

EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN CALIENTE POR SALES FUNDIDAS, EN LA ALEACIÓN T22 (2¼Cr – 1Mo), POR MEDIO DE LA TÉCNICA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO

RESUMEN

En esta investigación se evaluó el comportamiento a la corrosión de la aleación T22 (2¼ Cr – 1 Mo), al exponerse a un agente corrosivo de 80% V₂O₅ – 20% Na₂SO₄ en un rango de temperatura comprendido entre 550°C y 700°C y en un ambiente oxidante de 99%O₂ – 1%SO₂. Las velocidades y el tipo de corrosión fueron halladas mediante la técnica de Ruido Electroquímico. El análisis estadístico de los resultados, obtenidos a través del tiempo proporcionó los valores de Skewness, Kurtosis, Resistencia en Ruido y velocidades de corrosión. Los resultados mostraron que el ataque corrosivo fue más severo a las temperaturas más elevadas.

PALABRAS CLAVES: Ruido electroquímico, sales fundidas, corrosión en caliente y fluxing.

ABSTRACT

In this research, the corrosion behavior of T22 (2¼Cr – 1Mo) alloy exposed to 80%V₂O₅ - 20%Na₂SO₄ salt at a temperature range between 550°C and 700°C in 99%O₂ – 1%SO₂ gas environment was evaluated. The corrosion rate and corrosion type were found by using electrochemical noise. Skewness, Kurtosis, corrosion rate and resistance noise were obtained from statistical analysis in time. Besides, corrosion attack was more severe at higher temperatures.

KEYWORDS: Electrochemical noise, molten salts, hot corrosion and fluxing.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales metálicos que hacen parte de muchos sistemas ingenieriles (turbinas a gas, calderas, incineradores y recipientes de procesos químicos y petroquímicos), que operan a alta temperatura (500°C – 1000°C), pueden estar en contacto con gases producto de la combustión u otros gases oxidantes que tienen altos contenidos de impurezas inorgánicas. En la medida en que estos gases disminuyen su temperatura pueden condensarse y formar finas películas de sales sobre la superficie de los materiales, generándose condiciones altamente corrosivas.

Investigaciones realizadas sobre la corrosión presente en las paredes de hogar de caldera [1,2,3], que consumen carbón como combustible, han mostrado que se pueden medir los componentes resistivo y capacitivo de la reacción de corrosión, usando técnicas electroquímicas. Esto indica que las reacciones pueden tener involucrada la presencia de fases iónicas en la escama de óxido y en las capas de depósitos salinos.

Durante la combustión de los combustibles fósiles se introducen al sistema impurezas agresivas como el vanadio (V) y el azufre (S); el vanadio se transforma en pentóxido de vanadio (V₂O₅) mientras que el azufre reacciona con el sodio (Na), para formar el sulfato de sodio (Na₂SO₄). Estos compuestos forman un complejo

binario que sufre una reacción eutéctica a temperaturas por debajo de 600°C, ocasionando la fusión y la formación de una fina película de electrolito sobre las superficies metálicas dando origen a la corrosión en caliente.

En esta investigación se evaluó el comportamiento, ante el ataque corrosivo por sales fundidas, de la aleación T22 (2¼Cr – 1Mo) expuesta por inmersión en un agente corrosivo compuesto de 80% V₂O₅ – 20% Na₂SO₄ fundido en un intervalo de temperatura comprendido entre 550°C – 700°C, por medio de la técnica de ruido electroquímico. Los resultados obtenidos brindan información sobre el modo de ataque, la velocidad de corrosión y el comportamiento del material bajo estas condiciones experimentales.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Aplicación de la técnica de ruido electroquímico en la corrosión por sales fundidas

De todas las técnicas electroquímicas, el ruido electroquímico (Electrochemical Noise), presenta el mayor potencial para ser usada exitosamente en la medición de las velocidades de corrosión general y localizada que se presenta en los equipos industriales. Esta técnica fue estudiada a finales de los 70 y principios

JOSÉ LUIS TRISTANCHO R.

Ingeniero Metalúrgico, Ms.C
Profesor Auxiliar
Universidad Tecnológica de Pereira
josetris@utp.edu.co

OSCAR FABIAN HIGUERA C.

