

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN CALIENTE POR MÉTODOS
ELECTROQUÍMICOS DE UN ACERO AISI 304H EN PRESENCIA DEL ÓXIDO
DE NÍQUEL COMO INHIBIDOR.**

**CARLOS ALBERTO NIÑO JAIMES.
WILLIAM DIAZ OLARTE.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER.
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO – QUÍMICAS.
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES.
BUCARAMANGA.
2005.**

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN CALIENTE POR MÉTODOS
ELECTROQUÍMICOS DE UN ACERO AISI 304H EN PRESENCIA DEL ÓXIDO
DE NÍQUEL COMO INHIBIDOR.**

**CARLOS ALBERTO NIÑO JAIMES.
WILLIAM DIAZ OLARTE.**

**Trabajo de Investigación, como requisito parcial para optar el título de
Ingeniero Metalúrgico.**

**Director.
DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS.
Ph. D. Msc. Ingeniero Metalúrgico.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER.
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO – QUÍMICAS.
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES.
BUCARAMANGA.
2005.**

DEDICATORIA.

A mi madre por brindarme el apoyo necesario para llevar a cabo mis estudios universitarios, así como por enseñarme aquellos valores que hicieron de mí una mejor persona a través de estos años de mi vida.

A Ingrid Johanna Reyes por compartir conmigo esta etapa de mi vida, por su apoyo y ayuda incondicional en todo momento sin esperar nada a cambio.

Carlos Alberto Niño Jaimes.

A mi padre Corpus Díaz por todo su apoyo.

A mi madre por darme la vida y acompañarme espiritualmente.

A mi esposa Rosmira y mi hija María Esthefanya por ser ellas mi razón de vida.

A mi hermana Yolanda y a mis hermanos Corpus y Aldemar por que siempre puedo contar con ellos.

William Díaz Olarte.

AGRADECIMIENTOS.

Los autores expresan sus más sinceros agradecimientos a:

- Al Grupo de Investigaciones en Corrosión de la Universidad Industrial de Santander UIS, por facilitar sus instalaciones y equipos para desarrollar la presente investigación.
- Al Profesor Darío Yesid Peña Ballesteros, director del proyecto, por su incondicional colaboración y orientación necesaria para llevar a cabo este proyecto de investigación.
- Al Profesor Custodio Vásquez Quintero, director del Grupo de Investigaciones en Corrosión de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales de la Universidad Industrial de Santander por su colaboración y por las orientaciones durante el desarrollo de la investigación.
- Al ingeniero Huber Anaya, por su colaboración y aporte de ideas y conocimientos que sirvieron para la realización de la investigación.
- Al técnico Ambrosio carrillo, por su desinteresada colaboración para llevar a cabo la investigación.
- Al técnico Javier Gaitán, por la colaboración prestada desinteresadamente.

TABLA DE CONTENIDO.

| | pág. |
|---|------|
| INTRODUCCIÓN. | |
| 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS | |
| 1.1. CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA. | 3 |
| 1.1.1. Reacciones involucradas en la formación de los vanadatos de sodio. | 3 |
| 1.1.2. Solubilidad de los óxidos. | 7 |
| 1.1.2.1. Disolución de los óxidos metálicos en la sal fundida. | 9 |
| 1.1.2.2. Disolución del óxido y precipitación de sus compuestos. | 10 |
| 1.1.3. Diagrama de fases para el sistema sulfato – vanadato. | 10 |
| 1.2. Mecanismos de corrosión en caliente. | 12 |
| 1.3. Influencia de los principales constituyentes de las cenizas. | 15 |
| 1.4. Efectos de las condiciones de operación. | 16 |
| 1.5. Materiales utilizados en la construcción de calderas. | 18 |
| 1.5.1. Aceros inoxidable austeníticos. | 20 |
| 1.6. Tratamiento de la corrosión por cenizas de combustóleo. | 20 |
| 1.7. Inhibidores de la corrosión en caliente. | 22 |
| 1.8. Técnicas electroquímicas para la evaluación de velocidades de corrosión a alta temperatura. | 23 |
| 1.8.1. Potencial de circuito abierto. | 26 |
| 1.8.2. Extrapolación de Tafel. | 27 |
| 1.8.3. Resistencia a la polarización lineal. | 27 |
| 1.8.4. Espectroscopía de impedancia electroquímica. | 27 |
| 1.8.5. Ruido electroquímico. | 29 |

| | |
|--|----|
| 2. METODOLOGÍA. | 32 |
| 2.1. Revisión bibliográfica. | 35 |
| 2.2. Diseño experimental. | 35 |
| 2.2.1. Equipos de trabajo. | 35 |
| 2.2.2. Selección de las condiciones de trabajo. | 35 |
| 2.2.2.1. Composición de la sal $V_2O_5 - Na_2SO_4$. | 39 |
| 2.2.2.2. Atmósfera Oxidante. | 39 |
| 2.2.2.3. Relación inhibidor / sal. | 39 |
| 2.2.2.4. Temperatura. | 39 |
| 2.2.2.5. Tiempo. | 39 |
| 2.2.2.6. Medidas electroquímicas. | 39 |
| 2.3. Obtención y preparación de probetas. | 40 |
| 2.4. Pruebas preliminares. | 40 |
| 2.4.1. Calibración del horno y del potencióstato GAMRY. | 40 |
| 2.4.2. Determinación de los porcentajes de inhibidor más eficientes por pruebas de fusión en crisol. | 40 |
| 2.4.3. Preparación de probetas para análisis metalográfico. | 41 |
| 2.4.4. Elaboración y calibración de los electrodos de trabajo, referencia y contraelectrodo. | 41 |
| 2.5. Pruebas finales. | 43 |
| 2.5.1. Preparación de la mezcla corrosiva. | 44 |
| 2.5.2. Montaje de la celda y puesta en marcha del horno. | 44 |
| 2.5.3. Corrida de las pruebas electroquímicas. | 45 |
| 2.6. Resultados y análisis. | 45 |
| 2.7. Conclusiones. | 46 |
| 2.8. Elaboración y sustentación del informe final. | 47 |
| | |
| 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS. | 47 |
| 3.1. Extrapolación de Tafel. | 48 |

| | |
|--|-----------|
| 3.2. Resistencia a la Polarización Lineal. | 48 |
| 3.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. | 50 |
| 3.4. Ruido Electroquímico. | 52 |
| 3.5. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). | 58 |
| 3.6. Eficiencia del óxido de níquel (NiO) como inhibidor de la Corrosión. | 68 |
| 3.7. Comparación del inhibidor NiO con los inhibidores MgO y CaO. | 79 |
| | |
| 4. CONCLUSIONES. | 80 |
| | |
| 5. RECOMENDACIONES. | 82 |
| | |
| 6. BIBLIOGRAFÍA. | 84 |
| | |
| 7. ANEXOS. | 85 |
| | 90 |

LISTA DE TABLAS.

| | Pág. |
|---|------|
| Tabla 1. Puntos de fusión de los principales constituyentes de la ceniza. | 4 |
| Tabla 2. Compuestos identificados en la mezcla 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ entre 600°C y 1000°C. | 13 |
| Tabla 3. Composición química del acero inoxidable AISI 304H. | 21 |
| Tabla 4. Propiedades mecánicas del acero inoxidable AISI 304H. | 22 |
| Tabla 5. Puntos de fusión de los compuestos formados por la adición de inhibidores. | 25 |
| Tabla 6. Condiciones de operación generales para la realización de pruebas electroquímicas con el Potenciostato GAMRY. | 41 |
| Tabla 7. Valores de las pendientes de Tafel y de la constante de Stern – Geary para el acero 304H, relación inhibidor / sal 3:1 a 750°C. | 50 |
| Tabla 8. Valores de resistencia a la polarización (Rp) y velocidades de oxidación obtenidos por corriente directa para la relación inhibidor/ sal 3:1, a 750°C. | 52 |
| Tabla 9. Valores de resistencia a la polarización (Rp), obtenidos por la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica para las relaciones inhibidor / sal 2:1 y 3:1. | 54 |
| Tabla 10. Valores de resistencia a la polarización (Rp) y velocidades de oxidación obtenidos por espectroscopía de impedancia electroquímica para la relación inhibidor / sal 3:1, a 750°C. | 57 |
| Tabla 11. Valores de resistencia a la polarización (Rp) obtenidos por la técnica de ruido electroquímico. | 59 |
| Tabla 12. Valores de la velocidad de oxidación (Voxidación) obtenidos por la técnica de ruido electroquímico para la relación inhibidor / sal 3:1, a 750°C. | 61 |

| | | |
|-----------|--|----|
| Tabla 13. | Eficiencia del inhibidor NiO para las relaciones inhibidor / sal 2:1 y 3:1, a 750°C y 3 horas de exposición. | 79 |
| Tabla 14. | Eficiencia de los inhibidores CaO y MgO, a 750°C y 3 horas de exposición. | 80 |

LISTA DE FIGURAS.

| | Pág. |
|--|------|
| Figura 1. Mecanismo de corrosión por vanadatos de sodio. | 5 |
| Figura 2. Diagrama de estabilidad de fases para el sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$. | 8 |
| Figura 3. Precipitación de óxidos MO porosos soportado por un gradiente de solubilidad negativo en la película de sal fundida. | 11 |
| Figura 4. Mecanismos de precipitación del óxido y sus compuestos en la sal fundida. | 12 |
| Figura 5. Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na – V – S – O a 600°C. | 14 |
| Figura 6. Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na – V – S – O a 700°C. | 14 |
| Figura 7. Influencia del azufre y el sodio en la corrosión por vanadatos de sodio. | 17 |
| Figura 8. Gráfico de Nyquist para el circuito equivalente de Randles. | 30 |
| Figura 9. Gráfico de Bode típico para el modelo del circuito equivalente. | 31 |
| Figura 10. Gráfico de Bode típico para el modelo del circuito equivalente. | 31 |
| Figura 11. Diagrama de medición de la resistencia de ruido electroquímico en una celda. | 32 |
| Figura 12. Esquema de la metodología llevada a cabo para la realización de la investigación. | 36 |
| Figura 13. Horno para el desarrollo de ensayos electroquímicos. | 38 |
| Figura 14. Potenciostato GAMRY para el desarrollo de ensayos electroquímicos. | 38 |

| | | |
|------------|--|----|
| Figura 15. | Microestructura del acero AISI 304H, en estado de entrega, atacado con ácido oxálico. a) 20X, b) 50X, c) 100X. | 42 |
| Figura 16. | Microestructura del acero AISI304H normalizado, atacado con ácido oxálico. a) 20X, b)50X, c)100X. | 42 |
| Figura 17. | Esquema de los Electrodo de trabajo, referencia y contraelectrodo. | 43 |
| Figura 18. | Electrodos de trabajo, referencia y contraelectrodo, construidos para los ensayos. | 44 |
| Figura 19. | Montaje de la tapa del crisol. | 46 |
| Figura 20. | Curva de polarización de Tafel para la relación inhibidor / sal 2:1, a 750°C después de 3 horas. | 49 |
| Figura 21. | Curva de polarización de Tafel para la relación inhibidor / sal 3:1, a 750°C después de 3 horas. | 49 |
| Figura 22. | Curvas de resistencia a la polarización lineal para la relación inhibidor / sal 2:1, a 750°C. | 51 |
| Figura 23. | Curvas de resistencia a la polarización lineal para la relación inhibidor / sal 3:1, a 750°C. | 51 |
| Figura 24. | Diagrama de Nyquist para la relación inhibidor / sal 2:1, a 700°C. | 53 |
| Figura 25. | Diagrama de Nyquist para la relación inhibidor / sal 3:1, a 750°C. | 53 |
| Figura 26. | Influencia de la temperatura y el tiempo en la resistencia a la polarización por espectroscopía de impedancia electroquímica para la relación inhibidor / sal 2:1. | 55 |
| Figura 27. | Influencia de la temperatura y el tiempo en la resistencia a la polarización por espectroscopía de impedancia electroquímica para la relación inhibidor / sal 3:1. | 55 |
| Figura 28. | Resistencia a la polarización por corriente directa y resistencia a la polarización por corriente alterna para la relación inhibidor / sal 3:1, a 750°C. | 58 |

