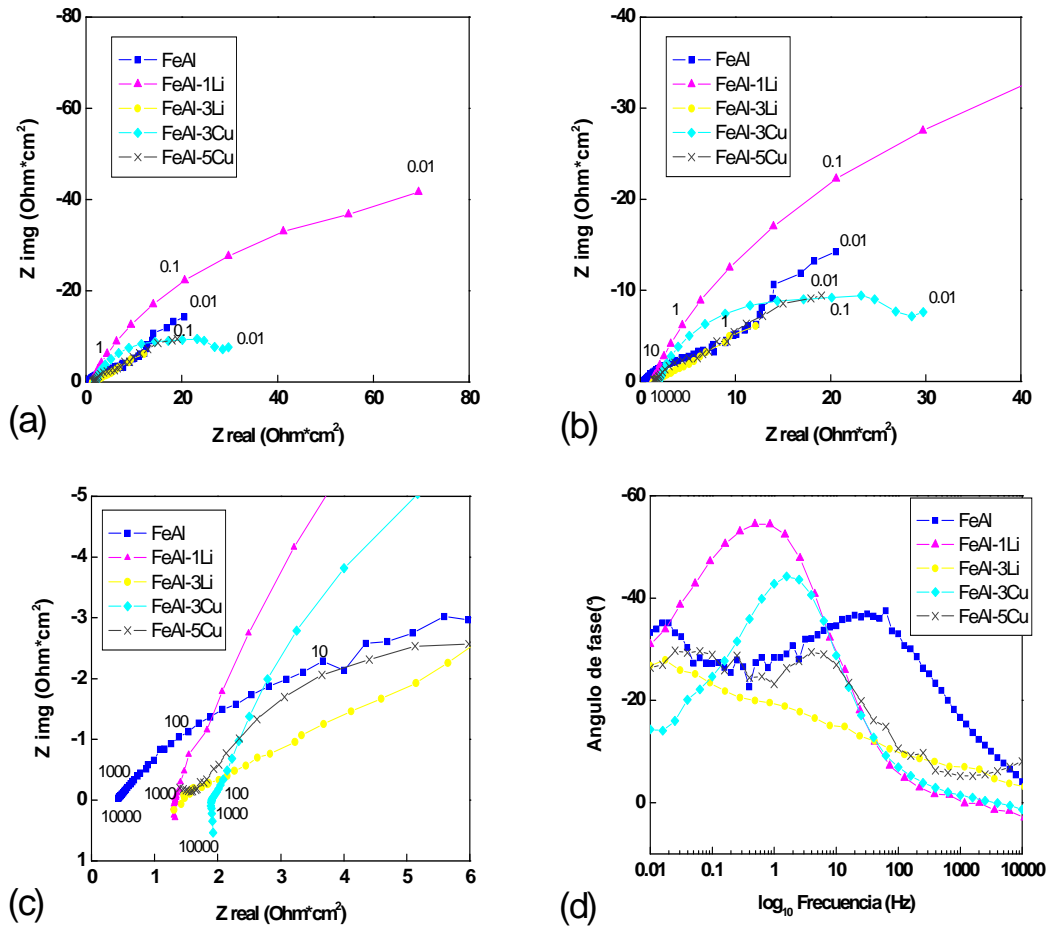


Figura 41 (a) Diagrama de Nyquist a 500°C de las aleaciones a los 60 min, (b) Acercamiento a 40 Ohm*cm², (c) Acercamiento a 5 Ohm, (d) Diagrama de Bode (frecuencia vs ángulo de fase)

En las Figura 41(a), (b), (c) y (d) se presentan los diagramas de Nyquist y Bode a 500° C, a un tiempo de 60 minutos. El material base tiene un comportamiento de difusión hiperbólica, indicativo de una capa compacta donde está difundiendo una especie química. Conforme disminuye la frecuencia, existe un segundo semicírculo, asociado a la resistencia de dicha capa, 40 Ohm aproximadamente, consistente con el valor de R_p encontrado en las cinéticas de corriente directa. Para el caso del intermetálico FeAl-1%Li se observa un inductor con un comportamiento eléctrico perfecto en altas frecuencias y un semicírculo con una resistencia que corresponde a una película preformada con una resistencia de 90 Ohm cm⁻², acorde con el valor de R_p . La aleación de 3%Li muestra una difusión “anómala”, es decir, aquella donde el movimiento de los iones no es paralelo al gradiente de concentraciones, señalado por el ángulo menor de 45° en el diagrama de Nyquist. Para el FeAl-3%Cu se presenta un semicírculo deprimido debido a la porosidad de la capa de productos depositada y una resistencia de 60 ohm cm⁻². El semicírculo asociado al material FeAl-5%Cu exhibe en altas frecuencias una resistencia de 26 Ohm cm⁻² con una pendiente menor a 45°, resultado de una difusión “anómala”.

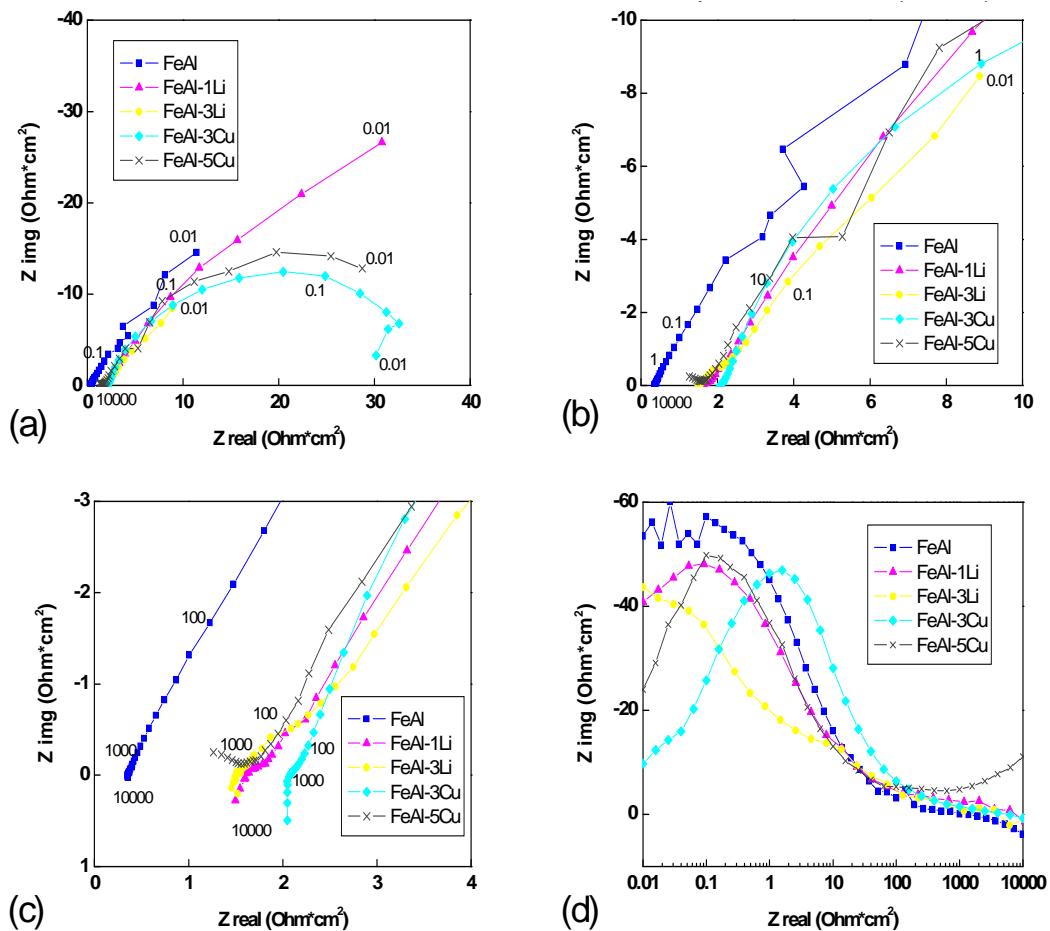


Figura 42 Diagrama de Nyquist a 500°C de las aleaciones a los 720 min, (b) Acercamiento a 10 Ohm*cm², (c) Acercamiento a 4 Ohm, (d) Diagrama de Bode (frecuencia vs ángulo de fase)

Con el aumento de tiempo las impedancias tuvieron un cambio: la aleación base ya no presenta la difusión en una capa compacta, como a los 60 min, en su lugar existe un semicírculo con diámetro cercano a 40 Ohm cm⁻², resistencia de la capa de productos formada. El FeAl-1%Li ha tenido un aumento de resistencia de 60 a 720 min, sin embargo su comportamiento sigue siendo un inductor en altas frecuencias y un semicírculo. En contraste la R_p obtenida con corriente directa, disminuye con el tiempo. En el intermetálico FeAl-3%Li se tiene una constante de tiempo en altas frecuencias, asociada con la resistencia a la corrosión, en bajas frecuencias el espectro tiene el comportamiento de difusión de un sólido semi-infinito, es decir una pendiente cercana a 45° en el diagrama de Nyquist; el efecto de la difusión “anómala”, vista a los 60 min, ha disminuido. El valor de R_p obtenido por la técnica de corriente directa (60 Ohm cm⁻²) es casi el mismo para los dos tiempos, concluyéndose que la difusión de especie oxidante es el mecanismo controlante. Por otro lado, el material con 3%Cu con un semicírculo rotado obtenido a 60 min se mantiene; no obstante en bajas frecuencias se vio un efecto inductivo, relacionado con especies adsorbidas en la superficie de la capa de productos. Respecto al material FeAl-5%Cu, la difusión anómala obtenida a los 60 min pierde importancia, evidente en los resultados a 720min donde se aprecia un semicírculo con una resistencia de 39 Ohm cm⁻², los resultados de R_p, comparando la corriente directa y corriente a 60 min coinciden con una R_p≈28 Ohm cm⁻², pero a 720 min con la técnica

de impedancia se obtiene una R_p de 39 Ohm cm^{-2} y con corriente directa es mayor, de 101 Ohm cm^{-2} .

5.3 Resultados de Impedancia electroquímica a 550°C .

En este punto se presentan los diagramas de impedancia electroquímica, diagrama de Nyquist y diagrama de Bode (frecuencia vs. ángulo de fase) perteneciente a los cinco materiales experimentados a 550°C a los tiempos de 60 y 720 minutos.

Los diagramas de Impedancia electroquímica correspondientes a 550°C y un tiempo de 60 minutos son presentados en la Figura 43(a), (b), (c) y (d). El material base muestra un semicírculo asociado a su resistencia a la transferencia de carga (de 13 a 15 Ohm cm^{-2}), menor que la obtenida por la prueba en corriente directa (47 Ohm cm^{-2}). El intermetálico con FeAl-1%Li presenta impedancias mayores con respecto a los otros materiales, igual que en los resultados obtenidos a 500°C en un tiempo de 60 minutos. El comportamiento de este material en el diagrama de Nyquist es un semicírculo deprimido, ligado a una superficie porosa. El valor de R_p (65 Ohm cm^{-2}) es mayor que el de CD (19 Ohm cm^{-2}). El FeAl-3%Li muestra un semicírculo y a bajas frecuencias una pendiente menor a 45° , indicio de difusión "anómala"; en cuanto al valor de R_p , en Impedancia es de 45 Ohm cm^{-2} y en el caso de CD fue 57 Ohm cm^{-2} . La aleación FeAl-3%Cu tiene un espectro parecido en comportamiento y valores al FeAl-1%Li, por lo tanto se asocia con el mismo fenómeno: una capa de productos porosa, su valor de R_p en CA (65 Ohm cm^{-2}) es mayor que en CD (20 Ohm cm^{-2}). El material FeAl-5%Cu muestra un comportamiento relacionado con dos semicírculos, asociado posiblemente a la falta de definición de un comportamiento, así como la depresión de un semicírculo debido a la porosidad de productos sobre el material. La resistencia de dicho semicírculo es de 20 Ohm cm^{-2} , mientras que la R_p obtenida por CD es mayor (50 Ohm cm^{-2}).

Los resultados de impedancia, al comparar los cinco materiales utilizados a 550°C y 720 minutos, se presentan en la Figura 44(a), (b), (c) y (d). En ellos se reflejan los siguientes fenómenos: para el material base la capa sobre la superficie se consolida y la difusión controla la corrosión, el valor obtenido de R_p en CD fue de 55 Ohm cm^{-2} , menor al que se presumiría tiene por impedancia. En el experimento FeAl-1%Li se obtienen presumiblemente dos semicírculos, asociados a dos capas, una formada previamente sobre la otra, ambas sobre la superficie de la aleación, además de una tendencia de adsorción en la superficie de la segunda capa de productos formada, posiblemente compuesta por cloruros. En la aleación FeAl-3%Li se observó un semicírculo, correspondiente a la resistencia de la aleación a degradarse, el valor de la R_p en CA está alrededor de 26 Ohm cm^{-2} , mientras que en CD fue de 30 Ohm cm^{-2} . El material FeAl-3%Cu muestra en altas frecuencias una pendiente de 45° , indicio de una difusión finita en la capa de productos; en bajas frecuencias se observa un comportamiento de tipo inductor, relacionado a compuestos de cobre adsorbidos. El intermetálico FeAl-5%Cu tiene una resistencia a la degradación de 24 Ohm cm^{-2} aproximadamente por CA, al tiempo que en CD es de 14 Ohm cm^{-2} .

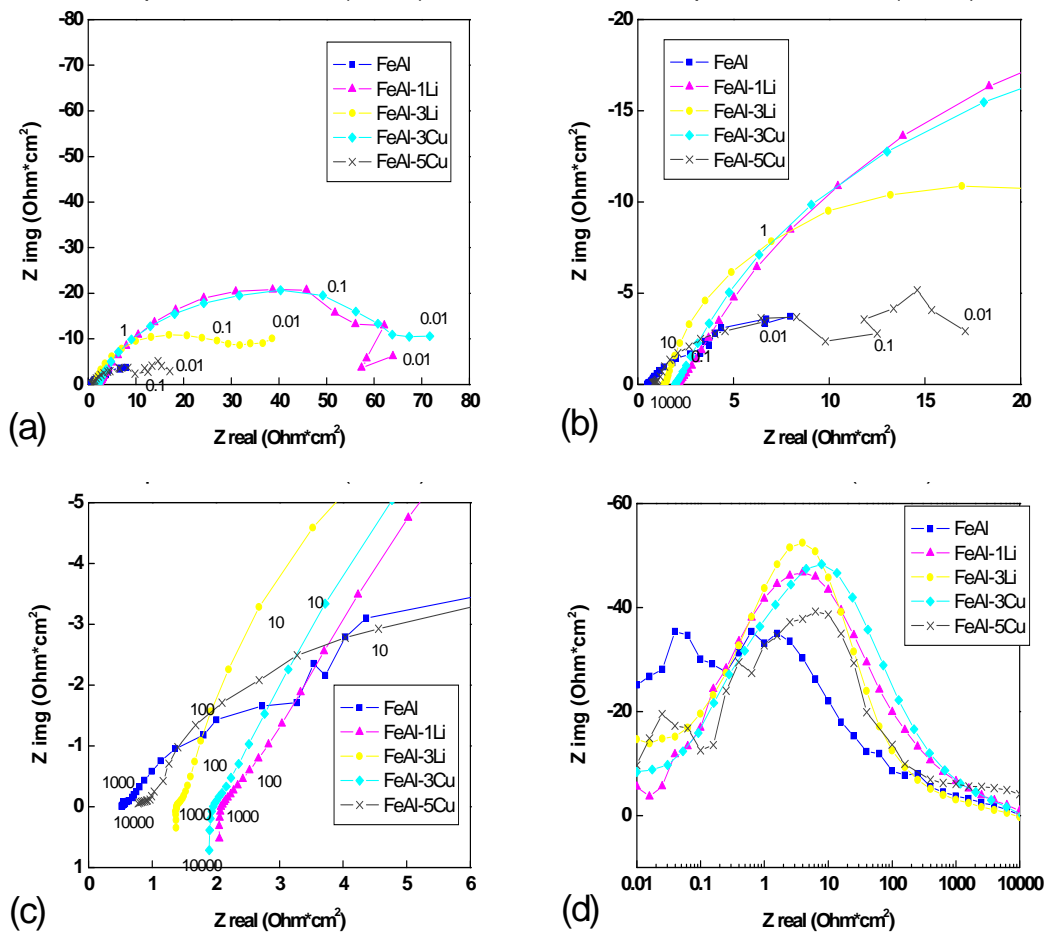


Figura 43 Diagrama de Nyquist a 550°C de las aleaciones a los 60 min, (b) Acercamiento a 20 Ohm*cm², (c) Acercamiento a 6 Ohm, (d) Diagrama de Bode (frecuencia vs ángulo de fase).

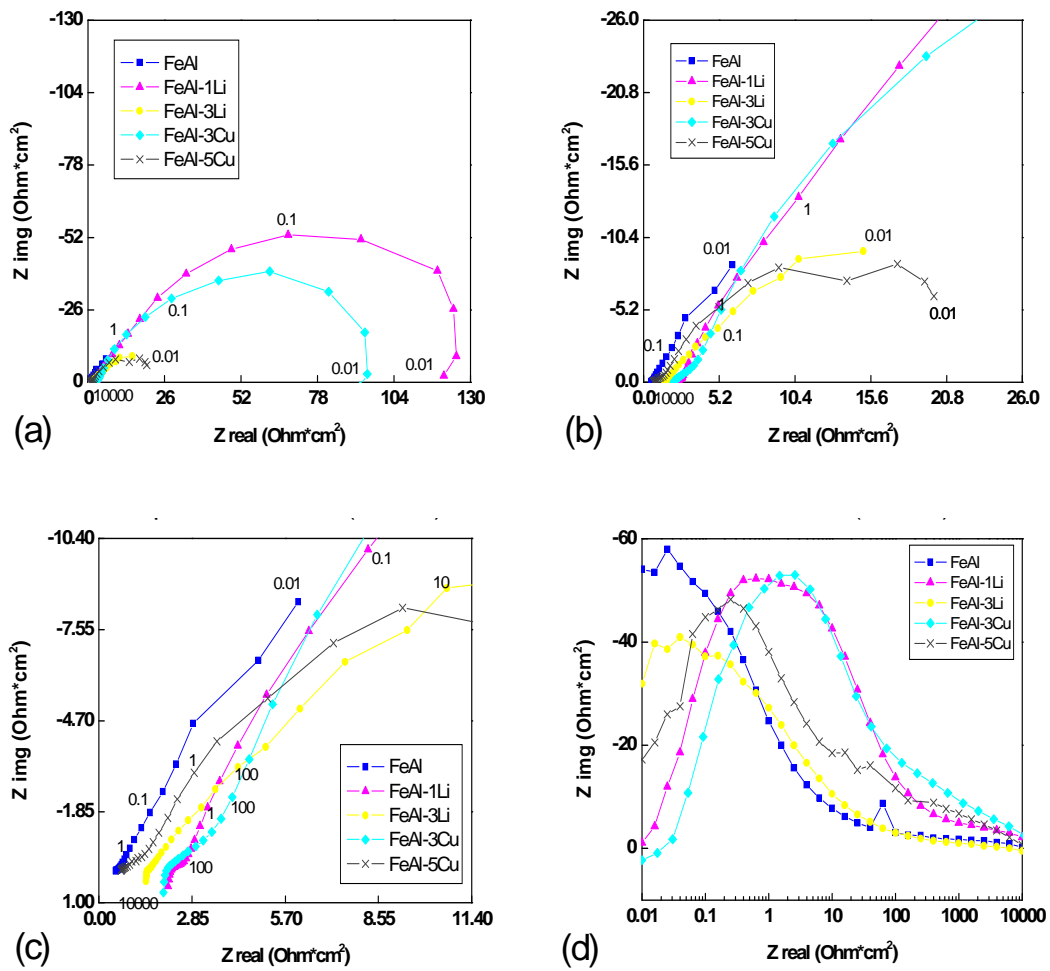


Figura 44 Diagrama de Nyquist a 550°C de las aleaciones a los 720 min, (b) Acercamiento a 20 Ohm \cdot cm 2 , (c) Acercamiento a 11.40 Ohm, (d) Diagrama de Bode (frecuencia vs ángulo de fase).

5.4 Circuitos equivalentes usados para analizar los resultados de la técnica de Impedancia electroquímica.

Los circuitos equivalentes empleados para el ajuste de los datos de impedancia se presentan a continuación. En el apéndice 2 del presente trabajo, se incluye una breve exposición de la técnica de impedancia electroquímica, donde se explica el uso de elementos eléctricos como analogías para explicar dichos fenómenos electroquímicos.

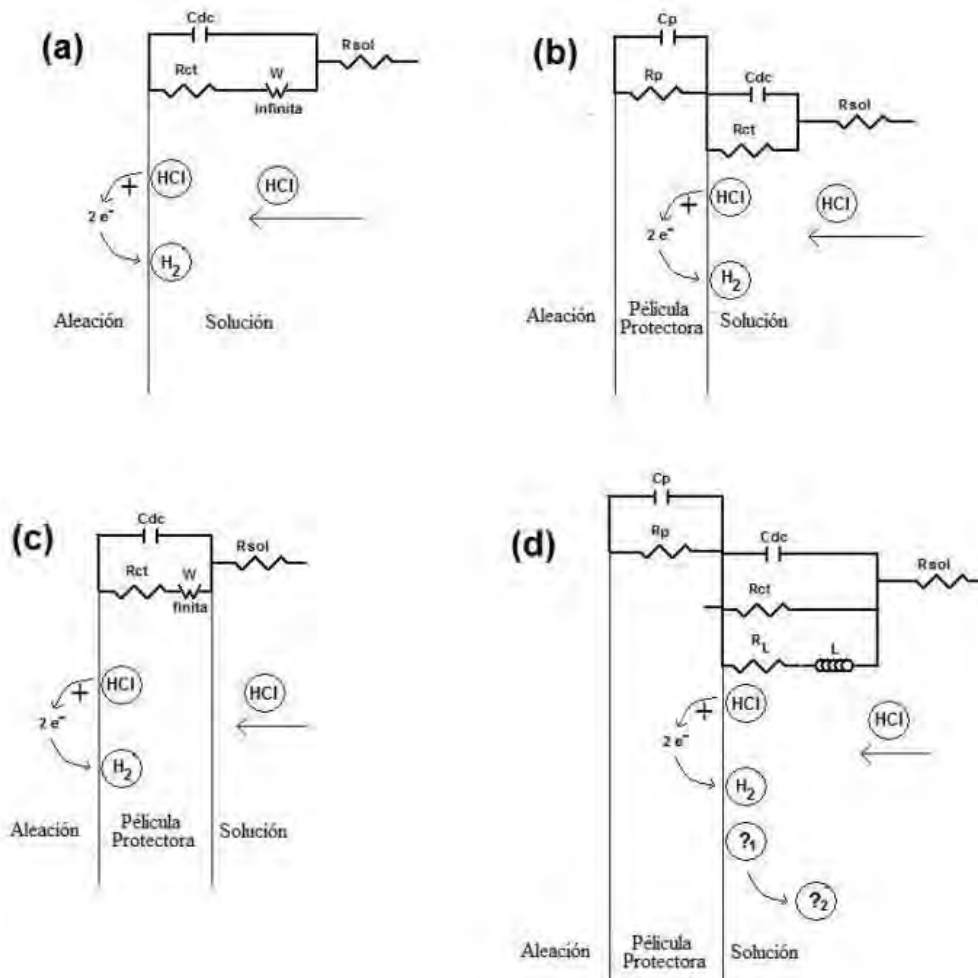


Figura 45 Circuitos equivalentes asociados al comportamiento de las interfases.

Las capacitancias observadas en los circuitos fueron calculadas con elementos de fase constante (EFC), ver Apéndice 1.