Ingeniero Metalúrgico, Ms.C
Profesor Auxiliar.
Universidad Tecnológica de Pereira
osfahico@utp.edu.co

de los 80 como medio para detectar la corrosión localizada [4].

En el estudio de ruido electroquímico no se trata con señales audibles, sino con oscilaciones en el potencial y la corriente electroquímica. Se define como potencial en ruido a las oscilaciones estocásticas del potencial electroquímico de un electrodo respecto a otro electrodo de referencia, mientras que la corriente en ruido es la oscilación estocástica de una corriente electroquímica.

Los eventos electroquímicos aleatorios que ocurren en la superficie de un metal que sufre corrosión generan un ruido en las señales de potencial y corriente. Cada tipo de corrosión; general, rendija, picado, etc., tendrá una huella o firma característica [5].

2.2. Características de la Corrosión en Caliente (Hot Corrosion)

Una vez iniciado el ataque corrosivo por sales fundidas a alta temperatura, se presentan las siguientes características:

- Los principales productos de reacción entre el metal y la capa de sal fundida son óxidos. La solubilidad de estos óxidos en el fundido define la resistencia a la corrosión.
- Las sales fundidas son conductores iónicos, por lo tanto, el ataque por corrosión en caliente es de carácter electroquímico.
- Las sales fundidas oxianiónicas (silicatos, sulfatos, carbonatos y fosfatos) muestran un comportamiento ácido – base. La acidez del electrolito define el mecanismo del proceso de corrosión.

La corrosión en caliente ó a altas temperaturas se divide en dos subtipos [6]:

- Corrosión en Caliente Tipo I: ocurre dentro de un rango de temperatura comprendido entre 800°C y 1000°C ó más, se inicia con la condensación de los depósitos de sales sobre la superficie del componente metálico, originando el ataque sobre la capa de óxido protector y por consiguiente agotando el cromo (elemento aleante) progresivamente del sustrato metálico.
- Corrosión en Caliente Tipo II: se observa en un rango de temperatura comprendido entre 600°C y 800°C, presentando una forma típica de picado. La naturaleza del picado se relaciona con la falla localizada el óxido y es consecuencia del ciclado térmico presentado por la mezcla de sales fundidas.

2.3. Disolución de los óxidos en una sal fundida

El ataque por corrosión en caliente se ve incrementado cuando los componentes del sistema (caldera, incinerador, etc.) alcanzan la temperatura de fusión del

depósito de sales. A esta temperatura se ejerce una acción fundente por parte del depósito salino sobre la capa de óxido protector, deteriorándola por disolución y favoreciendo el transporte de especies oxidantes hacia la superficie del metal y de iones metálicos hacia el depósito salino, iniciando la etapa de propagación o ataque acelerado [6].

Rapp y Goto [7], proponen un gradiente de solubilidad negativo como criterio general para la continuidad de la corrosión a alta temperatura. En este mecanismo de disolución “fluxing” se desprenden los iones metálicos de la interfase metal – óxido formando huecos y ocasionando que en la interfase óxido – sal ocurra el desprendimiento y la disolución de la capa de óxido protector. A medida que se hace una aproximación a la interfase sal – gas, este óxido disuelto se reprecipita como un óxido poroso no protector.

2.4. Mecanismo de la Corrosión en Caliente

Los mecanismos propuestos para la etapa de propagación de la corrosión en caliente tipo I son la oxidación – sulfidación y el flujo de la sal. El mecanismo de flujo de la sal fue originalmente propuesto por Goebel y Petit [8]. De acuerdo con este modelo, la eficiencia de protección de la capa de óxido superficial se puede perder como resultado del flujo de esta capa en el depósito de sales fundidas.

Un modelo común para la ocurrencia de la corrosión en caliente tipo II fue sugerido por Ultra [9], este modelo sugiere que la corrosión en caliente tipo II sigue dos etapas: la primera, en la cual se presenta la formación de un sulfato – vanadato líquido sobre la superficie metálica y la segunda en la cual se presenta la propagación de ataque vía migración de SO₃ hacía el interior y del ión metálico hacia el exterior, a través de la película de sal.