| | | |
|------------|---|----|
| Figura 29. | Velocidades de oxidación por corriente directa y corriente alterna para la relación inhibidor / sal 3:1, a 750°C. | 58 |
| Figura 30. | Influencia de la temperatura en la resistencia a la polarización por ruido electroquímico en la relación inhibidor/ sal 2:1. | 60 |
| Figura 31. | Influencia de la temperatura en la resistencia a la polarización por ruido electroquímico en la relación inhibidor/ sal 3:1. | 60 |
| Figura 32. | Resistencia a la polarización por ruido electroquímico y corriente alterna para la relación inhibidor / sal 3:1, a 750°C. | 61 |
| Figura 33. | Velocidades de oxidación por ruido electroquímico y corriente alterna para la relación inhibidor / sal 3:1, a 750°C. | 62 |
| Figura 34. | Espectro de voltaje y corriente, relación inhibidor / sal 2:1, a 700°C, 0 horas. | 63 |
| Figura 35. | Transformada de Fourier, relación inhibidor / sal 2:1, a 700°C, 0 horas. | 63 |
| Figura 36. | Método de la máxima entropía, relación inhibidor / sal 2:1, a 700°C, 0 horas. | 64 |
| Figura 37. | Espectro de voltaje y corriente, relación inhibidor / sal 2:1, a 700°C, 3 horas. | 64 |
| Figura 38. | Transformada de Fourier, relación inhibidor / sal 2:1 a 700°C, 3 horas. | 65 |
| Figura 39. | Método de la máxima entropía relación inhibidor / sal 2:1, a 700°C, 3horas. | 65 |
| Figura 40. | Micrografía de la capa formada en la superficie del acero AISI 304H, relación inhibidor / sal 2:1, 600°C, a 55000 aumentos. | 69 |
| Figura 41. | Micrografía de la capa formada en la superficie del acero AISI 304H, relación inhibidor / sal 2:1, 650°C, 14400 aumentos. | 70 |
| Figura 42. | Espectro semicuantitativo EDS de la capa de óxido formada sobre la superficie del acero AISI 304H, relación inhibidor / sal 2:1, 650°C. | 71 |

| | | |
|------------|---|----|
| Figura 43. | Mapa EDS de la capa de óxido formada sobre la superficie del acero AISI 304H, relación inhibidor / sal 2:1, 650°C. | 72 |
| Figura 44. | Micrografía de la capa formada en la superficie del acero AISI 304H, relación inhibidor / sal 2:1, 750°C, a 18200 aumentos. | 73 |
| Figura 45. | Micrografía de la capa formada en la superficie del acero AISI 304H, relación inhibidor / sal 3:1, 650°C, a 14400 aumentos. | 73 |
| Figura 46. | Micrografía de la capa formada en la superficie del acero AISI 304H, relación inhibidor / sal 3:1, 750°C, 18200 aumentos. | 74 |
| Figura 47. | Espectro semicuantitativo EDS de la capa de óxido formada sobre la superficie del acero AISI 304H, relación inhibidor / sal 3:1, 750°C. | 75 |
| Figura 48. | Mapa EDS de la capa de óxido formada sobre la superficie del acero AISI 304H, relación inhibidor / sal 2:1, 650°C. | 76 |
| Figura 49. | Micrografía de la ceniza, relación inhibidor / sal 3:1, 750°C, a 850 aumentos. | 77 |
| Figura 50. | Micrografía de la ceniza, relación inhibidor / sal 3:1, 750°C, a 55000 aumentos. | 77 |
| Figura 51. | Espectro semicuantitativo EDS para la ceniza obtenida después de realizados los ensayos. | 78 |

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN CALIENTE POR MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS DE UN ACERO AISI 304H EN PRESENCIA DEL ÓXIDO DE NÍQUEL COMO INHIBIDOR.*

AUTORES: CARLOS ALBERTO NIÑO JAIMES.
WILLIAM DÍAZ OLARTE.****

La corrosión en caliente es una oxidación acelerada de los materiales expuestos a alta temperatura, inducida por sales fundidas, que se presenta en equipos que queman combustibles fósiles para producir vapor, energía eléctrica o para los diferentes procesos industriales. Un método para prevenir este problema, es el uso de inhibidores, los cuales son compuestos químicos que generalmente se adicionan a los combustibles fósiles.

En la presente investigación se estudió el comportamiento del óxido de níquel como inhibidor de la corrosión en caliente de un acero AISI 304H en presencia de una sal compuesta por 80% V_2O_5 – 20% Na_2SO_4 en peso y una atmósfera oxidante de 99% O_2 – 1% SO_2 . Se utilizaron dos relaciones molares inhibidor / sal: 2:1 y 3:1 y se emplearon las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización lineal, EIS, extrapolación de Tafel y ruido electroquímico, con el fin de evaluar la influencia de la temperatura y del tiempo en la inhibición por NiO, determinando la velocidad de oxidación y la eficiencia del inhibidor sobre el deterioro del material.

Los resultados mostraron que las técnicas de corriente directa solo fueron efectivas cuando el electrolito tiene un comportamiento iónico, mientras que la técnica por corriente alterna fue confiable para todas las condiciones de ensayo, mostrando una alta resistencia a la transferencia de carga. El análisis estadístico de los resultados obtenidos por la técnica de ruido electroquímico proporcionaron información sobre el mecanismo de deterioro del material (oxidación). Los resultados obtenidos por estas técnicas, mostraron que el deterioro del material fue gobernado por una transferencia de carga muy lenta a través del electrolito sólido y la capa de óxido formada, lo cual es confirmado por la técnica de SEM realizada a las muestras del material ensayado.

PALABRAS CLAVES: Corrosión en caliente, inhibición, Óxido de níquel, Ruido electroquímico, EIS.

* Trabajo de investigación.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas – Escuela de Ingeniería Metalúrgica – Director de escuela: Iván Uribe Pérez.

ABSTRACT

TITLE: HOT CORROSION EVALUATION BY ELECTROCHEMICAL METHODS OF STAINLESS STEEL AISI 304H IN PRESENCE OF NICKEL OXIDE AS INHIBITOR.*

AUTHORS: CARLOS ALBERTO NIÑO JAIMES.
WILLIAM DÍAZ OLARTE.****

Hot corrosion is a fast oxidation of materials exposed to high temperature, induced by molten salts, that is presents in equipments that burns fossil fuels for vapour produccion, electrical power or differents industrial proccess. A method for the prevention of this problem, is use inhibitors, that are chemical compounds generally adding to fossil fuels.

In this investigation, the behavior of nickel oxide as inhibitor of hot corrosion of stainless steel AISI 304H in presence of a salt compound for 80% V_2O_5 – 20% Na_2SO_4 in weight and oxidant atmosphere of 99% O_2 – 1% SO_2 was studied. Two molars ratios inhibitor / salt 2:1 and 3:1 were used and electrochemical techniques as linear polarization resistance, EIS, Tafel extrapolation and electrochemical noise were employed to evaluate the influence of temperature and time in the NiO inhibition, to determine oxidation rate and inhibitor efficiency on the material damage.

Results showed that the techniques of direct current only were effectives when the electrolyte have a ionic behavior, while that the techniques of alternate current were reliable for the alls condition test, showed an high resistance to the transference charge. Estadistics analisis of the obtained results for the electrochemical noise technique provided information of the mechanism damage of material (oxidation). The results provides for this techniques, showed that the damage of material were controled for a charge transference very high through solid electrolyte and oxide layer formed, this was confirmed by SEM techniques carriedto the tested samples..

KEYWORDS: Hot corrosion, Inhibition, Nickel oxide, Electrochemical noise, EIS.

* Researching thesis.

** Faculty of Physical-chemistry Engineering – Metallurgical Engineering school – Head school: Iván Uribe Pérez.

INTRODUCCIÓN

Equipos como calderas, turbinas a gas, incineradores y recipientes de procesos petroquímicos, que operan a alta temperatura (500° - 1000°), utilizan algunos combustóleos (fuel oil) residuales como fuente de energía térmica. Estos combustóleos contienen impurezas tales como vanadio, sodio y azufre entre otros, que al reaccionar con el oxígeno del aire forman óxidos y otros compuestos. Estos óxidos, a altas temperaturas permanecen vaporizados en los gases de combustión.

A medida que los gases se enfrían, estos óxidos se pueden condensar y formar películas finas de sales fundidas sobre los materiales que se emplean para construir estos equipos, generando condiciones altamente corrosivas.

Con el paso del tiempo, se han desarrollado diferentes técnicas para evitar que se presente este tipo de degradación de los equipos que operan a alta temperatura, tales como selección de materiales resistentes a alta temperatura, modificación de las condiciones de operación, uso de recubrimientos y uso de inhibidores entre otros, evitando de esta manera fallas en los equipos las cuales conllevan a una disminución en la eficiencia y la producción, y al aumento de los costos debido a paradas para mantenimiento y/o reparación de los mismos.

Actualmente la técnica del uso de inhibidores es más común, debido a su bajo costo relativo y su efectividad en el momento de disminuir las condiciones corrosivas, ya que evitan la formación de los depósitos corrosivos que deterioran el material del que están hechos los equipos. Los compuestos que han mostrado mayor efectividad como inhibidor de la corrosión inducida por vanadio en

diferentes estudios realizados, han sido los óxidos de magnesio (MgO), de níquel (NiO), de calcio (CaO) y de cromo (Cr₂O₃).

Para el estudio de los procesos de corrosión a alta temperatura, se pueden emplear técnicas electroquímicas, las cuales presentan información sobre la velocidad de corrosión, el tipo de corrosión y el tipo de mecanismo que controla el proceso de corrosión.

Este trabajo presenta un estudio del proceso de corrosión a alta temperatura de un acero AISI 304H el cual es comúnmente utilizado como material para la elaboración de equipos que operan a altas temperaturas (500° – 1000°). Dicho estudio está basado en la evaluación de la velocidad de oxidación del acero 304H en presencia del NiO como inhibidor, el tipo de corrosión que se presenta y el mecanismo que lo controla, así como de la eficiencia del inhibidor en el proceso de oxidación.

El estudio se ha llevado a cabo por medio de la aplicación de las técnicas electroquímicas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), ruido electroquímico, extrapolación de tafel y resistencia a la polarización lineal, las cuales dan información del proceso de corrosión en caliente del acero AISI 304H en presencia del óxido de níquel como inhibidor.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1. CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA

El deterioro de metales y aleaciones expuestas en aire u otras atmósferas oxidantes a elevadas temperaturas, en presencia de depósitos de sales fundidas, es un tipo específico de oxidación denominada corrosión por sales fundidas (Hot Corrosion). Este tipo de corrosión es típico de las plantas industriales, que producen vapor para generar energía eléctrica o vapor para el proceso industrial, estas plantas operan a elevadas temperaturas consumiendo combustibles fósiles que son nocivos ya que presentan altos contenidos de azufre, vanadio, sodio y asfáltenos.

En algunos casos, los combustibles utilizados en las calderas son residuos de la refinación del petróleo crudo (combustóleo residual). Durante la refinación, los metales pesados y gran parte del azufre se concentran en el combustóleo residual⁽¹⁾.

Durante la combustión normal de un combustóleo o del carbón que posee altos contenidos de sodio (Na), azufre (S) y vanadio (V), se forman vapores de pentóxido de vanadio (V_2O_5) y sulfatos de metales alcalinos (Na_2SO_4), los cuales reaccionan para producir compuestos de vanadio (principalmente vanadatos de sodio), $Na_2SO_4 \cdot V_2O_5$ y mezclas de sodio - vanadio que disminuyen el punto de fusión de la ceniza^(2,3).

Esta clase de compuestos (Na_2SO_4 y V_2O_5), forman un sistema binario que sufre una reacción eutéctica a temperatura relativamente baja (menor de 600 °C), la cual causa fusión, formando una capa estable de electrolito sobre la superficie del metal. Los compuestos de vanadio formados son muy corrosivos y estables bajo

condiciones normales de operación en las calderas^(4,5). En la tabla 1 se puede observar los puntos de fusión de los principales compuestos que se forman a partir de dicha reacción, constituyentes de la ceniza.

Tabla 1. Puntos de fusión de los principales constituyentes de la ceniza⁽⁶⁾.

