

**CORROSION A ALTA TEMPERATURA DE UN ACERO 2.25Cr-1Mo EN
CONTACTO CON UNA MEZCLA DE K₂SO₄-NaCl**

**ANDREA DE LOS ÁNGELES CÁCERES JIMÉNEZ
NELSON ADOLFO CAMARGO HERNÁNDEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2004

**CORROSION A ALTA TEMPERATURA DE UN ACERO 2.25Cr-1Mo EN
CONTACTO CON UNA MEZCLA DE K₂SO₄-NaCl**

**ANDREA DE LOS ÁNGELES CÁCERES JIMÉNEZ
NELSON ADOLFO CAMARGO HERNÁNDEZ**

**Trabajo de grado presentado como requisito
Parcial para optar el título de Ingeniero Metalúrgico**

Director

**DARIO YESID PEÑA BALLESTEROS
Ingeniero Metalúrgico. Magister. Ph.D**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2004

DEDICATORIA

A DIOS, Por ser mi guía y permitirme ser quien soy.

A mi madre, mis hermanos John y Giovanni por brindarme su amor y apoyo incondicional.

A mis amigos y compañeros de universidad por su amistad desinteresada y gran apoyo.

Andrea C.

DEDICATORIA

A DIOS, quién puso a mi disposición los medios para alcanzar ésta meta.

A mis Padres Ana Victoria y Adolfo quienes siempre me apoyaron y guiaron mi vida por sendas de Amor, sinceridad y humildad .

A mi hermana quién es la fuente de mi inspiración.

Nelson C.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a:

La Universidad Industrial de Santander por permitir nuestra formación intelectual.

La Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales y a todos sus docentes por permitirnos hacer parte de ésta y darnos una formación integral.

Al Grupo de Investigación en Corrosión y todos sus integrantes por su amable colaboración.

Al profesor Darío Yesid Peña Ballesteros por su invaluable colaboración, dirección y gran apoyo en el desarrollo de esta investigación.

Al profesor Custodio Vasquez Quintero por su gran colaboración en el desarrollo de este trabajo.

Al personal técnico de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica por su amable colaboración.

A nuestros compañeros con quienes compartimos muchas experiencias.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCION	1
1. PRINCIPIOS GENERALES	3
1.1 MATERIALES UTILIZADOS EN PROCESOS A ALTA TEMPERATURA.	3
1.1.1 Oxidación en ambientes industriales	4
1.1.2 Especificaciones de los aceros	6
1.1.2.1 Aceros de baja aleación	7
1.1.2.2 Acero 2,25Cr-1Mo	7
1.2 CORROSIÓN EN CALDERAS	9
1.2.1 Corrosión del lado hogar	11
1.2.1.1 Corrosión por cenizas de carbón	12
1.2.1.2 Corrosión del lado del hogar de la pantalla de agua	13
1.2.1.3 Corrosión por cenizas de combustóleo	13
1.3 EL FENÓMENO DE CORROSIÓN POR SALES FUNDIDAS	14
1.3.1 Modelos para la corrosión por sales fundidas	17
1.3.2 Mecanismo de corrosión por depósitos de sales fundidas	18
1.3.2.1 Disolución de los óxidos del metal en las sales fundidas	19
1.3.3 Cinética de la corrosión en caliente	20
1.4 ENERGÍA DE ACTIVACIÓN	22
2. METODOLOGÍA	24
2.1 PLAN DE TRABAJO	24
2.2 PROCEDIMIENTO DEL ENSAYO	25
2.2.1 Preparación de las probetas	25
2.2.1.1 Tamaño y forma	25
2.2.1.2 Limpieza de las probetas	2

2.2.1.3 Pesado de las probetas	25
2.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	25
2.3.1 Equipos	25
2.3.1.1 Calibración del horno	26
2.3.2 Recubrimiento de las probetas	26
2.3.2.1 Preparación de la mezcla	26
2.3.2.2 Aplicación del depósito	26
2.3.3 Exposición de las probetas	27
2.3.3.1 Duración	27
2.3.4 Análisis post-exposición	27
2.3.4.1 Cambio de masa	27
2.3.4.2 Energía de activación	28
2.3.4.3 Análisis de difracción de rayos X	28
3. RESULTADOS	29
3.1 Descripción de resultados	29
3.1.1 Velocidad de corrosión	32
3.1.2 Evaluación metalográfica	36
3.1.3 Análisis de dureza	39
3.1.4 Análisis de los productos de corrosión	40
3.1.4.1 Análisis químico	40
3.1.4.2 Inspección visual	43
3.1.5 Energía de activación	44
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	47
4.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA	46
4.2 EFECTO DEL TIEMPO DE EXPOSICION	47
4.3 DUREZA	47
4.4 ANÁLISIS QUÍMICO	48
4.5 ENERGÍA DE ACTIVACIÓN	48
5. CONCLUSIONES	51

6. RECOMENDACIONES	52
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
BIBLIOGRAFIA	56
ANEXO A	59
ANEXO B	64
ANEXO C	69
ANEXO D	71

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Diagrama esquemático para el modelo de flujo por sales fundidas.	18
Figura 2. Esquema de mecanismo de corrosión por sales fundidas.	19
Figura 3. Diagrama plan de trabajo	24
Figura 4. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo a 550°C.	32
Figura 5. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo a 575°C.	33
Figura 6. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo a 600°C.	33
Figura 7. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo a 625°C.	34
Figura 8. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo a 650°C.	34
Figura 9. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo y la temperatura.	36
Figura 10. Difractograma de los productos de corrosión a 575°C	40
Figura 11. Difractograma de los productos de corrosión a 600°C	41
Figura 12. Difractograma de los productos de corrosión a 650°C	42
Figura 13. Energía de activación del acero 2,25Cr-1Mo en contacto con la sal.	45

LISTA DE FOTOGRAFÍAS

	pág.
Fotografía 1. Horno Rotatory Carbolite del G.I.C 26	
Fotografía 2. Aplicación del depósito sobre las probetas	27
Fotografía 3. Microestructura del acero 2,25Cr-1Mo en estado de entrega.	37
Fotografía 4. Microestructura del acero 2,25Cr-1Mo no cubierto a 550° C.	37
Fotografía 5. Microestructura del acero 2,25Cr-1Mo cubierto con la sal a 550° C.	37
Fotografía 6. Microestructura del acero 2,25Cr-1Mo no cubierto a 600° C.	38
Fotografía 7. Microestructura del acero 2,25Cr-1Mo cubierto con la sal a 600° C	38
Fotografía 8. Microestructura del acero 2,25Cr-1Mo no cubierto a 650° C.	38
Fotografía 9. Microestructura del acero 2,25Cr-1Mo cubierto con la sal a 650° C.	39
Fotografía 10. Producto de corrosión de la probeta expuesta a 150 horas y 650° C.	44

LISTA DE TABLAS

	pág.
TABLA 1. Aleaciones comunes utilizadas a alta temperatura	4
TABLA 2. Composición química típica del acero 2,25Cr-1Mo	8
TABLA 3. Especificaciones del acero 2,25Cr-1Mo	9
TABLA 4. Mecanismo de control según la energía de activación	23
TABLA 5. Condiciones de ensayo	30
TABLA 6. Estado de dureza para el acero 2,25Cr-1Mo para 150 horas de exposición.	39

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar el comportamiento a la corrosión de un acero 2.25Cr-1Mo en una mezcla de K_2SO_4 -NaCl a temperaturas entre 550° C y 650° C.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- ♣ Determinar la velocidad de corrosión del acero 2.25Cr-1Mo en una sal de 40% K_2SO_4 -60% NaCl, por medio de gravimetría aplicando la técnica de rociado superficial.
- ♣ Comparar el efecto de la sal fundida de 40% K_2SO_4 -60% NaCl sobre el acero 2.25Cr-1Mo con respecto a probetas sin recubrir.
- ♣ Caracterizar los productos de corrosión mediante difracción de rayos X.

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Diagrama esquemático para el modelo de flujo por sales fundidas.	18
Figura 2. Esquema de mecanismo de corrosión por sales fundidas.	19
Figura 3. Diagrama plan de trabajo	24
Figura 4. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo a 550° C.	32
Figura 5. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo a 575° C.	33
Figura 6. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo a 600° C.	33
Figura 7. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo a 625° C.	34
Figura 8. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo a 650° C.	34
Figura 9. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo y la temperatura.	36
Figura 10. Difractograma de los productos de corrosión a 575° C	40
Figura 11. Difractograma de los productos de corrosión a 600° C	41
Figura 12. Difractograma de los productos de corrosión a 650° C	42
Figura 13. Energía de activación del acero 2,25Cr-1Mo en contacto con la sal.	45

LISTA DE FOTOGRAFÍAS

	pág.
Fotografía 1. Horno Rotatory Carbolite del G.I.C	26
Fotografía 2. Aplicación del depósito sobre las probetas	27
Fotografía 3. Microestructura del acero 2,25Cr-1Mo en estado de entrega.	37
Fotografía 4. Microestructura del acero 2,25Cr-1Mo no cubierto a 550° C.	37
Fotografía 5. Microestructura del acero 2,25Cr-1Mo cubierto con la sal a 550° C.	37
Fotografía 6. Microestructura del acero 2,25Cr-1Mo no cubierto a 600° C.	38
Fotografía 7. Microestructura del acero 2,25Cr-1Mo cubierto con la sal a 600° C	38
Fotografía 8. Microestructura del acero 2,25Cr-1Mo no cubierto a 650° C.	38
Fotografía 9. Microestructura del acero 2,25Cr-1Mo cubierto con la sal a 650° C.	39
Fotografía 10. Producto de corrosión de la probeta expuesta a 150 horas y 650° C.	44

LISTA DE TABLAS

	pág.
TABLA 1. Aleaciones comunes utilizadas a alta temperatura	4
TABLA 2. Composición química típica del acero 2,25Cr-1Mo	8
TABLA 3. Especificaciones del acero 2,25Cr-1Mo	9
TABLA 4. Mecanismo de control según la energía de activación	23
TABLA 5. Condiciones de ensayo	30
TABLA 6. Estado de dureza para el acero 2,25Cr-1Mo para 150 horas de exposición.	39

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar el comportamiento a la corrosión de un acero 2.25Cr-1Mo en una mezcla de K_2SO_4 -NaCl a temperaturas entre 550° C y 650° C.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- ♣ Determinar la velocidad de corrosión del acero 2.25Cr-1Mo en una sal de 40% K_2SO_4 -60% NaCl, por medio de gravimetría aplicando la técnica de rociado superficial.
- ♣ Comparar el efecto de la sal fundida de 40% K_2SO_4 -60% NaCl sobre el acero 2.25Cr-1Mo con respecto a probetas sin recubrir.
- ♣ Caracterizar los productos de corrosión mediante difracción de rayos X.

ABSTRACT

TITLE: HIGH TEMPERATURE CORROSION OF 2.25CR-1MO STEEL IN CONTACT WITH A MIXTURE OF K₂SO₄-NACL*

ANDREA DE LOS ANGELES CÁCERES J., NELSON ADOLFO CAMARGO H.**

KEYWORDS: Corrosion for fused salts, 2.25Cr-1Mo ferritic steel, activation energy, loss of weight.

2.25Cr-1Mo ferritic steel is commonly used for the production of superheaters tubes for industrial boilers due to the good mechanical properties at high temperature. However, the ashes burnt by fuel can be deposited on the surface of these components causing hot corrosion due to their contains of chlorides and sulfates. The oxidation is another phenomenon that can harm the useful life of these components, when it is combined by hot corrosion, can appear corrosion accelerate. In this research the oxidation and the effect of the mixture of salts 40%K₂SO₄-60%NaCl on the 2,25Cr-1Mo steel were evaluated to temperatures between 550° C and 650° C, by using the technical standars by the European Federation of Corrosion.

Mass gain Vs time at different temperatures was registered to evaluate the corrosive effect of the mixture of salts. Analysis of DRX, metalographic analysis and test hardness were carried out to identify the products of corrosion and the possible microestructural changes. Also, the corrosion constant k_p was evaluated by determining the activation energy of the process and therefore, the possible mechanism of corrosion.

It was observed that the corrosion rate increased with the increment of the time exposure and temperature, showing a parabolic behavior, the corrosion mechanism was controlled by a diffusion process, with an activation global energy of 15,47Kcal.

*Research

** Faculty of Phisic-Chemistrys. Engineering. School of Metallurgycal Engineering and Materials science.

Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros
Physic-Chemistry Engineering.

RESUMEN

Titulo: Corrosión a alta temperatura de un acero 2.25Cr-1Mo en contacto con una mezcla de K_2SO_4 -NaCl.*

ANDREA DE LOS ÁNGELES CÁCERES J., NELSON ADOLFO CAMARGO H.**

PALABRAS CLAVE: Corrosión por sales fundidas, acero 2.25Cr-1Mo, energía de activación, pérdida de peso.

El acero ferrítico 2.25Cr-1Mo es comúnmente utilizado para la fabricación de tubos de supercalentadores para calderas industriales debido a las buenas propiedades mecánicas a alta temperatura. Sin embargo, las cenizas producidas por el combustible quemado se depositan sobre la superficie de estos componentes provocando corrosión en caliente debido al contenido de cloruros y sulfatos presentes. La oxidación es otro fenómeno que puede perjudicar la vida útil de estos componentes, cuando ésta es combinada con la corrosión en caliente aparecen fenómenos de corrosión acelerada.

En esta investigación se evaluó la oxidación sobre el acero 2.25Cr-1Mo y el efecto de la mezcla de sales 40% K_2SO_4 -60%NaCl a temperaturas de exposición entre 550° C y 650° C, utilizando la norma estandarizada por la Federación Europea de Corrosión. Ganancia de peso Vs tiempo a diferentes temperaturas fueron registrados para evaluar el efecto corrosivo de la mezcla de sales. Análisis de DRX, análisis de metalografía y ensayos de dureza fueron realizados para identificar los productos de corrosión y el posible cambio microestructural. Además, fue evaluada la constante de velocidad de corrosión determinando así la energía de activación del proceso y por lo tanto, el posible mecanismo de corrosión.

Se observó que la velocidad de corrosión aumentó con el incremento del tiempo y la temperatura de exposición, mostrando un comportamiento parabólico, lo que indica un proceso corrosivo por difusión, con una energía de activación de 15,47Kcal.

* Investigación

** Facultad de ingenierías Físico-Química. Escuela de Ingeniería Metalúrgica.

INTRODUCCIÓN

Los procesos químicos abarcan un amplio rango dentro de las aplicaciones a alta temperatura, las aleaciones de acero de bajo carbono ofrecen suficiente resistencia a la oxidación, sin embargo la corrosión se hace presente en estas aleaciones bajo ciertas condiciones. La combustión del carbón en hornos y calderas da lugar a la aparición sobre la superficie de elementos metálicos de cenizas residuales, cuya composición está formada por mezclas de sulfatos alcalinos y cloruro sódico, estos depósitos reducen la eficiencia de transferencia de calor en los equipos y dan lugar a fenómenos de corrosión acelerada debido a la formación de sulfato álcali fundido en la interfase depósito–metal, cuando el material opera por encima de un determinado umbral de temperatura. Industrialmente este fenómeno se presenta en calderas y hornos que utilizan carbón como combustible.⁽³⁾

La liberación de álcali del combustible y sus diversas reacciones resultan en la formación de sulfatos que cubren la superficie. El proceso de corrosión bajo estas condiciones involucra el depósito de las sales. Este depósito puede alterar los potenciales termodinámicos del medio ambiente sobre la superficie del metal debajo del depósito.