5.5 Resultados de Impedancia Electroquímica del material FeAl.

En este segmento se muestran los resultados de Impedancia Electroquímica y circuitos equivalentes asociados a la interfase aleación base-sal fundida en las temperaturas de trabajo para los tiempos de 60 y 720 minutos.

En la Figura 46 se muestran los resultados de la aleación base expuesta al ataque de la sal para tiempos de 60 y 720 minutos. Para el tiempo de exposición de 60 minutos y para las tres temperaturas de experimentación, se observa la existencia de una reacción electroquímica en donde la especie oxidante difunde a través del electrolito, Figura 46. La analogía eléctrica para este comportamiento experimental se presenta en la Figura 45 (a). Para 720 minutos, el circuito equivalente utilizado fue el mostrado en la Figura 45(b), asociado a la reacción electroquímica y a una capa de productos protectora previamente formada en la superficie metálica.

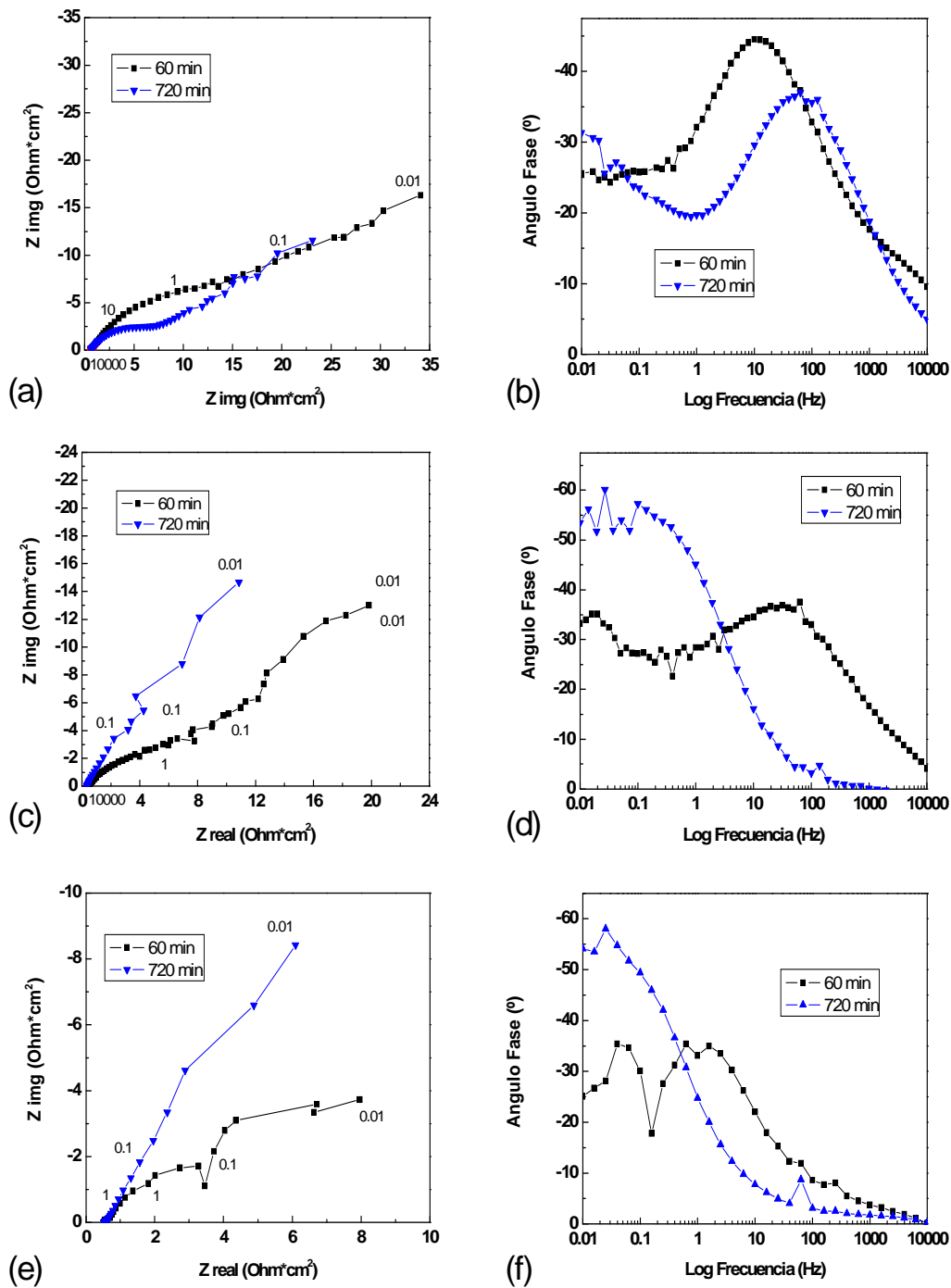


Figura 46 Diagrama de Nyquist (a) 450°C, (c) 500°C, (e) 550°C y Diagrama de Bode (b) 450°C, (d) 500°C, (f) 550°C para la aleación base Fe-40%at.Al.

Los parámetros obtenidos del ajuste matemático con los circuitos equivalentes de la Figura 45 (a) y (b) para los resultados del material FeAl se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10 Parámetros obtenidos de los ajustes de la aleación FeAl.

Parámetro	450°C (1)	450°C(2)	500°C(1)	500°C(2)	550°C(1)	550°C(2)
Rsol (Ohm cm ²)	0.54 ^a	0.60 ^b	0.39 ^a	0.35 ^b	0.46 ^a	0.53 ^b
Rct (Ohm cm ²)	19.87 ^a	8.982 ^b	8.639 ^a	10 ^b	4.52 ^a	0.94 ^b
EFCdc-T (F cm ⁻²)	0.017 ^a	0.011 ^b	0.028 ^a	0.653 ^b	0.117 ^a	0.870 ^b
Ndc	0.61 ^a	0.63 ^b	0.58 ^a	0.68 ^b	0.70 ^a	0.40 ^b
Rp (Ohm cm ²)	–	26.57 ^b	–	30 ^b	–	31.31 ^b
EFCp-T (F cm ⁻²)	–	0.245 ^b	–	0.834 ^b	–	0.823 ^b
Np	–	0.789 ^b	–	0.900 ^b	–	0.824 ^b
Aw(Ohm cm ² S ⁻¹)	7.93 ^a	–	5.10 ^a	–	1.48 ^a	–
Nw	-0.45 ^a	–	-0.51 ^a	–	-0.49 ^a	–

^a Valores que corresponden a un ajuste con el circuito equivalente como el de la Figura 45 (a). ^b Valores obtenidos con un circuito equivalente como la Figura 45 (b). El número (1) se refiere a 60 min de prueba y el (2) a 720 min.

Es posible observar que la resistencia de la sal, Rsol, no se modifica en gran medida con el aumento de la temperatura y tiempo.

A 450°C y conforme el tiempo de prueba aumenta, la resistencia a la transferencia de carga, Rct, disminuye de valor, al igual que la capacitancia asociada a la doble capa, EFCdc-T, indicio de que las primeras capas formadas son de compuestos porosos de hierro y aluminio pero con un espesor suficiente para suministrar protección, dichas capas consumen el ion oxígeno cercano a la interfase aleación-sal fundida. Al aumentar el tiempo de exposición, la capa de hierro formada empieza a disolverse o modificarse, adicionándose simultáneamente la disminución del consumo del ion oxígeno, lo que permite la difusión de dicho ion a través de esta capa porosa y su reacción con el aluminio, estableciéndose así la capa de alúmina protectora. En las curvas de velocidad de corrosión, Figura 27, se observa el tiempo en que se establece la capa de alúmina protectora. Adicionalmente, se corrobora el control mixto reacción-difusión antes de la formación de la costra protectora de alúmina, ya que los valores de Rct y Aw son muy cercanos en magnitud.

A 500° C la resistencia a la transferencia de carga, Rct, se mantiene en el tiempo, con un cambio total de 2 Ohms de 60 a 720 minutos. Sin embargo, el incremento del valor de EFCdc-T indica que los iones oxidantes cercanos a la interfase aumentan en cantidad. Lo anterior se argumenta debido a que mientras a 60 minutos el sistema está controlado por reacción-difusión, Figura 45(a), a 720 minutos ya se ha formado una capa protectora que retrasa el paso de los iones, Figura 45(b), por lo tanto, hay mayor concentración de especies oxidantes y por ende, aumento de la capacitancia EFCdc-T. El segundo capacitor, EFCp-T indica la carga almacenada dentro de los productos de reacción protectores adheridos al sustrato, con resistencia de 30 Ohms. En base a los resultados anteriores, se puede concluir que las reacciones del aluminio y hierro son simultáneas en la primera etapa, posteriormente ambos elementos consumen el ion oxígeno. Conforme el tiempo progresa, esta capa mantiene una velocidad de corrosión constante, hasta que se incrementa la actividad de ion oxígeno por efecto de la barrera física que ejercen los productos formados, asociado dicho fenómeno al aumento de magnitud de EFCdc-T. El efecto posible del punto anterior es la transformación de los óxidos de aluminio y hierro, en compuestos que incluyen al Litio, incrementándose la velocidad de corrosión adicionalmente. Por último, la capa de productos porosa, da lugar a una capa interna más compacta de alúmina que estabiliza nuevamente la velocidad de corrosión alrededor del minutos 1300, Figura 27.

A 550° C el comportamiento de reacción-difusión observado a 450 y 500° C se conserva a 60 minutos, mientras que a 720 minutos se ha formado una capa de productos protectora. La Rct, presenta una disminución de 3.58 Ohms, Tabla 10 , aunque la capacitancia incrementa, asociado dicho incremento a la acumulación del ion oxígeno y otras especies químicas en la interfase óxidos-sal fundida. El mecanismo respectivo a la formación de la capa de productos es igual al encontrado a 500° C.

Al realizar la comparación de los resultados de las tres temperaturas utilizadas, se observa la disminución de la Rct en relación a la temperatura, para los tiempos expuestos. La termodinámica señala que incrementos de temperatura aceleran procesos químicos endotérmicos, congruente con el decremento de Rct. A 60 minutos el fenómeno de corrosión es controlado por reacción-difusión en las tres temperaturas, el valor de Aw disminuye con la temperatura (Tabla 10), ya que aumentos de energía calorífica favorecen la difusión de especies químicas. Al minuto 720, sobre la superficie de las aleaciones, se ha formado una capa productos compuesta por una combinación de óxidos -cloruros de hierro y aluminio.

5.6 Resultados de Impedancia Electroquímica del material FeAl-1%Li.

En esta sección se presentan los resultados de Impedancia Electroquímica obtenidos de las pruebas con material FeAl-1%Li, los cuales se analizan con alguno de los circuitos equivalentes de la Figura 45.

En la Figura 47 se presentan los diagramas de Nyquist y Bode para el material 1%Li, a dos tiempos 60 y 120 minutos. Con respecto a los resultados obtenidos, se sugieren como analogías eléctricas las figuras 45 (a), (c) y (d). El comportamiento relacionado es de una reacción con difusión infinita a 450°C y 60 minutos, mientras que a 720 minutos se ha formado una capa compacta y protectora en la cual se observa el fenómeno de difusión finita. A 500° C, los resultados se analizan utilizando el circuito equivalente 45(a), asociado a reacción-difusión para ambos tiempos. Por último, a 550°C, se observa la difusión de una especie en una capa compacta de productos a 60 minutos, figura 45 (a); a 720 minutos la difusión finita sigue y además se evidencia la adsorción de alguna especie química. En la Tabla 11 se muestran los resultados numéricos según el circuito equivalente empleado para ajustar los datos experimentales.

Tabla 11 Parámetros obtenidos de los ajustes de la aleación FeAl-1%Li.

Parámetro	450°C (1)	450°C(2)	500°C(1)	500°C(2)	550°C(1)	550°C(2)
Rsol (Ohm cm ²)	1.969 ^a	1.867 ^c	1.312 ^a	1.742 ^a	2.124 ^b	2.137 ^d
Rct (Ohm cm ²)	11.27 ^a	6.58 ^c	57.99 ^a	30 ^a	7.79 ^b	0.531 ^d
EFCdc-T (F cm ⁻²)	0.007 ^a	0.017 ^c	0.037 ^a	0.096 ^a	0.009 ^b	8.41E-4 ^d
Ndc	0.7 ^a	0.73 ^c	0.77 ^a	0.75 ^a	0.70 ²	0.8 ^d
Rp (Ohm cm ²)	-	-	-	-	-	5.547 ^d
EFCp-T (F cm ⁻²)	-	-	-	-	-	0.003 ^d
Np	-	-	-	-	-	0.91 ^d
Aw(Ohm cm ² S ⁻ⁿ)	14.61 ^a	-	16.42 ^a	10.69 ^a	-	-
Ws-T	-	3.89 ^c	-	-	1.95E-6 ^b	6.02 ^d
Nw	-0.37 ^a	-	-0.4 ^a	-0.45 ^a	-	-
Ws-P	-	0.65 ^c	-	-	0.5 ^b	0.60 ^d
Rw(Ohm cm ²)	-	126 ^c	-	-	57.71 ^b	318 ^d
RL (Ohm cm ²)	-	-	-	-	-	194.9 ^d
L (Henrios cm ²)	-	-	-	-	-	3.62E-7 ^d

^aValores obtenidos con el circuito equivalente Figura 45 (a). ^c Circuito equivalente 45 (c). ^d Circuito equivalente 45(d). (1) se refiere 60 min de prueba y (2) a 720 min.

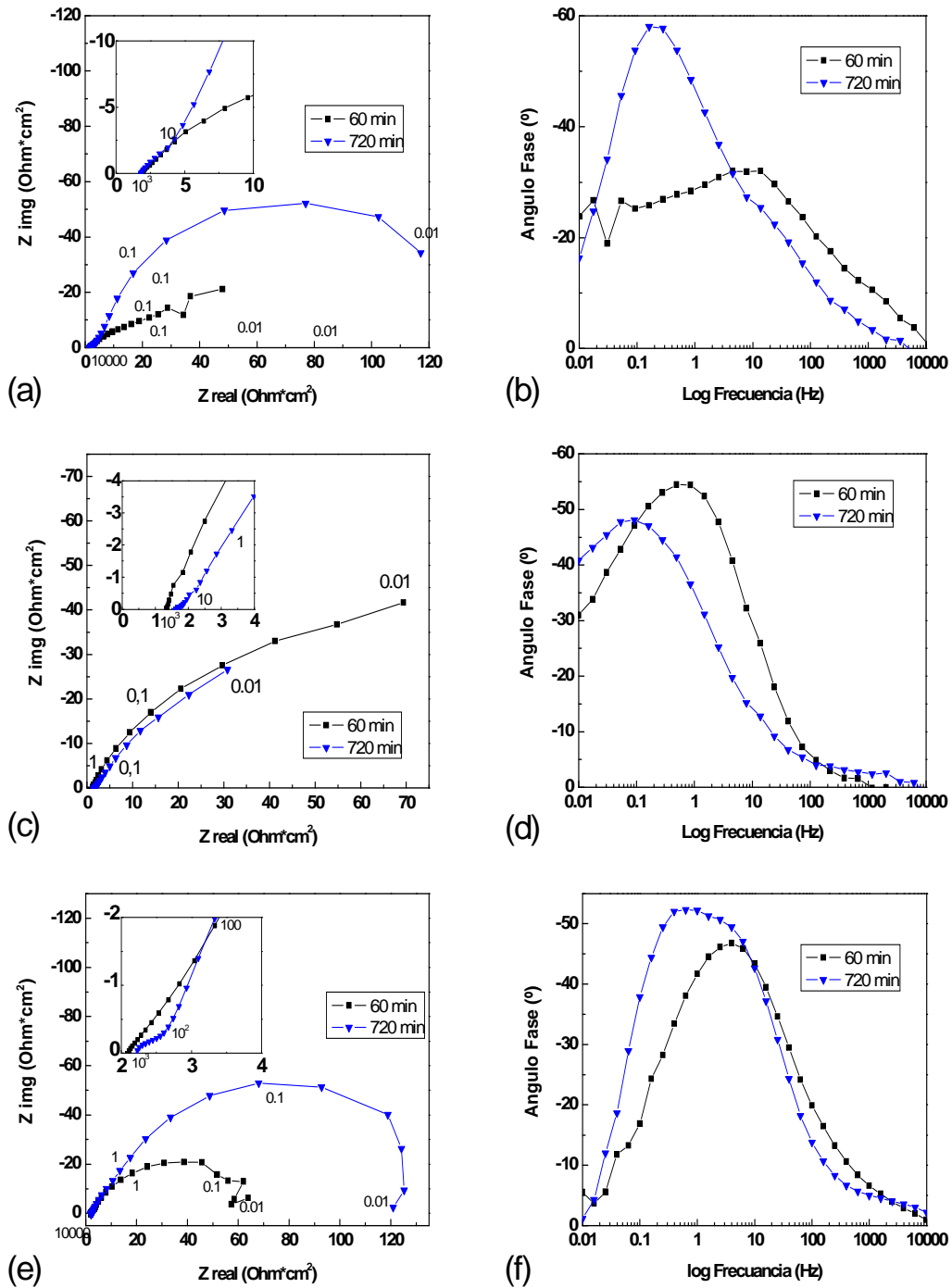


Figura 47 Diagramas de Nyquist (a) 450°C, (c) 500°C, (e) 550°C y Diagramas de Bode (b) 450°C, (d) 500°C, (f) 550°C para la aleación FeAl-1%Li.

A la temperatura de 450°C, la resistencia al transporte de carga, R_{ct} , disminuye con el tiempo. Lo anterior es evidencia de la formación de productos porosos, que a la vez almacenan cargas en la interfase sal-productos de corrosión, reflejándose en el aumento de la capacitancia E_{FCDc-T} , Tabla 11. Al minuto 60, el valor de la constante de difusión para A_w , cercano al valor de R_{ct} , refleja el control mixto reacción-difusión, corroborado en la técnica de polarización, Figura 7. Para el caso

de 720 minutos, se ha formado una capa protectora con un espesor definido (muy compacta y por lo tanto protectora), confirmado mediante el elemento de difusión finita, dicha sugerencia se apoya en las cinéticas de corrosión para el material FeAl-1%Li, Figura 29 Cinética de corrosión para FeAl-1%Li a 450°C, 500°C y 550°C., que en las etapas iniciales tienen una velocidad de corrosión de $0.3 \mu\text{A cm}^{-2}$.

A 500° C, los resultados fueron ajustados con el circuito de la Figura 45(a). Se obtuvo que la resistencia al transporte de carga es de 58 Ohms cm^2 a los 60 minutos, Tabla 11, valor alto en comparación con los valores obtenidos en las pruebas de 450 y 550° C. La explicación al punto anterior es que la R_{ct} no corresponde a la reacción del sustrato con la sal, sino a la reacción de una capa formada con el medio. La adición de 1%Li acelera la formación de compuestos de hierro y aluminio que producen una película porosa, pero con espesor considerable, desde el inicio de la prueba. Al existir esta capa y estando limitadas las reacciones electroquímicas por la difusión del oxidante, componente difusivo mostrado en la Figura 45(a), ésta película se va degradando de manera lenta, su resistencia al transporte de carga disminuye de 57.99 Ohm cm^2 a 60 minutos a 30 Ohm cm^2 a 720 minutos. El efecto de difusión en la sal decrece por el menor consumo de oxidantes y hace que se establezca un perfil de concentraciones, disminuyendo la A_w (Tabla 11). La hipótesis no sólo se basa en los resultados de impedancia, incluye el comportamiento de las cinéticas de corrosión, Figura 29, donde la velocidad de corrosión a 500° C y 60 minutos, es la menor de las tres temperaturas de exposición, pero con el tiempo aumenta, es decir, la acción del oxidante degrada la capa de productos con el tiempo. Otra evidencia de la aceleración para formar capas de productos por la acción de 1%Li se encuentra en las curvas de polarización de FeAl-1%Li a 500° C, en las cuales se obtuvieron disminuciones de corriente, señal de la formación de películas “protectoras”, marcadas por los números 1 en Figura 11 y 2 en Figura 12.

A 550° C, la aceleración de reacción provocada por la adición de 1%Li se refleja en la formación de una capa compacta, corroborado por el elemento de difusión finita presente en el circuito equivalente, Figura 45 (c). La resistencia de la capa de productos es de 57 Ohm, caso contrario a 500° C, aumentando a 318 Ohm su resistencia a 720 minutos. Dicho comportamiento coincide con el encontrado en la curva de cinética de corrosión, Figura 29, donde la velocidad de corrosión disminuye con el tiempo.

Las diferencias con la temperatura para la aleación FeAl-1%Li son: el litio en este porcentaje acelera la formación de las capas de productos sobre la aleación. La resistencia al transporte de carga, R_{ct} , disminuye de 450° C a 550° C, aunque a 500° C no se obtiene el valor de la R_{ct} debido a que es disimulada por la capa de productos formada desde el inicio de la prueba (aceleración de compuestos de hierro y aluminio). En todas las temperaturas, la R_{ct} encontrada muestra una disminución de 60 a 720 minutos, señal de una modificación en la estructura de la capa de productos. El punto anterior se explica mejor considerando películas con grosor considerable que se modifican químicamente a otras de menor espesor con mejores propiedades protectoras (aun así las primeras tienen velocidad de corrosión menor, pero dicha velocidad no se estabiliza hasta la formación de películas con presencia de alúmina importante). Por otro lado, los cambios de mecanismo asociados a la temperatura conducen a acelerar la corrosión a 500° C por la adición de 1%Li, donde la difusión del oxidante controla la velocidad de corrosión hasta los 720 minutos. En las otras dos temperaturas el control es reacción-difusión ocurre a 60 minutos, mientras a 720 minutos se forma una capa muy uniforme que protege en mayor medida a 550° C, según los datos de resistencia mostrados en la Tabla 11.

5.7 Resultados de Impedancia Electroquímica del material FeAl-3%Li.

En esta parte se muestran los resultados de Impedancia Electroquímica para el material FeAl-3%Li y se presenta el análisis con los circuitos equivalentes propuestos en la Figura 45.

En la Figura 48 se presentan los diagramas de Nyquist y Bode para el material FeAl-3%Li, a 60 y 720 min. Los circuitos eléctricos aplicados fueron Figura 45(a), (b). Los comportamientos a 60 min son típicos de reacción-difusión infinita para las tres temperaturas. A los 720 min con una temperatura de 450°C el comportamiento visto a 60 min continua; en el caso de 500 y 550°C, se obtuvo la presencia de una capa de productos. A partir de los ajustes hechos con las analogías eléctricas, se presentan los valores obtenidos para cada elemento del circuito en la Tabla 12.

Tabla 12 Parámetros obtenidos de los ajustes de la aleación FeAl-3%Li.

Parámetro	450°C (1)	450°C(2)	500°C(1)	500°C(2)	550°C(1)	550°C(2)
Rsol (Ohm cm ²)	3.165 ^a	2.71 ^a	1.451 ^a	1.52 ^b	1.371 ^a	1.518 ^b
Rct (Ohm cm ²)	2.5 ^a	4.995 ^a	0.920 ^a	1.399 ^b	29.83 ^a	1.722 ^b
EFCdc-T (F cm ⁻²)	0.003 ^a	0.004 ^a	0.006 ^a	0.092 ^b	0.015 ^a	0.337 ^b
Ndc	0.8 ^a	0.7 ^a	0.7 ^a	0.7 ^b	0.79 ^a	0.77 ^b
Rp (Ohm cm ²)	–	–	–	38 ^b	–	27.54 ^b
EFCp-T (F cm ⁻²)	–	–	–	0.576 ^b	–	0.172 ^b
Np	–	–	–	0.79 ^b	–	0.778 ^b
Aw(Ohm cm ² S ⁻ⁿ)	18 ^a	32.44 ^a	4.08 ^a	–	3.00 ^a	–
Nw	-0.6 ^a	-0.5 ^a	-0.40 ^a	–	-0.51 ^a	–

^a Valores obtenidos con el circuito equivalente Figura 45 (a). ^b Circuito equivalente 45 (b). El número (1) se refiere 60 min de prueba y (2) a 720 min.