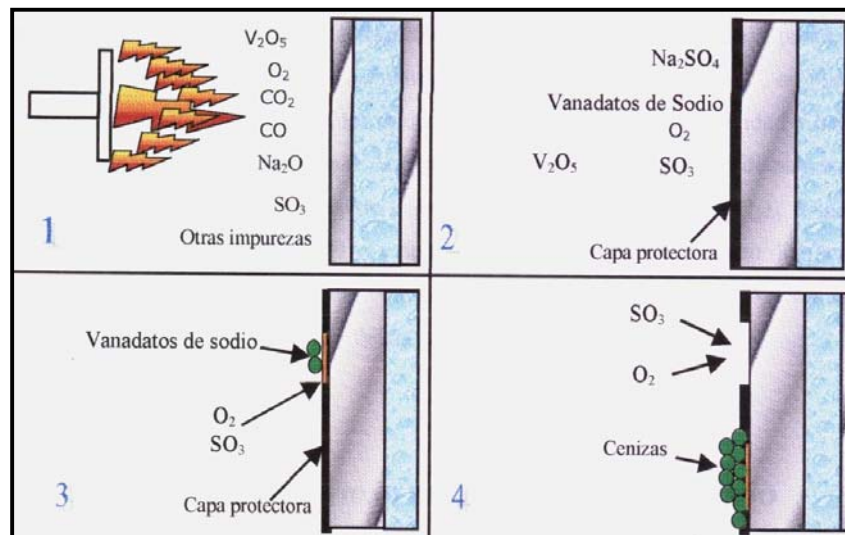
| COMPUESTO | | PUNTO DE FUSION (°C) |
|-------------------------------------|--------------------------------------|----------------------|
| Trióxido de vanadio | V_2O_3 | 1971 |
| Tetróxido de vanadio | V_2O_4 | 1971 |
| Pentóxido de Vanadio | V_2O_5 | 691 |
| Metavanadato de Sodio | $Na_2O \cdot V_2O_5$ | 630 |
| Pirovanadato de Sodio | $2Na_2O \cdot V_2O_5$ | 641 |
| Ortovanadato de Sodio | $3Na_2O \cdot V_2O_5$ | 849 |
| β -Vanadil vanadato de sodio | $Na_2O \cdot V_2O_4 \cdot 5V_2O_5$ | 627 |
| γ -Vanadil vanadato de sodio | $5Na_2O \cdot V_2O_4 \cdot 11V_2O_5$ | 535 |
| Bisulfato de Sodio | $NaHSO_4$ | 249 |
| Sulfato de sodio | Na_2SO_4 | 885 |
| Pirosulfato de sodio | $Na_2S_2O_7$ | 399 |
| Óxido de níquel | NiO | 2091 |
| Óxido de hierro | Fe_2O_3 | 1566 |
| Óxido de calcio | CaO | 2572 |

Port y Herro⁽²⁾ definieron la corrosión por cenizas como un fenómeno en fase líquida a alta temperatura específico de las calderas de vapor que se presenta cuando las capas de óxido de hierro, formadas espontáneamente durante la operación de la caldera, son disueltas por los vanadatos de sodio fundidos. Estos compuestos permiten que el oxígeno y otros agentes corrosivos, difundan rápidamente hacia la superficie metálica, dando lugar a un ataque corrosivo acelerado (figura 1), el cual reduce el espesor del material, con lo que disminuye el

área que soporta la carga, aumentándose los esfuerzos en la zona afectada. Finalmente, la combinación de todos estos fenómenos, además de las altas temperaturas conducen a la falla del material por flujo plástico o creep^(4,2,5,1).

Este tipo de corrosión ocurre comúnmente en los sobrecalentadores y recalentadores de los hornos⁽⁷⁾. La corrosión de estos sistemas de combustión es el principal obstáculo en la eficiencia térmica de las plantas que queman combustibles fósiles.

Figura 1. Mecanismo de corrosión por vanadatos de sodio.



La corrosión por sales fundidas tiene básicamente dos etapas⁽⁷⁾:

- **Etapa 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, comenzando así las reacciones de desplazamiento. 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 de óxido formada, que puede ser semiconductor tipo p ó tipo n.

Las leyes que rigen el crecimiento de la capa de óxido dependen de la clase de material metálico, atmósfera, temperatura, etc. Si la capa formada es continua y el proceso global está controlado por un mecanismo de difusión, la velocidad de corrosión es inversamente proporcional al espesor de la capa y disminuye con el tiempo de modo parabólico, ó 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 temperaturas moderadas, las leyes que rigen este sistema son del tipo logarítmico o asintótico, garantizando una larga duración en servicio de las piezas metálicas.

El comportamiento de la capa de óxido formada depende de: Si el volumen del óxido es superior al del metal consumido, $V_{Ox}/V_{m_e} > 1$, la etapa controlante será la difusión, pero si es <1 , el óxido no puede recubrir por completo al metal y se producen capas porosas no protectoras; si por el contrario es muy superior a la unidad $\gg 1$, las tensiones generadas durante la formación de la capa pueden agrietarla, perjudicando o anulando su valor protector.

Una vez el material esté en servicio, la capa de óxido se puede deteriorar por erosión, tensiones térmicas, etc. El agrietamiento de la película y la renovación de los óxidos empobrece progresivamente la aleación de los elementos que se oxidan selectivamente, siguiendo luego una degradación térmica con formación de óxidos menos estables en zonas cada vez más extensas.

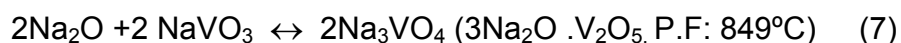
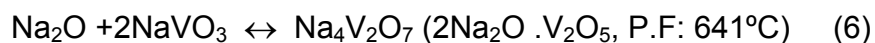
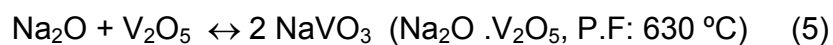
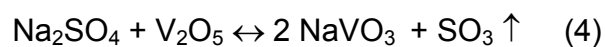
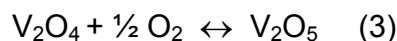
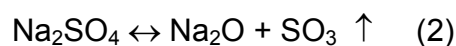
• **Etapas de propagación o ataque acelerado:** Está directamente relacionada con las propiedades de los productos del óxido formados en la etapa anterior, y como su nombre lo indica, se caracteriza por un fuerte ataque sobre el material. Aquí, pueden presentarse dos diferentes procesos entre los depósitos 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^(8,9).

1.1.1. Reacciones involucradas en la formación de los vanadatos de sodio.

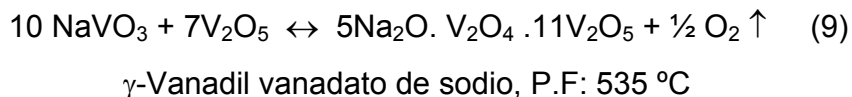
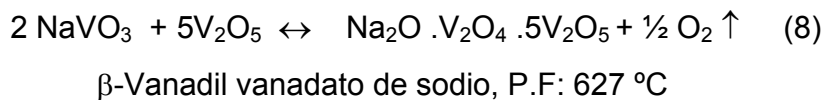
En aplicaciones industriales los depósitos de sal fundida pueden estar constituidos por una mezcla de sulfato y vanadato. Luthra y Spacil⁽¹⁰⁾, han propuesto que la composición del depósito está predominantemente determinada por la reacción:



Y el desplazamiento de la reacción está determinado por la presión parcial de SO_3 en el ambiente gaseoso y las actividades de los componentes en el fundido. Además Hwang y Rapp propusieron las siguientes reacciones⁽¹¹⁾:



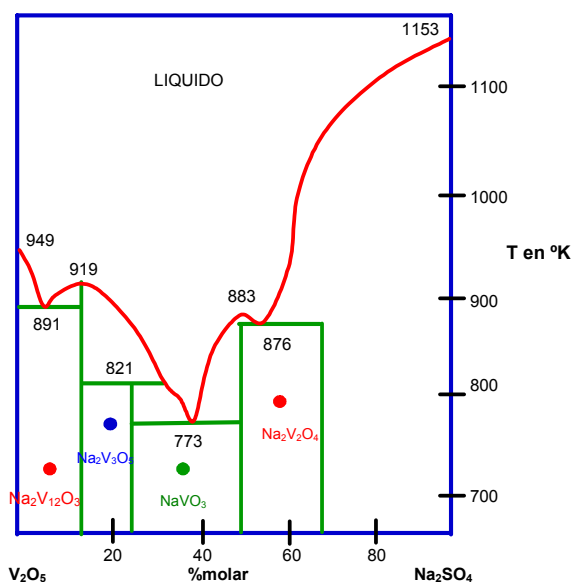
La especie NaVO_3 da lugar a otros vanadatos más complejos y con menores punto de fusión, al reaccionar con el pentóxido de vanadio:



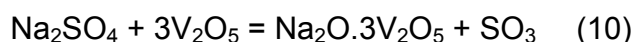
En algunas de estas reacciones, la fase fundida está en equilibrio con algunos componentes gaseosos como SO₃ y el O₂, que difunden a través de dicha fase, ocasionando sulfidación y oxidación en el metal base.

Sistema Na - V - S: este sistema ha sido estudiado por diferentes investigadores⁽¹²⁾. El estudio del diagrama de equilibrio de fases para el sistema Na₂SO₄ - V₂O₅, mostrado en la Figura 2, deja ver que los compuestos formados son el NaVO₃·Na₂O·3V₂O₅ (Na₃V₇O₁₉) y el Na₂O·6V₂O₅ (Na₂V₁₂O₃₁).

Figura 2. Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na₂SO₄ – V₂O₅.

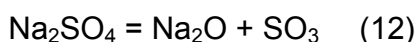


Estos resultados confirman que solamente tres compuestos se formarían en el sistema Na₂SO₄ - V₂O₅, como se muestra a continuación:



1.1.2. Solubilidad de los óxidos. Los compuestos de metales y aleaciones en contacto con sales fundidas son oxidados para formar una delgada capa protectora de óxido que depende de la misma estabilidad del óxido en la sal. Por ello la disolución de ésta, ó la formación de una película porosa, resultaría en velocidades altas de corrosión. Por esta razón, un conocimiento de la solubilidad de los óxidos en las sales es importante para la evaluación de la resistencia de materiales a la corrosión caliente^(6,13).

La sal fundida exhibe una química ácida/básica debido a la disolución de los óxidos en el Na_2SO_4 (dominante salino) como especies aniónicas en la sal básica rica en Na_2O y como cationes en la sal ácida rica en SO_3 . Es decir, la reacción prevaeciente depende de la basicidad o acidez de la mezcla de la sal. En aleaciones base cromo, en ambientes con depósitos, se asume generalmente que el proceso corrosivo es iniciado por la reacción^(6,13):



En el caso de disolución básica, el mecanismo de ataque sobre aleaciones base cromo es descrito como:



Y en el caso de disolución ácida la reacción es descrita por:



La velocidad de corrosión es determinada por la solubilidad del óxido del metal en la sal líquida.

1.1.2.1. Disolución de los óxidos metálicos en la sal fundida. El ataque corrosivo se acelera cuando los componentes del sistema alcanzan las temperaturas de fusión del depósito salino; el cual ejerce una acción fundente sobre el óxido protector, deteriorándolo por disolución y favoreciendo el transporte de especies oxidantes hacia el metal y de iones metálicos hacia la sal, y así iniciando la etapa de propagación o ataque acelerado⁽¹⁴⁾.

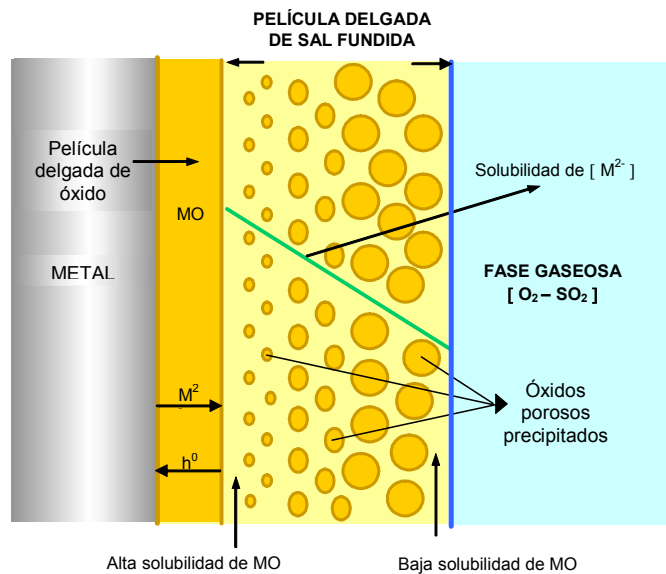
Con base en la expectativa de que la solubilidad del complejo de óxidos exhibe solutos con acidez y basicidad individual y con concentraciones dependientes de la basicidad del fundido y tal vez de la presión parcial de oxígeno (P_{O_2}), Rapp y Goto⁽¹⁴⁾ propusieron un gradiente de solubilidad negativo como un criterio general para la continuidad del ataque por corrosión en caliente.