En muchos casos, el depósito involucra algunos tipos de sal. Esto puede llevar ó producir reacciones químicas entre el óxido protector y la sal provocando un rompimiento de la capa. Es particularmente más dañino cuando el depósito de la sal es líquido⁽¹⁾. Estos problemas son más comunes en turbinas a gas, calderas que queman combustible fósil e incineradores industriales.

La corrosión a alta temperatura, debida principalmente a los depósitos de sales, puede subdividirse, según el área o tipo de combustible que la ocasiona, el deterioro en secciones calientes de turbinas a gas, como boquillas y aspas de rotor ocasionadas por los depósitos de sales, es conocida como corrosión en caliente (Hot Corrosion), y la corrosión lado fuego de los componentes como supercalentadores y recalentadores en calderas que utilizan combustible fósil es llamada corrosión por cenizas de combustible.⁽¹⁾

El acero 2.25Cr-1Mo es comúnmente usado para aplicaciones en estas condiciones, presentando buenas propiedades mecánicas bajo ciclos térmicos, sin embargo, presenta restricciones debido a la pérdida de resistencia a temperaturas superiores a 650° C.⁽¹⁹⁾

En el presente trabajo se pretende estudiar el efecto de la mezcla de sales 40%K₂SO₄-60%NaCl, sobre la velocidad de corrosión del acero 2.25Cr-1Mo mediante el uso de el código de práctica **“Discontinuous Corrosion Testing in High Temperature Gaseous Atmospheres”** desarrollado por la Comisión Europea de Corrosión.⁽²⁾

1. PRINCIPIOS GENERALES

Fenómenos de corrosión a alta temperatura como oxidación, sulfidación y carburación entre otros, son consecuencia del contacto del metal con atmósferas agresivas que generan los productos de combustión a elevadas temperaturas.

La corrosión por depósito de cenizas de combustible se convierte en uno de los mayores problemas en la operación de calderas y diferentes equipos utilizados a alta temperatura.⁽⁴⁾

La gran mayoría de los combustibles contienen ciertos contaminantes que se depositan sobre la superficie de las calderas y los equipos utilizados. En las calderas alimentadas con fuel-oil, el ataque a alta temperatura es esencialmente provocado por los vanadatos y sulfatos de sodio y potasio presentes en los depósitos de cenizas. La corrosión aparece cuando las capas protectoras de óxido de hierro, que naturalmente se forman sobre la superficie de los tubos durante la operación de la caldera, son eliminados por los vanadatos de sodio fundidos, estos compuestos son además catalizadores de la oxidación y permiten que el oxígeno y otros agentes corrosivos presentes en la atmósfera de combustión, difundan rápidamente hacia la superficie metálica.⁽¹⁰⁾

1.1 MATERIALES UTILIZADOS EN PROCESOS A ALTA TEMPERATURA

La degradación de los materiales en operación bajo condiciones severas de trabajo a alta temperatura, da como resultado una velocidad de corrosión a alta temperatura dependiendo de factores como la composición química del depósito, que es función del contenido de contaminantes en el combustible y

de la calidad de la combustión, el tipo de material empleado en el proceso de fabricación del componente, la temperatura de los gases de combustión y la temperatura de la superficie metálica que depende del diseño específico del componente. De estos factores, los más importantes suelen ser la temperatura en la interfase metal-depósito, y el tipo de material empleado.⁽³⁾

1.1.1 Oxidación en ambientes industriales. En las operaciones industriales a alta temperatura, el material comúnmente usado es el acero al carbono (%C<1) y el acero al Cr-Mo (1-2%Cr y 1%Mo).⁽³⁾

La tabla 1 muestra las aleaciones más usadas en aplicaciones a alta temperatura.⁽³⁾

Tabla 1. Aleaciones comunes utilizadas a alta temperatura

		Composición Nominal %							
Clasificación	Aleaciones Comunes	Fe	Cr	Ni	Co	Mo	Si	Al	Otro
Acero al Carbón	K11522	Bal.	---	---	---	0.5	---	---	---
	K21590	Bal.	2.5	---	---	0.5	---	---	---
	K90941	Bal.	9.0	---	---	1.0	---	---	---
Acero Inoxidable Ferrítico	S40900	88	11	---	---	---	0.3	---	Ti
	S43600	81	17	---	---	1	---	0.3	Ca,Ta
	S44600	73	25	---	---	---	0.5	---	---
Acero Inoxidable Austenítico	S32100	70	18	10	---	---	0.5	---	Ti
	S34700	68	18	11	---	---	0.5	---	Cb
	S31600	66	17	12	---	2.5	0.5	---	---
Aleaciones Ni-Cr-Mo	N08810	43	21	32	---	---	0.8	0.4	---
	N08330	43	19	35	---	---	1.2	---	---
	N06002	19	22	47	1.7	9	0.3	---	---

Estas aleaciones son especificadas para la mayoría de servicios hasta aproximadamente 750° C. Incluye usos en generadores de energía, petroquímica y otros procesos químicos, refinación de petróleo, industria de la calefacción e incineración de desechos entre otros.

Los equipos comunes incluyen calderas de vapor, tubos calentadores, recubrimientos de calderas, recipientes reactores, sistemas de tuberías y recubrimientos de equipos de flujo de gas.

En muchos de estos casos, el uso de aleaciones de bajo carbono, son restringidas, la cual no es necesariamente resultado de las limitaciones de resistencia a la corrosión a alta temperatura. Esta restricción se debe básicamente a la pérdida de resistencia mecánica a temperaturas superiores a 650° C.

En aplicaciones para altas temperaturas (sobre 1150° C) es común el uso de acero Cr-Ni-Mo con contenidos de 12-25% Cr y 5-25% Ni. Estos materiales ofrecen resistencia a alta temperatura en virtud de la estructura austenítica y altos contenidos de Ni. Presenta ventajas frente a los aceros ferríticos con relación a la pérdida de resistencia después de exposiciones prolongadas a temperatura intermedias, usualmente asociadas con el acero ferrítico convencional Cr-Mo con más de 12% de Cr.⁽³⁾

Los parámetros de servicio, incluyen ciclos de temperatura durante operaciones normales o durante el arranque y el apagado. Bajo estas condiciones, el ataque oxidante puede ser acelerado debido a la fatiga térmica, por la expansión térmica entre el óxido y el metal. Por lo tanto, la destrucción o formación de los productos de corrosión puede ocurrir como resultado del incremento del material perdido.

Típicamente el acero Cr-Mo ofrece buena resistencia a la oxidación bajo ciclos térmicos, pero carece de resistencia mecánica a alta temperatura, a temperaturas superiores a 650° C. Por lo tanto, para ciclos de resistencia es común el acero específico Cr-Ni-Mo, particularmente con un alto contenido de Ni (AISI 310).

En muchas aplicaciones, aceros o aleaciones son expuestos a ciertas condiciones más agresivas por exposiciones a escape de gases, tales como en motores de gasolina. Estos ambientes no son excesivamente severos, pero pueden resultar en grandes velocidades de corrosión. En ambientes gaseosos condensados los aceros como AISI 409, 410, 430 y 436 ofrecen alta resistencia a la corrosión a alta temperatura. Estas aleaciones encuentran uso en sistemas de tubos de escape automotor.

En el rango de 800° C-1000° C, aceros Cr-Mo con 17-27%Cr (AISI 446) usualmente son utilizados. Aunque la alta resistencia es necesaria, aceros Cr-Ni-Mo con más de 8% de Ni son recomendados (AISI 310). Para muy altas temperaturas (superiores a 1000° C) aceros Cr-Ni-Mo sufren una gran pérdida de resistencia.

Materiales con mayores contenidos de Ni o Co son usados a temperaturas superiores a 1200° C con contenidos de Cr entre 18-35%. Adiciones de Al en estas aleaciones son particularmente benéficas pues mejoran la resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas.⁽³⁾

1.1.2 Especificaciones de los aceros. Aceros al carbono y aceros de baja aleación con microestructuras ferrita-bainita o bainita-perlita son comúnmente usados a elevadas temperaturas en plantas quemadoras de carbón, generadoras de energía, aeronáuticas, plantas de procesamiento químico y procesamiento de petróleo.

Los aceros al carbono y ferríticos de baja aleación son usados generalmente en varias formas; tuberías, láminas para recipientes a presión, pernos partes estructurales en una variedad de aplicaciones que incluye exposiciones a alta temperatura. Además, el interés en los aceros ferríticos se incrementa debido a su bajo coeficiente de expansión térmico y más alta conductividad

térmica, por lo que hace que estos sean más atractivos que los aceros austeníticos en aplicaciones donde se presentan ciclos térmicos.⁽¹⁹⁾

Los numerosos tipos de aceros usados en aplicaciones de alta temperatura incluye los siguientes:

- ♣ Aceros al carbono
- ♣ Aceros de baja aleación
- ♣ Aceros de alta aleación
- ♣ Aceros inoxidable
- ♣ Aceros para herramientas trabajados en caliente
- ♣ Super-aleaciones base hierro

1.1.2.1 Aceros de baja aleación. La categoría de los aceros ferríticos para servicio a alta temperatura es dada por el manganeso–molibdeno–níquel.

Los aceros de baja aleación generalmente contienen 0.5% a 1% de molibdeno para incrementar la resistencia al creep, junto con contenidos de cromo entre 0.5% y 9% para mejorar la resistencia a la corrosión, ductilidad a la ruptura, y resistencia a la grafitización.⁽¹⁹⁾

1.1.2.2 Acero 2.25Cr-1Mo. El comportamiento del acero 2.25Cr-1Mo a alta temperatura ha sido estudiado completamente más que otros aceros.

En términos de aplicación, este acero tiene un excelente servicio registrado en plantas de combustible fósil y combustible nuclear para generar electricidad.^(3,19)

Respecto al tratamiento térmico, su temperatura de austenización es de 900° C y se presenta en estado recocido, normalizado, revenido, o templado y revenido, con diferentes propiedades mecánicas o niveles de esfuerzo. En

este estado recocido tiene una microestructura de ferrita-perlita y puede presentar algunas zonas de bainita, siendo usado en tubos de supercalentadores de vapor, cabezales de calderas y tubería sometida a presión de vapor para servicio hasta 650° C en condición normalizada y revenida, estructura totalmente bainítica, es usado en vasijas sometidas a presión en la industria petroquímica para temperaturas de 480° C, aunque este tipo de acero es usado en tubería en algunas industrias de energía para servicio hasta 650° C, en estado templado y revenido, también es usado para paredes en recipientes sometidos a presión pero con una temperatura máxima de 480° C, en el rango de creep por su susceptibilidad al ataque por hidrógeno.⁽¹⁹⁾

Para largos tiempos de servicio la ferrita–perlita tiene mayor desempeño por su mayor estabilidad estructural por efecto del envejecimiento.

La composición química del acero 2.25Cr-1Mo se presenta en la Tabla 2.⁽¹⁹⁾

Tabla 2. Composición química típica del acero 2.25Cr-1Mo

C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	Mo	Al	Nb	Co	Sn	Fe
0.071	0.465	0.019	0.015	0.215	0.123	0.128	2.194	0.912	0.005	0.004	0.015	0.012	Bal

Algunas de las especificaciones para el acero 2.25Cr-1Mo en el código ASME para recipientes a presión y calderas son listados en la Tabla 3 , la cuál también incluye formas del producto.⁽¹⁹⁾

Tabla 3. Especificaciones del acero 2.25Cr-1Mo

Especificación ASME	GRADO	FORMA DEL PRODUCTO
SA-182	F22	Tubos y válvulas
SA-199	T22	Tubos sin costura estirados en frío
SA-213	T22	Tubos sin costura
SA-217	WC9	Piezas fundidas
SA-333	P22	Tubos soldados y sin costura
SA-336	F22	Aleaciones de acero forjadas
	F22a	Aleaciones de acero forjadas
SA-369	FP22	Tubos forjados y perforados
SA-387	GR22 clase 1	Láminas
	GR22 clase 2	Láminas
SA-426	CP22	Tubos fabricados con fundición centrífuga
SA-542	Clase 1	Láminas
	Clase 2	Láminas

1.2 CORROSIÓN EN CALDERAS

La corrosión a partir del uso de carbón o aceite como combustible está esencialmente relacionada a impurezas específicas las cuales pueden permitir la formación de capas no protectoras o pueden romper normalmente las capas de óxido protector. Las impurezas relevantes en el carbón son S, Na, Cl, y K. En el aceite las impurezas importantes son Na, V, y S.

Durante la combustión estas impurezas pueden ser fundidas o vaporizadas, depositándose sobre la superficie a temperaturas más bajas que la temperatura de condensación de las especies. Esto promueve un

mecanismo por acumulación de depósitos de cenizas volátiles sobre la superficie refrigerada de los quemadores. La capa formada puede ser compacta, pero muchas veces presenta grietas. El agrietamiento es generalmente circunferencial. Esto ocurre en las áreas de las paredes donde fluye el agua que reciben los más altos flujos de calor, y es aparentemente un resultado de esfuerzos térmicos. Las mayores causas de la corrosión en las paredes de los tubos son: la reducción subestequiométrica, condición causada por la incompleta combustión de las partículas de carbón y también por la presencia de sales fundidas.⁽⁴⁾

Corrosión fase gas: la corrosión en atmósfera reducida puede ser el resultado de una directa reacción de las paredes del tubo con un ambiente gaseoso subestequiométrico que contiene azufre o depósitos parcialmente quemados que contienen pirita, los cuales dan lugar a un ambiente corrosivo muy localizado, las condiciones reductoras tienen dos efectos principales sobre la corrosión. Primero, tienden a bajar la temperatura de fusión de los depósitos, los cuales incrementan su capacidad para disolver la capa de óxido sobre los tubos y segundo, los componentes de azufre gaseosos bajo estas condiciones, incluye el H_2S , el cual es considerablemente más corrosivo que el SO_2 que predomina bajo condiciones oxidantes.