El cambio de la resistencia a la solución no es importante por los cambios de tiempo y temperatura, según los datos mostrados en Tabla 12.

A 450° C, en ambos tiempos, se muestra un mecanismo de control de reacción-difusión, la reacción electroquímica es rápida. Dicho mecanismo se asocia a las bajas resistencias encontradas, Tabla 12, y es apoyado en los resultados de polarización, Tabla 2, en donde el material con 3%Li presenta la pendiente catódica más alta y es el segundo en lo que definimos como pendiente de difusión a 450° C. Es decir, el rango de potenciales del cual se obtuvo la pendiente catódica, muestra a la reacción de reducción con una resistencia mayor a la real, el efecto difusivo en este caso es de mayor presencia en el sistema. En la curva de cinéticas de corrosión, Figura 32, la i_{corr} empieza a decaer no solo por la formación inicial de capas porosas, sino también debido a la combinación de compuestos de hierro y aluminio, el factor limitante es la llegada del oxidante desde el seno del electrolito.

A 500° C, los resultados muestran control por mecanismo de reacción-difusión a 60 minutos, con una rápida reacción electroquímica y formación de productos porosos, Figura 48(c), que se modifican a 720 minutos para desarrollar capas con mejor resistencia y compactación, Figura 48(d). La resistencia asociada a la capa de productos es de 38 Ohm, mostrada en Tabla 12, la cual se mantiene en dichos valores desde el inicio hasta los 720 minutos, Figura 32, después de esto la capa sufre una transformación química que provoca un aumento en la velocidad de corrosión hasta estabilizarla en 0.9 $\mu\text{A cm}^{-2}$.

A 550°C, una capa de productos se ha formado sobre la superficie de la aleación a 60 minutos, el valor alto de resistencia al transporte de carga lo indica (29.83 Ohm cm²), Tabla 12; aunque es porosa. Lo anterior se confirma con la cinética de corrosión a 550° C, Figura 32 donde la i_{corr} aumenta gradualmente con el tiempo. En el espectro de impedancia se observa el comportamiento difusivo de la especie oxidante en el exponente del elemento de fase constante, $N_w=-0.5$, mostrado en la Tabla 12. A 720 minutos la capa no se ha modificado de manera considerable, la resistencia asociada a la película es muy cercana a la correspondiente al transporte de carga a 60 minutos (27.4 Ohm cm²) y en este caso si se muestra el registro del valor real de R_{ct} , el cual es de 7.22 Ohm cm². Sin embargo, el mecanismo limitante del proceso corrosivo ha cambiado de difusión de especie oxidante en la sal, por difusión en la película porosa, dicho mecanismo es confirmado con el aumento de la capacitancia, EFCp-T.

En relación con la temperatura, los cambios en la aleación FeAl-3%Li son reacción-difusión del oxidante a 60 minutos, mientras que los valores de A_w mostrados en la Tabla 12 disminuyen ya que los procesos de difusión se activan con el aumento de energía calorífica. La resistencia al transporte de carga, R_{ct} , decrece, aunque a 550° C ocurre un fenómeno parecido al encontrado en la aleación 1%Li a 500° C, en el cual la formación de la capa de compuestos de hierro y aluminio enmascara la resistencia real al transporte de carga. La propuesta se apoya también en la similitud del valor mostrado de R_p a 720 minutos, el cual es cercano al observado como R_{ct} a 60 minutos.

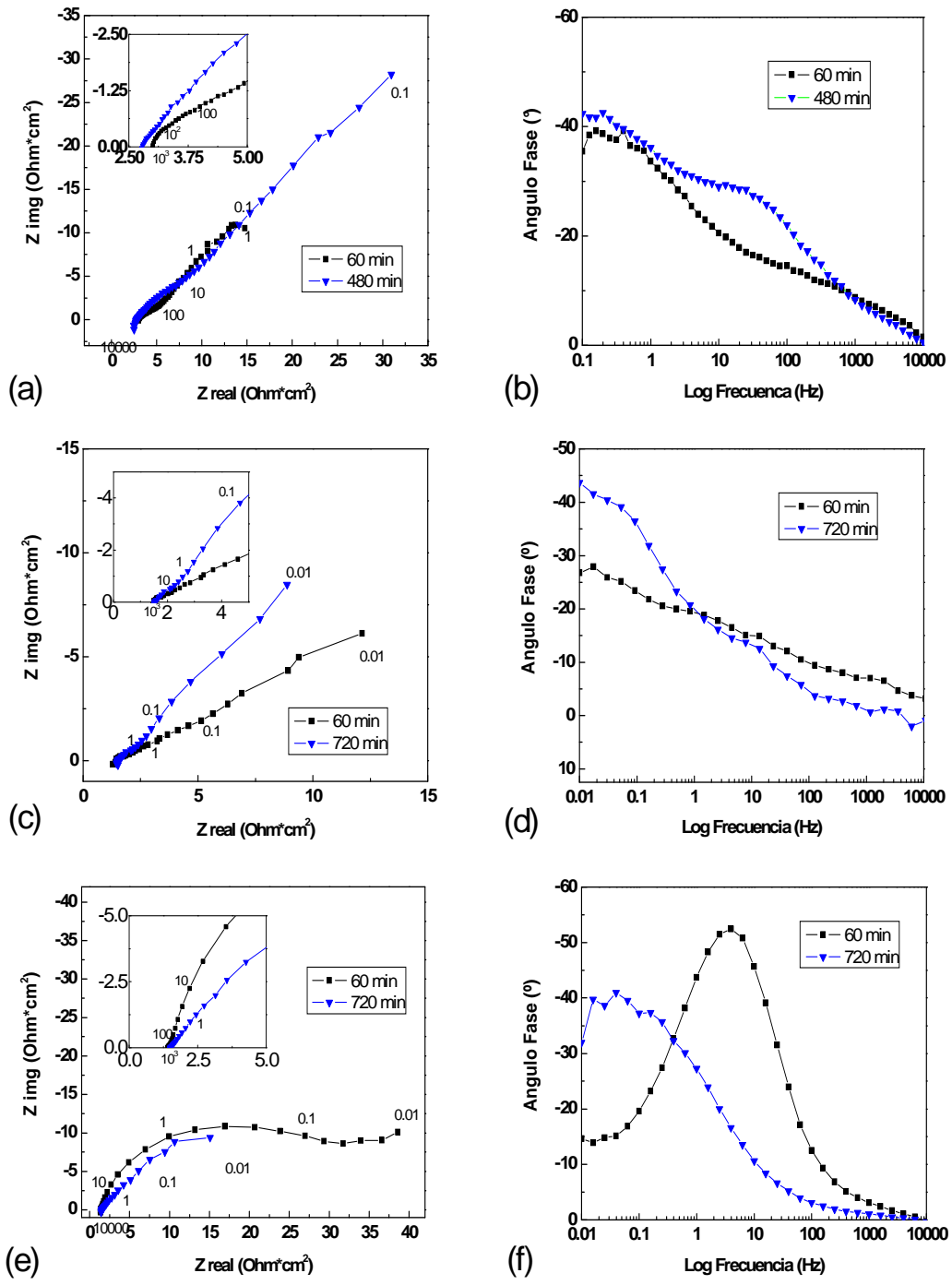


Figura 48 Diagramas de Nyquist (a) 450°C, (c) 500°C, (e) 550°C y Diagramas de Bode (b) 450°C, (d) 500°C, (f) 550°C para la aleación FeAl-3%Li.

5.8 Resultados de Impedancia Electroquímica del material FeAl-3%Cu.

Dentro de esta sección se presentan los resultados de Impedancia Electroquímica derivados de las pruebas de la aleación FeAl-3%Cu, los análisis se hicieron con los circuitos equivalentes mostrados en la Figura 45(a), (b) y (d).

En la Figura 49 se encuentran los diagramas de Nyquist y Bode del intermetálico FeAl-3%Cu, a 60 y 720 minutos. Los comportamientos a 60 minutos corresponden a un mecanismo de reacción-difusión, mientras que a 720 minutos para 450 y 500° C se haya la formación de una película protectora con rugosidad, encontrada típicamente en la corrosión en sales fundidas. Para el caso de 550° C esta película pierde rugosidad y se establece como una capa más compacta. Los resultados de los ajustes con los circuitos equivalentes para cada caso se presentan en la Tabla 13.

Tabla 13 Parámetros obtenidos de los ajustes de la aleación FeAl-3%Cu.

Parámetro	450°C(1)	450°C(2)	500°C(1)	500°C(2)	550°C(1)	550°C(2)
Rsol (Ohm cm ²)	2.052 ^a	3.817 ^b	1.913 ^a	2.051 ^b	1.941 ^a	1.1945 ^d
Rct (Ohm cm ²)	8 ^a	3.362 ^b	23.36 ^a	0.109 ^b	62.58 ^a	1.52 ^d
EFCdc-T (F cm ⁻²)	0.006 ^a	0.003 ^b	0.025 ^a	0.008 ^b	0.007 ^a	0.009 ^d
Ndc	0.75 ^a	0.7 ^b	0.77 ^a	0.8 ^b	0.70 ^a	0.54 ^d
Rp (Ohm cm ²)	–	127 ^b	–	32.74 ^b	–	112.5 ^d
EFCp-T (F cm ⁻²)	–	0.024 ^b	–	0.025 ^b	–	0.008 ^d
Np	–	0.7 ^b	–	0.8 ^b	–	0.77 ^d
Aw(Ohm cm ² S ⁻ⁿ)	15.85 ^a	–	2.90 ^a	–	3.92 ^a	
Nw	-0.4 ^a	–	-0.45 ^a	–	-0.4 ^a	
RL (Ohm cm ²)	–	–	–	–	–	282 ^d
L (Henrios cm ²)	–	–	–	–	–	2183 ^d

^a Valores obtenidos con el circuito equivalente Figura 45 (a). ^b Circuito equivalente 45 (b). ^d Circuito equivalente 45(d). (1) se refiere 60 min de prueba y (2) a 720 min.

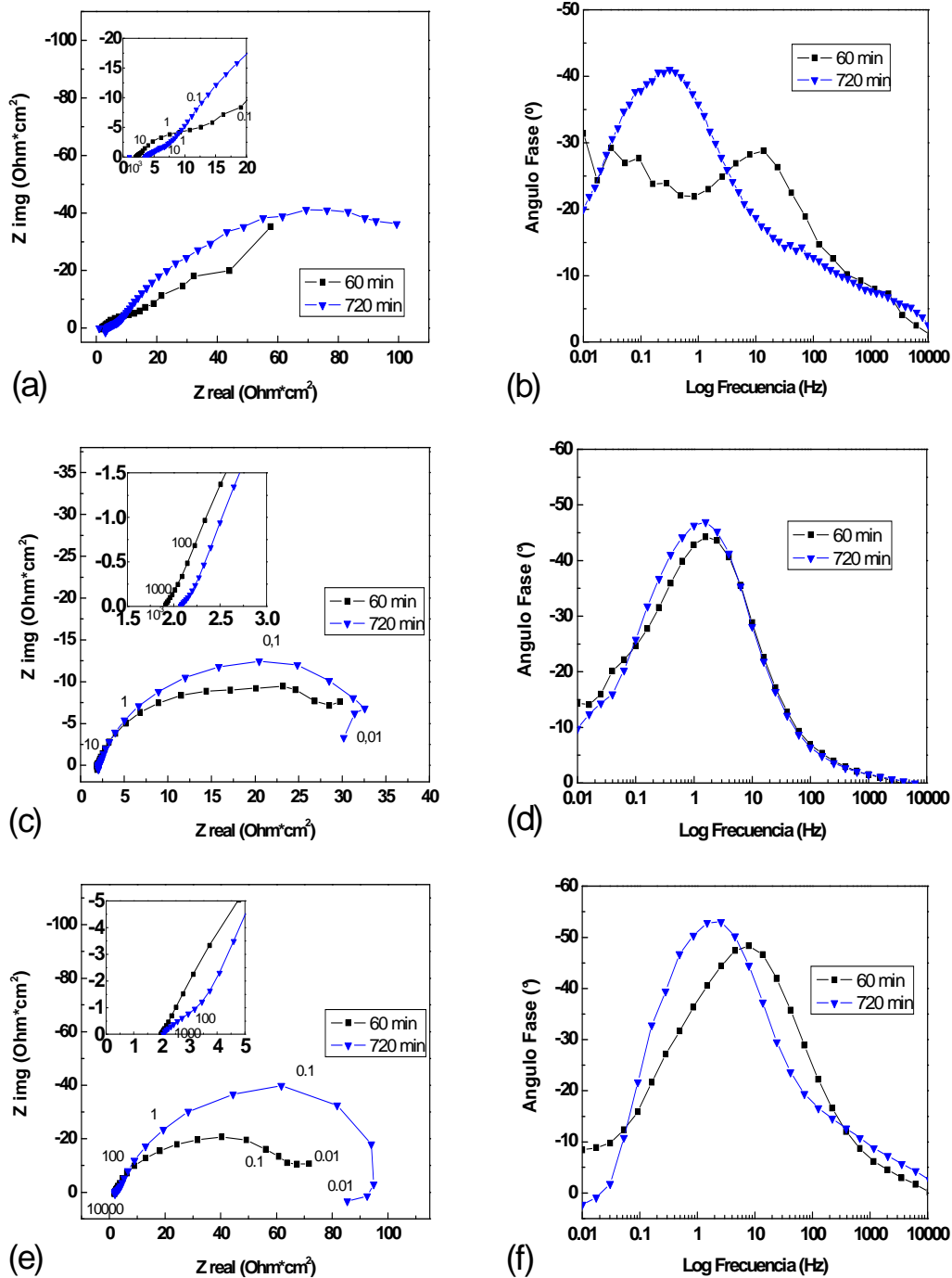


Figura 49 Diagramas de Nyquist (a) 450°C, (c) 500°C, (e) 550°C y Diagramas de Bode (b) 450°C, (d) 500°C, (f) 550°C para la aleación FeAl-3%Cu.

Según los datos de la resistencia de la solución mostrados en la Tabla 13, ésta no cambia de manera drástica con la variación de la temperatura y tiempo.

A 450° C de temperatura y 60 minutos de prueba, el sistema es controlado por difusión, ya que el A_w es mayor que la R_{ct} , Tabla 13. La resistencia al transporte de carga corresponde a la reacción

de reducción en una capa incipiente de productos con características protectoras. Al tiempo de 720 minutos la capa de productos contiene un segmento interno compuesto por alúmina, Figura 35(c) y (d), con una resistencia alta (127 Ohm cm^2). El reforzamiento de la capa de productos se debe a compuestos de cobre que están distribuidos heterogéneamente en toda la costra, Figura 35(e). Según los indicios analizados, en la etapa inicial ocurre algo parecido a las aleaciones con Litio; el Litio acelera las reacciones de aluminio y hierro que generan capas muy porosas con espesores considerables, en el caso del cobre las reacciones son rápidas también pero las capas son compactas por inclusión de compuestos de cobre.

A 500° C , la resistencia al transporte de carga real no se aprecia en el espectro de impedancia, el valor obtenido como R_{ct} corresponde a la capa de productos formada, Tabla 13, caso similar al del intermetálico FeAl-1%Li a 500° C . Al aumentar el tiempo (720 minutos), la resistencia al transporte de carga se observa, a la vez que la capa de productos asociada, pero su capacitancia, $EFCp-T$, corresponde a la encontrada a 60 minutos, indicio de que el transporte de iones en la costra controla el proceso corrosivo desde el inicio. En este caso, el movimiento de iones no corresponde únicamente a los oxidantes que entran a la costra, incluye las especies que salen desde el intermetálico.

A 550° C , a los 60 minutos de exposición sigue existiendo el fenómeno de iones en la sal, sin embargo ya no es significativo como el transporte de iones en la barrera de productos protectora; el valor de A_w , Tabla 13, es mucho menor que el de R_{ct} . El valor de R_{ct} a 60 minutos es alto (62.58 Ohm cm) por lo que es interpretado como la resistencia de una película protectora formada, a 720 minutos el valor de dicha capa aumenta a 112 Ohm relacionado a una mejor protección. Los valores de la capacitancia, $EFCdc-T=0.007 \text{ F cm}^{-2}$ (60 minutos) y $EFCp-T=0.008 \text{ F cm}^{-2}$ (720 minutos), son muy similares, lo cual es indicio de un transporte bidireccional hacia dentro y hacia fuera del depósito de compuestos protectores, así mismo dicho mecanismo actúa como la etapa controlante de la velocidad de corrosión.

Comparando los cambios con la temperatura, se observa que a 450° C aún se tiene un control reacción-difusión a los 60 minutos, el cual cambia a 720 minutos a uno por transporte de iones en la película formada, confirmado por su resistencia (127 Ohm cm^2). Para las otras temperaturas la formación de películas protectoras ocurre desde tiempos cortos (menores a 60 minutos), debido a que la temperatura acelera la inclusión de compuestos de cobre. Las velocidades de la formación de dichas capas se observan en las curvas de cinética de corrosión, Figura 34, donde los compuestos de cobre cambian el mecanismo de formación. El material FeAl-3%Cu, entre las aleaciones probadas, es el que presenta la mejor resistencia a la corrosión.

5.9 Resultados de Impedancia Electroquímica del material FeAl-5%Cu.

Esta parte del análisis se concentra en las pruebas de Impedancia Electroquímica correspondientes al FeAl-5%Cu, los resultados numéricos se realizaron con los circuitos eléctricos equivalentes de la Figura 45(a), (b) y (c).

En la Figura 50 se presentan los diagramas de Nyquist y Bode obtenidos de las pruebas con la aleación FeAl-5%Cu a los tiempos de 60 y 720 minutos. Los comportamientos encontrados a 450° C corresponden a reacción-difusión del oxidante a 60 minutos, cambiando a 720 minutos con la formación de una capa de productos con buena resistencia. En el caso de 500° C ya existe una capa sobre la superficie del intermetálico desde 60 minutos y aumenta su resistencia hasta los 720

minutos. Por último, a 550° C a los 60 minutos, volvemos a ver el control reacción-difusión, mientras que a 720 minutos la capa se ha desarrollado protegiendo al sustrato. Los resultados de cada elemento de las analogías eléctricas se presentan en la Tabla 14.

Tabla 14 Parámetros obtenidos de los ajustes de la aleación FeAl-5%Cu.

Parámetro	450°C (1)	450°C(2)	500°C(1)	500°C(2)	550°C(1)	550°C(2)
Rsol (Ohm cm ²)	3.016 ^a	2.991 ^b	1.561 ^b	1.235 ^b	0.836 ^a	0.647 ^b
Rct (Ohm cm ²)	31.51 ^a	2.334 ^b	6.608 ^b	0.553 ^b	10 ^a	1.273 ^b
EFCdc-T (F cm ⁻²)	0.049 ^a	0.003 ^b	0.029 ^b	0.001 ^b	0.023 ^a	0.137 ^b
Ndc	0.41 ^a	0.40 ^b	0.70 ^b	0.80 ^b	0.80 ^a	0.44 ^b
Rp (Ohm cm ²)	–	78.18 ^b	24.5 ^b	36.09 ^b	–	22.22 ^b
EFCp-T (F cm ⁻²)	–	0.081 ^b	0.299 ^b	0.105 ^b	–	0.139 ^b
Np	–	0.55 ^b	0.8 ^b	0.8 ^b	–	-0.44 ^b
Aw(Ohm cm ² S ⁻¹)	10.60 ^a	–	–	–	2.06 ^a	–
Nw	-0.31 ^a	–	–	–	-0.46 ^a	–

^a Valores obtenidos con el circuito equivalente Figura 45 (a). ^b Circuito equivalente 45 (b). (1) se refiere 60 min de prueba y (2) a 720 min.

La resistencia de la solución no tiene cambios demasiado grandes por efecto de tiempo y temperatura.

A 450°C, el comportamiento reacción-difusión se repite a los 60 min, aunque la Rct es demasiado elevada, Tabla 14, y puede ser asociada a una capa formada por compuestos de aluminio, hierro y cobre. Comparando los valores de Rct y Aw indica que la difusión en la sal ya no es tan importante como el transporte de las especies iónicas a través de la capa de productos. Con el aumento de tiempo a 720 min la capa de productos ya se ha estabilizado seguramente con la formación de una sección de alúmina con inclusiones de compuestos de cobre distribuidos heterogéneamente. Estos productos mantienen una resistencia de 78 Ohm cm², Tabla 14, hasta al menos 4300 min como se ve en la cinética de corrosión del FeAl-5%Cu, Figura 36.

A 500°C, las reacciones anódicas se aceleran por la adición de Cu; es decir, el hierro y aluminio se oxidan rápidamente y llegan a una concentración alta cerca de la interfase intermetálico-sal fundida donde precipitan compuestos como cloruros metálicos. Estos cloruros reacción con iones oxígeno para producir de manera pronta una capa de alúmina compacta. El cambio entre cloruros y óxidos se observa dentro de los primeros 720 min y la protección de la alúmina se mantiene hasta 3000 min como se obtuvo en la cinética de corrosión del FeAl-5%Cu, Figura 36, con la formación de las capas de alúmina el transporte de iones en la capa se ve disminuido, lo corrobora el incremento de la capacitancia en EFCp-T con una disminución en su valor de 0.299 F cm⁻² a 0.105 F cm⁻², Tabla 14.

A 550°C, típico de los primeros 60 min se obtuvo un comportamiento reacción-difusión de agente oxidante, mas una capa de compuestos empieza a ser el factor importante por los valores de Aw y Rct, cinco veces mayor la Rct, Tabla 14. Con el aumento de tiempo a 720 minutos los productos sobre la superficie de la aleación se han modificado para alcanzar un espesor y propiedades adherentes, las cuales satisfacen la necesidad de protección del intermetálico, el valor de

resistencia de tal película es de 22.22 Ohm cm^2 , Tabla 14. Dicho valor de impedancia de película es bajo en relación con los encontrados en la aleación FeAl-3%Cu a 60 min y 550°C con resistencia de película de 62 Ohm cm^2 , Tabla 13. Al ser menor la resistencia se necesita más tiempo para transformar las primeras capas de cloruros en óxidos, en algún momento por "strees" térmico la adherencia de la película de cloruros se ve comprometida a 550°C y existe pérdida de película en algunas secciones por lo que la velocidad de corrosión aumentara, fenómeno observado en la cinética de corrosión, Figura 36; sin embargo la aleación se repasiva y alcanza la formación de una capa de alúmina a los 1600 min aproximadamente, Figura 36.

Relacionando los cambios del material con la temperatura se encuentra que la R_{ct} tiende a disminuir, acorde con lo que se puede esperar en reacciones químicas endotérmicas. La formación de capa de óxidos se transforma con la temperatura asociado con la disminución en su resistencia, aun así el material FeAl-5%Cu es el segundo con mejor resistencia a las temperaturas de 450°C y 500°C . A una temperatura de 550°C el "stress" térmico hace que la capa pierda adherencia en algunas secciones y la repasivación exista después de un aumento en la velocidad de corrosión, Figura 36.