3. Procedimiento Experimental

3.1. Materiales: los electrodos de trabajo fueron fabricados con pequeños tramos de tubería de acero T22 (2¼Cr – 1Mo) con las siguientes especificaciones comerciales (%W), ver tabla 1.

C	Mn	P	S	Si	Cr	Mo	Fe
0,09	0,5	0,01	0,01	0,3	2,19	0,9	96

Tabla 1. Composición (%W) de la aleación T22.

Cada muestra para ensayos, fue cortada a un tamaño de 9mm x 9mm x 3mm, lijada a papel de carburo de silicio 600 (SiC) en todas sus caras, enjuagadas con agua destilada, desengrasadas con acetona y secadas bajo un flujo de aire caliente. Para realizar las conexiones eléctricas, las probetas fueron soldadas a un alambre de platino de alta pureza (98.99% Pt) de 15 cm. de longitud y 1,0 mm. de diámetro, con una soldadura especial de

plata – platino, se utilizaron tubos cerámicos (mullita) para aislar los alambres de platino del depósito de sal fundida, ver figura 1.

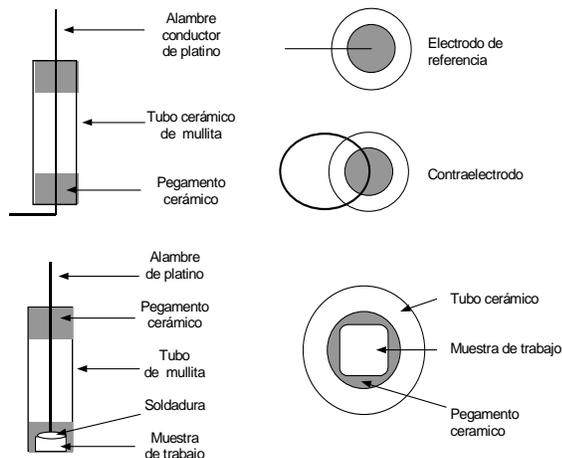


Figura 1. Esquema de los electrodos de referencia, contraelectrodo y trabajo diseñados y construidos.

Los electrodos de referencia y contraelectrodos se fabricaron con alambre de platino de alta pureza, embebidos en tubos cerámicos de mullita, para aislarlos del contacto con el depósito de sales fundidas, observar figura 1.

3.2. Celda Electroquímica: la celda diseñada para mediciones de ruido electroquímico, consistió en un arreglo de tres electrodos, un electrodo de trabajo (acero T22), un electrodo de referencia y un contraelectrodo (alambres de platino de alta pureza). Este diseño de celda electroquímica ha sido usado ampliamente en otros ensayos bajo condiciones similares de operación [10], ver figura 2.

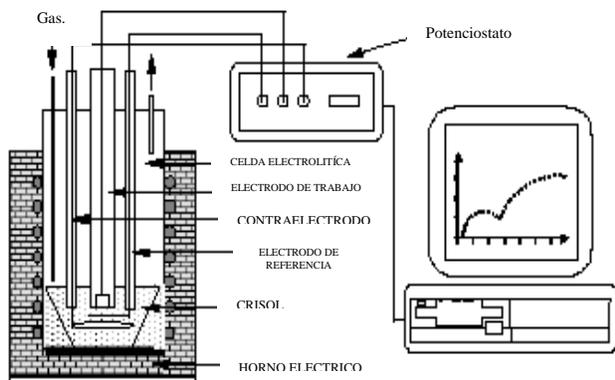


Figura 2. Diagrama esquemático de la celda electroquímica.

La tapa del reactor fue construida de tal forma que se pudieran introducir a través de ella los electrodos de

trabajo, de referencia, contraelectrodo, termopozo y los conductos de entrada y salida de gas oxidante. observar figura 2.

Las conexiones con el equipo de medida (potenciostato) fueron realizadas fuera de la cámara del reactor, evitando así interferencias ocasionadas por corrientes parásitas. La temperatura del depósito de la sal fundida era monitoreada constantemente durante la totalidad del ensayo mediante el uso de una termocupla tipo K.

El agente corrosivo con composición de 80% V_2O_5 – 20% Na_2SO_4 , se preparó con reactivos de carácter analítico, las temperaturas de ensayo se definieron en un rango comprendido entre 550°C y 70°C, la cantidad de agente corrosivo (sal) utilizada durante cada una de las pruebas fue de 30 g. Dispuesta en un crisol el cual se colocaba dentro de la cámara de un horno tubular eléctrico (diseñado para la realización de los ensayos), ver figura 3.