La Figura 3 muestra un esquema de este mecanismo de disolución o “fluxing”. Se observa que en la interfaz metal-óxido, se presenta el desprendimiento de los iones metálicos y su consecuente formación de huecos. Esto hace que en la interfaz óxido-sal, el desprendimiento y la disolución de la capa protectora sea acelerada y a medida que se aleja hacia el seno de la película de sal fundida y en cercanía de la interfaz sal-gas, este óxido reprecipita como un óxido poroso no protector. En consecuencia el gradiente de solubilidad se determina por la línea verde como un gradiente negativo.

1.1.2.2. Disolución del óxido y precipitación de sus compuestos. En esta fase se puede suponer que no existe una fuerza neta para que el óxido se disuelva en la interfaz escama-sal y precipite lejos de la interfaz gas-sal, debido a que las actividades de disolución y precipitación son iguales a uno. Sin embargo, el proceso puede ocurrir si hay reacciones que involucren un gradiente negativo en

la solubilidad de la interfaz escama-sal; es decir cuando la sal es básica en la interfaz escama-sal y ácida en la interfaz sal-gas.

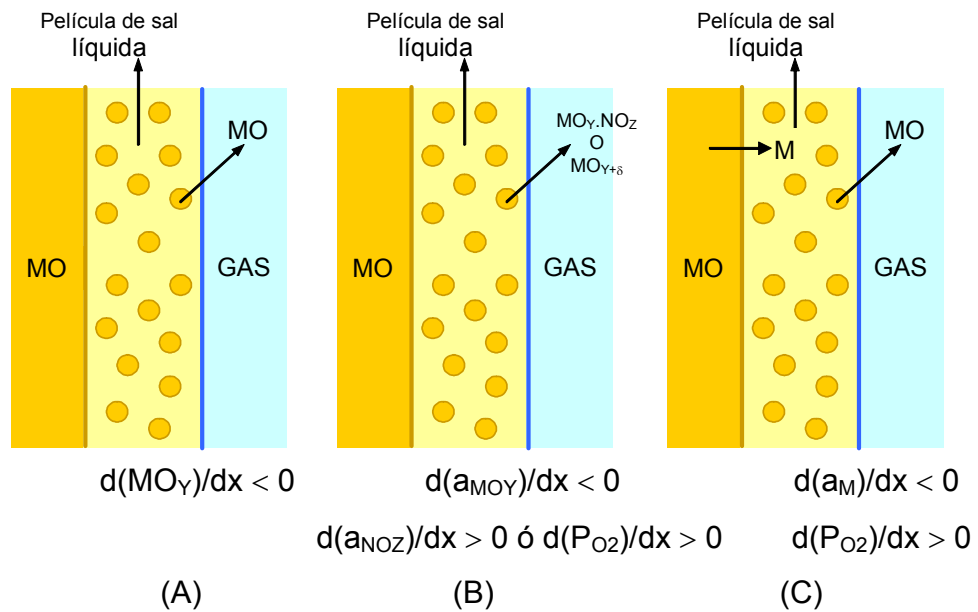
Figura 3. Precipitación de óxidos MO porosos soportado por un gradiente de solubilidad negativo en la película de sal fundida.



Bajo ciertas condiciones el óxido puede disolverse en la interfaz escama-sal, precipitando en la interfaz sal – gas como un doble óxido MO_YNO_Z , o como su óxido más alto $MO_{Y+\delta}$ en la interfase gas-sal. En la Figura 4 se muestran las condiciones bajo las cuales un óxido MO_Y y sus compuestos pueden precipitarse en la fase MO_Y líquida, lejos de la interfaz escama-sal. La fase precipitada de óxido se representa por partículas esféricas, generalmente es un óxido poroso y continuo. El caso A, representa la disolución del MO_Y en la interfaz MO_Y -sal y su precipitación a cierta distancia de la interfaz sal-gas. El caso B, representa la disolución del MO_Y y la precipitación del doble óxido MO_YNO_Z o su óxido más alto $MO_{Y+\delta}$. El caso C, representa la disolución del metal base, en cualquiera de sus formas iónicas, y la precipitación del MO_Y . Si el gradiente de solubilidad del óxido protector MO_Y en la película de sal, es negativo en la interfaz escama-sal, se tiene que:

$$\left[\frac{d(\text{solubilidad del óxido})}{dx} \right]_{x=0} < 0 \quad (15)$$

Figura 4. Mecanismo de precipitación del óxido y sus compuestos en la sal fundida.



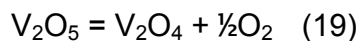
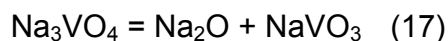
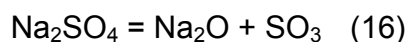
La capa de óxido se disolverá cuando llegue a su concentración de saturación en la interfaz óxido-sal, entonces el soluto difundirá debido a los gradientes de concentración en la sal fundida y se precipitarán los óxidos, como partículas no protectoras, donde la solubilidad del óxido se excedió localmente. Para algunos óxidos la solubilidad depende de la basicidad de la sal y la actividad del oxígeno⁽⁶⁾.

1.1.3. Diagrama de fases para el sistema sulfato-vanadato. En la tabla 2 se presentan los diferentes compuestos identificados para la mezcla corrosiva de $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{SO}_4$, a diferentes temperaturas⁽⁵⁾.

Tabla 2. Compuestos identificados en la mezcla 80% V₂O₅ y 20% Na₂SO₄, entre 600°C y 1000°C.

| TEMPERATURA °C. | COMPUESTOS IDENTIFICADOS. |
|-----------------|---|
| 600 | Na ₂ OV ₂ O ₄ 5V ₂ O ₅ , NaV ₆ O ₁₅ |
| 700 | Na ₂ OV ₂ O ₄ 5V ₂ O ₅ , NaV ₆ O ₁₅ , NaV ₃ O ₈ , Na ₈ V ₂₄ O ₆₃ |
| 800 | Na ₈ V ₂₄ O ₆₃ , NaV ₃ O ₈ , NaV ₆ O ₁₅ , Na ₂ OV ₂ O ₄ 5V ₂ O ₅ |
| 900 | Na ₈ V ₂₄ O ₆₃ , NaV ₃ O ₈ , NaV ₆ O ₁₅ , Na ₂ OV ₂ O ₄ 5V ₂ O ₅ , 5Na ₂ OV ₂ O ₄ 11V ₂ O ₅ |
| 1000 | Na ₈ V ₂₄ O ₆₃ , NaV ₃ O ₈ , NaV ₆ O ₁₅ , Na ₂ OV ₂ O ₄ 5V ₂ O ₅ , 5Na ₂ OV ₂ O ₄ 11V ₂ O ₅ |

Se deben considerar los siguientes equilibrios químicos, para la construcción de los diagramas de estabilidad de fase para el sistema Na – V – S – O.



Las figuras 5 y 6 muestran los diagramas de estabilidad de fases para el sistema Na-V-S-O a 600°C y 700°C.

Figura 5. Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-V-S-O a 600°C.

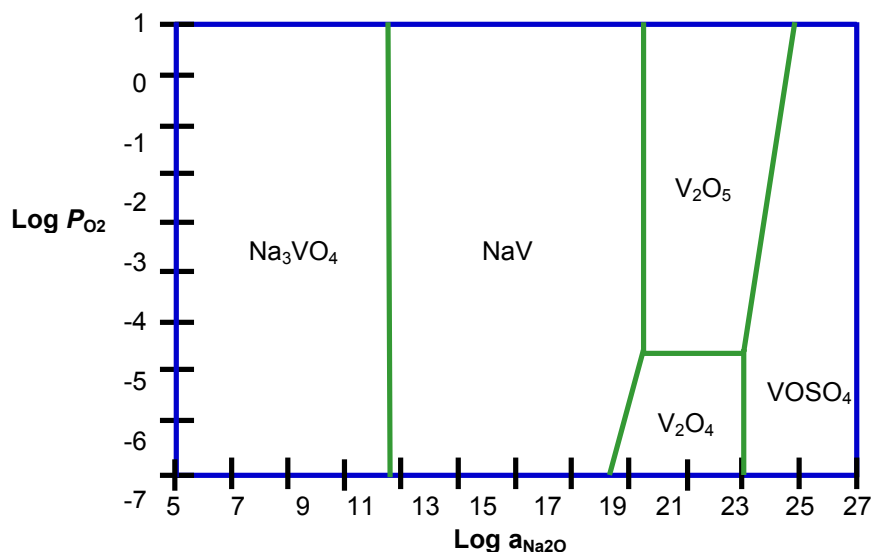
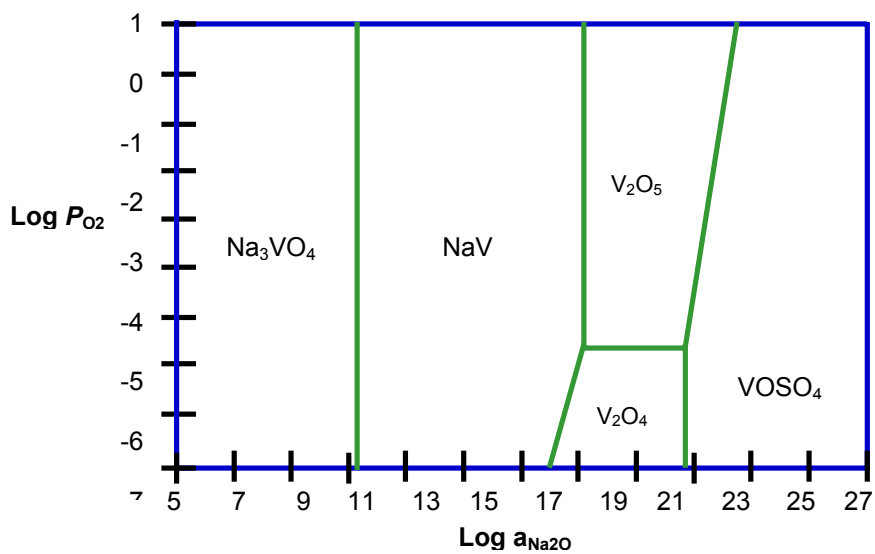


Figura 6. Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-V-S-O a 700°C.



1.2. MECANISMOS DE CORROSIÓN EN CALIENTE

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 realizarse. A altas temperaturas se suele producir una oxidación directa sin necesidad de electrolito llamada comúnmente como corrosión seca, pero la presencia de sales fundidas en la superficie de la aleación, puede modificar el mecanismo de reacción, haciéndolo de naturaleza electroquímica⁽⁷⁾.

Los rangos de temperatura en el cual ocurre el ataque de la corrosión en caliente, se han clasificado de la siguiente forma^(8,9,13):

Corrosión en caliente tipo I. Denominada HTHC, este mecanismo de corrosión se observó en el intervalo de temperatura comprendido entre 750°C y 950°C, cuando la película de sal condensada está completamente líquida y con una velocidad máxima de corrosión a 900°C, considerando que el punto de fusión del Na_2SO_4 es de 884°C^(6,7,15). La microestructura típica de la corrosión en caliente tipo I, muestra la formación de sulfuros y un agotamiento correspondiente del compuesto reactivo de la aleación.

Puede ser carácter ácido o básico dependiendo de las condiciones locales. La sulfidación interna de la aleación, debajo del sulfato fundido, podría desplazar la composición de la sal en dirección básica hacia la superficie del óxido, mientras el resto de la sal estaría neutra. Luego, el óxido podría ser disuelto por el flujo básico y reprecipitarse en la sal como una capa de óxido suelta, porosa y no protectora. La solubilidad de elementos como el cobalto o el molibdeno o el vanadio (del combustible) podrían desplazar la composición de la sal en dirección ácida, conduciendo a un flujo ácido.