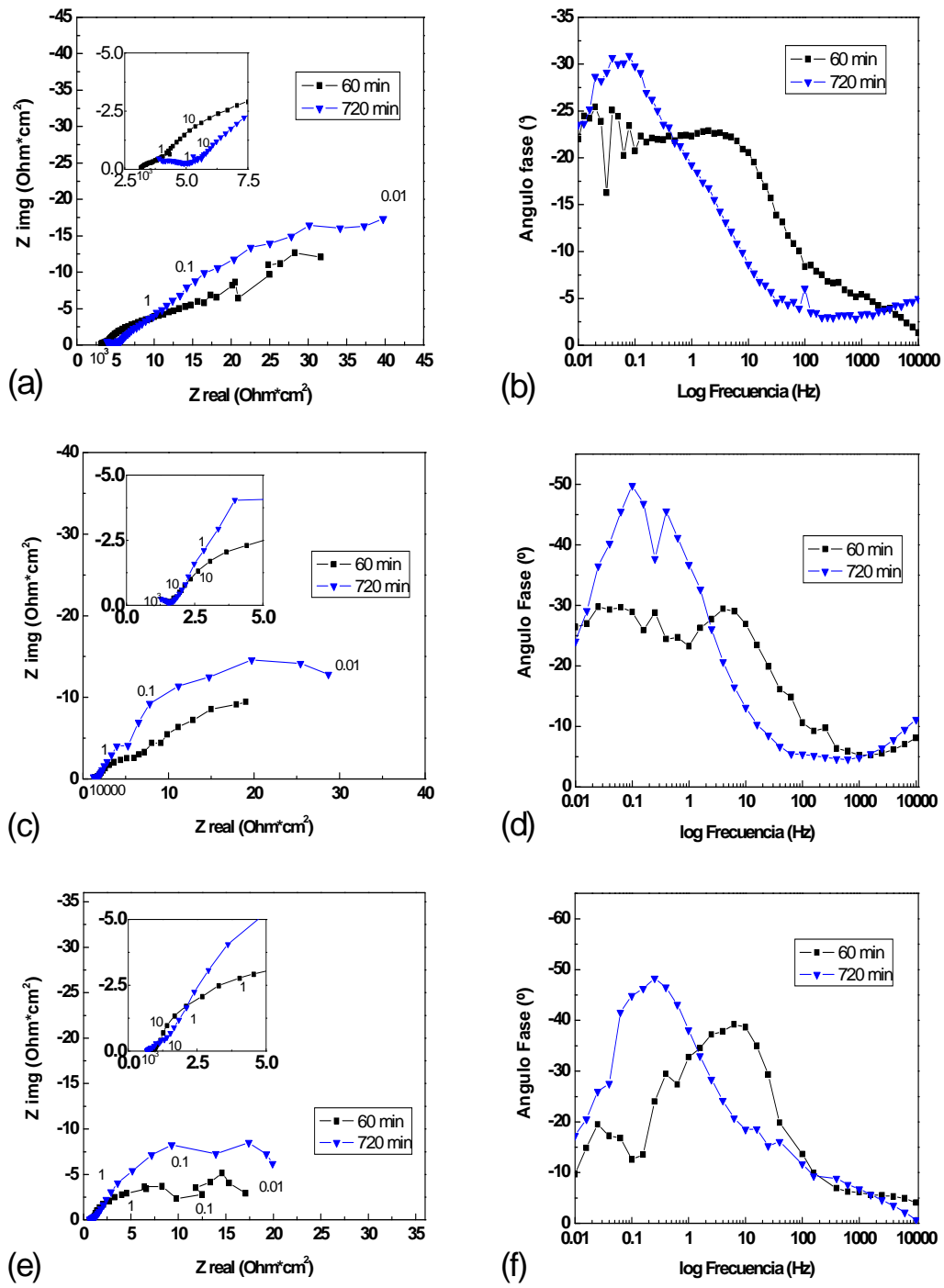
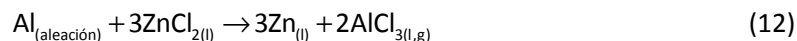


Figura 50 Diagramas de Nyquist (a) 450°C, (c) 500°C, (e) 550°C y Diagramas de Bode (b) 450°C, (d) 500°C, (f) 550°C para el material FeAl-5%Cu.

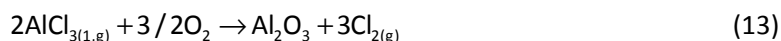
6 Mecanismo propuesto en la formación de las capas protectoras de los intermetálicos FeAl con un tercer aleante en la sal fundida de 59%molLiCl-41%mol.

Hasta el momento no hay mecanismos planteados para la aleación intermetálica Fe-40%at.Al inmersas en sales fundidas de KCl-LiCl (eutéctico). Sin embargo, se ha propuesto un modelo de corrosión en caliente para FeAl en una sal ZnCl₂-KCl a 400 y 450°C [112]. Las reacciones propuestas se describen a continuación

El primer paso es la reacción preferente de aluminio con cloruro, ecuación (12).



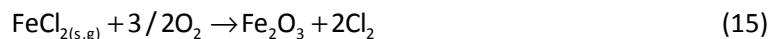
El procedimiento de prueba en la referencia [112] señala que la sal sólo se encuentra mojando la superficie metálica, por lo que el oxígeno difunde desde la atmósfera y reacciona con el AlCl₃, ecuación (13).



Debido a que el aluminio es removido, debajo de la capa de alúmina formada se tiene una zona enriquecida de hierro, el cual reacciona con el Cl_{2(g)} formado de la reacción (13). La interacción entre hierro y cloro es señalada en la ecuación (14).



La formación de FeCl₂ provoca un rompimiento en la capa de alúmina por la expansión de hierro a cloruro del mismo. Las grietas resultantes permiten la difusión del oxígeno, el cual reacciona con los cloruros de hierro según la ecuación (15).

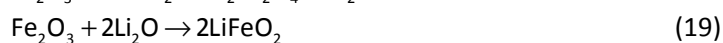
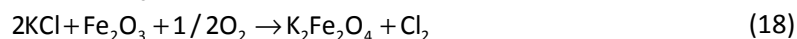
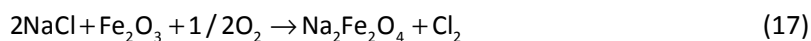


Por lo tanto, en este punto se obtiene una costra bicapa, donde la zona externa está constituida por óxidos (hierro-aluminio) y la zona interna está compuesta sólo por óxido de hierro. Por último, la zona rica en aluminio, debajo de la capa de óxido de hierro, comienza a reaccionar con el Cl_{2(g)} producido en la reacción (15), para producir AlCl_{3(l,g)} representado en la ecuación (16).



El AlCl₃ difunde desde la capa interna de óxido de hierro hacia afuera y reacciona con el oxígeno entrante en la capa externa de óxidos combinados, representado en la ecuación (13). Los óxidos de aluminio precipitan exactamente en la interfase óxidos de hierro (Fe₂O₃)-óxidos combinados (Al₂O₃-Fe₂O₃). Debido a lo anterior, al final se obtiene una costra constituida de tres capas: una interna de Fe₂O₃, otra intermedia compuesta de Al₂O₃ y finalmente una exterior formada por ambos óxidos. Cabe recordar que la parte exterior presenta agrietamiento.

Otras referencias señalan que los óxidos de hierro reaccionan con elementos alcalinos presentes en las sales [113-115], entre las posibles reacciones de óxidos y sal se han documentado las siguientes:

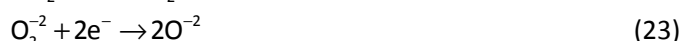


El fenómeno de corrosión en caliente presenta etapas en las cuales intervienen procesos electroquímicos; éstas han sido medidas por técnicas como extrapolación de Tafel, resistencia a la polarización, impedancia electroquímica, entre otras [116]. Por lo tanto, en la propuesta del mecanismo de corrosión de las aleaciones intermetálicas probadas se incluyen interacciones electroquímicas combinadas con algunos de los procesos químicos ya mencionados, la propuesta basada en los datos experimentales se muestra en los siguientes párrafos.

La reacción de reducción postulada en el estudio de algunos sistemas de sales ha sido la reacción de reducción del oxígeno y se expresa en la ecuación (20)[117].



Otra opción es que el oxígeno atmosférico reaccione con la sal directamente, generándose las especies de superóxido y peróxido las cuales se reducen, por ejemplo en carbonatos fundidos se han sugerido las siguientes reacciones para el superóxido [113]:



Mientras para el peróxido [113]:



Las ecuaciones anteriores indican que el oxígeno gaseoso puede incorporarse en una sal para reducirse en el cátodo de dos maneras: la primera consiste en disolverse directamente en la sal y la segunda es reaccionando químicamente con ella. Sin embargo, para el caso de la sal eutéctica 59%molLiCl-41%molKCl, el oxígeno gaseoso (O_2) tiene una muy baja solubilidad y no reacciona con ésta [34, 118]. Por lo tanto, si el oxígeno no se disuelve y no reacciona con la sal (LiCl-KCl), entonces la posibilidad de explicar la formación de los óxidos sobre la superficie intermetálica se vuelve más compleja. La reacción la cual explica la incorporación del oxígeno, como ion, es la expresada en la ecuación (26)[119, 120].



El ion oxígeno se halla presente en la sal debido a el $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ que reacciona con la sal fundida. Por otro lado el $\text{HCl}_{(\text{g})}$ producido en la reacción (26) es soluble en la sal fundida, consecuentemente la reacción de reducción postulada se expresa en la ecuación (27)[121].



En las curvas de polarización (Figura 7, Figura 10 y Figura 13) se observa la existencia de una sola reacción de reducción, debido a los datos mostrados anteriormente, la reducción de oxígeno fue descartada, sustituyéndose por la reacción de reducción del ácido clorhídrico en la sal fundida de LiCl-KCl, propuesta en la ecuación (27).

A continuación se expondrán las reacciones de oxidación de las aleaciones FeAl examinadas, cabe mencionar que no existen reacciones químicas directas entre Fe, Al y Cu (presentes en la aleación) con LiCl-KCl (de la sal fundida) ya que todos los elementos en la aleación son más nobles que Li y K como lo señala la serie electromotriz [118]. El límite catódico de la sal es la reducción de Litio [34].

Tabla 15. Serie electromotriz en LiCl-KCl [118].

Par electroquímico	Potencial (vs Pt en escala Molar)
$\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^-$	+0.322
$\text{Pt}^{+2} \rightarrow \text{Pt}$	0.000
$\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}$	-0.448
$\text{HCl}_{(g)} \rightarrow \text{H}_2, (\text{Pt})$	-0.694
$\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}$	-1.172
$\text{Al}^{+3} \rightarrow \text{Al}$	-1.792
$\text{Li}^{+1} \rightarrow \text{Li}$	-3.304

Para plantear el orden de las reacciones electroquímicas de oxidación se utilizara la serie electromotriz, Tabla 15. La relación de diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo es la base para determinar la reacción que tenderá a predominar, en este caso la reducción (cátodo) es del HCl gas a H₂ gas. Los elementos que estén por debajo de ese potencial serán oxidados (ánodos) y aquellos que estén por arriba del potencial del cátodo no reaccionaran.

Las reacciones de oxidación para la aleación intermetálica FeAl son:

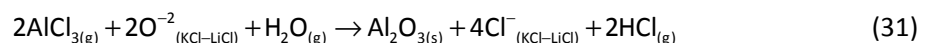


Basado en la serie electromotriz, la secuencia de orden de las reacciones es: la oxidación de aluminio, ecuación (28), debido a que entre la reacción de reducción y la del aluminio existe la mayor diferencia de potencial, posteriormente se lleva a cabo la reacción del hierro.

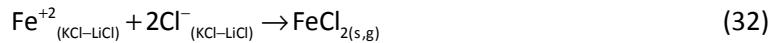
Con la cantidad de aluminio producido por la reacción (28), se forma el tricloruro de aluminio cerca de la interfase, reacción (30).



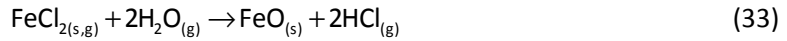
El paso anterior es seguido por la reacción (31).



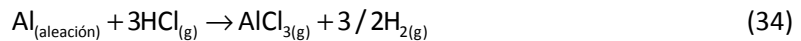
Al mismo tiempo el hierro que se está oxidando, reacción (29), produce cloruro ferroso como lo muestra la expresión (32)



Con la producción de cloruro ferroso que ocasiona una expansión de la capa de productos, se desarrolla la siguiente reacción:



Hasta ese momento se ha producido una capa compuesta por dos zonas: una interna formada por FeO-FeCl₂ y una zona externa constituida por Al₂O₃-FeO-FeCl₂. Al evolucionar el proceso corrosivo, el ácido clorhídrico producido en la reacción (33) difunde en la capa interna FeO-FeCl₂ para alcanzar la zona rica de aluminio, donde nuevamente reacciona como la señala la ecuación (16).



El AlCl₃, producto gaseoso de la última reacción, (34), difunde hacia fuera de las capas formadas para interactuar con el ion oxígeno en dos posibles lugares: ya sea debajo de la zona combinada de Al₂O₃-FeO-FeCl₂ o fuera de esta.

El litio en la sal logra interactuar con el óxido de hierro para formar compuestos como los de la ecuación (35).



El mecanismo de reacción para las aleaciones con Li es esencialmente el mismo que para el intermetálico FeAl, a diferencia de que este elemento propicia la creación de la primera capa, reacción (28), (30) y (31) de alúmina, pero acelera por tiempos determinados la formación de los compuestos de hierro, reacción (29), (32) y (33) que dañan la capa de alúmina.

El mecanismo de reacción para la aleación con Cu se ve influenciado por las trazas de oxígeno que se reduce en la sal; en cualquiera de sus formas: ion oxígeno, superóxido o peróxido. El Cu tiene un potencial de reducción mayor que la reducción de HCl, Tabla 15, por lo tanto, el ácido clorhídrico no es capaz de oxidar al cobre, siendo el otro posible oxidante el oxígeno (presente en trazas dentro de la sal). La pequeña cantidad de oxígeno se asocia a la pequeña concentración de cobre en la capa de productos de corrosión sobre la aleación, además de que su distribución es heterogénea dentro de la costra protectora a todas las temperaturas experimentadas (Figura 35, Figura 37 y Figura 38). Tal distribución heterogénea de cobre refuerza la capa de alúmina y retrasa el mecanismo de reacción en la primera etapa, es decir favorece la reacción (28) y (31), formación de la primera capa de alúmina y retrasa la reacción (29) y (33); la oxidación electroquímica del hierro y formación del compuesto de cloro asociado al hierro. El resultado del reforzamiento por los compuestos de cobre se resume en la formación de una capa de alúmina compacta, la cual mantiene al material protegido desde el inicio de la inmersión.

7 Resultados de las pruebas de oxidación isotérmica.

En las secciones posteriores se muestran los resultados obtenidos mediante la aplicación de termogravimetría (TGA por sus siglas en inglés). Esta técnica química experimental proporciona información de ganancia o pérdida de peso de un material dado en función del tiempo. La ganancia o pérdida de peso obtenida es asociada a productos de reacción química entre material y medio circundante. Estos productos de reacción suelen ser capas depositadas sobre el material tratado y pueden aislar el material de la atmosfera o sólo depositarse e interferir de alguna manera en el proceso de reacción. En el caso de las aleaciones experimentadas, el objetivo es conocer el efecto del tercer elemento aleante sobre el crecimiento de las capas de productos formadas. Es posible deducir que debido al rango de temperaturas y presión de oxígeno a las que se efectuaron los experimentos, las capas formadas serán compuestas por alúmina.

En las secciones 7.1 a 7.5 se exponen los resultados para cada material con el incremento en la temperatura.

En la sección 6.6 se obtendrá el análisis de todos los materiales a 1000° C y en donde se observará que la aleación base muestra un mecanismo diferente al comportamiento generalizado con la temperatura.

7.1 Resultados de oxidación isotérmica del intermetálico FeAl.

A continuación se presentan los datos de ganancia de peso con el incremento del tiempo a las temperaturas de trabajo, así como las constantes calculadas a partir de un crecimiento de película parabólico e imágenes obtenidas por SEM para la aleación FeAl.

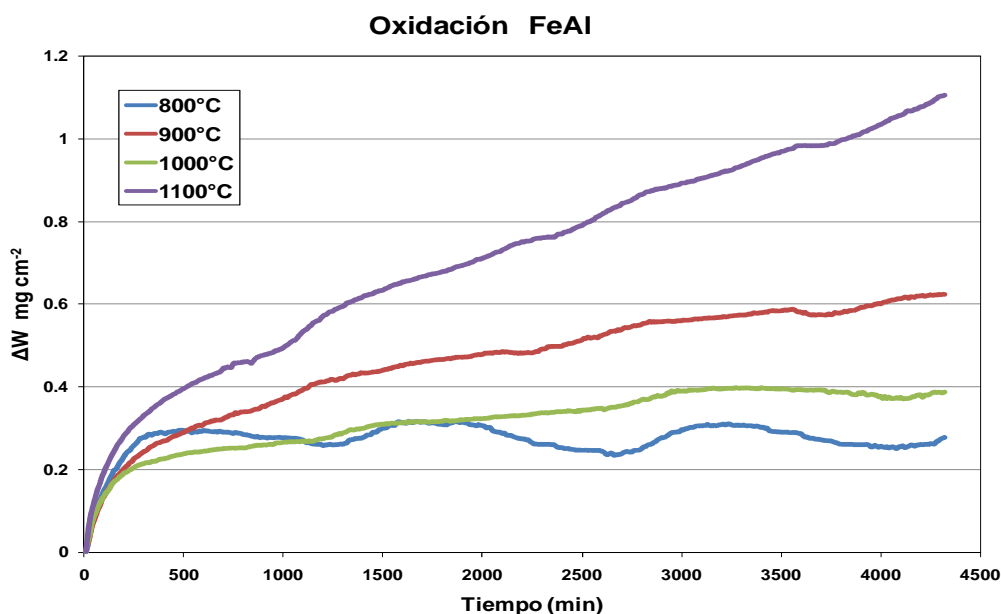


Figura 51 Efecto de la temperatura en cambio de peso de la aleación FeAl con el tiempo.

En la Figura 51 se presentan los comportamientos gráficos de ganancia de peso para el intermetálico FeAl. Las cinéticas mostradas a temperaturas $\geq 900^\circ\text{C}$ no siguen un comportamiento

parabólico durante todo el lapso de prueba, pero fueron ajustadas con la ley de Wagner, como anteriormente se realizó en el trabajo de Grabke [122]. Las desviaciones corresponden a la existencia de diferentes fases de alúmina durante el curso de la oxidación. A 800° C se observa un rápido incremento del peso a tiempos cortos (280 minutos), posteriormente se obtuvo una disminución gradual de peso con ciclos de máximos y mínimos (de 290 a 4320 minutos); dichos cambios se asocian al desprendimiento y reformación de la capa de productos. Los dos comportamientos señalados a 800° C conducen a la obtención de dos constantes en el ajuste de la curva. Las constantes parabólicas para el FeAl se presentan en la Tabla 16.

Tabla 16. Constantes de crecimiento parabólico obtenidas para el material FeAl.

Temperatura	$K_{p1}(\text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1})$	$K_{p2}(\text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1})$
800° C	4.63×10^{-6}	-4.55×10^{-8}
900° C	1.37×10^{-6}	–
1000° C	5.11×10^{-7}	–
1100° C	4.42×10^{-6}	–

El valor de las constantes parabólicas aumenta con la temperatura de 800 a 900° C, lo que se relaciona con el cambio de estructura atómica de δ - a θ -alúmina a 900° C; ambos arreglos cristalinos presentan un empaquetamiento cúbico centrado en las caras, aunque con una orientación de cationes diferente. De acuerdo al valor obtenido en las constantes K_p se puede concluir que θ -alúmina muestra una velocidad de crecimiento mayor que δ -alúmina; congruente con el hecho de que la difusión de los iones Al^{+3} incrementa con la temperatura. Sin embargo, se observa en los experimentos de ganancia de peso la existencia de desprendimiento en la fase δ -alúmina, lo cual puede conducir a una oxidación interna, y a otros fenómenos no deseados. A 1000° C, la constante disminuye asociándose dicho cambio a la naturaleza de los productos, es decir, θ -alúmina cambia a α -alúmina. Ésta última fase de alúmina presenta una velocidad de crecimiento menor a las otras fases de alúmina y es formada por la difusión de Al^{+3} y la entrada de O^{-2} en la capa protectora, lo que promueve el crecimiento de granos equiaxiales. A 1100° C, se presenta otro cambio de mecanismo; el producto formado por la aleación sigue siendo principalmente α -alúmina, aunque el régimen de difusión no es el mismo que a 1000° C, en este caso el oxígeno incrementa su velocidad de desplazamiento por las fronteras de grano del óxido y a este mecanismo se asocia el crecimiento de granos columnares.

En la Figura 52 se presentan las micrografías de las capas de productos obtenidas sobre la aleación. En la micrografía 52(a), correspondiente a una oxidación a 800° C, se observa el desprendimiento total de los productos; la baja adherencia intrínseca a una capa de δ -alúmina y el desprendimiento resultado del enfriamiento después de la prueba explican la ausencia de óxido. La hipótesis de la pobre adherencia se refuerza al observar los surcos que siguen las líneas del desbaste previo a la prueba, localizados homogéneamente sobre la superficie de la aleación, Figura 52(a). A 900° C, la Figura 52(b) muestra una capa de productos con forma de agujas asociada a productos como θ - y δ -alúmina, cabe señalar que desde estas temperaturas se ha obtenido evidencia de α -alúmina [123]. Los huecos observados en la aleación base son producto de una difusión de Al hacia el exterior y una difusión de Fe hacia el interior de la aleación del intermetálico, el desprendimiento de la capa se presentó en los lugares donde existen estos huecos y por el stress térmico resultado del enfriamiento. A 1000° C, se aprecia en la Figura 52(c) una capa densa y compacta con forma de colinas asociada a la α -alúmina, no se muestra una evidencia de cuerpos en forma de agujas. A 1100° C en la micrografía de la Figura 52(d) se exhibe

una capa exterior con formas de escamas y agujas y una capa interior con morfología de colinas, lo cual se traduce en la presencia de fases de θ -alúmina y α -alúmina, respectivamente.

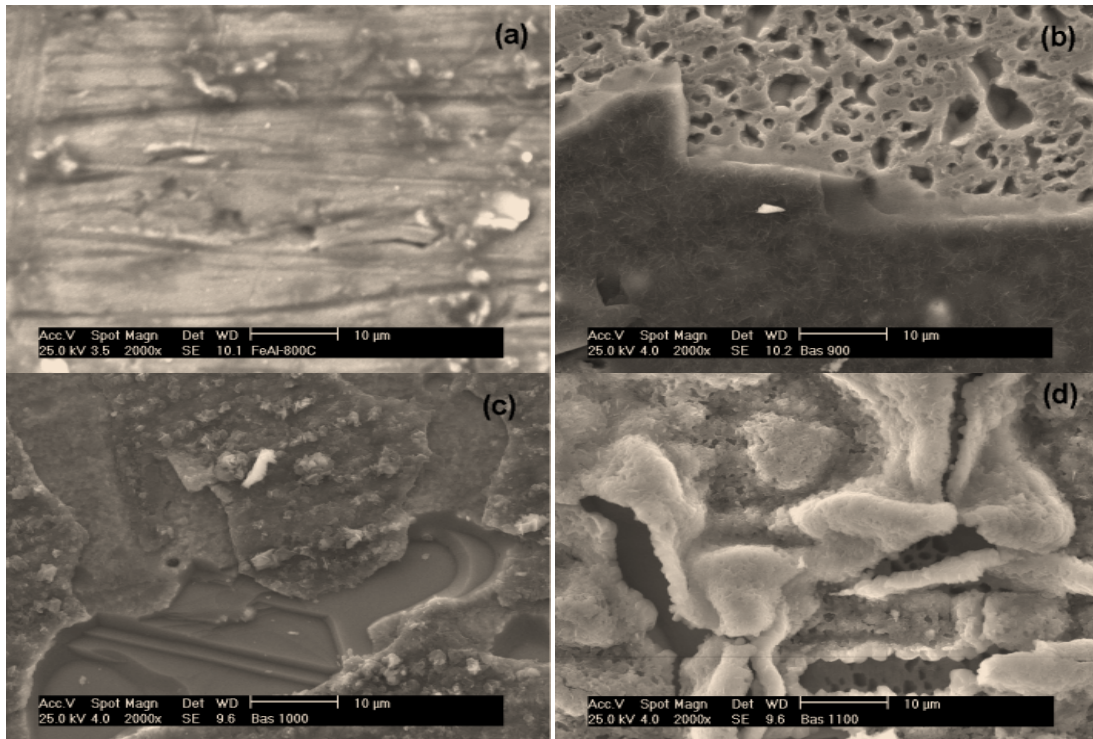


Figura 52 Micrografías del material FeAl oxidado isotérmicamente a (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C, (d) 1100°C.