Corrosión por sales fundidas: ésta puede tomar varias formas, ruptura localizada de la película de óxido sobre las paredes de los tubos por acción de la ceniza fundida permitiendo oxidación acelerada u oxidación-sulfidación (si están presentes especies de azufre en la ceniza). En calderas que utilizan carbón se depositan sulfatos-álcali sobre las paredes, los cuales podrían reaccionar con SO_2 o SO_3 para formar piro-sulfatos tales como $K_2S_2O_7$ (Piro-sulfato de potasio) y $Na_2S_2O_7$ (piro-sulfato de sodio) o posiblemente trisulfatos complejos de álcali-hierro. Estos componentes forman depósitos de gran espesor después de largos períodos de tiempo alrededor de los

480° C. El Cl uno de los componentes presentes en la corrosión lado fuego se presenta bajo condiciones reductoras como NaCl o HCl que puede afectar las capas de óxido y hacerlas menos protectoras debido a que ellas generan grietas o por reacciones con los óxidos o con el metal base o por la formación de productos volátiles.

La corrosión por sales fundidas por fuel-oil como combustible es mucho menor, esto está directamente relacionado por la ausencia de cloro y el bajo contenido de cenizas en el combustible comparado con el carbón, así los depósitos formados en este caso son muy delgados y no permiten las condiciones necesarias para la formación de piro sulfatos. Además, la temperatura del metal en las paredes del horno es generalmente más baja de los 400° C, la cual es menor que los puntos de fusión de algunos compuestos posibles de óxido de Na y V. ^(4,7,10)

1.2.1 Corrosion del lado del hogar. La combustión comprende una reacción rápida de oxígeno con los elementos químicos básicos de los combustibles con una consecuente liberación de calor y la formación de los productos de la combustión conocida como ceniza. ⁽⁵⁾

En un dispositivo para combustión la temperatura de los gases resultantes puede variar desde 1650° C en la llama hasta 121° C en la chimenea de escape. A medida que los productos de combustión se enfrían en su trayecto hasta la chimenea, los productos gaseosos se pueden condensar para formar líquidos y luego solidificarse. Este enfriamiento puede ocurrir con rapidez sobre las superficies de transferencia de calor, las que se encuentran frías con relación a los gases de la combustión, como las paredes del tubo de la caldera y el sobrecalentador. Además, los productos de la combustión rara vez permanecen como óxidos separados, pues por lo general reaccionan para formar nuevos compuestos y complejos.

A veces estas sustancias pueden tener temperaturas de fusión más bajas que las de las sustancias de las que se formaron. Los casos más comunes de la corrosión del lado del hogar son:⁽⁵⁾

1.2.1.1 Corrosión por cenizas de carbón. La corrosión por ceniza de carbón es un fenómeno de corrosión en fase líquida a temperatura elevada que ocurre sobre los metales cuyas temperaturas superficiales se encuentran en el rango de 566° C a 732° C que suele restringirse a secciones del sobrecalentador y calentador de la caldera. Este tipo de corrosión se puede obtener cuando se cambia la alimentación del combustible o el tipo de éste, lo que conduce a la producción de una ceniza agresiva. Durante la combustión del carbón, los minerales que se encuentran en él, quedan expuestos a alta temperatura lo que causa la liberación de compuestos alcalinos volátiles y óxidos de azufre.

La corrosión se presenta por ceniza de carbón, cuando la ceniza que se deposita sobre la superficie del metal es muy fina, en donde las temperaturas van desde 566° C a 732° C. Con el tiempo, los compuestos alcalinos volátiles y los compuestos de azufre se condensan sobre la ceniza muy fina y reaccionan con ella para formar sulfatos alcalinos complejos como el $K_3Fe(SO_4)_3$ y el $Na_3Fe(SO_4)_3$ en la interfase metal depósito. La escoria fundida fluidifica el óxido de hierro protector que cubre el tubo, con lo que expone el metal que se encuentra debajo a la oxidación acelerada.

La reducción del espesor de pared por este mecanismo de corrosión incrementa de manera efectiva los esfuerzos de la pared adelgazada, estos esfuerzos junto con las altas temperaturas del metal pueden conducir a la falla final o rotura del material.

1.2.1.2 Corrosión del lado del hogar de la pantalla de agua. Se puede desarrollar cuando se tiene una combustión incompleta (condiciones reductoras). La combustión incompleta hace que se liberen compuestos volátiles de azufre, los cuales pueden formar piro sulfatos. Los piro sulfatos de sodio y de potasio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ y $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) pueden tener puntos de fusión de 427°C , los dos tienen una alta actividad química. Estas escorias fundidas pueden afectar la magnetita protectora sobre la superficie de los tubos, lo que provoca el deterioro acelerado del metal.⁽⁵⁾

Dependiendo de la cantidad de SO_3 en la sal, el punto de fusión puede ser menor de 396°C para el $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, y alrededor de 387°C , para el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Al aumentar la temperatura, también se incrementa de manera significativa la cantidad de SO_3 requerido para formar una fase líquida.

Como consecuencia, ninguno de los piro sulfatos es probable que se encuentre como líquido excepto sobre superficies relativamente frías como lo son las pantallas de agua.⁽⁵⁾

Factores críticos: El oxígeno insuficiente en la zona de los quemadores, es un factor principal en el desarrollo de corrosión de la pantalla de agua. Las malas condiciones de conducción y el contacto estacionario o intermitente de la llama con las paredes del hogar, combinados con carbones que puedan formar una ceniza con una baja temperatura de fusión, producen un ambiente de corrosión caliente y rico en combustible.^(5,7)

1.2.1.3. Corrosión por cenizas de combustóleo. La corrosión por ceniza de combustóleo es un fenómeno de corrosión en fase líquida y a elevada temperatura que por lo general ocurre en donde las temperaturas del metal

se encuentran en el rango de 593- 816^o C en las secciones del recalentador de la caldera, ocasionando daños en los tubos y alterando el equipo de apoyo y sujeción que opera a temperaturas superficiales más elevadas que los tubos. Puede convertirse en un problema cuando se cambia la alimentación del combustible o el tipo de éste, dando lugar a la formación de una ceniza agresiva. Esta corrosión se presenta, cuando sobre el tubo se forma escoria fundida con contenidos de compuestos de vanadio.^(4,5)

Factores Críticos: Se puede desarrollar una escoria corrosiva cuando se usa combustóleo que contiene niveles elevados de vanadio, o azufre o una combinación de estos elementos; cuanto se cuenta con cantidades excesivas de más aire del necesario para la formación de V₂O₅, o cuando se alcanzan temperaturas del metal mayores que 593^o C.

1.3 EL FENÓMENO DE CORROSIÓN POR SALES FUNDIDAS

Muchos de los problemas de corrosión en turbinas, hornos, supercalentadores e incineradores de desechos involucran sales y cenizas fundidas producto de los combustibles utilizados. Se presentan varios depósitos tales como; sulfatos de sodio, sales de cloruros, trisulfatos de álcali-hierro y sales de vanadio. Estas especies alteran la química local y las condiciones termodinámicas en la superficie lado fuego de estos equipos, generando corrosión generalizada en estas zonas.

Las condiciones de corrosión se hacen severas, debido a la presencia de S, Cl y K. Usualmente el máximo ataque ocurre en el rango de la temperatura de solidus de el depósito de sal fundida.

La corrosividad de los depósitos depende de muchos factores algunos de

ellos interdependientes, otros actúan de manera sinérgica. La composición química y propiedades físicas del combustible y sus cenizas, del diseño de la caldera y los quemadores, los factores operacionales tales como la temperatura de la llama, la temperatura de los gases de combustión, la temperatura de la superficie de los tubos intercambiadores de calor, la velocidad de flujo de gases de la práctica de soplado del hollín y del grado de ensuciamiento de la caldera.⁽⁴⁾

Los materiales de construcción para supercalentadores están regidos por el código ASME de calderas. Los aceros comúnmente usados son de tipo ferrítico Cr-Mo o de tipo austenítico como el 304 o 307. El acero 2.25Cr-1Mo (ASTM A213, T22) tiene una temperatura de uso recomendada de 607° C y una temperatura límite de oxidación de 635° C.⁽¹⁰⁾

En muchos casos, cuando las aleaciones no son efectivas para ser usadas en estos ambientes y mantener niveles aceptables de corrosión, es necesaria la utilización de aditivos, uno de los más comunes es el $Mg(OH)_2$.⁽³⁾ Estos aditivos aumentan la temperatura de solidus del depósito de sal haciendo así que las aleaciones económicamente comerciales puedan ser utilizadas. Uno de los peores casos de corrosión a alta temperatura se presenta como producto de los desechos de incineración, allí una gran variedad de contaminantes están presente, tales como; S, Cl, Na, Zn, Pb y K los cuales forman una diversa gama de sales fundidas.⁽³⁾

Una vez el depósito se ha formado sobre la superficie de una aleación, la magnitud del daño, el cual afecta la resistencia a la corrosión de la aleación, depende si el depósito se funde o no, que tan adherente es y la extensión a la cual moja la superficie. Se necesita un depósito líquido para obtener un ataque severo, pero algunas veces con sólo un depósito denso, espeso y sólido, da como resultado una considerable corrosión.

Los combustibles quemados liberan álcalis y su reacción de formación de sulfatos dan como resultado un depósito denso de sales fundidas, que reducen la eficiencia de transferencia de calor en los equipos. Además, la superficie externa del depósito puede calentarse lo suficientemente para generar sulfato-álcali fundido en la interfase metal-depósito que puede causar corrosión en caliente.

La mayor parte de los procesos de corrosión en caliente constan al menos de dos etapas: ⁽⁶⁾

Etapas de iniciación: En esta etapa los productos son semejantes a los obtenidos por la reacción entre el gas y la aleación en ausencia de depósitos, es decir, una formación de todos los óxidos termodinámicamente estables y protectores, con una posterior difusión en fase sólida de los elementos, a través de la capa de productos de corrosión. El oxígeno disuelto o atómico, difunde hacia el interior del material y los iones de los elementos reactivos de aleación lo hacen en sentido inverso. La reacción suele tener lugar en una de las interfases metal-óxido u óxido-metal, donde los factores cinéticos desempeñan un papel importante a la hora de determinar que óxidos deben seguir creciendo, estos factores cinéticos están influenciados por el tipo de capa protectora.

El crecimiento de la capa de óxido depende de la clase de material metálico, atmósfera y temperatura. Si la capa formada es continua, la velocidad de corrosión es inversamente proporcional al espesor de la capa y disminuye con el tiempo de modo parabólico, o si la capa es porosa y discontinua su cinética de ataque es lineal. Sin embargo, al comienzo de la oxidación a altas temperaturas, si la capa formada no es gruesa o si el proceso ocurre a temperatura moderada, las leyes que rigen este sistema son de tipo

logarítmico o asintótico, garantizando una larga duración en servicio de las piezas metálicas. Una vez el material esté en servicio, la capa oxidada puede deteriorarse por erosión, tensiones o por depósitos. La longitud de ésta etapa varía desde unos segundos hasta miles de horas.^(1,4)

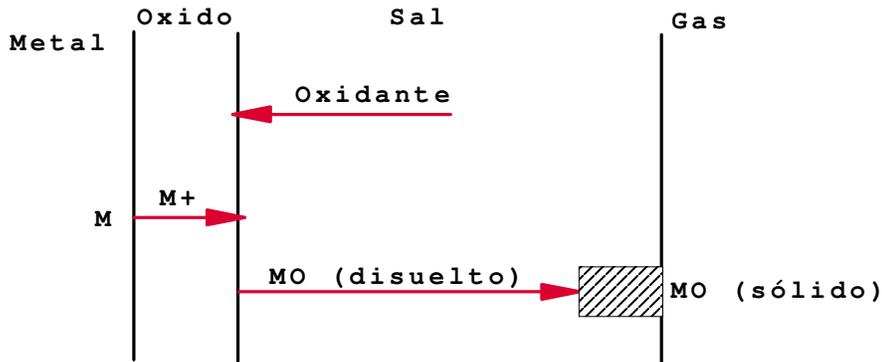
Etapa de propagación o ataque acelerado: Está directamente relacionada con las propiedades de los productos del óxido formadas en la etapa anterior, se caracteriza por un fuerte ataque sobre el material. En ésta pueden presentarse dos diferentes procesos entre los depósitos fundidos y los óxidos, dependiendo de la composición de la sal. Si la reacción tiene lugar entre los óxidos y los iones procedentes del depósito fundido, se habla de reacción en condiciones de flujo básico, y si tiene lugar entre los depósitos y los iones procedentes de los óxidos será del tipo flujo ácido.^(1,7)

La corrosión por sales fundidas muestra una química ácida–básica, estas sales generalmente son conductores electrolíticos, por lo que este ataque, es de mecanismo electroquímico.

1.3.1 Modelos para la corrosión por sales fundidas.⁽⁸⁾ En general, estas teorías proponen que la escama de óxido protector se disuelve en la sal en el sitio de reacción y el óxido es precipitado en algún otro sitio donde la solubilidad local es más baja. Esto se muestra en la figura 1.

Flujo Básico: La velocidad de oxidación del níquel que sufre corrosión en caliente puede explicar mejor este mecanismo. Una capa delgada de NiO se forma en el calentamiento, la cual es cubierta por el Na₂SO₄ mientras se funde. La formación continua del óxido disminuye rápidamente la presión parcial del oxígeno en la sal, y el potencial del azufre se incrementa debido al transporte a través del óxido delgado y la formación del sulfuro en la interfase metal-escama.

Figura 1. Diagrama esquemático para el modelo de flujo por sales fundidas.



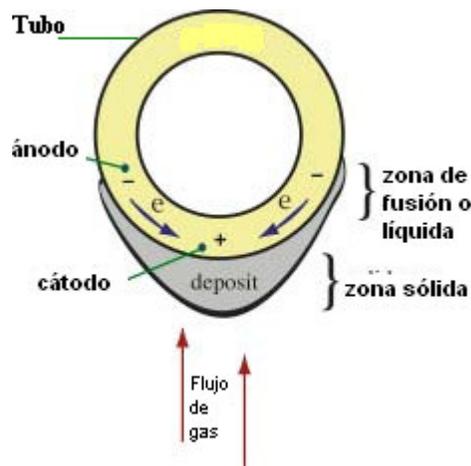
Flujo ácido: Puede ser subdividido en flujo ácido inducido por la aleación, en el cual las condiciones del ácido en la sal son establecidas por la disolución de las especies desde la aleación, las cuales reaccionan con el Na_2O ; y en flujo ácido inducido por el gas, en el cual las condiciones del ácido son establecidas por medio de la interacción con la fase gas.^(4,7)

El flujo ácido inducido por la aleación es generalmente el resultado de la disolución de los óxidos de los metales refractarios en el Na_2SO_4 (es decir, Mo, W y V formando molibdatos, tungstanatos y vanadatos, respectivamente) de ese modo disminuyendo la concentración del ion óxido de la sal fundida.

1.3.2 Mecanismo de corrosión por depósitos de sales fundidas. Este tipo de corrosión se presenta como una oxidación acelerada de materiales a elevadas temperaturas, inducida por una película de depósito de sal fundida. A temperatura ambiente, la cinética de reacción gas-metal es muy lenta, y el

proceso corrosivo responde a un mecanismo electroquímico, por lo que se requiere la presencia de un electrolito para que se lleve a cabo. A altas temperaturas, se suele producir una oxidación directa sin necesidad de electrolito, llamada comúnmente corrosión seca, pero la presencia de sales fundidas en la superficie de la aleación, puede modificar el mecanismo de la reacción, haciéndola de naturaleza electroquímica. ⁽⁹⁾ La figura 2 muestra un esquema del mecanismo de corrosión por sales fundidas.