Corrosión en Caliente Tipo II. Denominada LTHC, se ubica entre los 700°C y 750°C, donde la fase líquida de sal es formada únicamente por la disolución de varios productos de corrosión⁽¹⁶⁾.

La LTHC ocurre por debajo del punto de fusión del Na₂SO₄ puro. En este tipo de corrosión en caliente la morfología de los productos de reacción, se caracteriza por un ataque no uniforme en forma de huecos con una pequeña formación de sulfuros cerca de la interfaz metal-óxido y una disminución de Cr o Al en el sustrato de la aleación. La disolución de la película de óxido es de tipo ácido, sensible a la presión externa de SO₃, (P_{SO_3} alta), por lo tanto, el óxido es disuelto al igual que el acero expuesto⁽⁶⁾.

Actualmente se admite que el flujo ácido o básico del óxido, es la etapa inicial, predominante, de la corrosión en caliente. Se cree que el flujo básico predomina a alta temperatura, entre 825°C y 900°C, mientras que el flujo ácido, debido al SO₃ en la fase gaseosa, es una etapa inicial importante en la corrosión a baja temperatura, entre 600°C y 800°C⁽¹⁷⁾.

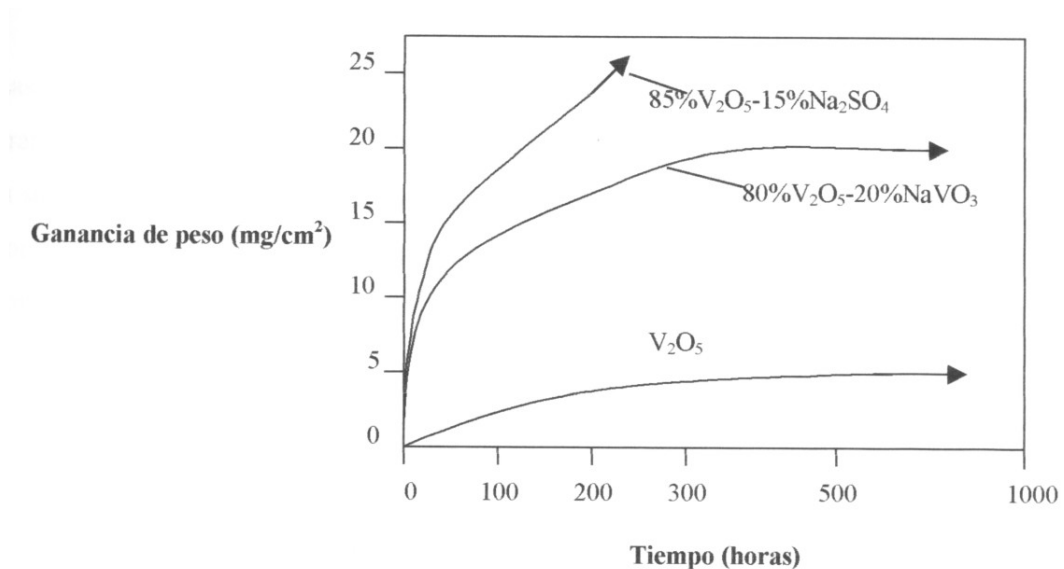
1.3. INFLUENCIA DE LOS PRINCIPALES CONSTITUYENTES DE LAS CENIZAS

Vanadio. El vanadio es el constituyente del combustóleo responsable en mayor medida de este tipo de corrosión, debido a los bajos puntos de fusión que experimentan los diferentes compuestos que se forman a partir de éste; además, aunque la concentración del vanadio en el combustóleo es relativamente baja (generalmente no se encuentran valores mayores a 300 ppm), éste puede representar un gran porcentaje de la ceniza depositada^(5,1). Como regla general, se puede decir que a medida que sea mayor el contenido de vanadio en el combustóleo, mayor será, el riesgo de presentarse corrosión por cenizas fundidas⁽⁹⁾.

Sodio. El sodio generalmente se considera como el elemento primario que reacciona con el vanadio en la formación de compuestos de bajo punto de fusión. El sodio al reaccionar con el oxígeno en la combustión forma óxido de sodio (Na_2O), pero si hay azufre presente, pasa a la forma de sulfato de sodio (Na_2SO_4); de igual modo, ambas formas pueden reaccionar con el V_2O_5 para formar los nocivos vanadatos. El grado en que el contenido de sodio en el combustóleo contribuye a la corrosión por cenizas varía según el caso, por la complejidad de las reacciones que ocurren en el ambiente de combustión^(9,2).

Azufre. La corrosión por cenizas de combustóleo generalmente es acelerada por el azufre. Éste casi siempre se presenta como Na_2SO_4 en los depósitos formados sobre los tubos. En la Figura 7 se muestra cómo el sodio incrementa la corrosividad de los depósitos de cenizas que contienen vanadio, pero también se nota que al aumentar el contenido de azufre produce un incremento de la corrosión.

Figura 7. Influencia del azufre y el sodio en la corrosión por vanadatos de sodio.



Otra circunstancia agravante que debe tenerse en cuenta es que en un combustóleo, de todos los contaminantes que éste presenta, el azufre se encuentra generalmente en una mayor concentración.

Cloro. El cloro puede presentarse en los combustóleos en concentraciones de hasta 100 ppm, niveles cercanos a éste hacen que la corrosión por cloruros sea importante. El cloro se presenta generalmente en los combustóleos como cloruro de sodio (NaCl) y la presencia de éste en los depósitos de cenizas causa que la velocidad de corrosión aumente de forma alarmante, actuando probablemente de manera similar al $\text{Na}_2\text{SO}_4^{(1)}$.

1.4. EFECTOS DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

Las condiciones de operación que se tengan en el sistema de generación de vapor son de gran importancia en el estudio de este tipo de corrosión. Factores como las temperaturas de la superficie de los tubos y de los gases de combustión, o el exceso de aire utilizado en la combustión influyen en la rapidez con que se da el fenómeno. A continuación se describe cómo se afecta el proceso corrosivo al variar dichos factores.

Temperatura superficial externa de los tubos. La corrosión por cenizas de combustóleo es un fenómeno que se produce básicamente cuando la temperatura de la superficie externa de los tubos, principalmente del sobrecalentador, alcanza un nivel en el que los depósitos de cenizas del combustóleo empiezan a fundirse. Este nivel de temperatura no tiene un valor fijo ya que varía con la composición de la ceniza, y por lo tanto del combustóleo utilizado; donde el contenido de V_2O_5 en la ceniza una de las variables claves en el valor de dicha temperatura.

En términos generales, se puede decir que un incremento de la temperatura en la superficie de los tubos aumenta las posibilidades que los depósitos de cenizas alcancen su punto de fusión. Incluso, una vez fundida la ceniza (o parte de ella), la

temperatura externa del tubo seguirá aumentando, activando térmicamente otros procesos corrosivos como la oxidación y la sulfidación; éste último proceso puede presentarse a causa de la formación de SO_3 como subproducto de la reacción en que se forman los vanadatos de sodio^(4,1).

Temperatura de los gases de combustión. Otro factor que influye en la corrosión por cenizas de combustóleo es la temperatura de los gases de combustión, que puede variar desde aproximadamente 1650°C en la llama hasta 120°C o incluso menos en la chimenea⁽²⁾. El gradiente de temperatura entre estos gases y los tubos de la caldera da lugar a la transferencia de calor entre gases y tubos, incrementándose dicha transferencia a medida que aumenta la temperatura de los gases. Una transferencia de calor elevada producirá altas temperaturas en la superficie externa del tubo, además de un incremento en la velocidad de deposición de los vapores de V_2O_5 y Na_2SO_4 ^(4,2).

Exceso de aire utilizado en la combustión. El exceso de aire utilizado para quemar el combustóleo es uno de los factores más críticos que intervienen en la corrosión por cenizas de combustóleo, debido a que la corrosividad de los depósitos depende de la disponibilidad para absorber el oxígeno de los gases de combustión⁽³⁾. De acuerdo a lo anterior, al operar la caldera con excesos de aire lo suficientemente bajos, se podría disminuir considerablemente la velocidad de deterioro de los tubos del sobrecalentador, ya que existe una presión parcial de oxígeno, por debajo de la cual la corrosión por cenizas de combustóleo se hace insignificante⁽⁴⁾. Esto se debe en gran medida a que una presión parcial de oxígeno baja previene la formación de vanadatos (V^{5+}) al favorecer la formación de tetróxido de vanadio (V_2O_4), que tiene un punto de fusión más alto^(18,1).

1.5. MATERIALES UTILIZADOS EN LA CONSTRUCCIÓN DE CALDERAS

Los materiales empleados para soportar la corrosión a altas temperaturas y a su vez esfuerzos altos son aleaciones que contienen elementos como el cromo, hierro, molibdeno y níquel, entre las cuales se encuentran las aleaciones ferríticas Fe – Cr – Mo, usadas a temperaturas menores a 700°C y las aleaciones austeníticas Fe – Cr – Ni, que soportan temperaturas superiores a los 700°C. El acero inoxidable 304H se emplea en los equipos que soportan altas temperaturas y ataque corrosivo de los subproductos de la combustión.

No es fácil encontrar materiales que combinen buenas propiedades mecánicas con excelente resistencia a la corrosión a temperaturas elevadas; típicamente, la resistencia a la corrosión se mejora con la adición de elementos aleantes tales como Cr, Al y Si. Estos elementos desarrollan películas protectoras adherentes de Cr_2O_3 , Al_2O_3 o SiO_2 , que crecen lentamente sobre la superficie de los metales cuando son expuestos a los gases a alta temperatura. Estas películas de óxido ofrecen mayor protección debido a su baja velocidad de crecimiento y actúan como una barrera contra la migración iónica.

1.5.1. Aceros inoxidables austeníticos. Los aceros inoxidables austeníticos se caracterizan porque no son magnéticos, no pueden ser endurecidos por tratamiento térmico, son muy dúctiles y presentan excelente soldabilidad. Dichos aceros comprenden un grupo de aleaciones base Fe, que contienen de 16 a 25% de cromo y 8% a 12% de níquel, se caracterizan por su alta resistencia mecánica y dureza excepcional, ductilidad y formabilidad. Según una clasificación, ellos exhiben una mejor y considerable resistencia a la corrosión que los aceros martensíticos o ferríticos y además, tienen una excelente resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas.

Cuando están sometidos a temperaturas entre 450°C y 850°C, los aceros inoxidables austeníticos sufren la precipitación de carburos de cromo en sus

contornos de granos, fenómeno que se denomina sensibilización. Esta precipitación abundante de carburos, produce una disminución del contenido de cromo en las regiones vecinas a los bordes, disminuyendo su resistencia a la corrosión y haciendo que el acero sea susceptible a la corrosión intergranular en ciertos medios. Las zonas térmicamente afectadas por operaciones de soldado son particularmente sensibles a esta forma de corrosión, ya que durante el ciclo térmico de soldado parte del material es mantenido en la zona crítica de temperaturas. La consideración de este fenómeno llevó al desarrollo de los inoxidables austeníticos extra bajo carbono, 304L, 316L y 317L, en los cuales el contenido de carbono es controlado en un máximo de 0,03%, quedando así extremadamente reducida la posibilidad de sensibilización.

El acero inoxidable austenítico más popular es el Tipo 304H, es un acero de bajo carbono que contiene básicamente 18% de cromo y 8% de níquel. Tiene gran aplicación en las industrias químicas, farmacéuticas, de alcohol, aeronáutica, naval, uso en arquitectura, alimenticia, y de transporte. Es también utilizado en cubiertos, vajillas, piletas, revestimientos de ascensores y en una variedad de aplicaciones. El grado H indica una mejor resistencia al deslizamiento y ruptura por deslizamiento, debido a que se le somete a un recocido a altas temperaturas. La tabla 3 muestra la composición química de un acero inoxidable 304H y la tabla 4 muestra las propiedades mecánicas que presenta este acero.