7.2 Resultados de oxidación isotérmica del intermetálico FeAl-1%Li.

En esta sección se muestran los resultados de ganancia de peso con el aumento de temperatura, las constantes parabólicas y las micrografías tomadas por SEM de las pruebas hechas con la aleación FeAl-1%Li.

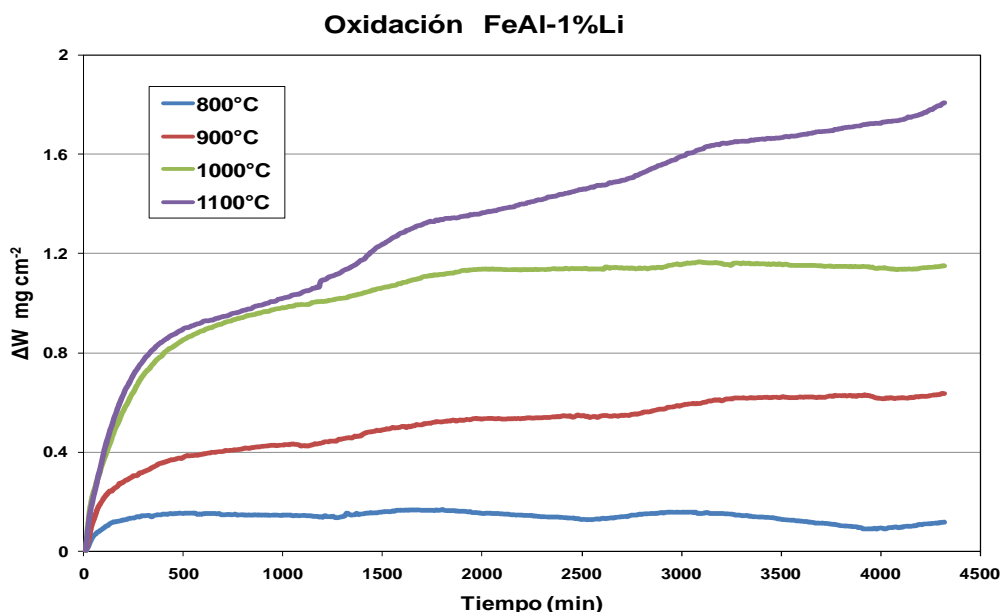


Figura 53 Efecto de la temperatura en el cambio de peso de la aleación FeAl-1%Li con el tiempo.

En la Figura 53 se muestran los comportamientos cinéticos de ganancia de peso para el intermetálico FeAl-1%Li. Todos los resultados fueron ajustados con el modelo de crecimiento parabólico, aunque el comportamiento de la ley de Wagner no se localizó en todo el intervalo de la prueba. Los resultados obtenidos a 800° C difieren completamente a un crecimiento parabólico, sin embargo, se ajustaron para efectos de comparación y se obtuvieron dos constantes: la primera asociada a un crecimiento de la capa y la segunda relacionada con un establecimiento de la película, la cual muestra desprendimiento y crecimiento en diferentes ocasiones. Las constantes parabólicas se muestran en la Tabla 17.

Tabla 17 Constantes de crecimiento parabólico obtenidas para el material FeAl-1%Li.

Temperatura	$K_{p1}(\text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1})$	$K_{p2}(\text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1})$
800°C	7.83×10^{-7}	-5.16×10^{-8}
900°C	1.30×10^{-6}	–
1000°C	3.41×10^{-6}	–
1100°C	1.12×10^{-5}	–

Es posible observar un aumento de la constante parabólica respecto a la temperatura, asociándose inicialmente a la difusión debido a que los átomos se mueven con mayor facilidad sobre las películas formadas. En la aleación FeAl-1%Li, el Li actúa como un activador para la formación de películas porosas, estabilizando las capas de alúminas y retrasando la transformación a α -alúmina. A temperaturas de 800° C, 900° C 1000° C y 1100° C se encuentra

evidencia de estructuras con agujas, aunque a 1100° C dicha morfología no es asociada a δ -alúmina [123]. En las micrografías de la Figura 54 se muestra evidencia de la formación de agujas.

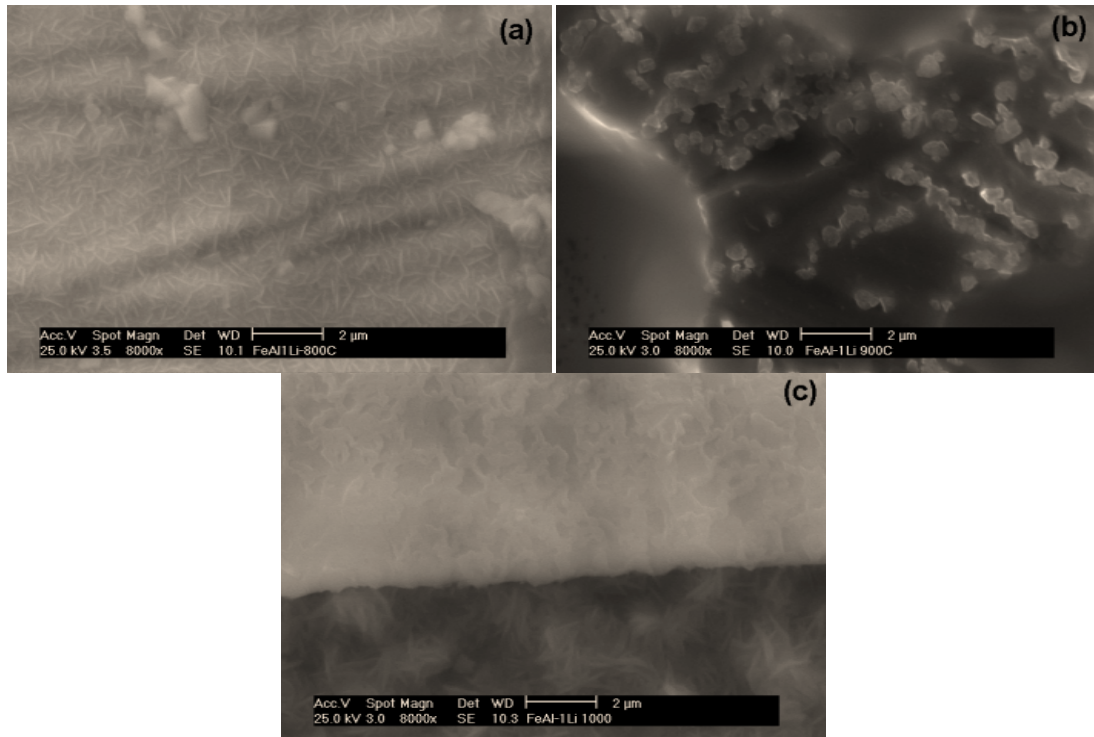


Figura 54 Micrografías del material FeAl-1%Li oxidado isotérmicamente a (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C.

7.3 Resultados de oxidación isotérmica del intermetálico FeAl-3%Li.

En este apartado se muestran los resultados de pruebas de ganancia de peso, las constantes parabólicas obtenidas de los ajustes hechos y micrografías de las capas de productos para el material aleado con FeAl-3%Li.

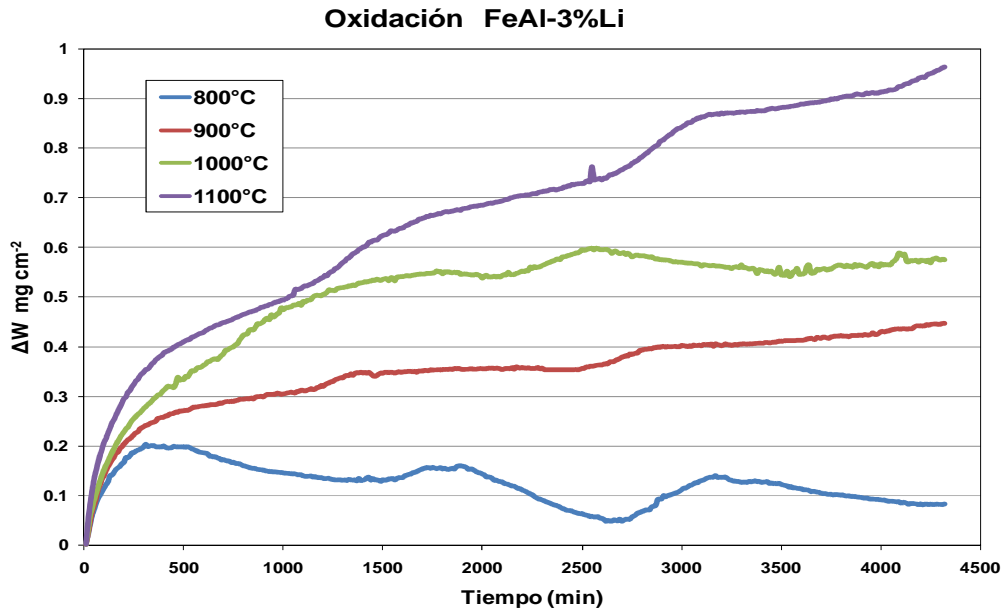


Figura 55 Efecto de la temperatura en el cambio de peso de la aleación FeAl-3%Li con el tiempo.

La activación del crecimiento de capas de alúmina porosas en oxidación visto con la adición de 1%Li ya no es obtenido con la añadidura de 3%Li. Los valores de ganancia de peso son cercanos a los de la aleación base; es decir, los cambios en las constantes parabólicas de 800 a 1000°C son asociados a las transformaciones de la alúmina con la temperatura. A 800°C el comportamiento de crecimiento de una película que se desprende y reforma se repite como en los otros materiales, pero aun así se ajusto al modelo de Wagner. Las constantes obtenidas por el ajuste parabólico se muestran en la Tabla 18.

El valor de K_p aumenta de 800 a 900°C, cambio de δ - a θ -alúmina y la aparición de α -alúmina, visto ya en materiales FeAl [123] , posteriormente un pequeño aumento por la formación rápida de θ -alúmina seguido de la formación de α -alúmina bajo la alúmina porosa. Por la tanto la presencia de estructuras con forma de agujas y espadas será mayor a 1000°C en relación a 900°C. A 1100°C se tiene la presencia de α -alúmina únicamente, pero el aumento en la constante se debe a la difusión del oxígeno por los bordes de grano de la película[123].

Tabla 18 Constantes de crecimiento parabólico obtenidas para el material FeAl-3%Li.

Temperatura	$K_{p1}(\text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1})$	$K_{p2}(\text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1})$
800°C	2.38×10^{-6}	-1.01×10^{-8}
900°C	5.65×10^{-7}	–
1000°C	9.77×10^{-7}	–
1100°C	3.38×10^{-6}	–

En la Figura 56 se presentan las micrografías de las capas de productos formadas sobre la aleación FeAl-3%Li. A 800° C no se observa una morfología en forma de agujas, por lo que se asocia principalmente a la capa la fase de δ -alúmina, presentando dicha fase de alúmina un menor crecimiento que la α -alúmina. Es posible observar una vez más la presencia de los huecos resultantes de la difusión de aluminio y hierro. A 900° C no se aprecia una estructura de agujas, θ -alúmina, o una forma de colinas, α -alúmina, por lo tanto, para este caso la alúmina fue identificada por cristales unitarios comparados con los analizados por SEM en patrones de alúmina[124] y corresponden a θ -alúmina. A 1000° C se obtiene la presencia externa de θ -alúmina por la morfología de agujas encontrada en la micrografía, Figura 56(c).

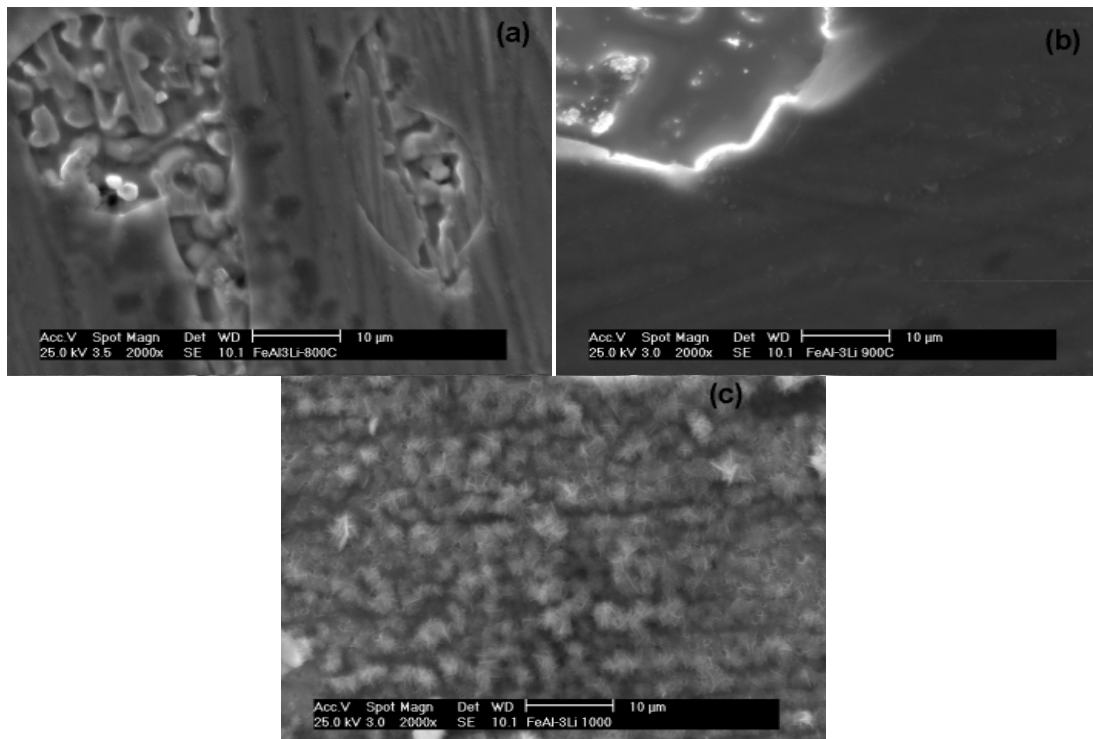


Figura 56 Micrografías del materia FeAl-3%Li oxidado isotérmicamente a (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C.

7.4 Resultados de oxidación isotérmica del intermetálico FeAl-3%Cu.

En los siguientes párrafos se muestra la información obtenida de los experimentos de ganancia de peso, las constantes parabólicas asociadas a los resultados y las micrografías obtenidas al final de las pruebas por SEM del material FeAl-3%Cu.

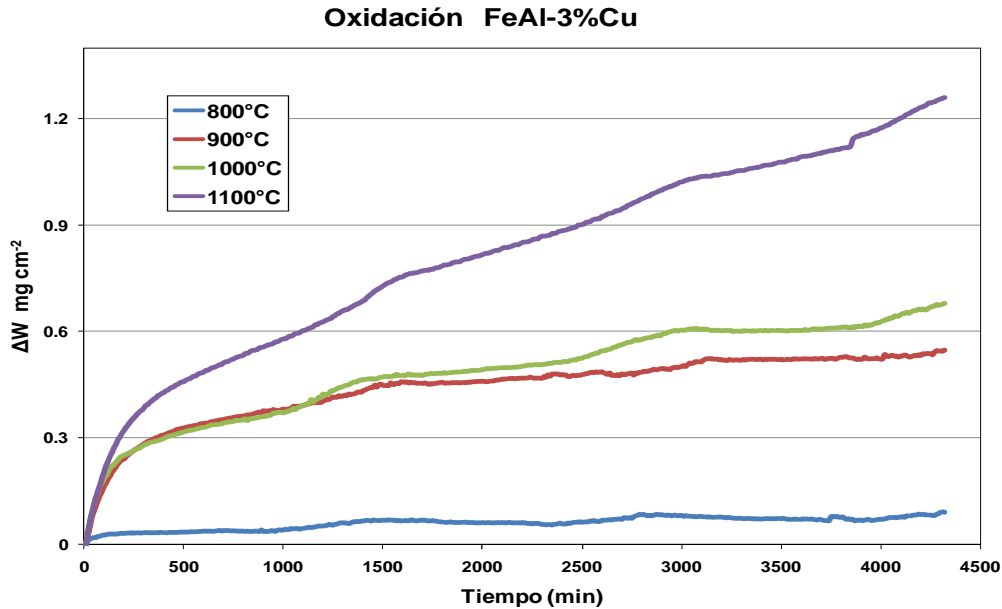


Figura 57 Efecto de la temperatura en el cambio de peso de la aleación FeAl-3%Cu con el tiempo.

En la figura 57 se observan los datos de ganancia de peso con respecto al tiempo de oxidación. Todos los resultados se ajustaron con el modelo de Wagner; sin embargo, los datos correspondientes a 800° C muestran un comportamiento de desprendimiento y regeneración de la capa de productos, observado en los materiales anteriores. Las curvas a 900 y 1000° C exhiben una cinética muy parecida, señal de que la capa asociada posee características similares, probablemente por estar compuesta en su mayor parte de α -alúmina. A 1100° C se obtiene una mayor ganancia de peso, en relación a las temperaturas inferiores. Las constantes parabólicas obtenidas de los ajustes se encuentran en la Tabla 19.

Tabla 19 Constantes de crecimiento parabólico obtenidas para el material FeAl-3%Cu.

Temperatura	$K_{p1} (\text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1})$
800°C	2.20×10^{-8}
900°C	8.96×10^{-7}
1000°C	1.51×10^{-6}
1100°C	5.62×10^{-6}

Las constantes K_p para el material FeAl-3%Cu aumentan con la temperatura, indicio de que las transformaciones de fase de alúmina son el cambio asociado a dicho aumento de temperatura. A 800° C se obtiene una capa de δ -alúmina, a 900° C, una combinación de θ - y α -alúmina, mientras que a 1000° C, θ - y mayor presencia de α -alúmina, y finalmente, a 1100° C únicamente α -alúmina.

Las micrografías con las formas y fases encontradas sobre la aleación FeAl-3%Cu se muestran en la Figura 58. A 800° C, se obtiene un desprendimiento asociado al enfriamiento y se observa una capa sin estructura evidente de agujas, relacionada con la fase δ -alúmina. A 900° C, se observan poros, de los cuales se desprendió la capa de óxido; en la zona que conserva aún productos adheridos, éstos presentan una estructura de colinas, característica de la fase α -alúmina. A 1000° C, se observa también la estructura de colinas, muestra de α -alúmina.

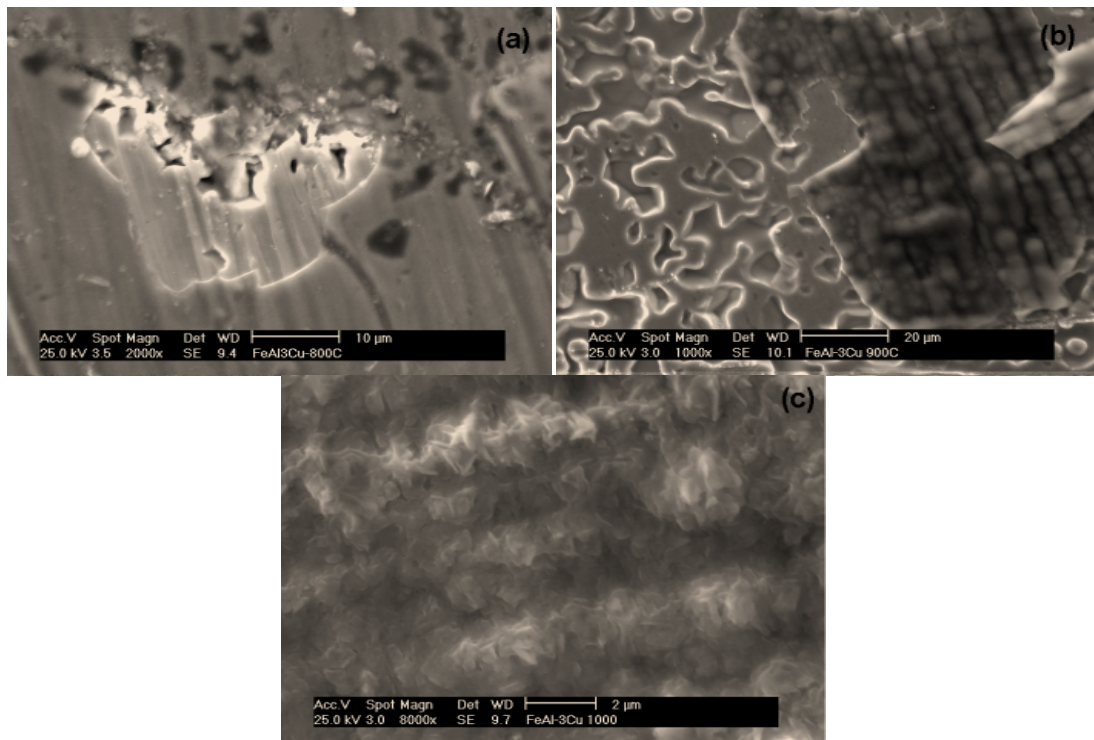


Figura 58 Micrografías del materia FeAl-3%Cu oxidado isotérmicamente a (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C.

7.5 Resultados de oxidación isotérmica del intermetálico FeAl-5%Cu.

En este apartado se exhiben los resultados de ganancia de peso, las constantes parabólicas procedentes del ajuste un crecimiento, según Wagner, e imágenes tomadas por SEM al final de las oxidaciones correspondientes al material FeAl-5%Cu.

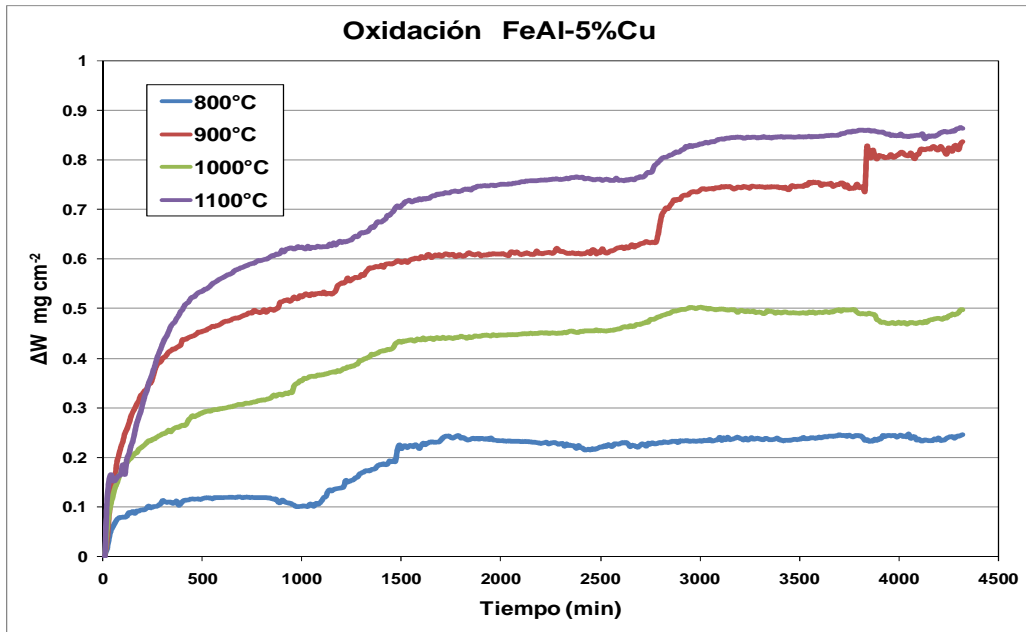


Figura 59 Efecto de la temperatura en el cambio de peso de la aleación FeAl-5%Cu con el tiempo.