Figura 2. Esquema del mecanismo de corrosión por sales fundidas.



1.3.2.1 Disolución de los óxidos de metal en las sales fundidas⁽⁶⁾ . El ataque corrosivo por depósitos de sales fundidas depende críticamente de la temperatura y es acelerado cuando se opera a temperaturas que alcanzan el punto de fusión de algunos de los componentes del depósito. Estos compuestos ejercen una acción fundente sobre las capas de óxido protectoras, destruyéndolas parcialmente por disolución, alcanzando la etapa de aceleración y propagación del ataque por el favorecimiento de transporte de especies, tanto del oxidante hacia el metal, como de iones metálicos

hacia afuera, continuando la formación de nuevas capas de óxido que confieren protección temporal a la aleación.

1.3.3 Cinética de la corrosión en caliente. En muchos casos los cálculos termodinámicos no son de gran uso debido a que no hay un equilibrio estable. Además, en ambientes complejos que contienen depósitos tales como cenizas resultado de la combustión de carbón y residuos de incineración hacen que el sistema corrosivo sea más complicado.

Hay cuatro diferentes pasos que envuelven los procesos de corrosión a alta temperatura:⁽²⁾

1. Difusión de los elementos corrosivos hacia la superficie de los productos de corrosión, a través de una difusión laminar en la capa límite.
2. Reacción en la superficie (reacción de disociación de moléculas a átomos o iones).
3. Crecimiento de la película formada por difusión en estado sólido de cationes y/o aniones.
4. Disolución interna del oxidante en el material.

Si los pasos 1, 2 y 4 son rápidos y el equilibrio se establece en las interfases producto/gas y material/producto, entonces el paso que determina la velocidad de reacción es la difusión de los iones a través del estado sólido de los productos de corrosión. En éste caso la velocidad de crecimiento de los

productos de corrosión dx/dt es inversamente proporcional al espesor de los productos x ; ecuación 1

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{x} \quad (1)$$

De esta ecuación, se obtiene la ley de velocidad parabólica; ecuación 2

$$x^2 = 2 * k * t \quad (2)$$

Considerando la ganancia de masa medido en experimentos termogravimétricos se obtiene; ecuación 3

$$\left(\frac{\Delta m}{A} \right)^2 = k_p * t \quad (3)$$

Donde K = Constante

k_p = Constante de velocidad parabólica

X = Espesor de la capa

t = Tiempo

A = Área

• m = Ganancia de masa

Si la difusión en estado sólido es muy rápida y la cinética es gobernada por la difusión en la fase gas o por las reacciones en la fase límite, por ejemplo cuando las especies de la sal fundida permiten la disolución de los productos, entonces se observa la ley de velocidad lineal así; ecuación 4 y 5

$$x = k_l * t \quad (4)$$

ó

$$\left(\frac{\Delta m}{A} \right) = k_l * t \quad (5)$$

Donde k_l = constante lineal.

X = Espesor de la capa

t = Tiempo

A = Área

• m = Ganancia de masa

En muchas aplicaciones, especialmente en ambientes que contienen cloruros, la cinética del proceso de corrosión no puede ser descrita con la ley de velocidad lineal o parabólica. En este caso la velocidad de corrosión resulta de una superposición de diferentes procesos, tales como la evaporación de metal-cloruro crecimiento de los productos y transporte de la fase gas.

En el caso de crecimiento simultáneo de los productos, del óxido o los cloruros y evaporación de los cloruros volátiles desde la superficie de los productos, la cinética estará dada por una ley de velocidad paralineal. Otras leyes de velocidad tales como logarítmica y cúbica también son observadas; ecuación 6

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{x} - k_l \quad (6)$$

1.4 ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

La temperatura juega un papel importante sobre la velocidad de reacción, el valor de la energía de activación del proceso da información acerca del

control del proceso. ⁽¹²⁾ La tabla 4 presenta el mecanismo de control dado por la energía de activación del sistema.

Tabla 4. Mecanismo de control, según la energía de activación.

Energía de Activación KCal/mol	Control
1 – 5	Transferencia de masa
5 – 10	Mixto
> 10	Reacción Química

Este valor de Energía de activación puede ser encontrado de acuerdo con la ecuación de Arrhenius; ecuación 7

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (7)$$

Al aplicar logaritmo a la ecuación, esta quedará así: ecuación 8

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} * \frac{1}{T} + \ln A \quad (8)$$

Esta ecuación es similar a la ecuación de una línea recta ($y = - mx + b$), con la pendiente negativa. El término cinético k representará la velocidad de corrosión V_c y la ecuación se puede ahora presentar en la forma; ecuación 9

$$\ln V_c = -\frac{E_a}{R} * \frac{1}{T} + const \quad (9)$$

Al graficar $\ln V_c$ contra $1/T$, la pendiente de la recta se puede designar como la energía de activación, $-E_a/R$. ^(12,15)

2. METODOLOGÍA

2.1 PLAN DE TRABAJO

El desarrollo del presente trabajo de investigación se llevó a cabo mediante la ejecución de las siguientes etapas; ver figura 3

Figura 3. Diagrama plan de trabajo



2.2 PROCEDIMIENTO DEL ENSAYO

Es importante mantener un procedimiento de prueba consecutivo para que los resultados sean realmente comparables y asegurar gran precisión.⁽²⁾

2.2.1 Preparación de las probetas

2.2.1.1 Tamaño y forma. El material utilizado para la investigación fue un acero ferrítico 2.25Cr-1Mo cortado en forma de paralelepípedo con dimensiones aproximadas de 10*10*4 mm, con acabado final a lija # 600, y las esquinas fueron redondeadas ligeramente para evitar el incremento de las velocidades de corrosión. Cada una de las probetas fue dimensionada usando un calibrador. La selección del tamaño y forma de la probeta estuvo de acuerdo con la norma Europea Discontinuos Corrosion Testing in High Temperature Gaseous Atmospheres.⁽²⁾ Ver anexo A

2.2.1.2 Limpieza de las probetas. La preparación y limpieza de las probetas se realizó de acuerdo a la norma ASTM G-1-91.⁽¹¹⁾

2.2.1.3 Pesado de las probetas. Las medidas iniciales de peso fueron realizadas en la balanza analítica, también las medidas de peso de recubrimiento por unidad de área y cambio de peso después de la exposición. Se hicieron tres medidas para cada caso. Ver anexo B

2.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.3.1 Equipos. Los ensayos se realizaron en el horno Rotatory Carbolite el cual tiene un rango de operación de 100^oC-1000^oC y cuenta con un controlador electrónico de temperatura cuya exactitud es de aproximadamente 5^oC. La fotografía 1 muestra el horno utilizado.

Fotografía 1. Horno Rotary Carbolite del G.I.C



2.3.1.1 Calibración del horno. La calibración del horno se llevo a cabo ubicando una termocupla internamente a lo largo del horno a temperaturas que variaron entre 500° C-700° C determinando así la zona de trabajo. ⁽²⁾ Ver anexo C.

2.3.2 Recubrimiento de las probetas

2.3.2.1 Preparación de la mezcla. La mezcla requerida 40%K₂SO₄-60%NaCl se preparó en una relación en peso de 60% de NaCl y 40% de K₂SO₄ disuelta en agua desionizada.

2.3.2.2 Aplicación del depósito. Las probetas fueron calentadas sobre una placa cerámica a temperaturas entre 150° C y 200° C durante aproximadamente 3 minutos como se muestra en la fotografía 2. Un sistema de spray fue usado para proveer una fina dispersión de la solución de sales. La evaporación rápida de la solución sobre la superficie de la probeta da como resultado una cubierta uniforme de sales. El peso promedio de

recubrimiento se determinó por pesado de las probetas antes y después del spray, 1-10 mg/cm² de mezcla se aplicaron sobre las probetas de acuerdo a las especificaciones de la norma. ⁽²⁾

Fotografía 2. Aplicación del depósito sobre las probetas



2.3.3 Exposición de las probetas

2.3.3.1 Duración. El tiempo total para cada uno de los ensayos fue de 150 horas, a temperaturas de 550° C, 575° C, 600° C, 625° C y 650° C. Las probetas fueron removidas periódicamente con el propósito de recubrirlas nuevamente. Pesando probetas a 1, 3, 10, 30, 100 y 150 horas, y recubriendo nuevamente a 10, 30 y 100 horas. ⁽²⁾

2.3.4 Análisis post-exposición

2.3.4.1 Cambio de masa. Los datos obtenidos fueron graficados como medidas de ganancia de masa por unidad de área (mg/cm²) versus tiempo para cada una de las temperaturas.

2.3.4.2 Energía de Activación. De acuerdo con los datos obtenidos de la velocidad de corrosión y de la ecuación de Arrhenius se estableció el valor de energía de activación del proceso.

2.3.4.3 Análisis de difracción de rayos X. Se realizó para caracterizar los productos de corrosión formados. Los depósitos de óxidos fueron removidos de cada probeta, los cuales fueron molidos finamente en un mortero, y posteriormente fueron analizados.

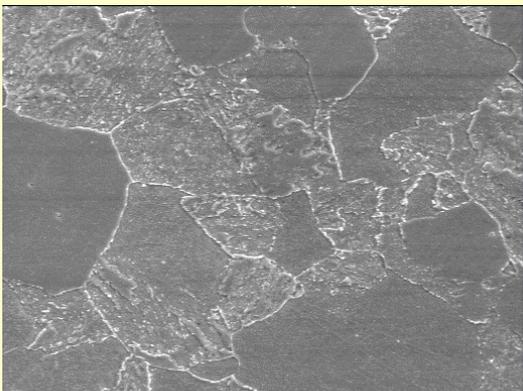
3. RESULTADOS

3.1 DESCRIPCIÓN DE RESULTADOS

El desarrollo del presente proyecto para evaluar la velocidad de corrosión del acero 2.25Cr-1Mo en presencia de una mezcla de K_2SO_4 y NaCl se realizó de acuerdo con lo estandarizado por la ASTM y la Federación Europea de Corrosión, para asegurar la validez de los resultados. Para analizar el deterioro del material se realizó inspección visual de la superficie de las probetas.

La velocidad de corrosión en el rango de temperaturas establecidas, del acero ferrítico 2.25Cr-1Mo en contacto con una mezcla de 40% K_2SO_4 -60%NaCl se evaluó mediante las curvas de ganancia de peso en función del tiempo y temperaturas de exposición. También, se avaluó la ganancia de peso por oxidación en probetas no cubiertas. Se determinó el valor de la energía de activación y así mismo el control del proceso. Por último, se realizó análisis metalográfico y ensayos de dureza en el material en estado de entrega y posterior al ensayo con el fin de verificar el posible cambio microestructural, la técnica de análisis químico por DRX fue usada para la caracterización de los productos de corrosión.

En la tabla 5 se resumen las condiciones de los ensayos para evaluar el comportamiento cinético del acero expuesto a la mezcla.

Tabla 5. CONDICIONES DE ENSAYO	
TITULO DEL PROYECTO	Corrosión a alta temperatura de un acero 2.25Cr-1Mo en contacto con una mezcla de K ₂ SO ₄ -NaCl
NOMBRE DEL ENSAYO	Ensayo para corrosión en caliente
EQUIPO DE ENSAYO	Horno Rotatory Carbolite
MATERIAL DE ENSAYO	
Nombre y especificación	SA213-T22
Composición química %	C: 0.071, Mn: 0.465, P: 0.019, S: 0.015, Si: 0.215, Cu: 0.123, Ni: 0.128, Cr: 2.194, Mo: 0.912, V: 0.010, Al: 0.005, Nb: 0.004, Ti: 0.003, Co: 0.015, Sn: 0.012, Fe: Balance
Dureza del material en estado de entrega	52.75 Rockwell A
PROBETAS DE ENSAYO	
Número de probetas	45 + 15 contramuestras
Dimensiones y área superficial	10mm de largo * 10mm de ancho * 4mm de espesor. Área superficial expuesta 100mm ²
Condiciones superficiales	Acabado a lija 600 Con bordes ligeramente redondeados
Condición inicial de las probetas	 <p style="text-align: center;">100X</p>

	CONDICIONES DE ENSAYO	
	Forma de limpieza inicial	Desengrase y limpieza mecánica. Norma ASTM G1.
6.	ATMOSFERA DEL ENSAYO	Aire Estático
7.	DEPÓSITOS	
	Composición del depósito	60%Nacl-40%K ₂ SO ₄
	Método de aplicación	Recubrimiento con spray. Norma Discontinuous corrosion testing in high temperature gaseous atmospheres. ⁽²⁾
8.	TEMPERATURAS DE ENSAYO	550° C, 575° C, 600° C, 625° C y 650° C
	Velocidad de calentamiento	Temperatura previamente establecida
9.	TIEMPO DE ENSAYO	
	Condición	Tiempo continuo, con extracción de probetas a 1, 3, 10,30, 100 y 150 horas.
	Tiempo de inicio y finalización	Inicio: 1 hora Final: 150 horas
	Pasos intermedios	Remoción de probetas a 1, 3.10, 30, 100 y 150 horas. Recubriendo nuevamente a 10, 30 y 100 horas.
10.	RESULTADOS DEL ENSAYO	
	Ganancia de peso	Anexo B

Continuación Tabla 5. Condiciones de Ensayo

3.1.1 Velocidad de corrosión. En los anexos A y B se pueden observar los valores para realizar el cálculo de velocidad de corrosión expresados en ganancia de peso por unidad de área (g/cm^2) a las respectivas temperaturas y tiempos de exposición.

En las figuras 4 a la 8 se aprecia la influencia del tiempo para cada una de las temperaturas de ensayo, tanto para las probetas del acero 2,25Cr-1Mo cubiertas como para las no cubiertas.