Tabla 3. Composición química del acero inoxidable AISI 304H.

| | | | | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| ACERO | C | Mn | P | S | Si | Cu | Ni | Cr |
| AISI 304H | 0.045 | 1.475 | 0.013 | 0.003 | 0.457 | 0.494 | 8.333 | 18.06 |
| | Mo | V | Nb | Ti | Al | Co | Sn | Fe |
| | 0.456 | 0.063 | 0.034 | 0.002 | - | 0.154 | - | balance |

Tabla 4. Propiedades mecánicas del acero inoxidable AISI 304H.

| PROPIEDADES MECÁNICAS | |
|------------------------------|---------|
| <i>AISI 304H</i> | |
| RESISTENCIA ÚLTIMA (Mpa) | 631.85 |
| ESFUERZO DE FLUENCIA (Mpa) | 277.715 |
| %e | 69.24 |
| DUREZA (HB) | 162 |

1.6. TRATAMIENTO DE LA CORROSIÓN POR CENIZAS DE COMBUSTÓLEO

Para el tratamiento de la corrosión por cenizas de combustóleo, se llevan a cabo numerosas técnicas tales como las mencionadas a continuación, pero se debe tener en cuenta el impacto económico, social e industrial que produzca la técnica a implementarse.

Selección del combustible: Para el combustóleo empleado en turbinas existen normas precisas sobre el nivel máximo de impurezas metálicas permitido, como la ASTM D-2880-76 donde especifican 0.5 ppm V - 0.5 ppm de Na(K).

Sin embargo, es muy difícil mantener un nivel seguro de impurezas para las aleaciones ferrosas usadas en calderas, debido a las condiciones de operación de las mismas y a la manera como cada aleación se comporta con respecto a la velocidad de corrosión⁽⁴⁾.

Modificaciones en el equipo: Las mejoras en el diseño de las calderas y quemadores son una alternativa para los nuevos equipos, lo que incluye desde luego el uso de nuevas y mejores aleaciones resistentes a la corrosión a alta temperatura.

Modificaciones en las condiciones operativas: La utilización de bajo aire en exceso es un buen método de control de la corrosión y por ende reduce la formación de depósitos en la caldera. El aire en exceso debe ser menor de 2% (0.4% O₂), debido a que la magnitud de la conversión de SO₂ a SO₃, aumenta notablemente con el incremento del aire en exceso.

Además, este aire influye en la oxidación del vanadio. El vanadio altamente oxidado tiene un punto de fusión bajo (V₂O₅ = 675 °C); mientras dos de las formas de vanadio débilmente oxidadas, tienen puntos de fusión más altos (V₂O₃ y V₂O₄ = 1970 °C)^(4,19).

Uso de recubrimientos: En la actualidad se han ensayado con éxito recubrimientos que exhiben buena resistencia a oxidación mediante películas protectoras a base de Cr, Cr-Ni, Si, Fe-Cr-Al-Y, Ce o La, aplicados con diferentes técnicas de deposición tales como el rociado con plasma y el plateado iónico⁽²⁰⁾. Los recubrimientos cerámicos también han tenido cierto éxito, generalmente contienen silicio, muchas veces formando composites con elementos metálicos, principalmente aluminio, cromo y hierro^(5,21,22).

Uso de inhibidores: Cuando no es posible especificar ó controlar combustibles que contengan bajos contenidos de vanadio, sodio y azufre, se hace necesario recomendar el uso de ciertos aditivos químicos que se adicionan al combustible o se inyectan en la cámara de combustión.

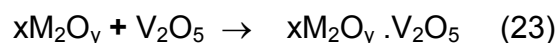
1.7 INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN EN CALIENTE

Los inhibidores son compuestos químicos agregados en pequeñas cantidades al combustible que se inyectan en zonas específicas de la caldera con el único fin de disminuir la formación de depósitos y por ende la corrosión. Son ampliamente empleados a baja y alta temperatura, son del tipo inorgánico, orgánico o una

mezcla de ellos; sólidos (polvo fino o pellets) o líquidos (solubles o dispersables en combustóleo o en agua).

Los compuestos químicos evaluados hasta el momento como inhibidores, han sido generalmente óxidos metálicos de alto punto de fusión, o hidróxidos derivados de estos mismos óxidos, los cuales al reaccionar con el V_2O_5 forman vanadatos complejos que a diferencia de los vanadatos de sodio, tienen puntos de fusión mucho más elevados ($>850^\circ C$)^(23,24).

La reacción típica entre uno de estos óxidos y el V_2O_5 es la siguiente:



Los vanadatos de alto punto de fusión formados elevan la temperatura de fusión global de las cenizas, que al ser mayor que la temperatura de la superficie de los tubos, causa que dichas cenizas permanezcan sólidas y no se adhieran a la superficie de los tubos, para así volver a la corriente de gases de combustión⁽⁴⁾.

La efectividad con que un compuesto inhibe la corrosión por cenizas de combustóleo fundidas, dependerá de la capacidad que tenga para desplazar al sodio presente como Na_2SO_4 en la formación de los vanadatos, es decir, que los vanadatos formados con dicho compuesto deben ser más estables que los vanadatos de sodio que se puedan formar, de este modo, también se evitaría la formación de SO_3 , disminuyendo la posibilidad de ataque corrosivo por sulfuración.

Los compuestos que han mostrado mayor efectividad como inhibidor de la corrosión inducida por vanadio en diferentes estudios realizados, han sido los óxidos de magnesio (MgO), de níquel (NiO), de calcio (CaO), y de cromo (Cr_2O_3)^(25,26,5,1), que se adicionan en cantidades tales que, estequiométricamente,

formen el vanadato que presente el mayor punto de fusión. Estos valores se indican en la Tabla 5.

Tabla 5. Puntos de fusión de los compuestos formados por la adición de inhibidores^(1,24,12).

| COMPUESTO | | PUNTO DE FUSION (°C) |
|--------------------------|--|-------------------------|
| Óxido de calcio | CaO | 2572 |
| Óxido de cromo | Cr ₂ O ₃ | 2435 |
| Óxido de magnesio | MgO | 2500 |
| Óxido de níquel | NiO | 2091 |
| Vanadato de calcio | CaV ₂ O ₅ | 705 |
| Metavanadato de calcio | CaO. V ₂ O ₅ | 773 |
| Ortovanadato de calcio | 2CaO. V ₂ O ₅ | 820 |
| Metavanadato de cromo | Cr ₂ O ₃ . V ₂ O ₅ | 810 |
| Metavanadato de magnesio | MgO. V ₂ O ₅ | 671 |
| Ortovanadato de magnesio | 2MgO. V ₂ O ₅ | 835 |
| Pirovanadato de magnesio | 3MgO. V ₂ O ₅ | 1191 |
| Metavanadato de níquel | NiO. V ₂ O ₅ | 720 |
| Ortovanadato de níquel | 2NiO. V ₂ O ₅ | >900 |
| Pirovanadato de níquel | 3NiO. V ₂ O ₅ | >900 |

Al sur de China desde finales de los 80 se encontró que con combustibles formadores de cenizas que son quemados en las turbinas a gas para trabajo pesado, la combustión de combustibles muy contaminados no ocasiona corrosión ni depósitos abundantes sobre los alabes de las turbinas. Los análisis de los depósitos recolectados del quemado de aceites crudos, mostraron un alto contenido de níquel, esto condujo a revisar el efecto del níquel y concluir que puede existir una posible acción de inhibición contra la corrosión en caliente inducida por el vanadio.

Se ha encontrado que la adición de NiO conlleva a la formación de $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$, que es un compuesto refractario que reduce dramáticamente la corrosividad de las cenizas por atrapamiento del vanadio. En contraste, el efecto del MgO sobre la ceniza, es estabilizar el vanadio por reacción con los aniones ortovanadato (VO_4^{3-}) para formar el $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$, el cual disminuye fuertemente el efecto corrosivo; Sin embargo, la sulfatación de una fracción de MgO promueve la compactación de las cenizas sobre el metal, lo que significa, que se requiere una frecuente limpieza del equipo⁽²⁷⁾.

1.8. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA EVALUACIÓN DE VELOCIDADES DE CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA

Las técnicas electroquímicas se pueden utilizar para monitorear los procesos de corrosión a alta temperatura. Estas técnicas se dividen en técnicas de corriente directa y técnicas de corriente alterna, las cuales suministran información necesaria para entender con mayor precisión el fenómeno de corrosión^(28,29).

Estas técnicas incluyen curvas de Resistencia a la Polarización, Extrapolación de Tafel, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y Ruido Electroquímico. Su principal característica es que se pueden utilizar para monitorear el proceso en línea y proveer información instantánea acerca de lo siguiente:

1. *La velocidad de corrosión*, la cual se halla obteniendo la corriente de corrosión, i_{corr} , ya sea de medidas de resistencia a la polarización lineal o de espectroscopia y con el uso de la extrapolación de tafel, en el potencial libre de corrosión E_{corr} en las curvas de polarización.

2. *El tipo de corrosión* se obtiene de los registros de ruido electroquímico, si este registro contiene fenómenos transitorios anódicos y catódicos entonces el tipo de corrosión se denomina como localizado, pero si contiene fluctuaciones erráticas, el tipo de corrosión se clasifica como uniforme.

3. Los gráficos de Nyquist obtenidos de las medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica dicen si el mecanismo es controlado por transferencia de carga, difusión o adsorción.

1.8.1. Potencial de circuito abierto: Es el comportamiento a través del tiempo, del potencial del metal con respecto a un electrodo de referencia dentro del fluido de prueba, sin aplicar ninguna señal externa. Esta prueba es de gran interés para determinar el tiempo necesario de estabilización del potencial y además, permite apreciar cual es la estabilidad del sistema en general. Los resultados obtenidos son útiles para determinar la factibilidad de otras pruebas electroquímicas con el fin de encontrar velocidades y mecanismos de corrosión.

1.8.2. Extrapolación de Tafel: En las curvas de polarización se aplica un barrido de potencial de ± 250 mV con respecto al potencial de corrosión y se tienen en cuenta los datos derivados de la polarización anódica y catódica. El barrido de potencial se grafica en función del logaritmo de la densidad de corriente obtenida (E vs. Log i). En las curvas de polarización a altos valores de corriente se obtienen unos segmentos lineales, estos segmentos son conocidos como las regiones de Tafel donde la corriente aplicada es igual a la diferencia de las corrientes de reducción y oxidación del proceso; aquí se hallan las pendientes anódica y catódica y la extrapolación de estos segmentos al potencial de corrosión permite encontrar la densidad de corriente de corrosión. Las regiones de Tafel son identificadas, cerca de ± 50 mV del potencial de corrosión o de circuito abierto. En el potencial de corrosión las velocidades de las reacciones catódica y anódica son iguales, por lo que se puede medir la corriente de corrosión.

1.8.3. Resistencia a la polarización Lineal: un método más exacto para encontrar la corriente de corrosión es usar la técnica de Resistencia a la Polarización Lineal (LPR), junto con los datos de las pendientes de Tafel anódica y catódica. La LRP, se define como la tangente de la curva de polarización (E vs. I)

en el potencial de corrosión, basándose en que las curvas de polarización son prácticamente rectas en un pequeño entorno del potencial de corrosión, E_{corr} .

$$R_p = (dE/di)_{E=E_{\text{corr}}} \quad (24)$$

Este método tiene la ventaja de requerir solo la aplicación de polarizaciones pequeñas, que en la mayoría de los casos no alteran la superficie del electrodo de trabajo o material de prueba. Consiste en aplicar mediante un potenciostato un potencial de $\pm 20\text{mV}$ alrededor del potencial de reposo y obtener una respuesta de corriente lineal con el voltaje⁽³⁰⁾. Con la resistencia a la polarización (R_p) y las pendientes de Tafel a partir de las curvas de polarización, la densidad de corriente de corrosión se puede hallar por la ecuación de Stern-Geary⁽³¹⁾:

$$i_{\text{corr}} = 10^6 \cdot B / R_p \quad (25)$$

$$B = B_a \cdot B_c / 2.303 \cdot (B_a + B_c) \quad (26)$$

Donde:

i_{corr} = Densidad de corriente de corrosión [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]

B_a = Pendiente de Tafel anódica [V]

B_c = Pendiente de Tafel catódica [V]

R_p = Resistencia a la polarización [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]

La velocidad de corrosión está dada por:

$$V_{\text{corr}} = 3.27 \cdot 10^{-3} \cdot (i_{\text{corr}} \text{ PE} / \rho) \quad (27)$$

Donde:

V_{corr} = Velocidad de corrosión [mpy].