En la Figura 59 se presentan las cinéticas de ganancia de peso del material FeAl-5%Cu. A 800° C no se observa el desprendimiento y regeneración cíclicos de la capa de productos, anteriormente presentado en otros intermetálicos a la misma temperatura; en este caso se forma una capa que se desprende y vuelve a crecer sólo una vez al minuto 1100 aproximadamente. A 900° C la capa crece parabólicamente hasta los 2710 minutos, donde ocurre un desprendimiento y regeneración con otra constante. A 1000° C se considera un crecimiento parabólico durante todo el transcurso de la prueba. A 1100° C se tiene un crecimiento constante hasta los 2690 minutos donde ocurre un desprendimiento y reformación, de menor magnitud que el presentado a 900° C. Las constantes parabólicas obtenidas de los ajustes se hallan en la Tabla 20.

Tabla 20 Constantes de crecimiento parabólico obtenidas para la aleación FeAl-5%Cu.

Temperatura	$K_{p1}(\text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1})$	$K_{p2}(\text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1})$
800°C	1.76×10^{-7}	1.58×10^{-6}
900°C	1.93×10^{-6}	2.22×10^{-6}
1000°C	7.96×10^{-7}	—
1100°C	3.25×10^{-6}	9.19×10^{-6}

El comportamiento de las pruebas efectuadas en este material es exactamente igual al observado para el intermetálico FeAl. La constante parabólica aumenta con la temperatura de 800 a 900° C, asociada al cambio de estructura δ - a θ -alúmina. A 1000° C el valor de crecimiento es mucho menor debido a una capa de α -alúmina, mientras que la presencia de θ -alúmina es suprimida por

la presencia de compuestos de Cu. A 1100° C nuevamente la K_p aumenta por la difusión del oxígeno en las fronteras de grano.

Las estructuras encontradas en los óxidos se muestran en la Figura 60. En la micrografía (a) correspondiente al FeAl-5%Cu se observan los huecos resultantes de la difusión de hierro y aluminio y una capa en la que no se diferencia una estructura como tal, posiblemente resultado de una mezcla de δ -alúmina con θ alúmina en menor cantidad dispersa en toda el área. A 900° C se observan estructuras con un grosor mayor al asociado a una estructura de aguja, por tanto se relacionan con α -alúmina. A 1000° C se observa el desprendimiento encontrado en las fronteras de grano donde crecen las alúminas porosas en la primera etapa de la oxidación. Posterior al desprendimiento, se presenta una regeneración de una capa de α -alúmina, como se obtuvo anteriormente en la cinética de ganancia de peso. La capa sobre toda la superficie muestra una estructura de colinas.

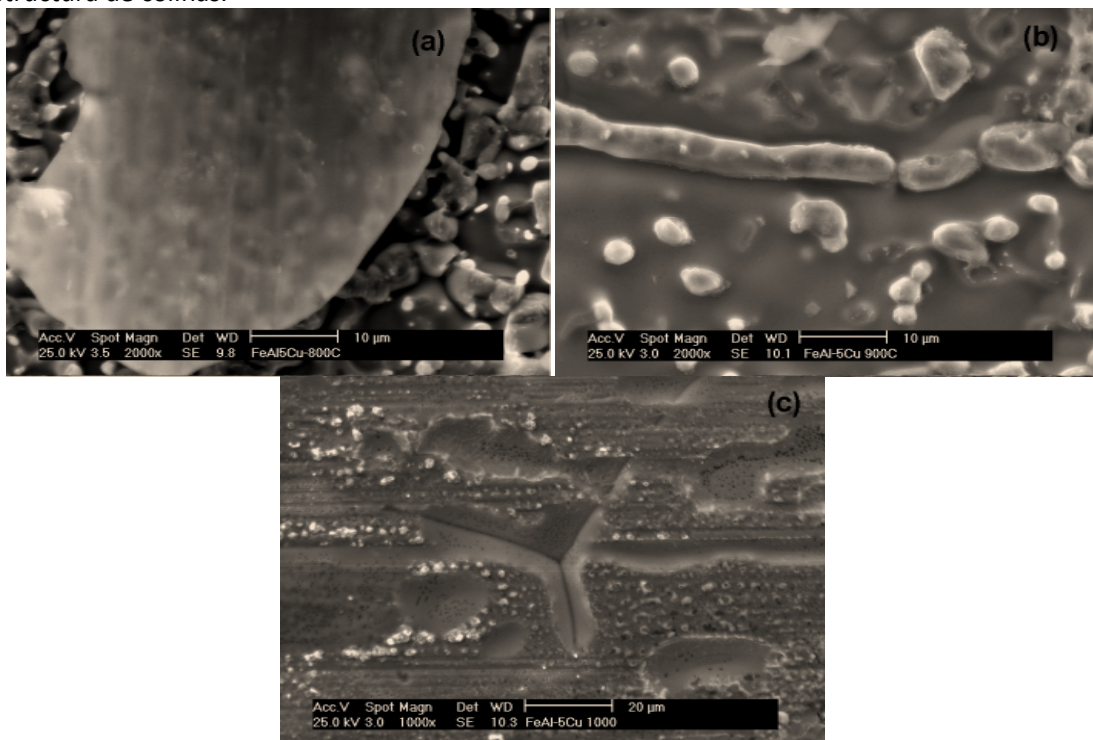


Figura 60 Micrografías del material FeAl-5%Cu oxidados isotérmicamente a (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C.

7.6 Resultados de oxidación isotérmica de los cinco intermetálicos a 1000°C.

Los resultados del material FeAl y FeAl-5%Cu a 1000° C presentan un cambio en el crecimiento de los productos formados con respecto a los otros tres intermetálicos

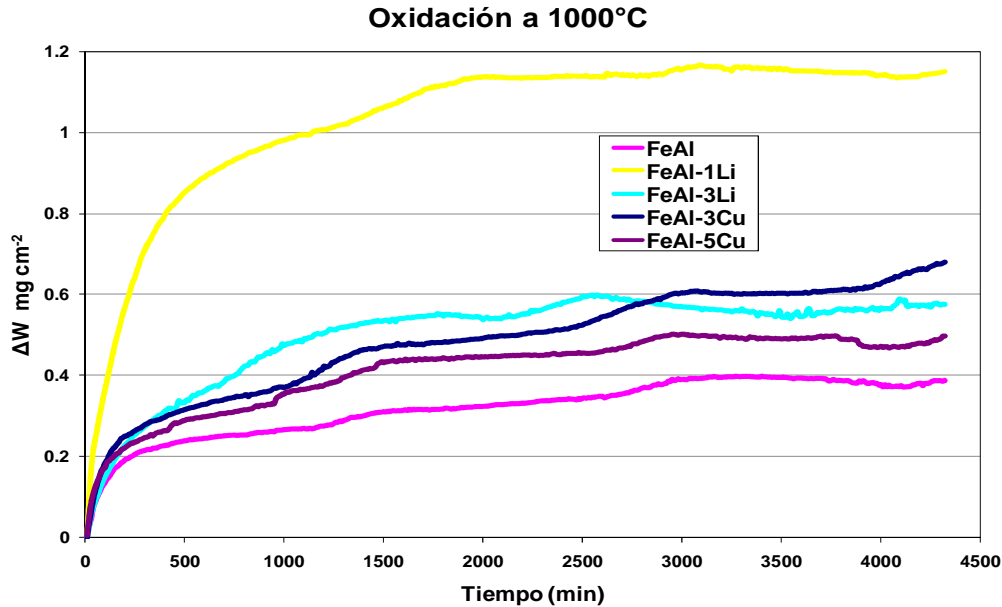


Figura 61 Efecto de elemento aleante en el cambio de peso con el tiempo a 1000°C.

En la Figura 61 se muestran las cinéticas de ganancia de peso para los cinco intermetálicos a 1000°C. Se observa que la adición del elemento aleante incrementa la ganancia en peso, produciendo capas de mayor espesor. El desarrollo de la capa de todas las aleaciones experimentadas a tiempos iniciales, menores a 500 minutos, es lineal asociado con una reacción entre superficie metálica y oxígeno. La alúmina producida en esta etapa se ha referido como θ -alúmina en aleaciones Fe-40%at.Al [123]. Posteriormente, se establece un segundo comportamiento, el cual es parabólico, relacionado con el desarrollo de alúmina tipo α en Fe-40%at.Al [123]. Las constantes parabólicas obtenidas del ajuste se relacionan directamente al comportamiento de la segunda etapa, correspondiente al crecimiento de α -alúmina.

Tabla 21 Constantes de crecimiento parabólico obtenidas a 1000°C

Aleación	$K_p(\text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1})$
FeAl	5.11×10^{-7}
1%Li	3.41×10^{-6}
3%Li	9.77×10^{-7}
3%Cu	1.51×10^{-6}
5%Cu	7.96×10^{-7}

En la Tabla 21 se presentan las constantes parabólicas de los intermetálicos probados a 1000°C. El incremento en magnitud de K_p se debe a que los elementos aleantes retrasan la formación de la fase α -alúmina. Es posible observar que el incremento del porcentaje del mismo elemento conduce a una disminución del valor de K_p debido a que mayor porcentaje de elemento ternario conlleva a incrementar el número de conglomerados de óxidos de dicho elemento; tales óxidos

actúan como centro de nucleación para el inicio de crecimiento de las capas α -alúmina. La adición de 1%Li en el intermetálico Fe-40%at.Al acelera la etapa inicial de crecimiento de θ -alúmina de manera significativa, mientras que la adición de los otros porcentajes de aleante de dicho elemento lo hacen de menor forma.

8 Sumario de los resultados por técnica experimental empleada.

Curvas de polarización

- El comportamiento catódico muestra la existencia de una sola reacción electroquímica (la reducción de $\text{HCl}_{(g)}$), controlada por un mecanismo mixto de reacción-difusión.
- La velocidad de corrosión a 450°C , después de 30 minutos de iniciado el experimento, fue en el siguiente orden: 3%Li (21.79 A cm^{-2}), 3%Cu (24.82 A cm^{-2}), FeAl (46.01 A cm^{-2}), 1%Li (91.98 A cm^{-2}), 5%Cu (97.63 A cm^{-2}).
- La velocidad de corrosión a 500°C , pasados 30 minutos, en un orden de menor a mayor velocidad fue: 3%Li (36.16 A cm^{-2}), 1%Li (74.31 A cm^{-2}), 3%Cu (74.97 A cm^{-2}), FeAl (204 A cm^{-2}), 5%Cu (209.07 A cm^{-2}).
- La velocidad de corrosión a 550°C , después de 30 minutos de prueba, presentó la siguiente secuencia: 1%Li (48.67 A cm^{-2}), 3%Cu (105.47 A cm^{-2}), 5%Cu (180.80 A cm^{-2}), FeAl (250.07 A cm^{-2}), 3%Li (616.27 A cm^{-2}).
- De los resultados anteriores, se concluye que los materiales con mejor resistencia a la corrosión son el 3%Li y 3%Cu a tiempos de inmersión cortos.
- En el barrido anódico del material base se obtuvieron a 450°C tres cambios de comportamiento, dos a 500°C y 550°C . El primero de los cambios se asocia con la oxidación de aluminio, el segundo con la oxidación de hierro y el tercero es la producción de la capa de alúmina con mayor grado de pureza (último paso del mecanismo de reacción).
- En la polarización anódica de las aleaciones con Li la evolución de la formación de la capa de alúmina protectora (último paso del mecanismo de reacción) se lleva a cabo de manera más rápida. Las adiciones de litio aceleran la formación de los compuestos de hierro, lo cual provoca un rompimiento de las capas de alúmina, aunque la capa crece en espesores suficientes como para proteger al material. El incremento de la cantidad de litio induce una cinética más rápida en las reacciones del hierro.
- La adición de cobre inhibe las reacciones del hierro y en consecuencia una capa de alúmina se forma con mayor presencia en la superficie metálica. Se observa que al incrementar la cantidad de cobre el efecto anterior disminuye.

Resistencia a la polarización

- Las cinéticas de corrosión muestran dos zonas: la primera asociada a la formación de una película combinada de óxidos de hierro y aluminio, controlada en tiempos iniciales por reacción-difusión. Posteriormente, la velocidad de corrosión tiene una transición donde aumenta, este paso es asociado con la formación de cloruro ferroso que fractura las capas iniciales de óxido debido a un cambio de densidad. La segunda zona en la cual se tiene una estabilización de la velocidad de corrosión se relaciona con la formación de la

capa compuesta principalmente de alúmina, la cual suministra la capacidad protectora de toda la costra de productos.

- El material FeAl presenta una disminución del tiempo en la aparición de la transición con la temperatura. Las velocidades de corrosión finales aproximadas son: $1.81 \mu\text{A cm}^{-2}$ a 450°C , $2.28 \mu\text{A cm}^{-2}$ a 500°C y $2.04 \mu\text{A cm}^{-2}$.
- La aleación con 1%Li muestra una disminución del tiempo de transición de 450°C a 500°C , para posteriormente mostrar un aumento en relación a los dos anteriores a 550°C , las corrientes de corrosión finales son aproximadamente $1.10 \mu\text{A cm}^{-2}$ a 450°C , $2.43 \mu\text{A cm}^{-2}$ a 500°C y $1.10 \mu\text{A cm}^{-2}$ a 550°C .
- El material con 3%Li exhibe un comportamiento similar al FeAl con respecto al tiempo de transición, este tiempo disminuye con el incremento de temperatura. Las corrientes de corrosión finales tienen valores cercanos a $1.40 \mu\text{A cm}^{-2}$ a 450°C , $0.78 \mu\text{A cm}^{-2}$ a 500°C y $2.5 \mu\text{A cm}^{-2}$ a 550°C .
- En el intermetálico con 3%Cu los tiempos de transición no se muestran debido a que la velocidad de corrosión disminuye con el tiempo y se establece con valores de corrosión alrededor de $0.16 \mu\text{A cm}^{-2}$ a 450 y 500°C , entre tanto de $0.12 \mu\text{A cm}^{-2}$ a 550°C .
- La aleación con 5%Cu presenta un tiempo de transición para las temperaturas de 450 y 500°C cercano a 1000 minutos (el cambio de corriente es de alrededor de $0.24 \mu\text{A cm}^{-2}$), mientras que para 550°C el tiempo es de 500 minutos y el cambio de corriente es grande en comparación con los de las pruebas a temperaturas inferiores (cercano a $3.8 \mu\text{A cm}^{-2}$).
- El tiempo de transición para la formación final de una capa compuesta principalmente de alúmina, dentro de la costra protectora, disminuye con la temperatura en el material FeAl. La temperatura induce que la velocidad de corrosión aumente en unas temperaturas (de 450 a 500°C), mientras que para otras disminuya (de 500 a 550°C).
- El Litio acelera la transición para la formación de cloruro ferroso por debajo de la capa inicial de óxidos de hierro y aluminio, con el aumento de temperatura de 450 a 500°C ; mientras que la corriente de corrosión disminuye para la aleación 1%Li y aumenta para 3%Li.
- El Litio estimula un tiempo de transición mayor con la adición de 1%Li y la disminución de este tiempo con la adición de 3%Li de 500 a 550°C . Mientras tanto, la i_{corr} disminuye y aumenta, en 1%Li y 3%Li, respectivamente.
- El Cu retrasa la formación del cloruro ferroso, el cual fractura la primera costra protectora de óxidos de hierro y aluminio. Posiblemente, en el caso de la adición de 3%Cu, la formación del FeCl_2 se lleve a cabo de una manera tardía, de tal manera que no fracture la capa de óxidos formada inicialmente; y por lo tanto, la velocidad de corrosión se conserva "casi" constante. Sin embargo, el aumento de concentración de Cu disminuye el efecto de retraso de la formación del cloruro, resultando en las pruebas a 450 y 500°C de 5%Cu transiciones con magnitudes de corriente, y una transición con un cambio de corriente en la prueba de 550°C .

Impedancia electroquímica

- La resistencia de la sal fundida no presenta cambios importantes en el intervalo de 450 a 550°C.
- En la mayor parte de las pruebas de impedancia con tiempos de 60 minutos se obtuvo un control mixto reacción-difusión del proceso de corrosión.
- La aleación FeAl a tiempos de 720 minutos muestra la presencia de una capa de productos, la cual aumenta su rugosidad con el incremento de la temperatura.
- El intermetálico FeAl-1%Li, a un tiempo de 720 minutos y a 450°C, exhibe una capa compacta de compuestos de hierro y aluminio. A 500°C la capa se vuelve porosa, sin embargo, presenta una buena resistencia debido a un espesor considerable. El resultado de Impedancia a 500°C coincide con los resultados de cinética obtenidos por la aplicación de la técnica de Resistencia a la polarización. La porosidad es el factor determinante, el cual incrementa la velocidad de corrosión a través del tiempo. A 550°C se establece nuevamente una capa compacta y el mecanismo controlante del proceso de corrosión es la difusión en dicha capa.
- En la aleación con 3%Li, a un tiempo de 720 minutos y a 450°C, la difusión es el fenómeno dominante. A 500 y 550°C se forma una capa de productos protectora compuesta por la combinación de óxidos de hierro y aluminio, sin embargo, disminuye su resistencia con el aumento de temperatura. Los resultados coinciden con los comportamientos obtenidos por la técnica de resistencia a la polarización.
- En el material 3%Cu a 720 minutos y a todas las temperaturas presenta una capa de productos formada con resistencias específicas que descienden con el aumento de temperatura.
- El intermetálico 5%Cu a 720 minutos y a todas las temperaturas de prueba exhibe una capa de productos formada por compuestos de hierro y aluminio; la resistencia de la película disminuye con la temperatura, y son menores en relación con las del material 3%Cu. Lo anterior corrobora la conclusión de que el aumento de la concentración de Cobre acelera la formación del cloruro ferroso, aunque el comportamiento sigue siendo mejor que el de las aleaciones que contienen Litio.

Termogravimetría

- En los resultados de oxidación de todos los materiales a 800°C se tiene un aumento del peso a tiempos cortos, un comportamiento lineal asociado a la reacción directa entre el aluminio y oxígeno. Posteriormente, la ganancia de peso se estabiliza en una serie de ciclos con máximos y mínimos asociados a la formación y desprendimiento de alúmina tipo δ .
- En el material FeAl existe un aumento de la constante parabólica de 800 a 900° C, una disminución de 900°C a 1000°C, y finalmente muestra un aumento a 1100°C. El aumento

de la K_p de 800 a 900°C se debe a un cambio de fase de δ - a θ -alúmina; la disminución en el valor de K_p se debe al crecimiento de una capa de α -alúmina y es la fase que predomina a 1000°C. El aumento de velocidad se debe a 1100°C se asocia con la aparición de una cantidad de θ -alúmina.

- Para las aleaciones 1%Li y 3%Li la disminución de las constantes se presenta con el incremento en la temperatura, asociado con los cambios de fase de la alúmina producida. Al asociar dichos cambios de fase con la temperatura se observa una tendencia a una velocidad de crecimiento menor con mejores características protectoras.
- Para el material con 3%Cu existe un aumento de la constante parabólica con la temperatura, asociado con la estabilización de fases de mayor crecimiento por la adición de 3%Cu.
- En el material con 5%Cu se presenta un aumento de la constante de 800 a 900°C, una disminución de 900°C a 1000°C, y finalmente, un aumento de 1000 a 1100°C. Estos cambios se explican de la misma forma que para la aleación FeAl, a diferencia que los valores de la ganancia de peso son mayores debido a que la adición de Cu estabiliza las capas de alúmina de mayor crecimiento.

9 Conclusiones.

Las adiciones de Li y Cu en el material Fe-40%at.Al disminuyen la velocidad de corrosión en la sal fundida eutéctica (59%molLiCl-41%molKCl) a 450°C y 500°C. Mientras a 550°C sólo la adición de 3%at.Cu reduce la degradación. La disminución de la velocidad de corrosión se debe a la influencia de los elementos aleantes en la rapidez de formación de una capa de la alúmina homogénea y sin fracturas sobre la aleación intermetálica.

Con los resultados obtenidos el mecanismo de corrosión propuesto es el siguiente:

La reacción de reducción corresponde al ácido clorhídrico.

En la etapa inicial del proceso de corrosión se llevan a cabo dos oxidaciones, primero de aluminio y después de hierro. Por lo que se produce cloruro de aluminio, gaseoso ($\text{AlCl}_{3(g)}$), y cloruro de hierro II, sólido y gaseoso ($\text{FeCl}_{2(s,g)}$). Posteriormente, el cloruro de aluminio reacciona con el ion oxígeno y agua, gaseosa ($\text{H}_2\text{O}_{(g)}$), para producir alúmina sólida (Al_2O_3) y ácido clorhídrico, gaseoso ($\text{HCl}_{(g)}$), mientras parte del cloruro de hierro II reacciona con agua para la obtención de óxido de hierro II ($\text{FeO}_{(s)}$) y ácido clorhídrico gaseoso. En este punto, sobre la superficie de la aleación hay una capa de productos constituida por Al_2O_3 -FeO- FeCl_2 . Sin embargo, esta capa tiene fracturas debido a la expansión del cloruro de hierro II gaseoso, lo cual permite la entrada de especies que siguen reaccionando con el sustrato metálico.

A continuación el ácido clorhídrico, obtenido en la formación de los óxidos metálicos, difunde para alcanzar al sustrato, en este momento rico en hierro, para producir cloruro de hierro y óxido de hierro II. En este momento, la película formada consta de dos capas: una interna de FeO- FeCl_2 y una externa de Al_2O_3 -FeO- FeCl_2 .

Por último el ácido clorhídrico sigue difundiendo para alcanzar al sustrato metálico, nuevamente rico en aluminio, para formar cloruro de aluminio gaseoso, que se propaga hacia el exterior de la capa de productos, y finalmente reacciona con el ión oxígeno en dos posibles lugares: ya sea por debajo de la capa de la zona combina Al_2O_3 -FeO- FeCl_2 o fuera de ésta. En esta parte del proceso es donde se forma la capa de alúmina que da la protección a la aleación.

Con el mecanismo de corrosión anteriormente resumido y en base a los resultados obtenidos por las técnicas electroquímicas se concluye que: la adición de Li acelera la etapa inicial del mecanismo donde se involucran las reacciones de hierro, por lo tanto las velocidades de corrosión son mayores que las obtenidas por los materiales que tienen Cu. Por otro lado, la adición de Cu disminuye y puede ser que detenga las reacciones de hierro en la etapa inicial del mecanismo, por lo que la capa protectora pueda ser formada desde tiempos cortos de iniciado el proceso de corrosión, de ahí que se hayan obtenido las menores velocidades de corrosión en la aleación FeAl-3%at.Cu.

En los resultados obtenidos por gravimetría se concluye que: la adición de Li promueve un crecimiento inicial rápido de la alúmina con ganancias de peso mayores que el resto de las aleaciones, aunque en el estado estable los incrementos de peso son mucho menores que el resto de las aleaciones demostrando la formación de alúmina con buenas propiedades, mientras las adiciones de Cu promueven un crecimiento más lento en las etapas iniciales, pero en el estado estable existe un incremento en el peso del crecimiento de la película de óxidos las propiedades

de la alúmina son menores. En este caso las mejores propiedades de la alúmina fueron obtenidas con la adición de 1%at.Li. El resto de las adiciones no mejoró en forma significativa las propiedades de la alúmina con respecto al material base.

La adición de Li promueve en las aleaciones intermetálicas Fe-40%at.Al la formación de alúmina de con menor velocidad de crecimiento y mejor adherencia que el Cu en atmosferas de oxígeno.