Figura 4. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo a 550°C

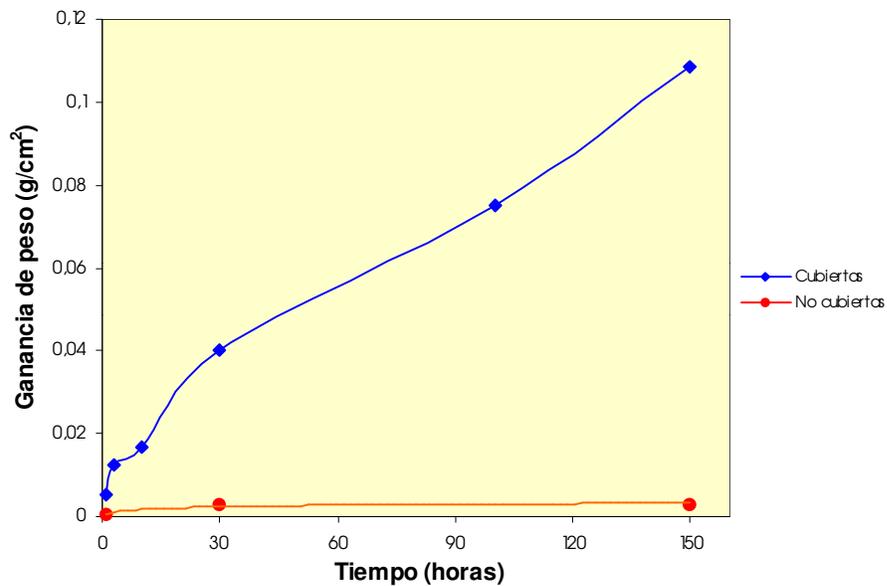


Figura 5. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo a 575° C

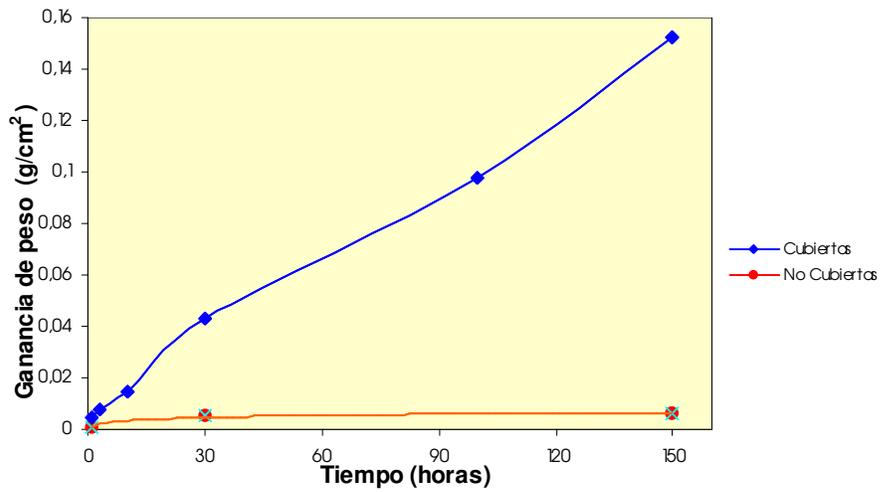


Figura 6. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo a 600° C

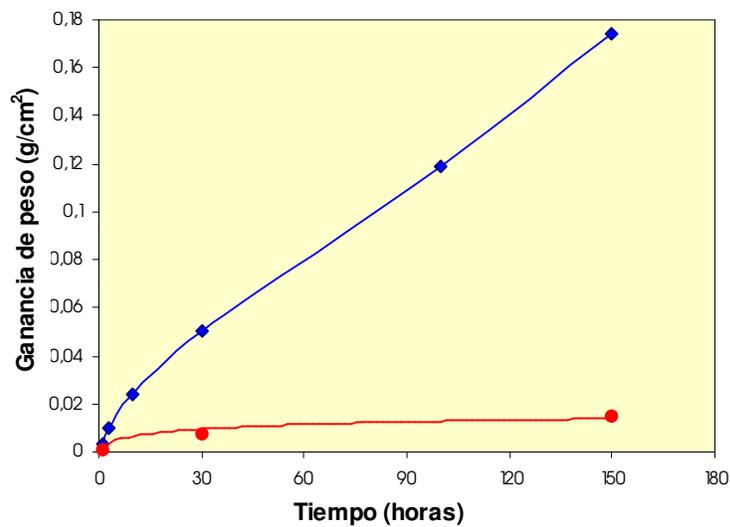


Figura 7. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo a 625°C

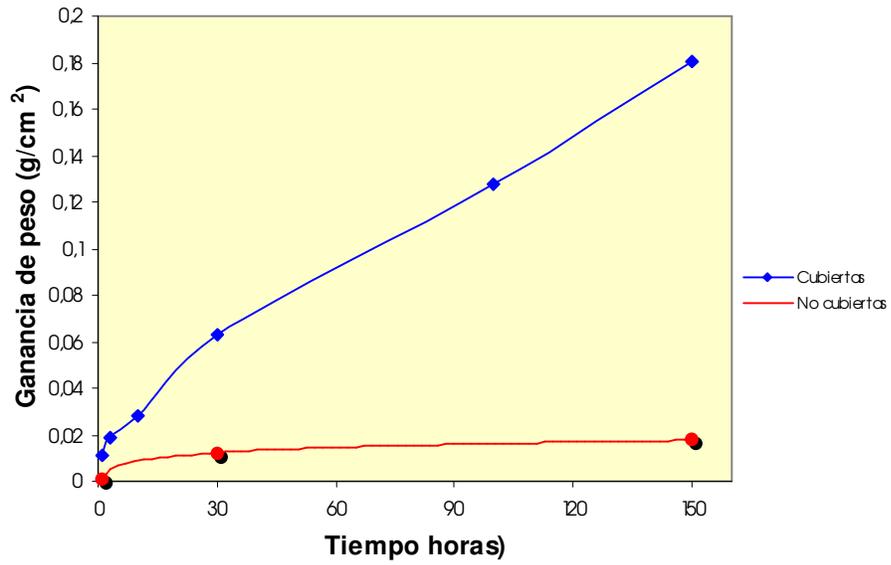
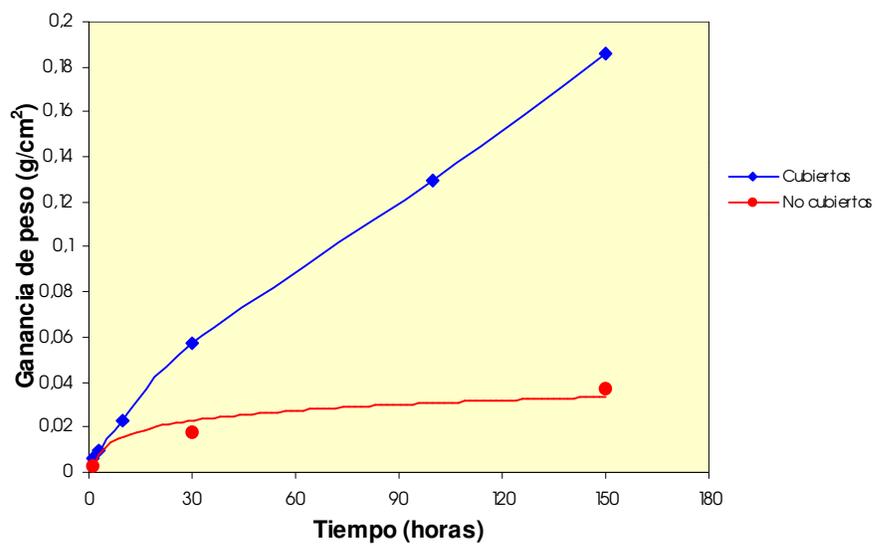


Figura 8. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo a 650°C



Para las probetas cubiertas con la sal, el comportamiento de la velocidad de corrosión fue similar en las primeras 10 horas de exposición.

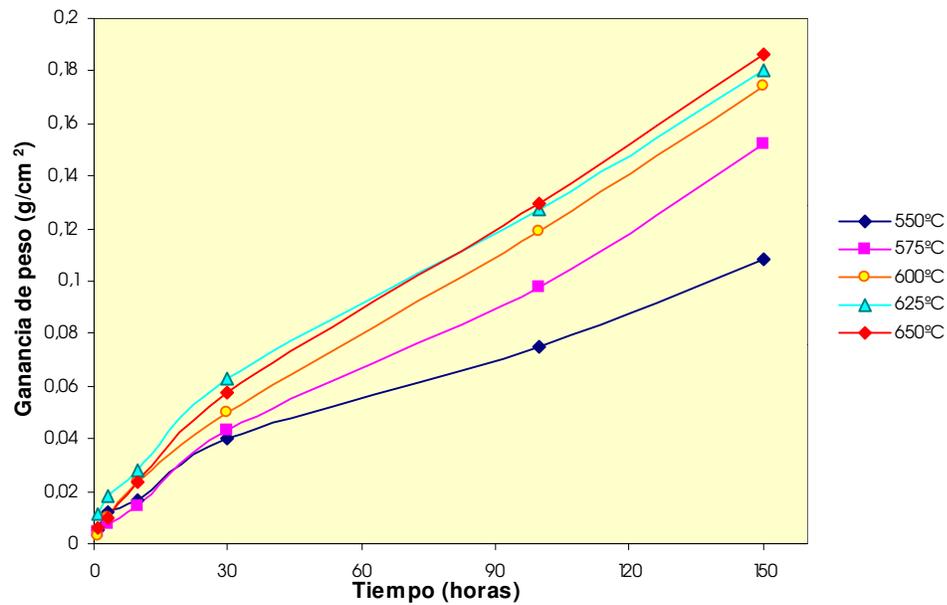
Sin embargo, a tiempos mayores se observó una mayor velocidad de corrosión con el incremento de la temperatura, presentándose una variación notable a partir de las 30 horas de exposición en presencia de la mezcla de sales, así a 550° C y 150 horas de exposición, la ganancia de peso fue de $108.6 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ en tanto que a 650 °C y 150 horas de exposición, la ganancia de peso fue de $186 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2$.

En las probetas no cubiertas se observó aumento en la velocidad de oxidación con el tiempo y la temperatura, alcanzándose una ganancia de peso a 30 horas y 550° C de $28.06 \cdot 10^4 \text{ g/cm}^2$, mientras que a 30 horas y 650° C, la ganancia de peso fue de $175.8 \cdot 10^4 \text{ g/cm}^2$.

La pérdida de material para probetas cubiertas es significativamente alta respecto a probetas no cubiertas, observándose mayores pérdidas a temperaturas superiores a los 600° C.

En la figura 9 se aprecia claramente la influencia de la temperatura en el fenómeno de corrosión sobre al acero 2,25Cr-1Mo para probetas cubiertas por la mezcla de sal 40%NaCl- 60%K₂SO₄.

Figura 9. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo y la temperatura

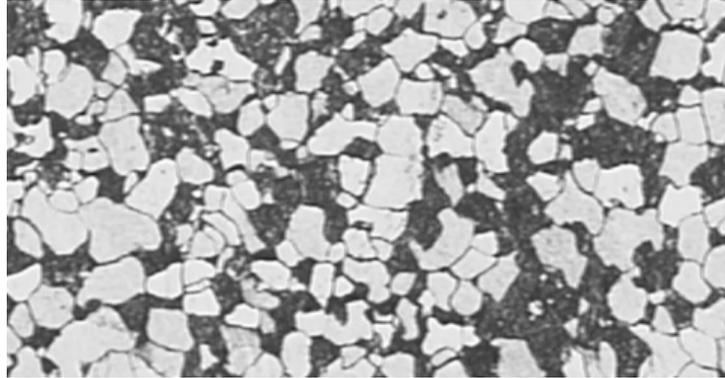


3.1.2. Evaluación metalográfica. El análisis metalográfico se realizó para evaluar los posibles cambios microestructurales por efecto de la temperatura y el contacto con la mezcla de sales. En las fotografías 3 a la 9 se muestran las microestructuras obtenidas.

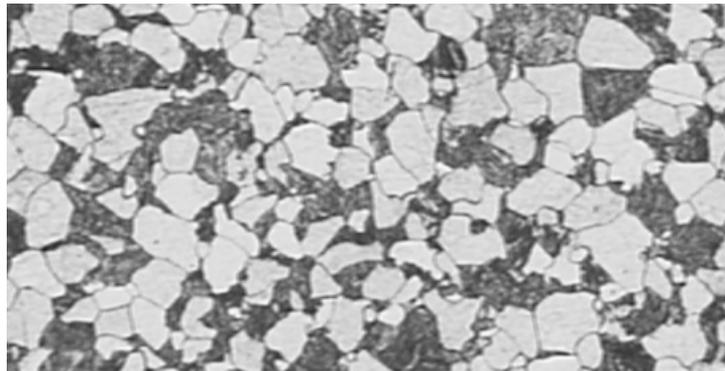
La microestructura inicial está formada de ferrita y perlita con un tamaño de grano ferrítico ASTM que varía entre 7 y 8, ver fotografía 3.

Según el análisis post-exposición, no se observó cambio significativo en la microestructura, ni tampoco en su tamaño de grano.

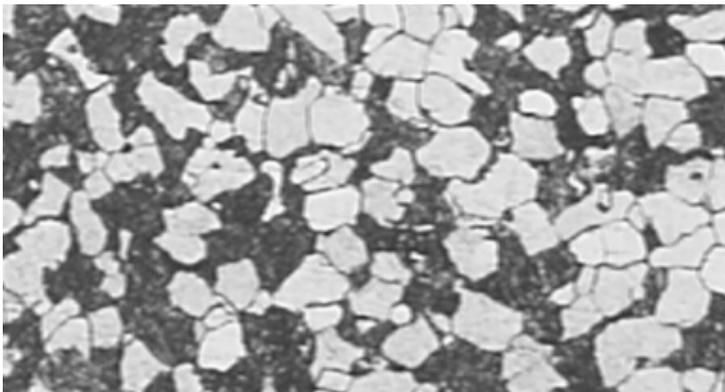
Fotografía 3. Microestructura del acero 2,25Cr-1Mo en estado de entrega



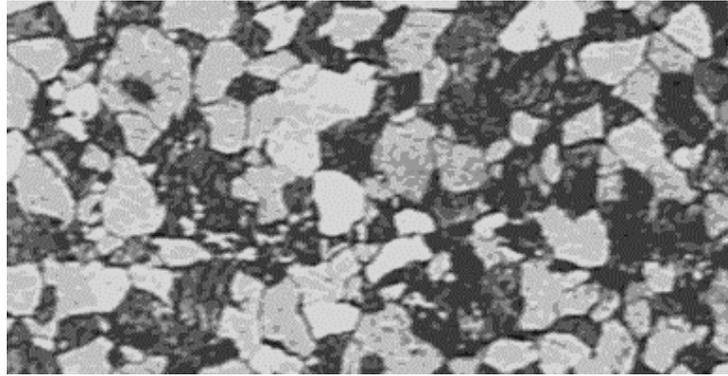
Fotografía 4. Microestructura del acero 2,25Cr-1Mo no cubierto con la sal a 550° C



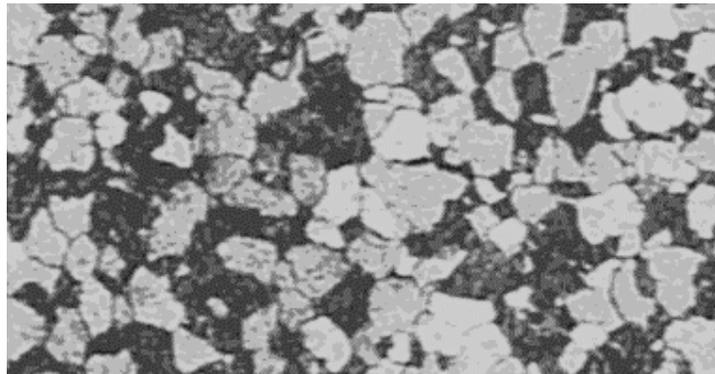
Fotografía 5. Microestructura del acero 2,25Cr-1Mo cubierto con la sal a 550° C