PE = Peso equivalente del material [g].

ρ = Densidad del material [g/cm^3].

1.8.4. Espectroscopia de Impedancias Electroquímica (EIS): El método de impedancia proporciona una información amplia, ya que permite deducir el comportamiento de la interfaz metal-solución como una red de elementos resistivos y capacitivos; su diagrama de impedancias ofrece una visión completa de los fenómenos corrosivos que tienen lugar.

Esta técnica se caracteriza por utilizar una señal de corriente alterna para excitar el electrodo de trabajo, a una amplitud de voltaje de ± 20 mv y un barrido de frecuencia desde 0.1 mHz hasta 100 KHz. Cuando la corriente alterna atraviesa la interfaz del electrodo, ésta se divide en dos partes: una corriente motivada por el comportamiento capacitivo de la interfaz y la otra como una corriente de transferencia que se refiere al intercambio de cargas de las reacciones electroquímicas. Para analizar la variación de la impedancia con la frecuencia, se recurre al concepto de circuito equivalente.

Mediante la técnica de EIS se pueden determinar los valores de resistencia a la transferencia de carga, para luego sustituirlos en la ecuación de Stern-Geary, al igual que en la técnica de resistencia a la polarización lineal, y obtener un valor de la velocidad de corrosión. Para el registro de los datos de EIS, se utilizan los gráficos de Nyquist, Bode y formatos de Admitancia⁽³²⁾.

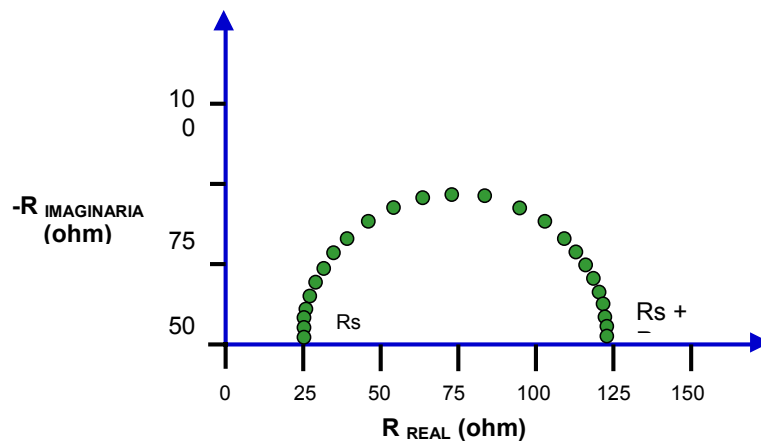
En el formato de Nyquist, que se grafica en el plano complejo o Cole-Cole, el componente real de impedancia se grafica sobre la abscisa y el negativo del componente imaginario se grafica sobre la ordenada; Los valores positivos del componente real de la impedancia se registra a la derecha del origen paralelos al eje x y los valores negativos del componente imaginario de la impedancia se registran paralelos al eje y⁽³²⁾.

La Figura 8 muestra un gráfico de Nyquist correspondiente al circuito equivalente de Randles, donde la frecuencia de los datos no se muestra explícitamente. La

magnitud del componente real de impedancia se incrementa cuando se aleja del origen y los puntos de alta frecuencia se localizan cerca al origen de la gráfica, mientras que los puntos de baja frecuencia corresponden a un incremento en magnitud de los componentes de la impedancia.

De los datos de impedancia mostrados en la Figura 8, la distancia desde el origen hasta el primer intercepto con la abscisa corresponde a la resistencia de la solución, R_s y la distancia entre el primer y segundo intercepto con la abscisa corresponde a la resistencia a la polarización, R_p .

Figura 8. Gráfico de Nyquist para el circuito equivalente de Randles.



Los datos de impedancia electroquímica, también pueden ser reportados en dos tipos de gráficos de Bode. En el primer caso, el logaritmo en base 10 de la magnitud de la impedancia o modulo $|Z|$ se registra sobre el eje y, y el incremento en la frecuencia se registra a la derecha del origen, paralelo al eje x.

La Figura 9 muestra un gráfico típico; la magnitud de la impedancia a alta frecuencia corresponde a la R_s y la diferencia en magnitud entre la alta y baja frecuencia, denominada región de frecuencia independiente de la magnitud de la impedancia, corresponde a la R_p . Estas resistencias son idénticas a las

encontradas en el formato de Nyquist⁽³²⁾. En el segundo tipo de gráficos de Bode, Figura 10, el negativo del ángulo de fase, $-\phi$, se registra sobre la ordenada y el logaritmo en base 10 de la frecuencia se grafica sobre la abscisa.

Figura 9. Gráfico de Bode típico para el modelo del circuito equivalente.

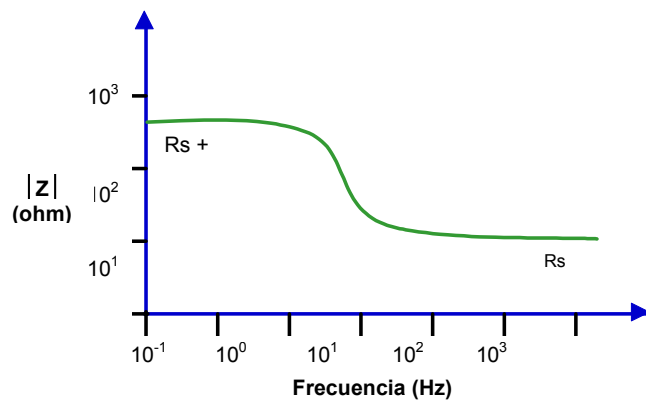
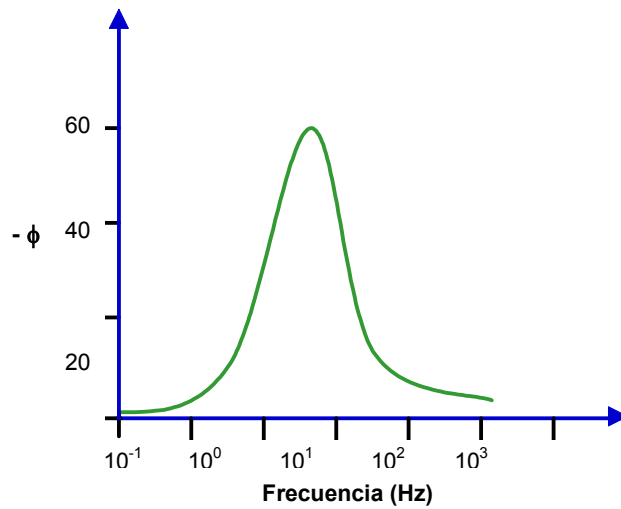


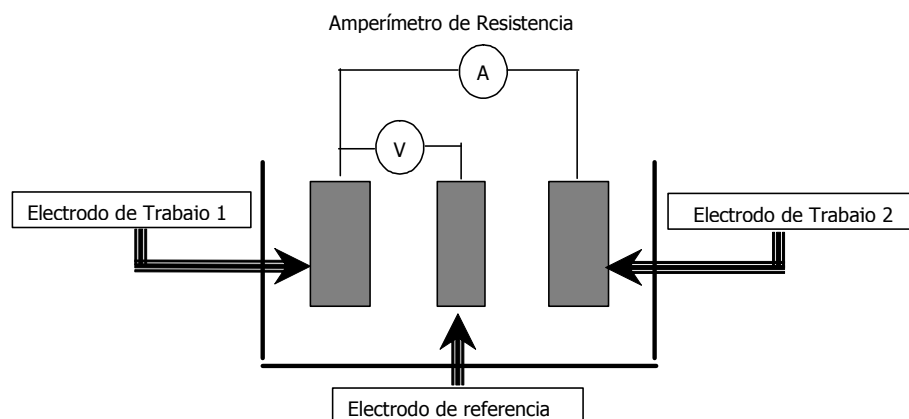
Figura 10. Gráfico de Bode típico para el modelo del circuito equivalente.



1.8.5. Ruido electroquímico: De todas las técnicas electroquímicas, el ruido electroquímico presenta el mayor potencial en la medición de las velocidades de corrosión general y localizada presente en los equipos industriales. Esta técnica fue estudiada a finales de la década del 70 y comienzo de los 80 como un medio para detectar la corrosión localizada (estocástico), así como el ataque por picado, rendijas y cavitación.

El ruido electroquímico en potencial se define como las oscilaciones estocásticas del potencial electroquímico de un electrodo respecto a un electrodo de referencia, mientras que el ruido electroquímico en corriente es la oscilación estocástica de una corriente electroquímica. La idea es que eventos electroquímicos aleatorios sobre la superficie de un metal en corrosión, generan ruido en las señales de potencial y de corriente. Cada tipo de corrosión, por ejemplo, corrosión general, corrosión por picadura, corrosión por rendijas, corrosión bajo esfuerzos, tendrán una “huella” ó “firma” en la señal de ruido. Esta “huella” se puede utilizar para predecir el tipo y la severidad de ataque corrosivo que se esta presentando⁽³³⁾. En la Figura 11 se muestra el diagrama de la celda para la toma de ruido electroquímico.

Figura 11. Diagrama de Medición de la Resistencia de Ruido Electroquímico en una Celda.



Las características del ruido electroquímico varían con el tiempo, debido a esto, la señal de ruido electroquímico se considera una señal no estacionaria. La mayor información se obtiene de las oscilaciones a baja frecuencia (menores a 10 Hz). La amplitud de las oscilaciones es pequeña, donde se presenta una desviación estándar del orden de μV a mV para ruido electroquímico en potencial y de ηA a μA para ruido electroquímico en corriente. El límite inferior de sensibilidad está determinado por el ruido del instrumento⁽³⁴⁾.

Medición del ruido electroquímico (ECN): los datos de ECN usualmente se determinan midiendo las fluctuaciones de corriente ΔI entre dos electrodos del mismo material que se encuentran conectados entre sí por un amperímetro de resistencia cero y las fluctuaciones de potencial se mide entre dos electrodos acoplados y un electrodo de referencia estable⁽³⁵⁾. Para el monitoreo de la corrosión el electrodo de referencia puede ser reemplazado por un tercer electrodo del mismo material (Figura 11). El ancho de banda $\Delta f = f_{\text{max}} - f_{\text{min}}$ de la medida de ECN (ECNM) está dado por la frecuencia de muestreo f_s que determina la máxima frecuencia f_{max} y el tiempo medido T que determina la mínima frecuencia f_{min} . En el laboratorio comúnmente se usa una frecuencia de muestreo de 2 puntos/seg. y $T = 1024\text{s}$ ^(36,37). El ancho de banda para ECNM está limitado a altas frecuencias por el ruido de la instrumentación, mientras que el tiempo necesario para la toma de datos de ECN a muy bajas frecuencias lo limita la f_{min} .

El análisis de ruido electroquímico (ENA) consiste en el análisis de los datos ECN en el dominio de tiempo y frecuencia. Los parámetros determinados por el análisis estadístico en el dominio de tiempo incluyen el valor medio de potencial del par de electrodos E_{par} , el valor rms de las fluctuaciones de corriente I_{rms} , las desviaciones estándar de las fluctuaciones de corriente (σI) y potencial (σV), la resistencia de ruido $R_n = \sigma V / \sigma I$, la asimetría (skewness) de corriente (I_{skew}) y las fluctuaciones de potencial (E_{skew}), y los correspondientes valores de kurtosis E_{kurt} e I_{kurt} .

Limitaciones experimentales. Los principales problemas experimentales en las medidas de ruido electroquímico ECNM son el rumbo ó tendencia de la señal y la asimetría de los electrodos usados para el desarrollo del experimento.

Limitaciones de interpretación de datos: en cuanto a la relación entre la resistencia de ruido y la resistencia de polarización; muy a menudo se ha asumido que R_n es igual a R_p para todos los casos; se ha mostrado repetidamente que esta igualdad solamente existe para aquellos sistemas para los cuales la impedancia ha alcanzado su límite DC en el rango Δf usado para la ECNM.