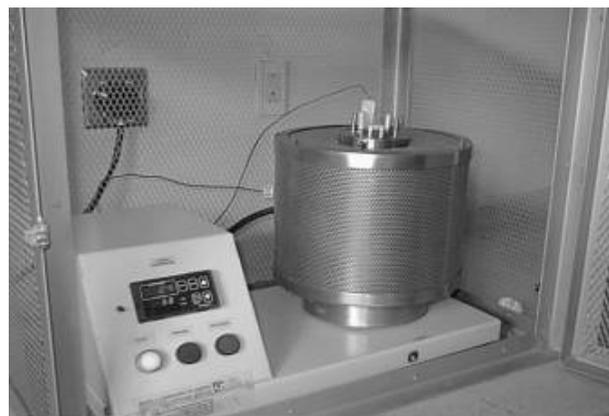


Figura 3. Horno diseñado y construido para la realización de ensayos electroquímicos.

Las curvas de polarización potenciodinámicas fueron obtenidas polarizando $\pm 250mV$ con respecto al potencial libre de corrosión (E_{CORR}) y a una velocidad de barrido de 1 mV/s se utilizó un potencióstato GAMRY (software Gamry Framework versión 3.2).

Las medidas de ruido electroquímico se realizaron mediante el uso de un potencióstato GAMRY (software E.S.A. versión 1.2).

Los ensayos electroquímicos, se realizaron sobre probetas inmersas en depósitos de sales fundidas (agente corrosivo compuesto de 80% V_2O_5 – 20% Na_2SO_4), bajo efecto de un ambiente oxidante (99% O_2 – 1% SO_2), iniciando las medidas en el momento en que el horno alcanzaba la temperatura de trabajo, una, dos y tres horas después.

3.3. Resultados Experimentales

En la figura 4 se muestran las curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas al exponer la aleación T22 (2¼Cr – 1Mo) cuando se expone a un agente corrosivo compuesto de 80% V₂O₅ – 20% Na₂SO₄, en un ambiente oxidante (99% O₂ – 1% SO₂), durante 3 horas.

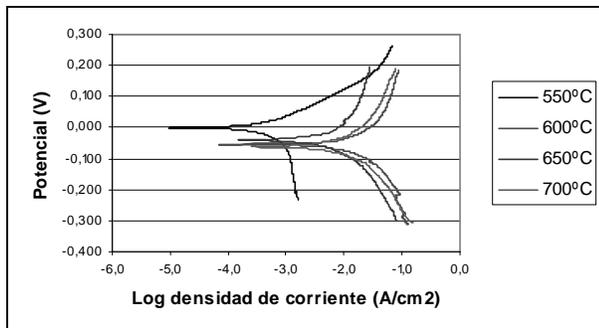


Figura 4. Curvas de Polarización de la aleación T22 a diferentes temperaturas.

De las curvas potenciodinámicas se obtienen los valores de las pendientes anódicas y catódicas, mostradas en la tabla 2, a partir de las mediciones de densidad de corriente y potencial, que en conjunto con los valores de resistencia a la polarización reportadas por la técnica de ruido electroquímico, hallados experimentalmente, tabla 3, generan las velocidades de corrosión, tabla 3.

Aleación T22.	Temp.°C	β_a	β_c	β
	550	0,20036	0,09412	0,02780
	600	0,15117	0,16319	0,03407
	650	0,18628	0,20078	0,04195
	700	0,14250	0,17952	0,03449

Tabla 2. Valores de las pendientes anódicas y catódicas.

Temp... °C	Tiempo hrs.	$R_p \times 10^{-3}$	V_{CORR} (mpy)
550	0	482,2	608
	1	177,8	1649
	2	23,5	12458
	3	25,6	11435
600	0	27,6	13044
	1	40,5	8874
	2	16,9	21159
	3	4,9	72350
650	0	5,8	76141
	1	25,7	17177
	2	12,5	35239
	3	80,9	5471
700	0	32,9	11066
	1	9,2	39626
	2	15,4	23633
	3	8,5	42915

Tabla 3. Valores de Resistencia a la polarización y de Velocidades de Corrosión.