La adición de Cu estabiliza en las aleaciones intermetálicas Fe-40%at. la formación de las alúminas con mayor velocidad de crecimiento y menor adherencia en las atmosferas de oxígeno.

Apéndice 1. Curvas de polarización.

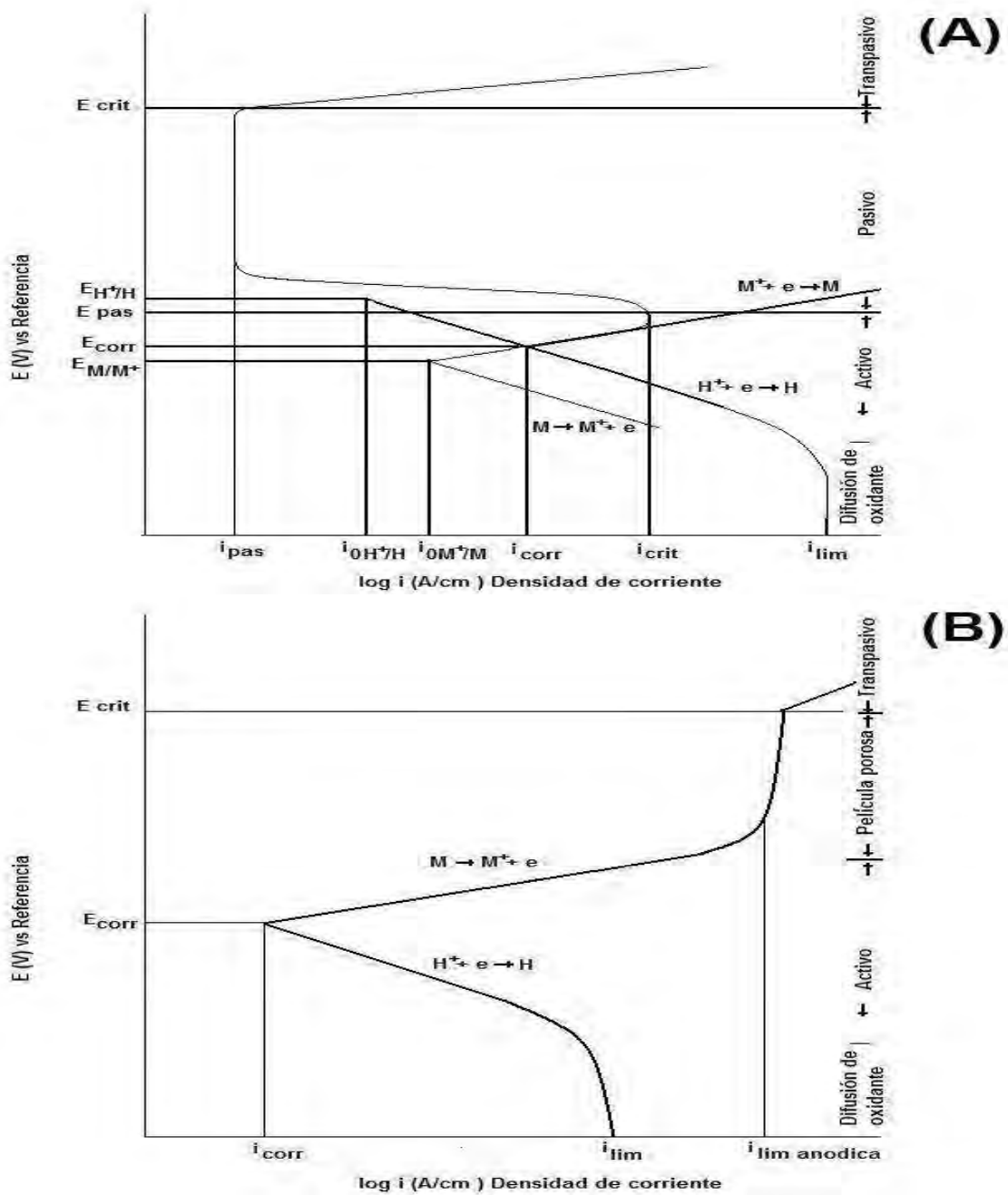


Figura 62 Esquema de una curva potenciodinámica y los parámetros que se pueden obtener, (A) curva de un material con una película adherente y protectora, (B) curva de un material con una película porosa.

En la Figura 62(A) se muestra un esquema que señala las diferentes zonas encontradas en un diagrama típico de polarización: activación, pasivación y transpasivación. En la zona de activación se tienen dos pares electroquímicos donde se señala la cinética de reducción y oxidación de un metal dado y sólo la cinética de reducción del hidrogeno. Cuando un sistema electroquímico está formado por una reacción de reducción y otra distinta de oxidación, se utiliza la teoría del potencial mixto para explicar el comportamiento cinético.

La teoría de potencial mixto explica que a partir de las cinéticas de oxidación y reducción de cada par electroquímico se puede obtener el comportamiento cinético de dos distintos pares en el mismo electrodo. Es decir, la reacción de reducción se polariza a potenciales más negativos que el señalado por la ecuación de Nernst, mientras que la reacción anódica se polariza a potenciales más positivos que el equilibrio estándar de oxidación, habrá un punto donde el valor de corriente se igualara entre las dos reacciones a un potencial específico llamado potencial mixto o de corrosión E_{corr} , la corriente donde se igualan las dos líneas cinéticas es la corriente de corrosión i_{corr} .

Dentro de la zona de activación en la Figura 62(A) se tiene un campo definido como difusión de oxidante, en él se observa que el comportamiento lineal de activación, de la reacción catódica, se desvía hacia un valor de corriente constante, conforme el potencial es más negativo, conocido como corriente límite, i_{lim} . Este comportamiento se obtiene cuando la concentración del oxidante es uniforme en el electrolito, antes de iniciar la prueba potenciodinámica, pero si el sistema es polarizado a potenciales negativos conlleva al consumo del oxidante en la proximidad del electrodo, si la velocidad de reacción es considerable (y lo es por la polarización impuesta), a un momento determinado es más rápido el consumo del reactivo empleado en la reducción que su llegada a la interfase, por lo tanto aunque el potencial sea más negativo, no existe un cambio en corriente, porque no existe ninguna especie química que sea posible reducir.

Otras dos zonas halladas en el esquema son: pasivación y transpasivación. La zona de pasivación se localiza a potenciales más positivos que el comportamiento lineal de oxidación, a un potencial determinado, E_{pas} , con su corriente asociada llamada, i_{crit} , la corriente disminuye, el fenómeno se asocia a la formación de una capa de compuestos sobre la superficie del electrodo, caracterizada por una estructura compacta y adherente. En efecto la capa de productos es una barrera física entre aleación y electrolito. Al establecerse la capa de productos protectora la corriente desciende hasta un valor fijo, i_{pas} , y se mantiene constante conforme el potencial tiende a valores mayores. A un potencial crítico, E_{crit} , la zona de transpasivación comienza, los valores de corriente aumentan por: la ruptura de la película pasiva o la oxidación del electrolito.

Un esquema con resultados obtenidos en la formación de películas porosas se muestra en la Figura 62(B), la forma de la zona pasiva cambia, en dicha situación la corriente no disminuye después del E_{pas} , solo establece un valor constante de corriente, $i_{lim\ anódica}$, por la acumulación de iones metálicos en la cercanía de la superficie. En el seno del electrolito no hay iones metálicos presentes, por lo que se forma un perfil de concentraciones. La gran cantidad de iones conduce a la formación de capas porosas en la superficie del electrodo, como sales del metal. Dichos compuestos actúan como una barrera física que impide el paso a los iones metálicos, que implica su difusión desde la interfase interna metal/capa de productos a la interfase externa capa de productos/electrolito.

Apéndice 2. Impedancia Electroquímica

La utilidad de esta técnica reside en el hecho que examinar a un sistema en su estado estable y poder determinar varios fenómenos, cuyos tiempos de relajación son diferentes en órdenes de magnitud. El carácter de estado estable permite el uso de una señal promedio dentro de un experimento para ganar un alto nivel de precisión. Más aún, el amplio rango de frecuencias que puede ser estudiado permite abarcar un extenso intervalo de procesos interfaciales para ser estudiados. Una ventaja adicional es que los métodos de análisis están desarrollados en la ingeniería eléctrica, y que muchos de los conceptos usados en el análisis de los circuitos eléctricos pueden ser aplicados en el análisis de los datos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés). De cualquier forma, la analogía entre los sistemas electroquímicos y los sistemas eléctricos no debe de ser abusada y cometer errores, aún si esta es una práctica común. Existen algunas importantes diferencias entre los sistemas electroquímicos y eléctricos:

- Los sistemas eléctricos están comúnmente compuestos de elementos pasivos, mientras que las interfases electroquímicas frecuentemente contienen elementos activos reconocibles.
- Los sistemas electroquímicos son generalmente no lineales, siendo la relación entre corriente y voltaje exponencial (ecuación de Butler-Volmer). Por el contrario, los sistemas eléctricos suelen ser lineales (ley de Ohm).
- Los sistemas electroquímicos tienden a cambiar con el tiempo, esa inestabilidad que comienza a ser la principal cuestión de estudio no aparece en los sistemas eléctricos.
- Los sistemas eléctricos pasivos no muestran resistencias o capacitancias negativas, las cuales sí se presentan en los sistemas electroquímicos en las transiciones activo-pasivas.

Las técnicas de EIS usan amplitudes de excitación muy pequeñas, de vez en cuando del rango de 5 a 10 mV pico a pico. Las ondas de excitación de esta amplitud causan solamente una perturbación mínima en los sistemas de prueba electroquímicos, reduciendo errores causados por la técnica de medición.

Debido a que el método no involucra un barrido de potencial, se puede hacer mediciones en soluciones de baja conductividad donde las técnicas de corriente directa están sujetas a un serio control de errores de potencial. De hecho, se usa EIS para determinar la resistencia descompensada de una celda electroquímica.

En la práctica se puede relacionar una gráfica de impedancia obtenida para un sistema electroquímico con uno o más circuitos equivalentes. Para la elección de un circuito equivalente se tiene que tener una idea de los mecanismos presentes, apoyo de otras técnicas e información reportada en la bibliografía del sistema. Una vez elegido un modelo particular, se puede correlacionar propiedades físicas o químicas con elementos de circuitos y extraer valores numéricos para ajustar los datos del modelo del circuito.

La teoría de Impedancia electroquímica es una rama desarrollada a partir de la teoría de corriente alterna que describe la respuesta de un circuito a un voltaje o corriente alternante como una función de la frecuencia.

En la teoría de corriente directa (un caso especial de la teoría de corriente alterna donde la frecuencia es igual a 0 Hertz) la resistencia está definida por la Ley de Ohm:

$$E = IR \quad (36)$$

Usando la ley de Ohm, se puede aplicar un potencial de corriente directa (E) a un circuito, midiendo la corriente resultante, y calcular la resistencia (R) o determinar cualquier término de la ecuación si los otros dos son conocidos. Los valores de potencial son medidos en volts (V), los de corriente en amperes (A) y los de resistencia en Ohms (Ω). Únicamente el resistor es el elemento que impide el flujo de electrones en un circuito de corriente directa.

En la teoría de corriente alterna, donde la frecuencia es diferente de cero, la ecuación análoga es:

$$E = ZI \quad (37)$$

Como en la ecuación (33), E e I están definidos como potencial y corriente, respectivamente. Z está definida como impedancia, la resistencia equivalente en corriente alterna. Los valores de impedancia son también medidos en ohms (Ω). Además de los resistores, los capacitores e inductores, impiden el flujo de electrones en los circuitos de corriente alterna.

En una celda electroquímica, algunos de los fenómenos que pueden impedir el flujo de electrones son: la resistencia del electrolito, cinéticas electroquímicas lentas, reacciones que utilizan productos intermediarios, difusión entre otros. Los fenómenos anteriores pueden ser considerados análogos a resistores, capacitores e inductores que impiden el flujo de electrones en un circuito de corriente alterna.

Los términos de resistencia e impedancia, ambos denotan una oposición al flujo de electrones o corriente. En los circuitos de corriente directa, solamente los resistores producen este efecto. En los circuitos de corriente alterna, otros dos elementos de circuito, capacitores e inductores impiden el flujo de electrones.

La impedancia total en un circuito es la oposición combinada de todos sus resistores, capacitores e inductores hacia el flujo de electrones. La oposición de los capacitores e inductores recibe el mismo nombre, reactancia, simbolizada por X y medida en ohms. Ya que el símbolo de capacitancia es C, la reactancia capacitiva está simbolizada por X_c . Similarmente, ya que símbolo para inductancia es L, la reactancia inductiva está denotada por X_L . La impedancia puede ser expresada como un número complejo, donde la resistencia es el componente real y la combinación de capacitancia e inductancia es el componente imaginario.

Los capacitores e inductores no solamente afectan la magnitud de una corriente alterna sino también sus características dependientes del tiempo o fase. Cuando casi toda la oposición hacia el flujo de corriente viene de la reactancia capacitiva, se dice que un circuito es altamente capacitivo y la corriente se adelanta al voltaje aplicado en el ángulo de fase. Cuando casi toda la oposición hacia el flujo de corriente viene de su reactancia inductiva, se dice que un circuito es altamente inductivo y la corriente se atrasa al voltaje aplicado en el ángulo de fase. Cuanto más inductivo es un circuito, más cercana es la diferencia en que el ángulo de fase se aproxime a 90° .

Algunas veces es más fácil llevar a cabo cálculos usando la admitancia, el recíproco de la impedancia. La admitancia está simbolizada por Y midiéndose en siemens (S). Como la impedancia, la admitancia puede ser expresada en un número complejo, donde la conductancia, el

recíproco de la resistencia, es el componente real, y la susceptancia, el recíproco de la reactancia, es el componente imaginario.

La corriente sinusoidal puede ser descrita por la siguiente ecuación:

$$i(t) = A \sin(\omega t + \theta) \quad (38)$$

donde $i(t)$ es la corriente instantánea, A es la máxima amplitud, ω es la frecuencia en radianes por segundo ($2\pi f$, siendo f la frecuencia en Hertz), t el tiempo y θ el ángulo de fase en radianes.

El análisis de vectores provee un método conveniente de caracterizar las ondas generadas por la corriente alterna y nos lleva a describir la onda en términos de su amplitud y características de fase. Existen varias formas de representar los vectores analizados; en términos del ángulo de fase (θ) y la magnitud de la corriente ($|I|$). Para un análisis numérico más conveniente los ejes están definidos como real (I') e imaginario (I''). Los componentes real e imaginario pueden ser manejados como un único número en ecuaciones complicadas, si la notación de número complejo es usada.

Usando la convención de números complejos, un vector de corriente alterna puede ser definido como la suma de sus componentes real e imaginario:

$$I_{\text{Total}} = I' + jI'' \quad (39)$$

Los componentes real e imaginario de un voltaje o corriente de señal alternos están definidos con respecto a alguna señal u onda de referencia. El componente real está en fase con la onda de referencia, y el componente imaginario está exactamente 90 grados desfasado. La señal de referencia nos permite expresar las señales de voltaje o corriente como vectores con respecto a los mismos ejes de coordenadas. Esto facilita la manipulación matemática de las cantidades de estos vectores.

Específicamente, esto nos permite usar la ecuación (34) para calcular el vector de impedancia como el cociente de los vectores de voltaje y corriente:

$$Z_{\text{Total}} = \frac{E' + jE''}{I' + jI''} \quad (40)$$

donde el vector de voltaje de corriente alterna, E , puede también ser expresado como un número complejo:

$$E_{\text{Total}} = E' + jE'' \quad (41)$$

La expresión del vector resultante para la impedancia:

$$Z_{\text{Total}} = Z' + jZ'' \quad (42)$$

Está definida en términos de los mismos ejes de coordenadas como los vectores de corriente y voltaje. La magnitud absoluta de la impedancia, esto es la longitud del vector, puede ser expresada como:





$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (43)$$

y el ángulo de fase se define como:

$$\tan \theta = \frac{Z''}{Z'} \quad (44)$$

A continuación se analizarán las expresiones para algunos circuitos eléctricos simples. La Tabla 22 muestra las expresiones de impedancia de un resistor, capacitor e inductor. La impedancia de un resistor no tiene componente imaginario. El ángulo de fase es cero grados, esto es, la corriente está en fase con el voltaje. Tanto la corriente como la impedancia son independientes de la frecuencia.

Tabla 22 Expresiones de impedancia para algunos elementos eléctricos.

Elemento de circuito	Ecuación de impedancia
	$Z = R \quad j = \sqrt{-1}$
	$Z = -\frac{j}{\omega C} \quad \omega = 2\pi f$
	$Z = j\omega L \quad \omega = 2\pi f$
	$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$

Contrariamente, la impedancia de un capacitor no tiene componente real. Su componente imaginario está en función tanto de la capacitancia como de la frecuencia. La corriente a través de un capacitor está desfasada 90° con respecto al voltaje. Debido a que la impedancia de un capacitor varía inversamente con la frecuencia, en altas frecuencias su impedancia tiende a cero; mientras en bajas frecuencias (corriente directa) la impedancia de un capacitor tiende hacia valores infinitos.

En un inductor la corriente está 90° fuera de fase con el voltaje que lo cruza, la corriente se retrasa con respecto al voltaje. También, conforme la frecuencia incrementa, la impedancia de un inductor aumenta, mientras en bajas frecuencias su valor tiende a cero.

Para determinar la impedancia total de una combinación de elementos simples se combina los valores de impedancia de acuerdo con las leyes de suma para cada elemento. Para dos elementos de circuito en series, la impedancia equivalente es la suma del vector de los valores de impedancia individuales.

$$Z_{\text{equi}} = Z_1 + Z_2 \quad (45)$$

En una representación numérica compleja, la parte real debe ser agregada junto a la forma del componente real de la combinación de series y la parte imaginaria debe ser agregada a la forma del componente imaginario de la combinación.

$$Z'_{eq} + jZ''_{eq} = (Z'_1 + Z'_2) + j(Z''_1 + Z''_2) \quad (46)$$

Se puede estudiar un circuito equivalente mediante la derivada de la ecuación de impedancia. Sin embargo, lo más simple para representar y analizar resultados es sobre el diagrama resultante. En este se puede obtener una buena representación de los componentes reales e imaginarios de la impedancia (Diagrama de Nyquist) y el ángulo de fase como una función de la frecuencia aplicada (Diagrama de Bode).

La combinación de elementos eléctricos presentado en la Tabla 22, conocido como circuito de Randles, modela la impedancia electroquímica de una interfase constituida por una reacción electroquímica sin efectos físicos o químicos adicionales como difusión, capas de productos, adsorción, por citar algunos. Fácilmente se pueden adecuar otros componentes en el circuito de Randles asociados con estos fenómenos físicos. Si se conoce la resistencia a la polarización o la resistencia a la transferencia de carga se pueden calcular las velocidades de reacción electroquímica. Las mediciones de la capacitancia de la doble capa pueden proveer información sobre fenómenos de adsorción o desorción. En algunos sistemas, la medida de la capacitancia de la doble capa electroquímica puede no representar la capacitancia de la doble capa. Más bien, esto puede indicar el grado de formación de una película o la integridad de un recubrimiento orgánico.

La impedancia de un capacitor disminuye conforme la frecuencia incrementa, mientras que la impedancia de un resistor es constante. De esta manera, por arriba de ciertas frecuencias, la impedancia de un capacitor comienza a ser más pequeña que la de un resistor. Debido a que la impedancia de un capacitor está en paralelo con la impedancia de un resistor, el capacitor actúa corta y efectivamente para remover el resistor del circuito. A muy altas frecuencias, la impedancia de un capacitor también comenzará a ser mucho más pequeña que la de un resistor. De esta manera, a la más alta frecuencia aplicada el comportamiento del circuito de Randles está controlado casi enteramente por la impedancia de un resistor. A muy bajas frecuencias, el capacitor actúa como un circuito abierto y es efectivamente removido del circuito. La impedancia del circuito de Randles es entonces la combinación de los valores de resistencia de los dos resistores en serie, la resistencia óhmica o la resistencia no compensada de la solución entre el electrodo de trabajo y el de referencia y la resistencia a la polarización o la resistencia a la transferencia de carga en la interfase electrodo/solución.

De esta manera, en los límites más bajos y altos de la frecuencia, el circuito de Randles se comporta primariamente como un resistor. El componente imaginario es muy pequeño, el ángulo de fase está cercano a cero grados, y la impedancia no cambia con la frecuencia. A frecuencias intermedias, la impedancia del capacitor comienza a tener un efecto y el circuito comienza a ser más capacitivo. El componente imaginario comienza a ser significativo, el ángulo de fase se empieza a aproximar a 90°, y la impedancia del circuito comienza a ser dependiente de la frecuencia.

En el diagrama de Nyquist, también llamado Cole-Cole se grafica el componente de impedancia imaginaria (Z'') contra el componente de impedancia real (Z') a cada frecuencia de excitación. Se

observa que a altas frecuencias, la impedancia del circuito de Randles es casi enteramente creada por la resistencia óhmica. La frecuencia alcanza su valor límite al final del semicírculo, donde éste toca el eje de las X. En los límites de bajas frecuencias, el circuito de Randles también se aproxima a la resistencia pura, pero ese valor incluye la resistencia óhmica. La frecuencia alcanza su valor más bajo al cerrar el semicírculo a la derecha.

El diagrama de Nyquist tiene algunas ventajas. La primera es que el formato de la gráfica permite fácilmente ver los efectos de la resistencia óhmica solamente extrapolando hacia el eje de las x el semicírculo del lado izquierdo. Otra ventaja de este formato es que enfatiza los componentes del circuito que se encuentran en serie, tal como la resistencia óhmica. Una de las desventajas es que la frecuencia no aparece explícitamente. Y aunque las resistencias óhmica y de polarización pueden ser fácilmente de lectura, la capacitancia del electrodo puede ser calculada sólo después de que se conoce la información de la frecuencia.

El diagrama de Bode permite examinar la impedancia absoluta $|Z|$ y el ángulo de fase θ de la impedancia como una función de la frecuencia en forma logarítmica. El diagrama de Bode tiene distintas ventajas en comparación con el diagrama de Nyquist, ya que la frecuencia aparece en uno de sus ejes es más fácil entender como la impedancia depende de la frecuencia. El diagrama usa el logaritmo de la frecuencia para permitir graficar un gran amplio rango de frecuencias, siendo cada década de igual importancia.

En el caso de pruebas de corrosión en sales fundidas algunas consideraciones para los elementos usados como simuladores de fenómenos físicos deben ser hechas y se presentan a continuación.

Por lo regular en la corrosión por sales fundidas los elementos capacitivos no siguen el comportamiento de un capacitor eléctrico por lo que se han hecho modificaciones para el ajuste de un circuito con un elemento de fase constante, EFC, descrito por la ecuación:

$$Z_{EFC} = \frac{1}{T(j\omega)^N} \quad (47)$$

En la ecuación 44 el elemento de fase constante es definido por dos variables: **T** y **N**. El EFC puede ser usado en un circuito equivalente para modelar la inhomogeneidad del sistema en los valores de sus elementos capacitivos. Por ejemplo una superficie rugosa o porosa puede causar una capacitancia de valor **T** y un valor de **N** entre 0.8 y 1.