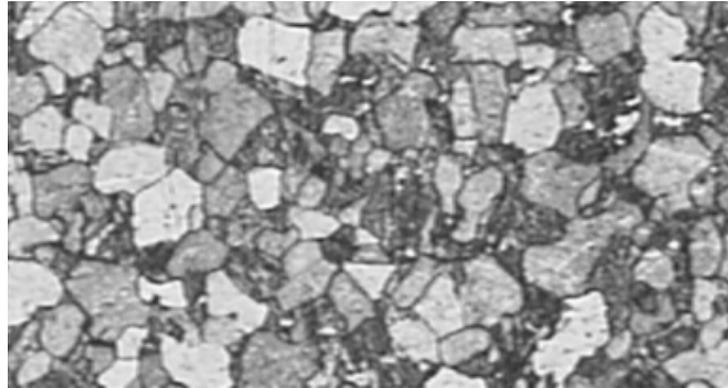
Fotografía 6. Microestructura del acero 2,25Cr-1Mo no cubierto con la sal a 600° C



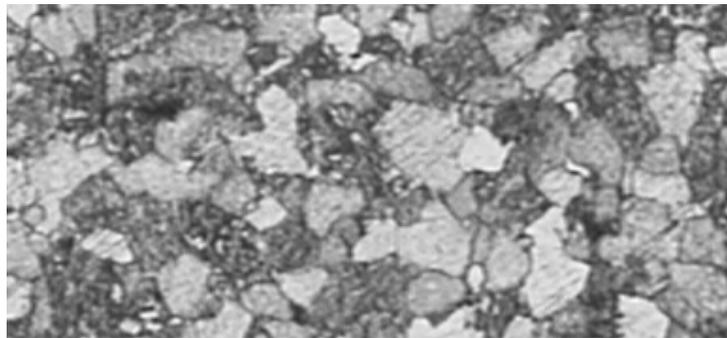
Fotografía 7. Microestructura del acero 2,25Cr-1Mo cubierto con la sal a 600° C



Fotografía 8. Microestructura del acero 2,25Cr-1Mo no cubierto con la sal a 650° C



Fotografía 9. Microestructura del acero 2,25Cr-1Mo cubierto con la sal a 650° C



3.1.3. Análisis de Dureza

Los valores de dureza Rockwell A registrados para el acero pre y post-exposición están registrados en la tabla 7.

En general, se muestra una ligera disminución en la dureza con el aumento de la temperatura con y sin la presencia de la mezcla, sin observarse un comportamiento definido.

Tabla 6. Estado de dureza del acero 2,25Cr-1Mo para 150 horas de exposición

Ensayo de dureza Rockwell A							
Nº	Probeta en estado entrega	Probeta 550°C no cubierta	Probeta 550°C cubierta	Probeta 600°C no cubierta	Probeta 600°C cubierta	Probeta 650°C no cubierta	Probeta 650°C cubierta
1	52.7	50.5	49.8	51	51	52	48
2	52.8	50.7	49	51.5	50.5	51	50
3	53	49	49	52.7	51	51	49
4	53	50	50.8	51.8	50	50	48
5	51	49.8	50	52	50.5	50	50
*6	52.5	50	49.7	51.8	50.6	50.8	49

* Valor promedio

3.1.4 Análisis de los productos de corrosión

3.1.4.1 Análisis Químico. Las gráficas 10, 11 y 12 presentan los resultados de la difracción de rayos X realizados a los productos de corrosión a las temperaturas de 575° C, 600° C y 650° C.

A 575° C y 600° C se observó la presencia de magnetita en mayor proporción que hematita, además están presentes residuos de la sal. A 650° C, además de magnetita y hematita se encontró óxidos de de Cr-K, sulfuros de hierro y pequeños residuos de la sal.

Figura 10. Difractograma de los Productos de corrosión a 575° C

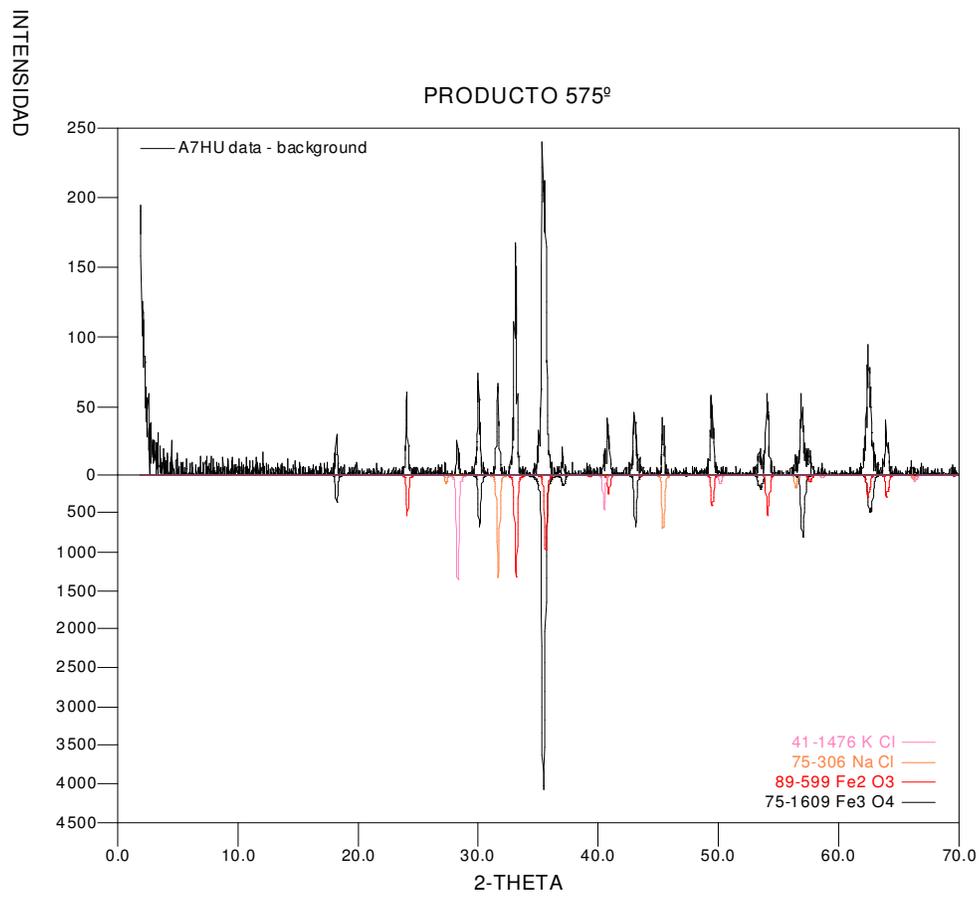


Figura 11. Difractograma de los productos de corrosión a 600° C

INTENSIDAD

PRODUCTO 600°

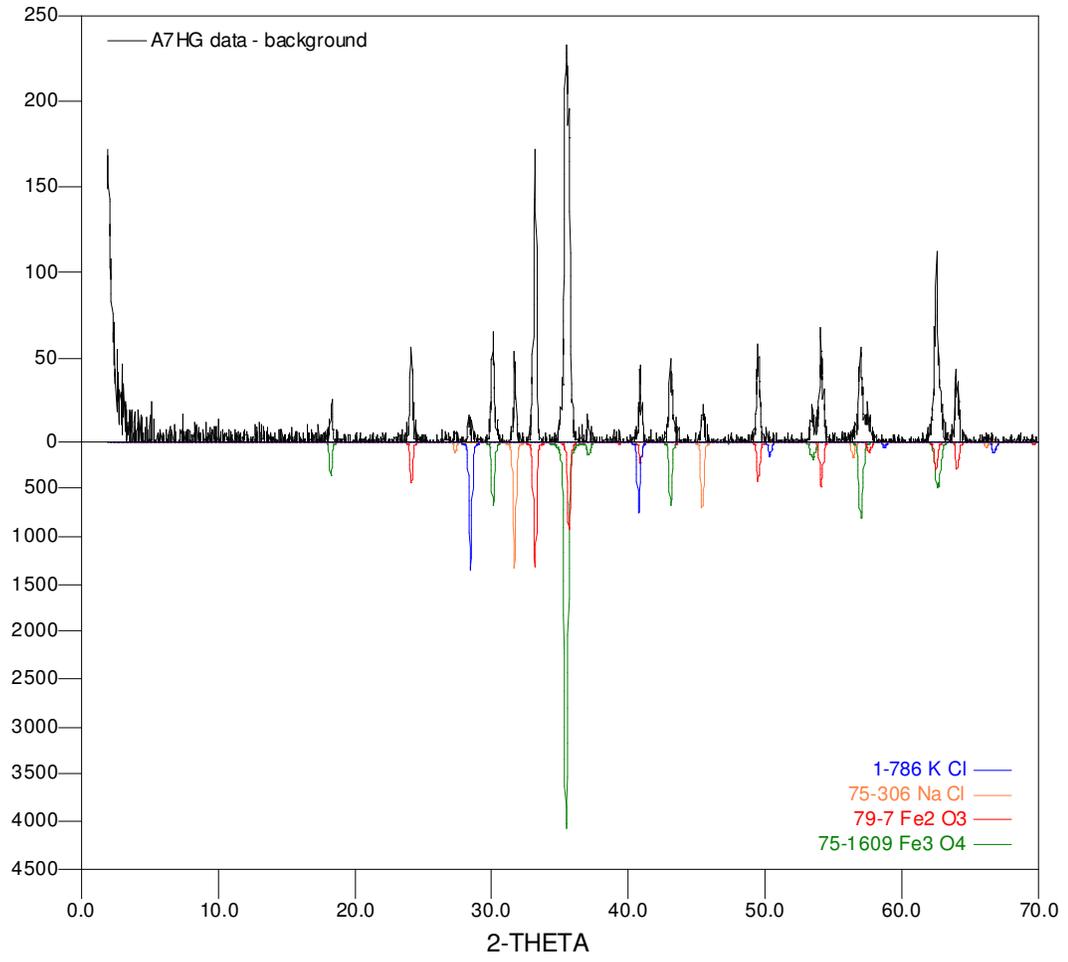
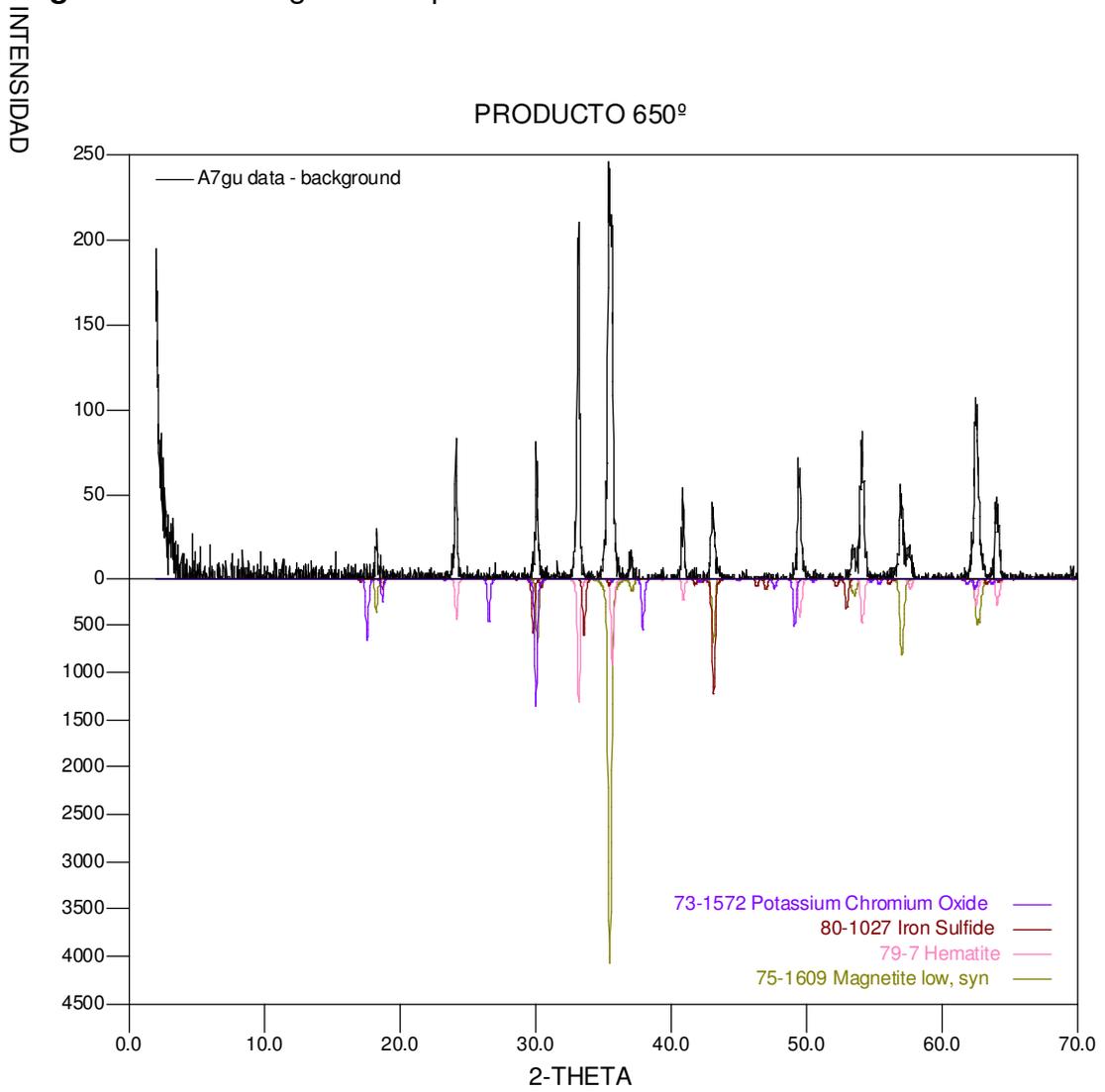


Figura 12. Difractograma de producto de corrosión a 650° C



3.1.4.2 Inspección Visual. Para las probetas cubiertas, en la primera hora de exposición, a las diferentes temperaturas, se observó una capa delgada uniforme de tonalidad marrón oscuro de poca adherencia y frágil, al remover esta capa se observó una delgada película de color negro y alta adherencia al metal.

Para las muestras de 3 horas de exposición y a las diferentes temperaturas, la capa externa de apariencia escamosa con tonalidad marrón oscuro y fácil remoción, alcanzó un mayor espesor, presentando poca porosidad y una notable fragilidad. La película interna de tonalidad negra, altamente uniforme presentó buena adherencia al metal.

En los depósitos observados a 10 y 30 horas de exposición, la capa externa de color marrón oscuro, presentó pequeñas grietas y una alta fragilidad, donde el de mayor volumen se logró a 30 horas. La película interna de color negro presentó alta adhesión al metal.