La figuras 5 y 6 muestran las series de potencial y corriente vs. tiempo para diferentes tiempos de inmersión a 600°C y 700°C.

En la tabla 4 se muestran los valores de kurtosis y skewness, determinados por medio de la técnica de ruido electroquímico para la aleación T22 expuesta a ataque corrosivo por sales fundidas durante 2 horas.

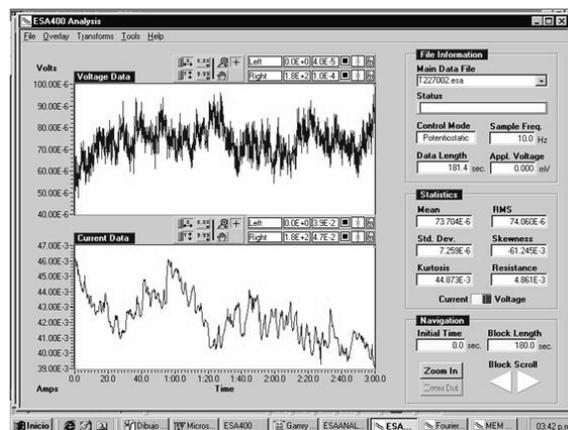


Figura 5. Espectro de potencial – tiempo y corriente – tiempo para el acero T22 a 600°C después de 2 h. de exposición.

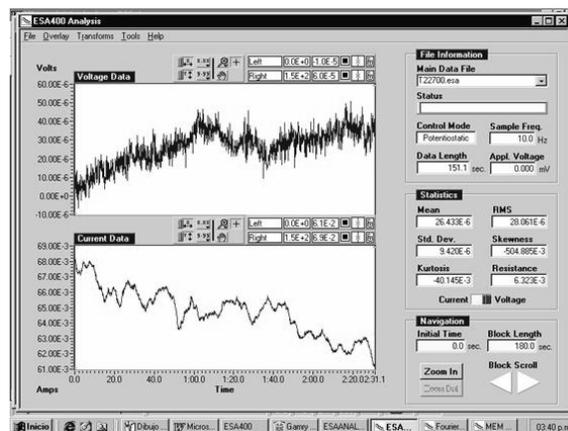


Figura 6. Espectro de potencial – tiempo y corriente – tiempo para el acero T22 a 700°C a las cero horas.

Temperatura °C	Ruido Electroquímico.	
	Kurtosis.	Skewness.
550	- 0,897	0,227
600	- 1,322	- 0,411
650	0,128	- 0,823
700	1,076	- 0,378

Tabla 4. Valores de kurtosis y skewness para el acero T22 después de 2 horas.

Las figuras 7 y 8 muestran la microfotografía de la interfase metal – capa de óxido en el acero T22 y el EDX de la capa de óxido formado sobre la superficie metálica,

después de estar en contacto con las sales fundidas durante tres horas a 700°C .

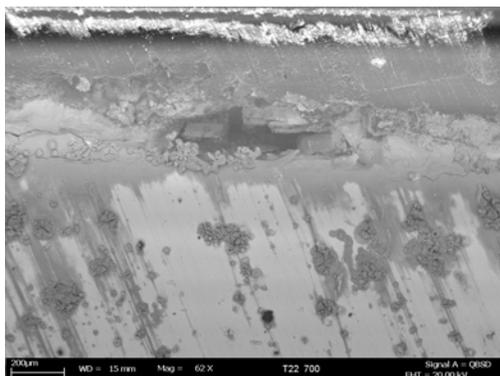


Figura 7. Microfotografía SEM de la interfase metal – capa de óxido en el acero T22.

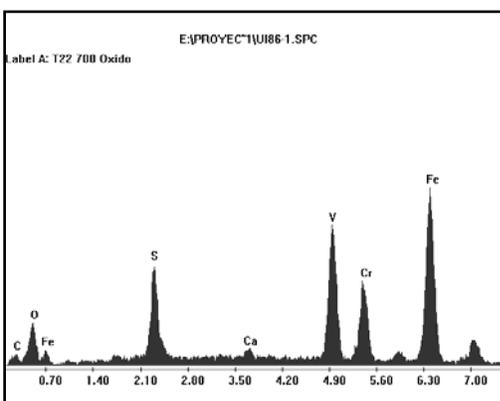


Figura 8. EDX de la capa de óxido formada sobre la superficie metálica de la aleación T22.