Por otro lado hay elementos usados para simular el fenómeno difusivo y son llamados componentes Warburg. El tipo de calificativo dado a cada elemento consistirá en la clase de difusión y sus variables tomarán intervalos de valores asociados a un fenómeno físico conocido, por ejemplo:

El elemento Warburg semi-infinito, W infinito; usado en el circuito equivalente que describe la Figura 45 (a), simula una difusión en donde la distancia que recorren los iones cargados que limitan el proceso corrosivo es muy grande (condición de frontera $x \rightarrow \infty, C \rightarrow C_0$, donde x significa la distancia de la interfase y C la concentración de especie química); y por lo tanto la técnica no es capaz de obtener información dicha la distancia. La expresión matemática de este comportamiento puede ser expresada de la siguiente manera[114]:

$$Z_w = A_w (j\omega)^{N_w} \quad (48)$$

La expresión 45 del elemento de difusión infinita es muy parecida a la de un elemento de fase constante por lo que un EFC puede simular el comportamiento de este tipo de difusión. El **EFC-T representara el inverso de A_w** (Modulo de Warburg) y **N con valores negativos representara a N_w** (coeficiente de Warburg). El valor de N_w puede entre 0 y -0.5 ($-0.5 \leq N_w < 0$). Si $N_w = -0.5$ la difusión de los oxidantes es paralela con el gradiente de concentración de los oxidantes. Si $N_w > 0.5$ la difusión de los oxidantes se desvía del gradiente de concentración de oxidantes, por ejemplo "difusión tangencial".

El elemento de Finito de Warburg, W finita; usado en el circuito equivalente que describe la Figura 45(c), simula la difusión de las partículas oxidantes en un espesor pequeño (finito) y la distancia puede ser detectada por la técnica. La expresión matemática para este elemento se presenta en la ecuación

$$Z_{ws} = \frac{R \tanh((jT\omega)^P)}{(jT\omega)^P} \quad (49)$$

En la expresión 46 la variable R es la resistencia de la película; la variables T , el cociente $\frac{L^2}{D}$ (L es igual a la distancia efectiva de difusión y D es el coeficiente de difusión de la partícula); P es asociado con la el tipo de difusión parecida al elemento W infinito, por lo regular su valor es aproximado a 0.5.

Bibliografía

1. Liu, C.T. and J.O. Stieger, *Ductile Ordered Intermetallic Alloys*. Science 1984. **226**(4675): p. 636-642.
2. Judkings Roddie, R. and S. Rao Udaya, *Fossil energy applications of intermetallic alloys*. Intermetallics, 2000. **8**(9-11): p. 1347-1354.
3. Romo Castañeda, J.C., *Caracterización de una aleación Fe-Al*. 2005, Universidad Nacional Autónoma de México: Distrito Federal. p. p. 72.
4. Sequeira, C.A.C., ed. *Fireside Corrosion in Boilers and Waste Incinerators*. High Temperature Corrosion in Molten Salts in Molten Salt Forum, ed. C.A.C. Sequeira. Vol. 7. 2003, Trans Tech Publications Ltd: United Kingdom. 105-116.
5. Kofstad, P., *High temperature oxidation of metals*. 1967, New York: John Wiley and Sons.
6. Liu, C.T. and C.L. White, *Desing of Ductile polycrystalline Ni₃Al alloys*, in *MRS Proc. Symp. on High Temperature Ordered Intermetallic Alloys*. 1985. p. 365-380.
7. Cahn, R.W., *Intermetallic Compunds: History and Prospects*. Metals, Materials, and Processes 1989. **1**: p. 1.
8. Stoloff, N.S. and R.G. Davies, *Mechanical Properties of Ordered Alloys*. Pro. Mater. Sci., 1966. **13**: p. 1.
9. *Mechanical Properties of Intermetallic Compounds* ed. J.H. Westbrook. 1960, New York: Willey.
10. *Intermetallic Compounds*, ed. J.H. Westbrook. 1967, New York: Willey.
11. *Ordered alloys-Structural Applications and Physical Metallurgy* ed. B.H. Kear, et al. 1970, Baton Rouge, LA: Claitors Pub. Div.
12. Stoloff, N.S., C.T. Liu, and S.C. Deevi, *Emerging applications of intermetallics*. Intermetallics, 2000. **8**: p. 1313-1320.
13. Liu, C.T., et al., *Recent advances in B2 iron aluminide alloys: deformation, fracture and alloy desing*. Materials Science and Engeneering 1998. **A258**: p. 84-98.
14. Liu, C.T., et al., *Development of Nickel-Iron Aluminides*. 1987, Oak Ridge National Laboratory
15. June, M. and S. J.W. *Iron aluminide hot gas filter development*. in *Proc. Adv. Coal-based Power and Environmental Systems*. 1998: US Department of Energy.
16. Tortorelli, P.F., et al., *Evaluation of iron aluminides for hot gas filter applications*, in *Proc. Adv. Coal-Based Power and Enviromental Systems '98*. 1998, US Department of Energy.
17. Tortorelli, P.F., et al., *Iron aluminide filters for hot-gas clean up*, in *1998 International Gas Turbine and Aeroengine Congress*. 1999, ASME International.
18. Wright, I.G., et al. *Development of ODS-Fe₃Al Alloys*. in *Proc. of twelfth Annual Coference on Fossil Energy Materials*. 1998. Knoxville: US Department of Energy
19. Lin, D., A. Shan, and D. Li, *Superplasticity in Fe₃Al-TiAl Alloy with Large Grains*. Scripta Metall. Mater., 1995. **31**: p. 1455.
20. Mutasa, B.M., *Defect Structures in Ordered Intermetallics; Grain Boundaries and Surfaces in FeAl, NiAl, CoAl, and TiAl*. 1997, Virginia State University Blacksburg Virginia.
21. McKamey, C.G., et al., *A review of recent developments on Fe₃Al-based alloys*. J. Mater. Res., 1991. **6**(8): p. 1779-1805.
22. McKamey, C.G. and C.T. Liu, *Chromium Addition and Environmental Embrittlement in Fe₃Al*. Scripta Metall., 1990. **24** (**11**): p. 2192-2122.
23. Sikka, V.K., *Commercializacion of Nickel and Iron Aluminides*, in *Proceedings of the International Symposium on Nickel and Iron Aluminides*, Seetharama, C. Deevi, and et al., Editors. 1997, ASM International, Materials Park.: OHIO. p. 361-375.

24. Sikka, V.K., S. Viswanathan, and C.G. MacKamey, *Development and commercialization status of Fe₃Al- based intermetallics alloys*, in *Structural Intermetallics*, R. Darolia and et al., Editors. 1993. p. 483-491.
25. Banovic, S.W., et al., *Investigation of Iron Aluminide Weld Overlays*. 1999, Oak Ridge National Laboratory: Tennessee.
26. Banovic, S.W., J.N. DuPont, and A.R. Marder, *Iron aluminide weld overlay coatings for boilers tube protection in coal-fired low NO_x boilers*, in *Proc. Eleventh Fossil Energy Materials Conf.*, R.R. Judkins, Editor. 1997, US Department of Energy. p. 279-288.
27. Vedula, K. and J. Stephens. *B2 aluminides for high temperature applications* in *Materials Research Society Symposium Proceedings*. 1987. p. 381-391.
28. Lin, D., A. Shan, and D. Li, *Study of Superplastic Deformation in an FeAl Based Alloy with Large Grains*. *Scripta Metall. Mater.* , 1995. **33**(4): p. 681-685.
29. Sequeira, C.A.C., ed. *Hot Corrosion in Gas Turbines*. High Temperature Corrosion in Molten Salts in Molten Salt Forum, ed. C.A.C. Sequeira. Vol. 7. 2003, Trans Tech Publications Ltd: United Kingdom. 85-104.
30. Sequeira, C.A.C., ed. *Fundamentals of Molten Salt Corrosion*. High Temperature Corrosion in Molten Salts in Molten Salt Forum, ed. C.A.C. Sequeira. Vol. 7. 2003, Trans Tech Publications Ltd: United Kingdom. 3-40.
31. N.K., A., *Physics and Chemistry of Surfaces* 2nd ed. 1938, London: Oxford University Press.
32. J.A.V., B., *Electrocapillarity. The Chemistry and Physics of Electrodes and Other Charged Surfaces* 1940, London: Methuen and Co.
33. Sequeira, C.A.C., ed. *Electrochemistry of Corrosion in Molten Salts*. High Temperature Corrosion in Molten Salts in Molten Salt Forum, ed. C.A.C. Sequeira. Vol. 7. 2003, Trans Tech Publications Ltd: United Kingdom. 41-60.
34. Plambeck, J.A., *10th Fused Salt Metals*, in *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements.*, J.B. Allen, Editor. 1973, M. Dekker: New York.
35. Porcayo-Calderón, J.; Fenómenos de la Corrosión de Materiales Estructurales a Temperatura Elevada, Cursos de Red Prometeo, J. Trilleros Ed., 2006, <http://prometeo.ucsc.cl>, 52, Power Point Presentation
36. Sequeira, C.A.C., *Electrochemistry of Iron in Sodium-Sulfate at 1173K. Thermodynamic Diagrams*. *British Corrosion Journal*, 1981. **16**(3): p. 94-101.
37. Mamantov, G., ed. *Molten Salts: Characterization and Analysis*. 1969, Marcel Dekker: New York.
38. Sequeira, C.A.C. and M. Hocking, *Potentiometric Measurements on Oxygen Electrodes in Molten Sodium-Sulfate*. *Electrochimica Acta*, 1977. **22**(10): p. 1161-1165.
39. Sequeira, C.A.C., *Chronopotentiometric Studies of the Oxygen Electrode in Molten Sodium-Sulfate*. *Journal of the Electrochemical Society*, 1989. **136**(10): p. 2909-2913.
40. Edeleanu, C., J.G. Gibson, and J.E. Meredith, *Journal Iron and Steel International*, 1950. **196**: p. 59.
41. Janz, G.J., R.P.T. Tompkins, and *Corrosion in Molten Salts Annotated Bibliography*. *Corrosion*, 1979. **35**: p. 485.
42. Lad, R.A. and S.L. Simon, *A Study of Corrosion and Mass Transfer of Nickel by Molten Sodium Hydroxide*. *Corrosion*, 1954. **10**: p. 435.
43. Gurovich, E.I., *Deistvie Rasplavlennykh Khloridov Litiya, Natriya I Kaliya Na Nikel, Med I Nekotorye stali*. *Zh. Prikl. khim.*, 1954. **27**: p. 395.
44. Tomashov, N.D. and N.I. Tugarinov, 1957. *Zh. Prikl. khim.* **30**: p. 681.
45. Gurovich, E.I., *Zh. Prikl. khim.*, 1956. **29**: p. 358.
46. Gurovich, E.I., *Zh. Prikl. khim.*, 1959. **32**: p. 836.

47. Sequeira, C.A.C. and M. Hocking, *Corrosion of Nickel in Sodium Sulfate-Sodium Chloride Melts*. Journal of Applied Electrochemistry, 1978. **8**(2): p. 145-160.
48. Reedy, T.B., *Electrochemistry Technology*, 1963. **1**: p. 325.
49. *High Temperature Corrosion in Molten Salts*, ed. C.A.C. Sequeira. 2003, United Kingdom: Trans Tech Publications LTD.
50. Laitinen, H.A. and C.H. Liu, *An Electromotive Force Series in Molten Lithium Chloride-Potassium Chloride Eutectic*. J. Am. Chem. Soc., 1958. **80**: p. 1015.
51. Laitinen, H.A. and J.W. Pankey, *Halogen, Iron and Vanadium Potentials in Lithium Chloride Potassium Chloride Eutectic*. J. Am. Chem. Soc., 1959. **81**: p. 1053.
52. Hill, D.L. and R.A. Osteryoung, *An Electrochemical Study of Uranium in Fused Chlorides*. J. Electrochem. Soc., 1960. **107**: p. 698.
53. Minh, N.Q. and B.J. Welch, *The Reduction of HCl Dissolved in LiCl-KCl*. Aus. J. Chem., 1975. **28**: p. 965-973.
54. Gonzáles Rodriguez, J.G., A. Ramirez Luna, and et al., *Molten salt corrosion resistance of FeAl alloy with additions of Li, Ce and Ni*. Materials Science and Engineering A, 2005. **399**(1-2): p. 344-350.
55. Okanda, Y., et al., *Effect of Ce Additions on the Microstructure and High Temperature corrosion behavior of Fe-30Cr-5Al Alloys*. Trans. jap. Inst. Met., 1986. **27**: p. 680.
56. Okanda, Y., et al., *The Effects of Ce Additions on the High Temperature Corrosion Behavior of Fe-30Cr-5Al alloy in 80% Na₂SO₄-20%NaCl Molten Salt*. Metall. Trans., 1983. **14 A**: p. 2131.
57. Séon, F.M., *Rare-Earths for Materials Corrosion Protection*. J. Less-Common Metals, 1989. **148**: p. 73.
58. Materials Science and Technology, *Corrosion and Environmental Degradation Vol.II* Materials Science and Technology a Comprehensive Treatment, ed. R.W. Cahn, P. Haasen, and E.J. Kramer. Vol. 2. 2000, Weinheim, Germany.: WILEY-VCH. 507.
59. Tortorelli, P.F. and J.H. DeVan, in *Oxidation and Corrosion of Intermetallic Alloys*, G. Welsch and P.D. Desai, Editors. 1996, Metals Information Analysis Center, Purdue University: West Lafayette, IN.
60. Pint, B.A., P.F. Tortorelli, and I.G. Wright, *The oxidation behavior of ODS iron aluminides*. Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion, 1996. **47**(12): p. 663-674.
61. Pint, B.A., P.F. Tortorelli, and I.G. Wright, *High-temperature oxidation life characteristics of ODS-Fe3Al*. High Temperature Corrosion and Protection of Materials 4, Pts 1 and 2, 1997. **251**(2): p. 195-201.
62. Prübner, K. and B.A. Pint. 1998, Oak Ridge National Laboratory.
63. DeVan, J.H., H.S. Hsu, and M. Howell, *Report T M-11176*. 1989, Oak Ridge National Laboratory: Oak Ridge, Tennessee.
64. Gesmundo, F. and et al., in *Materials for Advanced Power Engineering* D. Cousouradis and et al., Editors. 1994, Klumer Academic. p. 1657-1667.
65. Natesan, K. and P.F. Tortorelli, in *International Symposium on Nickel and Iron Aluminides: Processing, Properties, and Applications* C.S. Deevi and et al., Editors, ASM International: Materials Park, Ohio. p. 265-280.
66. Mrowec, S., *The Problem of Sulfur in High Temperature Corrosion*. Oxid. Met., 1995. **44**(1-2): p. 177-209.
67. Patnaik, P.C. and W.W. Smeltzer, *Sulfidation Properties of Fe-Al Alloys (6-28%at. Al) at 1173K in Sulfur Vapor at P_{S₂}=1.45X10⁻³Pa*. J. Electrochem. Soc., 1985. **132**(5): p. 1226-1232.
68. Straffor, Kn and R. Manifold, *Effects of Aluminum Alloying Additions on Sulfidation Behavior of Iron*. Oxid. Metal., 1972. **5**(2): p. 85-112.

69. Smith, P.J. and W.W. Smeltzer, *A Method for Long-Term Sulfidation of Metal at Low Sulfur Pressures and Application to Sulfidation of an Fe-20%at.Al Alloy at 1023 K*. *Oxid. Met.*, 1987. **28**(5-6): p. 291-308.
70. Hochman, R.F., in *Prop. High Temperature Alloys*, Z.A. Foroulis, Editor. 1976, The Electrochemical Society: Pennington, N.J. p. 715-732.
71. Grabke, H.J., *Metal Dusting of Low-Alloy and High-Alloy Steels*. *Corrosion*, 1995. **51**(9): p. 711-720.
72. Straub, S., et al., *Metal dusting of Fe₃Al and (Fe,Ni)₃Al*. *Mater. Corros.*, 1996. **47**: p. 701-702.
73. Natesan, K. and R.N. Johnson, in *Heat-Resistant Materials II*, K. Natesan, G. P., and G.Y. Lai, Editors. 591-599, ASM International: Materials Park, Ohio. p. 501-599.
74. Bakker, W.T., *Corrosion of Iron Aluminides in HCl-Containing Coal Gasification Environments Paper No. 198*, in *Corrosion 98*. 1998, NACE International: Houston, TX.
75. Gaskell, D.R., *Introduction to Metallurgical Thermodynamics* 1981, New York: Mac Graw Hill
76. Doychak, J., in *Intermetallic Compounds, Principles*, J.H. Werbrook and R.L. Fleischer, Editors. 1994, J. Wiley and Sons Ltd.: New York.
77. Tomaszewicz, P. and G.R. Wallwork, *Iron-aluminum alloys: A review of their oxidation behaviour*. *Rev. High Temp. Mater.*, 1978. **4**: p. 75-105.
78. Tomaszewicz, P. and G.R. Wallwork, *Observations of Nodule Growth During the Oxidation of Pure Binary Iron Aluminum Alloys*. *Oxi. Met.*, 1983. **19**(5-6): p. 165-185.
79. DeVan, J.H. and P.F. Tortorelli, *The Oxidation Sulfidation Behavior of Iron-Alloys Containing 16-40%at.Al*. *Corros. Sci.*, 1993. **35**: p. 1065-1071.
80. Tortorelli, P.F. and J.H. DeVan, *Behavior of Iron Aluminides in Oxidizing and Sulfidizing Environments*. *Mater. Sci. Eng. A*, 1992. **153**(1-2): p. 573-577.
81. Sakiyama, M., P. Tomaszewicz, and G.R. Wallwork, *Oxidation of Iron-Nickel Aluminum Alloys in Oxygen at 600-800°C*. *Oxid. Met.*, 1979. **13**(4): p. 311-330.
82. Pint, B.A., in *Fundamental Aspects of High Temperature Corrosion*, D.A. Shores, R.A. Rapp, and P.Y. Hou, Editors. 1997, The Electrochemical Society: Pennington, New Jersey. p. 62-73.
83. Renuschet, D. and et al., in *Fundamental Aspects of High Temperature Corrosion*, D.A. Shores, R.A. Rapp, and P.Y. Hou, Editors. 1997, The Electrochemical Society: Pennington, New Jersey. p. 74-85.
84. Natesan, K., *FMP-92 1*, in *Proc. 6th Annual Conf. on Fossil Energy Materials* 1992, Oak Ridge National Laboratory. p. 271.
85. Tomaszewicz, P. and G.R. Wallwork, *The Oxidation of Fe-Al Alloys Containing Chromium, Nickel, or Manganese*. *Corrosion*, 1984. **40**(4): p. 152-157.
86. Rybicki, G.C. and J.L. Smialek, *Effect of the theta-alpha Al₂O₃ Transformation on the Oxidation Behavior of Beta-NiAl+Zr*. *Oxid. Met.*, 1989. **31**(3-4): p. 275-304.
87. Rommerskirchen, I., B. Eltester, and H.J. Grabke, *Oxidation of beta-FeAl and Fe-Al alloys*. *Mat. Corros.*, 1996. **47**(11): p. 646-649.
88. Prasanna, K.M.N., et al., *Effect of theta-alumina formation on the growth kinetics of alumina-forming superalloys*. *Oxid. Met.*, 1996. **46**(5-6): p. 465-480.
89. Quadackers, W.J. and K. Bongartz, *The Prediction of Breakaway Oxidation for Alumina Forming ODS Alloys Using Oxidation Diagrams*. *Werkst. Korros.*, 1994. **45**(4): p. 232-238.
90. Quadackers, W.J. and M.J. Bennett, *Oxidation-Induced Lifetime Limits of Thin-Walled, Iron-Based, Alumina Forming, Oxide Dispersion-Strengthened Alloy Components*. *Mater. Sci. Technol.*, 1994. **10**(2): p. 126-131.

91. Bennett, M.J., J.H. DeVan, and P.F. Tortorelli, in *Microscopy of Oxidation 3*, S.B. NewComb and J.A. Little, Editors. 1997, Institute of Materials: London. p. 233-245.
92. Wright, I.G., et al., *High Temperature Oxidation Life characteristics of ODS-Fe₃Al*. *Mate. Sci. Forum* 251, 1997. **254**: p. 195-201.
93. Tortorelli, P.F., B.A. Pint, and I.G. Wright, in *Eleventh Annual Conf. Fossil Energy Materials*, R.R. Judkins, Editor. 1997, US Department of Energy.
94. Funkenbush, A.W., J.G. Smeggil, and N.S. Bornstein, *Reactive Element Sulfur Interaction and Oxide Scale Adherence*. *Metall. Trans. A*, 1985. **16** (6): p. 275-305.
95. Smeggil, J.G., A.W. Funkenbush, and N.S. Bornstein, *A Relationship between Indigenous Impurity Elements and Protective Oxide scale Adherence Characteristics* *Metall. Trans. A*, 1986. **17**(6): p. 923-932.
96. Smialek, J.L., *Adherent Al₂O₃ Scales Formed on Undoped NiCrAl Alloys*. *Metall. Trans. A*, 1987. **18**(1): p. 164-167.
97. Lees, D.G., *On the Reasons for the Effects of Dispersions of Stable Oxides and Additions of Reactive Elements on the Adhesion and Growth-Mechanisms of Chromina and Alumina Scales-the Sulfur Effect*. *Oxid. Met.*, 1987. **27**: p. 75-81.
98. Smialek, J.L., et al., *Thin Solid Films*, 1994. **253**: p. 285-292.
99. Hou, P.Y. and et al., in *Microscopy of Oxidation 3*, S.B. NewComb and J.A. Little, Editors. 1997, The Institute of Materials: London. p. 140-149.
100. Hou, P.Y. and R. Yu, *First principles calculations of the effect of Pt on NiAl surface energy and the site preference of Pt*. 1996, Lawrence. Berkeley National Laboratory.
101. Pint, B.A., K.B. Alexander, and P.F. Tortorelli, in *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys VI*, J.A. Horton and et al., Editors. 1995, The Materials Research Society: Pittsburg. p. 1315-1320.
102. Alexander, K.B., et al., in *Microscopy of Oxidation 3*, S.B. NewComb and J.A. Little, Editors. 1997, The Institute of Materials: London. p. 246-255.
103. Pint, B.A. and K.B. Alexander, *Grain boundary segregation of cation dopants in alpha-Al₂O₃ scales*. *J. Electrochem. Soc.*, 1998. **145**(6): p. 1819-1829.
104. Pint, B.A., *Experimental observations in support of the dynamic-segregation theory to explain the reactive-element effect*. *Oxi. Met.*, 1996. **45**(1-2): p. 1-37.
105. Pint, B.A., *Study of the Reactive Element Effect in ODS Iron-Base Alumina Formers*. *Mate. Sci. Forum* 251, 1997. **254**: p. 397-404.
106. Hancock, P. and J.R. Nicholls, *Application of Fracture Mechanics to Failure of Surface Oxide Scales*. *Mate. Sci. Technol.*, 1988. **4**(5): p. 398-406.
107. Wilber, J.P., J.R. Nicholls, and M.J. Bennett, in *Microscopy of Oxidation 3*, S.B. Newcomb and J.A. Little, Editors. 1997, The Institute of Materials London. p. 207-220.
108. Wilber, J.P. and J.R. Nicholls, in *Microscopy of Oxidation 3*, S.B. Newcomb and J.A. Little, Editors. 1997, The Institute of Materials London.
109. Stott, F.H. and A. Atkinson, *Mater. High Temp.*, 1994. **12**: p. 195-207.
110. Evans, H.E. and R.C. Lobb, *Conditions for the Initiation of Oxide Scale Cracking and Spallation*. *Corros. Sci.*, 1984. **24**(3): p. 209-222.
111. Evans, H.E., *Modeling Oxide Spallation*. *Mater. High Temp.*, 1994. **12**(2-3): p. 219-227.
112. Spiegel, M. and Y.S. Li, *Models describing the degradation of FeAl and NiAl alloys induced by ZnCl₂-KCl melt at 400-450°C*. *Corros. Sci.*, 2004. **46**: p. 2009-2023.
113. Zeng, C.L., W. Wang, and W.T. Wu, *Electrochemical-Impedance Study of the Corrosion of Ni and FeAl Intermetallic Alloy in Molten(0.62Li, 0.38K)₂CO₃ at 650°C*. *Oxidation of Metals*, 2000. **53**: p. 289-302.