En los productos formados a 100 y 150 horas de exposición se pueden identificar tres capas. Una capa externa, frágil, agrietada y de poca adherencia, de tonalidad marrón oscuro; una capa intermedia de gran volumen, compacta fuertemente adherida, y de tonalidad marrón oscuro. Una delgada película interna de tonalidad negra, fuertemente adherida al metal ver fotografía 10.

Para las probetas no cubiertas en la primera hora de exposición y a las diferentes temperaturas se observó un ennegrecimiento tenue de la superficie.

A 30 horas y a las diferentes temperaturas se formó una delgada película de óxido negra, uniforme y fuertemente adherida.

A 150 horas se observó la formación de una película uniforme de óxido de tonalidad rojiza, la cual se hizo más intensa con el incremento de la temperatura con apariencia nacarada y de adherencia moderada.

Fotografía 10. Producto de corrosión de la probeta expuesta a 150 horas y 650° C.



3.1.5 Energía de activación. La energía de activación del sistema fue evaluada de acuerdo con la ecuación de Arrhenius. Al graficar $\ln K_p$ contra $1/T$, ver grafica 13, la pendiente de la recta se puede designar como la energía de activación, $-E/R$. Los valores de K_p fueron evaluados de acuerdo a la ecuación (10), según la norma propuesta por la Federación Europea de Corrosión, con un nivel de confianza de 95%. Los valores registrados para la elaboración de la curva se muestran den el Anexo D

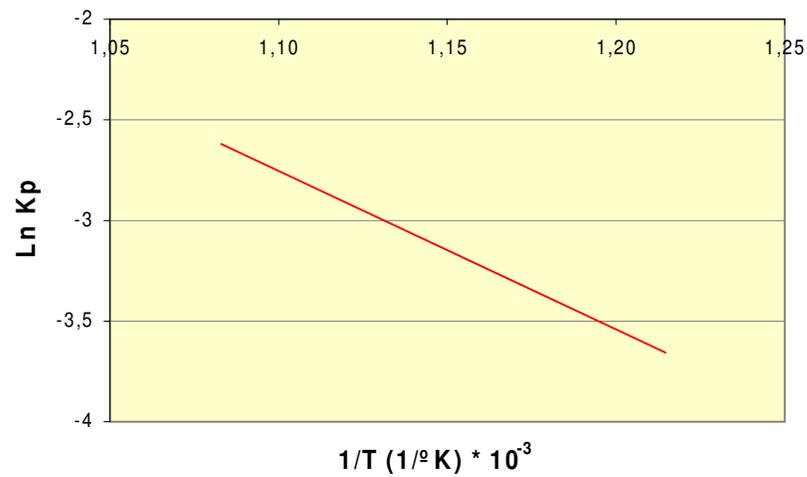
$$k = \left[\sum x_i y_i - \frac{(\sum x_i)(\sum y_i)}{n} \right] / \left[\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right] \quad (10)$$

Donde: x_i = Tiempo

y_i = Ganancia de peso

n = Número de datos

Figura 13. Energía de activación del acero 2,25Cr-1Mo en contacto con la sal



Así, de acuerdo con la pendiente de la curva;

$$m = -7,8672 \text{ Kcal/mol}$$

$$R = 1,98 \text{ Kcal/mol}$$

Así, el valor de energía de activación del sistema es:

$$E = 15,57 \text{ Kcal/mol}$$

4. DISCUSION DE RESULTADOS

4.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA

De acuerdo con los resultados registrados, como se muestra en las gráficas 4 a la 8, de ganancia de peso Vs tiempo, se puede indicar que la velocidad de corrosión aumenta proporcionalmente con el incremento de la temperatura en las probetas recubiertas; de estas curvas también se deduce que al inicio del ensayo se registraron elevadas velocidades de corrosión, debido a que la pendiente de la curva es más pronunciada. Así mismo, se observó una alta degradación de la superficie cubierta después de las 100 horas de exposición, mostrando una capa externa con presencia de grietas y ampollas, seguida de una capa de alta densidad. El anterior comportamiento se debe a que el oxígeno puede difundir a través de la mezcla fundida reaccionando en la interfase metal-capas, razón por la cual, aún después de 100 horas de exposición continua la degradación del material.

Los resultados obtenidos en esta investigación muestran que la mayor corrosividad sobre el acero se presentó a 650° C en presencia de la mezcla de sal fundida, con una pérdida de peso de $186.005 \cdot 10^{-3}$ mezcla g/cm² durante 150 horas de exposición, lo cual confirma la influencia de la temperatura sobre la corrosión por sales fundidas.

También, puede decirse que el aumento de la degradación en el material cubierto es causado por la presencia de sulfuros en la superficie, los cuales forman una fase líquida a través de la cual permite que el oxígeno del medio fluya libremente permitiendo la oxidación continua del metal. El material no cubierto forma solamente óxidos delgados los cuales funden a temperaturas superiores a las del ensayo, por lo tanto, el ataque en fase líquida no es

posible a estas temperaturas, encontrándose así una menor ganancia de peso.⁽⁸⁾

Las velocidades de corrosión registradas en este estudio, fueron similares y corroboran los estudios realizados por Ahila, Radhakrishnan, y Ramakrishna.⁽¹³⁾

4.2 EFECTO DEL TIEMPO DE EXPOSICION

Para las probetas cubiertas en las primeras 30 horas de exposición y a todas las temperaturas, el comportamiento corrosivo de la mezcla es muy similar. Este tiempo de exposición constituye el umbral a partir del cual la velocidad de corrosión aumenta con el aumento de la temperatura de manera menos significativa, sin embargo, se puede observar que con el transcurso del tiempo y el aumento de la temperatura continuó la degradación del material.

De acuerdo con las gráficas 4 a la 8, ganancia de peso Vs tiempo, el comportamiento cinético del sistema se ajusta a leyes de tipo parabólico, característico a estos niveles de temperatura, mostrando un fenómeno de corrosión acelerado durante las primeras horas y posteriormente una disminución de las velocidades de corrosión del material. Este tipo de comportamiento es característico de mezclas sulfato-cloruro en contacto con aceros ferríticos, en las que el NaCl es el factor activo que determina el comportamiento del sistema, de manera que, mientras está presente genera condiciones de alta corrosividad.⁽¹⁴⁾

4.3 DUREZA

El análisis de dureza de post-exposición muestra una variación poco significativa de la dureza de las probetas no cubiertas respecto a las

probetas cubiertas por la mezcla de sales, presentándose una ligera disminución con el incremento de la temperatura.

El cambio de dureza significativo del material a 650° C corrobora la pérdida de resistencia mecánica que éste puede sufrir a temperaturas superiores o iguales a 650° C, razón por la cual no es utilizada a estos niveles de temperatura.⁽¹⁹⁾

4.4 ANÁLISIS QUÍMICO

Según el análisis de difracción de rayos X los productos de corrosión obtenidos fueron óxidos de Cr-K, sulfuros de hierro, hematita, magnetita. Mediante el uso de técnicas mas avanzadas otros autores han registrado en los productos de corrosión presentes a estos niveles de temperatura la presencia de compuestos como FeMoO_4 , MnFe_2O_4 , MnMoO_4 , Cr_3S_4 , Fe_3S_4 , FeCr_2S_4 .⁽¹⁴⁾

De acuerdo al comportamiento del acero a estas temperaturas, se puede decir que la hematita es la capa intermedia, y los residuos de la sal están presentes en la capa más externa formada sobre las probetas cubiertas, como una mezcla de óxidos y así mismo la magnetita es la capa interna, la cual era compacta y adherida fuertemente. Los otros compuestos tales como sulfuros de hierro, óxidos de Cr y K pueden estar en la capa interna e intermedia, ya que el Cr puede difundir hacia estos sitios

4.5 ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

De acuerdo a la gráfica 13 se determinó que para la constante de velocidad parabólica se encuentra una energía de activación constante de 15,57Kcal/mol en el rango de 550° C-650° C a estas temperaturas predomina

la formación de óxidos y éste valor de energía de activación representa un valor global en la formación de las diferentes capas, las cuales presentan distintas características debido a las condiciones particulares como fueron formadas, capas compactas o con variedad de defectos como poros, vacancias, escamas, grietas ect.

Grandes cuidados se deben tomar al referir un mecanismo de corrosión, al comparar la energía de activación en procesos a alta temperatura cuando la cinética es parabólica, ya que por lo mencionado anteriormente, éste valor representa un conjunto de fenómenos que suceden juntos, luego es más conveniente hablar en términos de difusión cuando está presente el comportamiento parabólico, o mejor referirnos al efecto de la temperatura sobre el proceso.⁽¹⁸⁾

5. CONCLUSIONES

- Mediante la técnica recomendada por la Federación Europea de Corrosión, para pruebas de corrosión a alta temperatura en presencia de sales fundidas, se logró establecer la velocidad de corrosión para el acero ferrítico 2.25Cr-1Mo en presencia de una mezcla de sal de 60%K₂SO₄-40%NaCl.
- La energía de activación hallada en el sistema representa un valor global, debido a la formación de las diferentes capas y no está asociada a un control específico.
- Las probetas cubiertas con la mezcla de sales presentaron la mayor pérdida de material debido a la presencia de un fase líquida corrosiva, que elimina gran parte del óxido protector, respecto a probetas no cubiertas, las cuales presentaron la formación de óxidos de altos puntos fusión.
- El fenómeno de corrosión debido a la mezcla de sales 60%NaCl-40%K₂SO₄ sobre el acero 2.25Cr-1Mo fue controlado por difusión de acuerdo a su comportamiento parabólico de la velocidad de corrosión con respecto al tiempo que característico en fenómenos de corrosión a alta temperatura.⁽¹⁷⁾
- La presencia de la sal corrosiva sobre el metal a las diferentes temperaturas, permitió la formación de diferentes capas sobre su superficie compuestas por hematita, magnetita, sulfuros de hierro y óxidos de Cr-K.

6. RECOMENDACIONES

- ♣ Incentivar investigaciones de corrosión a alta temperatura aplicando la técnica de spray superficial recomendada por la Federación Europea de Corrosión.
- ♣ Se recomienda un estudio simultáneo de la corrosión a alta temperatura de tipo electroquímico y gravimétrico en el acero estudiado.
- ♣ Analizar los productos de corrosión mediante técnicas como Microscopía de Barrido Electrónico.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Lai George B. HighTemperature Corrosion of Engineering Alloys. Capitulo 8. Ash-Salt Deposit Corrosion. páginas 45-48
2. Code of Practice for Discontinuous Corrosion Testingsn in High Temperature Gaseous Atmospheres. European Commision's Standards and Testing programme. CECcontract SMT4-CT95-2001
3. Kane Russell D. Cayard Michael S. Select Materials for High Temperatures. Chemical Engineering Progress. 1995. páginas 83-90.
4. Suárez Baldo R.A., Salinas D.R., Saidman y Bessone J.B. Corrosión por Cenizas de Fuel-Oil en calderas. Argentina. Instituto de Ingeniería Química. Universidad Nacional del sur. 1994. Páginas 1-10.
5. Guía NALCO para el análisis de fallas en calderas. Mc Graw Hill. 1997. Páginas 121-142
6. Luthara K., Mechanism of low Temperature Hot Corrosion. General Electric Company, New York Páginas 510-513
7. Stringer J., Temperature Corrosion Problems in the Electric Power Industry and their Solution. Electric Power Institute. California 1980.

8. Rapp Robert. Chemistry and Electrochemistry of the Hot Corrosion of Metal. Whitney Award Lecture 1986. Volumen 42 No 10 Páginas 568-577.
9. González J., Adeva L., Aballe M., Oxidación y Corrosión a Alta Temperatura de Aleaciones de Base Níquel. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. Madrid 1989. Páginas 35-38.
10. Srivastava S.C., Godiwala K. Fuel and corrosion of boiler and superheater tubes. Journal of Materials Science. 1997. Páginas 835-849.
11. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. ASTM G1-91
12. Heat and Mass Transfer in Process Metallurgy., A.W.D. Hills M.A. 1967. Página 57.
13. Ahila S., Radhakrishnan V.M., Ramakrishna S. Hot corrosion behavior of 2.25Cr-1Mo Steel sulphate chloride atmosphere. Department of Metallurgical and engineering. Indian institute of technology.
14. Otero E., Tudela F., Torres E., Rauchle F., Pardo A. Corrosión a alta temperatura de acero inoxidable tipo 310 en contacto con mezclas $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$. revista CENIM. 1988. Vol. XIX
15. Pilling J., Paul W., Reaction kinetics, Oxford University 1995. Pag. 19-25,

16. Long y., Takemoto M. High temperature corrosion of laser-glazed alloys in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$. Corrosion. July 1992. Vol. 48. Páginas. 599-607.
17. Kofstad P. High temperature oxidation of metals. Central Institute for Industrial research. 1966.
18. Lathan J. L. Elementary reaction kinetics. London 1964.

19. ASM Handbook. Properties and selection irons, steels, and high-performance alloys. 1997. Vol. 1

BIBLIOGRAFIA

Ahila S., Radhakrishnan V.M., Ramakrishna S. Hot corrosion behavior of 2.25Cr-1Mo Steel sulphate chloride atmosphere. Departament of Metallurgical and engineering. Indian institute of technology.

ASM Hanbook. Properties and selection irons, steels, and high-performance alloys. 1997. Vol. 1

Code of Practice for Discontinuos Corrosion Testingsn in High Temperature Gaseous Atmospheres. European Commision's Standards and Testing programme. CECcontract SMT4-CT95-2001

González J., Adeva L., Aballe M., Oxidación y Corrosión a Alta Temperatura de Aleaciones de Base Níquel. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. Madrid 1989. Páginas 35-38.

Guía NALCO para el análisis de fallas en calderas. Mc Graw Hill. 1997. Páginas 121-142.

Hills M.A. Heat and Mass Transfer in Process Metallurgy. A.W.D. 1967. Página 57.

Kane Russell D. Cayard Michael S. Select Materials for High Temperatures. Chemical Engineering Progress. 1995. páginas 83-90.

Kofstad P. High temperature oxidation of metals. Central Institute for Industrial research. 1966.

Lai George B. High Temperature Corrosion of Engineering Alloys. Capitulo 8. Ash-Salt Deposit Corrosion. páginas 45-48.

Lathan J. L. Elementary reaction kinetics. London 1964.

Long y., Takemoto M. High temperature corrosion of laser-glazed alloys in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$. Corrosion. July 1992. Vol. 48. Páginas. 599-607.

Luthara K., Mechanism of low Temperature Hot Corrosion. General Electric Company, New York Páginas 510-513.

Otero E., Tudela F., Torres E., Rauchle F., Pardo A. Corrosión a alta temperatura de acero inoxidable tipo 310 en contacto con mezclas $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$. revista CENIM. 1988. Vol. XIX

Pilling J., Paul W., Reaction kinetics, Oxford University 1995. Pag. 19-25.