4. DISCUSIÓN

La resistencia al ataque por corrosión en caliente, las velocidades de corrosión y el tipo de corrosión presentadas por la aleación T22 (2¼Cr – 1Mo) se determinaron al exponer por inmersión la aleación aun agente corrosivo compuesto de 80% V₂O₅ – 20% Na₂SO₄, en un ambiente oxidante de 99% O₂ – 1% SO₂ y en un rango de temperatura comprendido entre 550°C a 700°C durante tiempos de cero, una, dos y tres horas.

Las series de ruido en potencial - tiempo, figuras 5 y 6, mostraron oscilaciones estocásticas de alta amplitud y alta frecuencia para los dos tiempos, siendo brevemente mayor el ruido en potencial a las dos horas de iniciado el ensayo. Se observan algunos transitorios de alta amplitud con oscilaciones aleatorias las cuales se pueden correlacionar con eventos de corrosión localizada que rápidamente son cubiertos por la capa de óxido que se forma sobre la superficie de la aleación.

Las series de ruido en corriente – tiempo, figuras 5 y 6, mostraron oscilaciones de baja amplitud para los dos

tiempos. A las dos horas de iniciado el ensayo se observa un mayor número de oscilaciones aleatorias. La tendencia mostrada en el espectro fue hacia un menor ruido en corriente con el aumento del tiempo, esto es ocasionado por la reprecipitación del óxido (mecanismo de fluxing).

No se observó en ninguno de los espectros características del fenómeno de picado, que se reflejan con un agudo aumento en la corriente con una correspondiente caída en el potencial.

Por los resultados obtenidos en cada uno de los ensayos se observó la formación de una capa de óxido protector compacta sobre la superficie de la aleación, esta capa de óxido es disuelta en mayor o menor proporción dependiendo de la temperatura y el tiempo de ensayo. A la temperatura de 700°C el agente corrosivo se hace más severo, aumentando, por consiguiente las velocidades de corrosión.

Los resultados reportados por la microscopía electrónica de barrido SEM y por el EDX, figuras 7 y 8 muestran la formación de capas de óxidos de hierro muy porosas, se notan presencia de huecos en el interior de la capa de óxido, y poco adherentes, formadas por reprecipitación de la capa de óxido protector disuelta en el depósito salino, que permitieron el avance, a través de ella, de elementos nocivos que atacaban el sustrato metálico y por lo tanto generaban aumentos significativos en las velocidades de corrosión.

Los datos reportados por la técnica de ruido electroquímico y por las curvas de polarización potenciodinámicas (curvas Tafel) mostraron la presencia de depósitos del tipo sulfato – vanadato en ambientes oxidantes con altas presiones inducen el ataque combinado y rápido sobre las superficies metálicas.

En el fenómeno de corrosión en caliente se presenta la disolución de los óxidos metálicos, trayendo como consecuencia un aumento en la concentración de especies metálicas en el depósito de sales fundidas. Este aumento de concentración genera un cambio drástico en las características iniciales del depósito pasando de conductor iónico a conductor electrónico, siendo esto una restricción al aplicar las técnicas electroquímicas en ensayos en donde la disolución de los óxidos metálicos se hace importante [11, 12].

El sulfato de sodio a altas temperaturas y en presencia de vanadatos se vuelve más ácido, debido al aumento de la concentración de agentes oxidantes, se incrementa también la conductividad térmica de la solución manteniendo canales de conducción mucho más rápido para el intercambio de electrones, alcanzando sitios en donde la reacción catódica tiene lugar, siendo esta la razón por la cual una sal fundida semiconductora es más

corrosiva que una sal que presente un comportamiento iónico [13].

Los valores de kurtosis y skewness reportados por la técnica de ruido electroquímico y mostrados en la tabla 4, se compararon con valores establecidos, ver tabla 5, para determinar el tipo de corrosión presente en cada ensayo, mostrando que para la aleación T22 el tipo de corrosión que se presentó fue general, no hubo evidencia de corrosión por picado, transgranular ó intragranular.