Rapp Robert. Chemistry and Electrochemistry of the Hot Corrosion of Metal. Whitney Award Lecture 1986. Volumen 42 No 10 Páginas 568-577.

Srivastava S.C., Godiwala K. Fuel and corrosion of boiler and superheater tubes. Journal of Materials Science. 1997. Páginas 835-849.

Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. ASTM G1-91.

Stringer J., Temperature Corrosion Problems in the Electric Power Industry and their Solution. Electric Power Institute. California 1980.

Suaréz Baldo R.A., Salinas D.R., Saidman y Bessone J.B. Corrosión por Cenizas de Fuel-Oil en calderas. Argentina. Instituto de Ingeniería Química. Universidad Nacional del sur. 1994. Páginas 1-10.

ANEXO A

Dimensionamiento de las probetas. L, a, e representan largo, ancho y espesor respectivamente.

Temperatura 550°C\pm 3°C					
Nº	Tiempo horas	l (mm)	a (mm)	e(mm)	Área (cm²) Expuesta
1*	1	9.80	9.70	4.00	0.9506
2	150	9.50	9.60	4.00	0.9120
3	30	9.80	9.70	4.00	0.9506
4	1	9.70	9.55	4.00	0.9264
5*	150	9.60	9.60	4.00	0.9216
6	100	9.60	9.65	4.00	0.9264
7	10	9.50	9.60	4.00	0.9120
8	1	9.65	9.60	4.00	0.9264
9*	30	9.60	9.65	4.00	0.9264
10	150	9.70	9.70	4.00	0.9409
11	30	9.60	9.60	4.00	0.9216
12	3	9.65	9.60	4.00	0.9264

***Probetas no cubiertas**

Temperatura 575° C ± 3° C					
Nº	Tiempo Horas	l (mm)	a (mm)	e(mm)	Área (cm²) Expuesta
1*	1	9.70	9.80	4.00	0.9506
2	150	9.55	9.50	4.00	0.9073
3	30	9.60	9.50	4.00	0.9120
4	1	9.65	9.75	4.00	0.9409
5*	150	9.65	9.70	4.00	0.9361
6	100	9.50	9.55	4.00	0.9073
7	10	9.65	9.65	4.00	0.9312
8	1	9.65	9.65	4.00	0.9312
9*	30	9.60	9.60	4.00	0.9216
10	150	9.60	9.65	4.00	0.9264
11	30	9.70	9.80	3.95	0.9506
12	3	9.60	9.45	4.00	0.9072

***Probetas no cubiertas**

Temperatura 600° C ± 3° C					
Nº	T Horas	l (mm)	a(mm)	e(mm)	Área (cm²) Expuesta
1*	1	9.63	9.65	3.95	0.9293
2	150	9.73	9.66	4.00	0.9399
3	30	9.60	9.60	4.00	0.9216
4	1	9.65	9.60	3.95	0.9264
5*	150	9.70	9.66	4.00	0.9370
6	100	9.68	9.80	4.00	0.9486
7	10	9.65	9.60	4.00	0.9264
8	1	9.72	9.70	4.00	0.9428
9*	30	9.53	9.63	3.95	0.9177
10	150	9.65	9.43	3.95	0.9099
11	30	9.70	9.75	4.00	0.9458
12	3	9.80	9.80	4.00	0.9604

*** Probetas no cubiertas**

Temperatura 625° C ± 3° C					
Nº	T Horas	l (mm)	a (mm)	e(mm)	Área (cm²) Expuesta
1*	1	9.58	9.58	4.00	0.9177
2	150	9.53	9.60	4.00	0.9148
3	30	9.25	9.58	4.00	0.8861
4	1	9.70	9.60	4.00	0.9312
5*	150	9.48	9.55	4.00	0.9053
6	100	9.55	9.55	3.98	0.9120
7	10	9.70	9.62	4.00	0.9331
8	1	9.75	9.78	4.00	0.9535
9*	30	9.60	9.67	4.00	0.9283
10	150	9.75	9.80	4.00	0.9555
11	30	9.60	9.60	4.00	0.9216
12	3	9.35	9.80	4.00	0.9163

***Probetas no cubiertas**

Temperatura 650° C ± 3° C					
Nº	Tiempo Horas	l (mm)	a (mm)	e(mm)	Área (cm²) Expuesta
1*	1	9.45	9.55	4.00	0.9025
2	150	9.55	9.50	4.00	0.9073
3	30	9.65	9.50	4.00	0.9168
4	1	9.70	9.70	4.00	0.9409
5*	150	9.80	9.70	4.00	0.9506
6	100	9.60	9.80	4.00	0.9408
7	10	9.60	9.65	4.00	0.9264
8	1	9.65	9.70	3.95	0.9361
9*	30	9.80	9.75	4.00	0.9555
10	150	9.40	9.70	4.00	0.9118
11	30	9.60	9.55	3.90	0.9168
12	3	9.60	9.60	4.00	0.9216

***Probetas no cubiertas**

ANEXO B

Ganancia de peso. Para los ensayos a las diferentes temperaturas y tiempos de exposición

Temperatura 550° C ± 3° c				
Nº	Peso inicial (g)	Peso con recubrimiento (g)	Peso Post- exposición. (g)	Ganancia peso (g/cm²)
1*	2.9013	---	2.9016	0.31559E-3
2	2.7992	2.8022	2.9013	108.6000E-3
3	2.8938	2.8978	2.9361	40.2900E-3
4	2.8219	2.8259	2.8299	5.2330E-3
5*	2.8379	---	2.8406	2.9000E-3
6	2.8417	2.8449	2.9143	74.9000E-3
7	2.7953	2.7974	2.8127	16.7000E-3
8	2.8581	2.8604	2.8653	5.2800E-3
9*	2.8233	---	2.8259	2.8060E-3
10	2.8876	2.8898	2.9844	100.5000E-3
11	2.7993	2.8016	2.8030	40.1300E-3
12	2.8354	2.8380	2.8493	12.1970E-3

***Probetas no cubiertas**

Temperatura 575° C ± 3° C				
Nº	Peso inicial (g)	Peso con recubrimiento (g)	Peso Post- exposición (g)	Ganancia peso (g/cm²)
1*	2.8823	---	2.8828	0.5259E-3
2	2.7632	2.7675	2.9010	151.8800E-3
3	2.7666	2.7697	2.8089	42.9800E-3
4	2.8795	2.8827	2.8826	3.2948E-3
5*	2.8519	---	2.8575	5.9825E-3
6	2.7792	2.7819	2.8706	97.7679E-3
7	2.8475	2.8509	2.8644	14.4970E-3
8	2.8556	2.8599	2.8630	3.3289E-3
9*	2.8027	---	2.8078	5.5338E-3
10	2.7958	2.7999	2.9407	151.9860E-3
11	2.9042	2.9099	2.9556	42.8700E-3
12	2.7902	2.7951	2.8022	7.8260E-3

*** Probetas no cubiertas**

Temperatura 600° C ± 3° C				
Nº	Peso inicial (g)	Peso con recubrimiento (g)	Peso Post- exposición (g)	Ganancia peso (g/cm²)
1*	2.8728	---	2.8737	0.9685E-3
2	2.8823	2.8863	3.0530	177.3550E-3
3	2.8272	2.8298	2.8934	71.8001E-3
4	2.8601	2.8666	2.8633	3.4542E-3
5*	2.8354	---	2.8496	15.1544E-3
6	2.9013	2.9068	3.0198	119.1178E-3
7	2.8387	2.8422	2.8641	23.6398E-3
8	2.8915	2.8960	2.8992	3.3940E-3
9*	2.8054	---	2.8124	7.6270E-3
10	2.8011	2.8060	2.9648	174.5060E-3
11	2.8966	2.9022	2.9702	71.9006E-3
12	2.8966	2.8996	2.9091	9.8917E-3

***Probetas no cubiertas**

Temperatura 625° C ± 3° C				
Nº	Peso inicial (g)	Peso con recubrimiento (g)	Peso Post- exposición (g)	Ganancia peso (g/cm²)
1*	2.8347	---	2.8357	1.0896E-3
2	2.8353	2.8388	3.0003	180.3515E-3
3	2.7446	2.7481	2.8004	62.9690E-3
4	2.8512	2.8558	2.8628	12.4570E-3
5*	2.7971	---	2.8131	17.6729E-3
6	2.7987	2.8026	2.9187	127.5753E-3
7	2.8794	2.8833	2.9055	27.9991E-3
8	2.9020	2.9065	2.9126	11.1391E-3
9*	2.8532	---	2.8644	12.0772E-3
10	2.9036	2.9097	3.0756	180.001E-3
11	2.8327	---	2.8907	62.9340E-3
12	2.8591	2.8555	2.8661	18.5528E-3

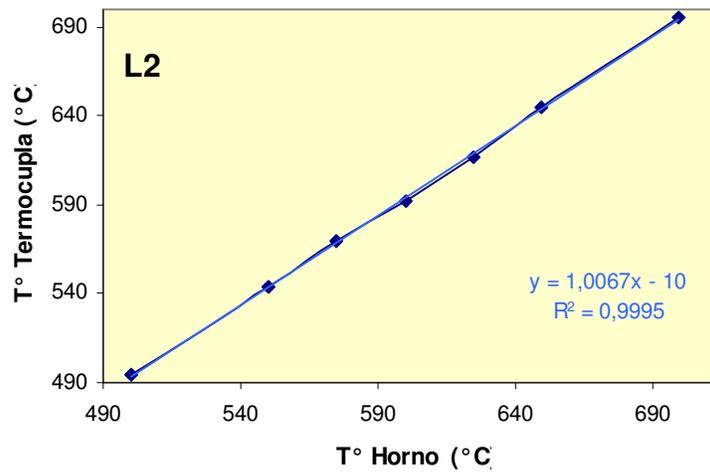
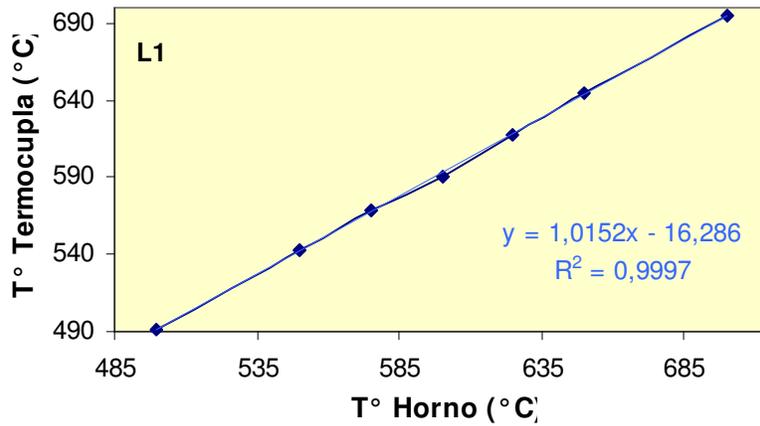
***Probetas no cubiertas**

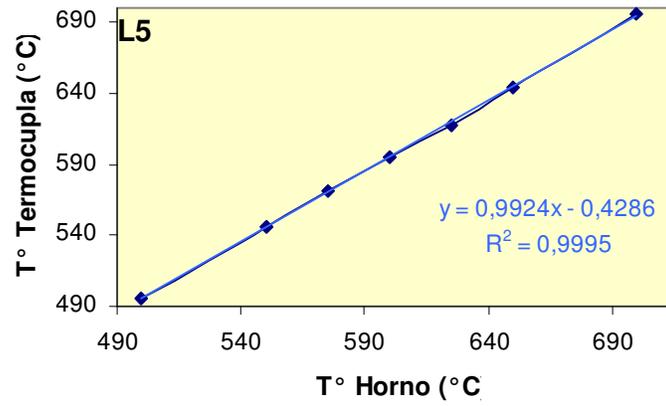
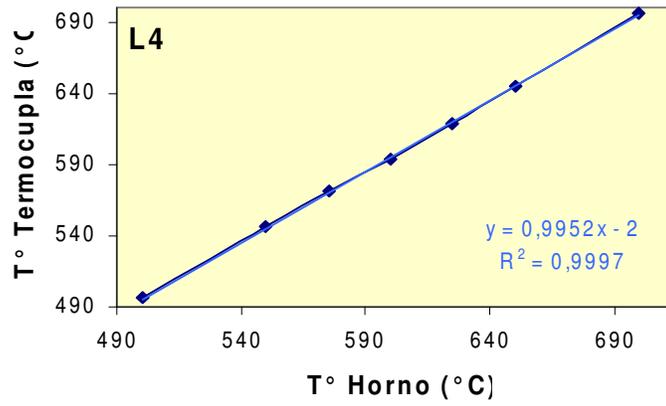
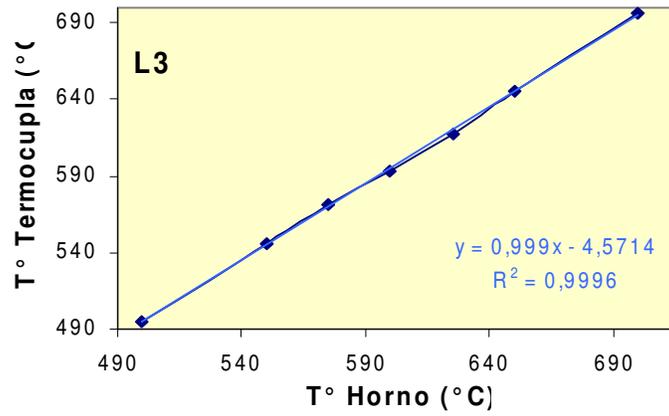
Temperatura 650° C ± 3° C				
Nº	Peso inicial (g)	Peso con recubrimiento (g)	Peso Post- exposición (g)	Ganancia peso (g/cm²)
1*	2.7427	---	2.7450	2.5480E-3
2	2.7362	2.7383	2.9058	184.6238E-3
3	2.8213	2.8229	2.8648	45.7049E-3
4	2.8457	2.8485	2.8545	6.3768E-3
5*	2.9066	---	2.9419	37.0000E-3
6	2.8678	2.8689	2.9893	129.1940E-3
7	2.8104	2.8118	2.8333	23.2081E-3
8	2.8552	2.8580	2.8611	6.2918E-3
9*	2.9149	---	2.9317	17.5800E-3
10	2.7754	2.7770	2.9466	186.0050E-3
11	2.8167	2.8184	2.8586	45.7000E-3
12	2.8326	2.8342	2.8435	10.0910E-3

***Probetas no cubiertas**

ANEXO C

Calibración horno Rotatory Carbolite. L1, L2, L3, L4 y L5 indican distancias de 2,5 cm tomadas en la zona de calentamiento a partir de extremo derecho del horno.





ANEXO D

DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE PARABÓLICA		
Temperatura (° C)	K_p (mg/cm⁴*s)	Ln K_p
500	0.02075	-3.8752
575	0.04033	-3.2105
600	0.05415	-2.9159
625	0.05793	-2.8485
650	0,06193	-2.7817