Tipos de corrosión.	Skewness.	Kurtosis.
General.	$< \pm 1$	$< \pm 1$
Picado.	$< - 2$	$> \pm 2$
Transgranular.	+ 4	- 4
Intragranular1	- 6,6	1,5 – 3,2
Intragranular2	-2 - -6	3 – 6

Tabla 5. Valores establecidos de kurtosis y skewness.

5. CONCLUSIONES

El tipo de corrosión que se observó en la aleación T22 ($2\frac{1}{4}\text{Cr} - 1\text{Mo}$) al ser expuesta a una sal compuesta por $80\% \text{V}_2\text{O}_5 - 20\% \text{Na}_2\text{SO}_4$ en peso, en una atmósfera oxidante de $99\% \text{O}_2 - 1\% \text{SO}_2$ en un rango de temperatura comprendido entre 550°C y 750°C durante tres horas, fue general.

Los resultados generados durante el desarrollo de esta investigación mostraron la severidad del ataque corrosivo por sales fundidas a altas temperaturas, reflejado en las altas velocidades de corrosión halladas por la técnica de ruido electroquímico.

La formación de una capa densa y porosa sobre la superficie metálica, después de la disolución de la capa de óxido protector, fue ratificada por los resultados reportados por la técnica de microscopía electrónica de barrido.

El mecanismo de corrosión por sales fundidas consiste posiblemente, según los resultado obtenidos, en la disolución y posterior reprecipitación de los óxidos de hierro Fe_2O_3 y de cromo Cr_2O_3 , los cuales por el efecto sinérgico conllevan una alta velocidad de corrosión.

6. BIBLIOGRAFÍA

[1] MARTÍNEZ, A., ALMERAYA, F., GAONA, C., NERI, M., Y BAUTISTA, R., La corrosión en alta temperatura., CIENTITECH., 12., 2 – 11., 1998.

[2] ALMERAYA, F., MARTINEZ, A. Y GONZALEZ, J., Electrochemical studies of hot corrosion of type 347H stainless steel., British Corrosion Journal., 33., 288 – 291., 1998.

[3] TIWARI, S and PRAKASH, S., Magnesium oxides as inhibitor of hot oil ash corrosion., Materials Science and Technology., 14., 467 – 474., 1998.

[4] URUCHURTU, J and MALO, J., Electrochemical noise as a powerful electrochemical techniques for corrosion studies research trends., Research Trends., Trends in corrosion research., 2., 49 – 60., 1997.

[5] COTTIS, R and TURGOOSE, S., Electrochemical impedance and noise, corrosion testing made easy series., NACE., 1999.

[6] WONG, A and MARCHAN, R., Molten salts corrosion of heat resisting alloys., Corrosion., 95., 465-1 – 465-16., 1995.

[7] RAPP, R and GOTO, S., Hot corrosion of metals by molten salts, molten salts 1., Electrochem. Soc., Peninton 159 – 164., 1998.

[8] GOEBEL, J., PETTIT, F and GOWARS, G., Impurity deposits in gas turbines from fuels containing sodium and vanadium., Met. Trans., 4., 261 – 274., 1973.

[9] LUTHRA, K and SPACIL, H., Model for basic fluxing for oxides., Journal Electrochem. Soc., 129., 64 – 76., 1982.

[10] CUEVAS, C., URUCHURTU, J., GONZALEZ, J., IZQUIERDO, G., PORCAYO, J and CANO, U., Corrosion evaluation of alloys 800 in sulfate/vanadate molten salts., Corrosion Science., 60., 548 – 560., 2004.

[11] FERREL, D., STOTT, F., ROCHINI, G and COLOMBO, A., Electrochemical aspects of high temperature corrosion reactions in combustion systems., U.K. Corrosion., 9., 11 – 14., 1991.

[12] COTTIS, R., Interpretation of electrochemical noise data., Corrosion., 57., 258 – 265., 2001.

[13] TRISTANCHO, J., BAEZ, S., PEÑA, D y VAZQUEZ, C., Aplicación de la técnica de ruido electroquímico para la evaluación de la corrosión en caliente por sales fundidas., DYNA., 144., 85 – 92., 2004.