2. METODOLOGÍA

La metodología empleada en esta investigación se ha planteado con el fin de evaluar la velocidad de oxidación en caliente en un acero AISI 304H en presencia de un inhibidor, en este caso el Óxido de Níquel (NiO), aplicando métodos electroquímicos tales como Ruido Electroquímico, Resistencia a la Polarización Lineal, Impedancia Electroquímica y Extrapolación de Tafel, buscando además, tener conocimiento de la efectividad con que el inhibidor puede mitigar la corrosión a alta temperatura del acero en sus aplicaciones industriales. La figura 12 presenta un esquema que contiene todas las etapas llevadas a cabo en la investigación, las cuales se describirán a continuación:

2.1. Revisión Bibliográfica.

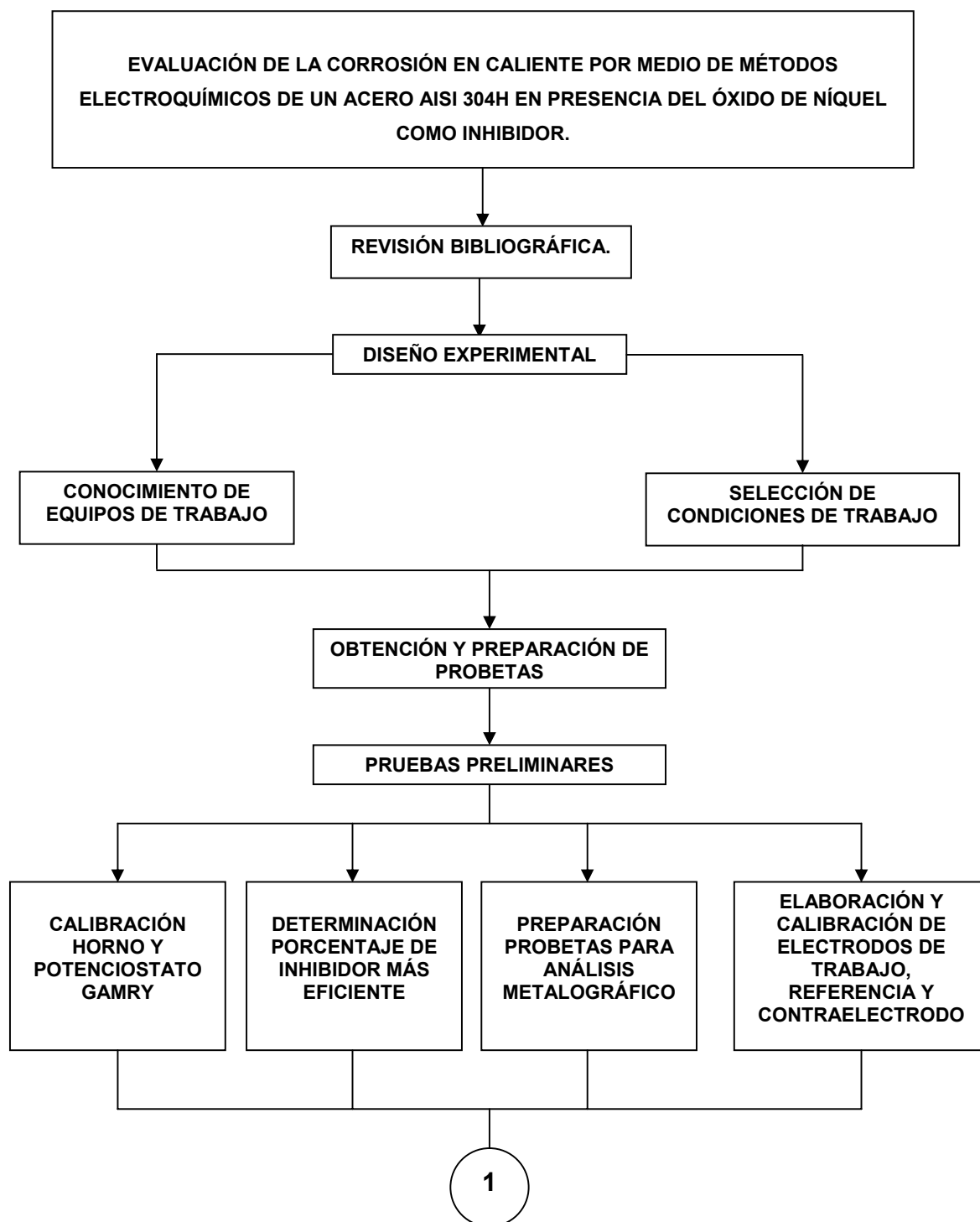
En esta etapa se hizo una revisión del estado del arte y se recopiló toda la información necesaria de libros, revistas, páginas de internet y algunas memorias de congresos anteriores, así como de las diferentes normas necesarias para la realización de pruebas.

2.2. Diseño experimental.

En esta etapa se hizo reconocimiento de los equipos de trabajo y se seleccionaron las condiciones de trabajo.

2.2.1. Equipos de trabajo. Los equipos necesarios para llevar a cabo los ensayos fueron un horno vertical marca CARS con temperatura máxima de operación de 1250°C (figura 13), y un potencióstato GAMRY para toma de las pruebas electroquímicas (figura 14).

Figura 12. Esquema de la metodología llevada a cabo para la realización de la investigación.



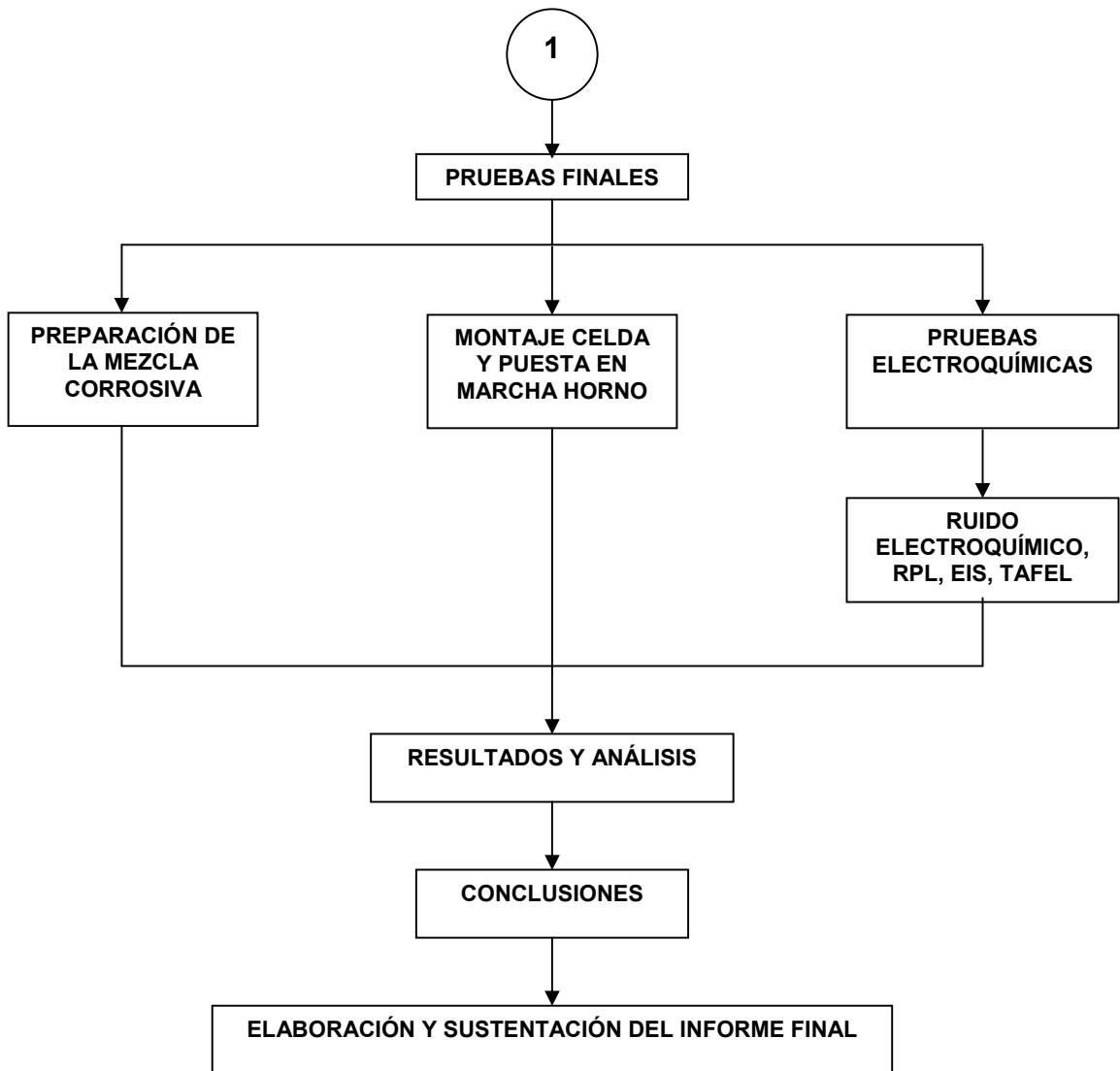


Figura 13. Horno para el desarrollo de ensayos electroquímicos.



Figura 14. Potenciostato GAMRY para el desarrollo de ensayos electroquímicos.



2.2.2. Selección de las condiciones de trabajo. Las condiciones de trabajo fueron seleccionadas teniendo en cuenta las variables a utilizar en la investigación e intentando simular condiciones cercanas a las reales de operación de los equipos que trabajan a altas temperaturas.

2.2.2.1. Composición de la sal $V_2O_5 - Na_2SO_4$. La composición de la sal utilizada en esta investigación, tenía una relación peso a peso de 80% de V_2O_5 y 20% Na_2SO_4 , simulando así, una composición de la sal presente en la operación de algunas calderas que queman combustibles o carbón.

2.2.2.2. Atmósfera oxidante. Se implementó al sistema una mezcla gaseosa compuesta por 99% $O_2 - 1\%SO_2$, para garantizar una atmósfera oxidante similar a la de una caldera, El flujo de la mezcla gaseosa a través del reactor fue aproximadamente 10 c.c./min.

2.2.2.3. Relación inhibidor - sal. Según la bibliografía consultada la relación inhibidor – sal, corresponde a una relación molar entre el inhibidor NiO y el componente principal de la sal, es decir, el V_2O_5 ; las posibles relaciones molares inhibidor - sal son: 1:1, 2:1, 3:1.

2.2.2.4. Temperatura. Para la elección de las temperaturas de ensayo, se tuvo en cuenta la temperatura real de trabajo de los componentes de las calderas fabricados en acero inoxidable 304H. Se determinó entonces que las temperaturas de ensayo serían 600°C, 650°C, 700°C y 750°C respectivamente.

2.2.2.5. Tiempo. Como en investigaciones anteriores se observó que el deterioro total de las probetas se alcanzaba tan solo en 5 horas de exposición a la sal fundida, se determinó llevar los ensayos a 3 horas, realizando medidas electroquímicas desde el momento en que el horno alcanza la temperatura de ensayo y después de una, dos y tres horas de ensayo.

2.2.2.6. Medidas electroquímicas. Las técnicas electroquímicas utilizadas fueron ruido electroquímico, resistencia a la polarización lineal, espectroscopia de impedancia electroquímica y extrapolación de Tafel.

2.3. Obtención y preparación de probetas.

Las muestras obtenidas del acero inoxidable AISI 304H se cortaron con sierra de disco de diamante, haciéndoles un desbaste mecánico final en pulidora, obteniendo así probetas para ensayos de 9mm * 9mm * 3mm; seguidamente se les realizó un normalizado a 1100°C durante dos horas, para un alivio de tensiones posiblemente producidas durante el maquinado. Las probetas se sometieron a un pulido hasta lija de carburo de silicio 600 y posteriormente, se limpiaron químicamente con acetona, según la norma ASTM G1 - 90.

Los bordes de las muestras se suavizaron para asegurar una distribución homogénea del óxido sobre la superficie y evitar la generación de corrosión localizada.

2.4. Pruebas preliminares.

Estas pruebas se llevaron a cabo con el fin de dejar todos los equipos y materiales listos para realizar los ensayos pertinentes a la investigación.

2.4.1. Calibración del horno y del potencióstato GAMRY. El horno se programó para obtener las temperaturas de ensayo deseadas, el potencióstato GAMRY se calibró bajo norma ASTM – G5, y los valores reportados estuvieron dentro del rango permitido por la norma.

Además fueron programadas las condiciones de operación del potencióstato GAMRY (tabla 6), para cada una de las pruebas electroquímicas que se van a llevar a cabo.

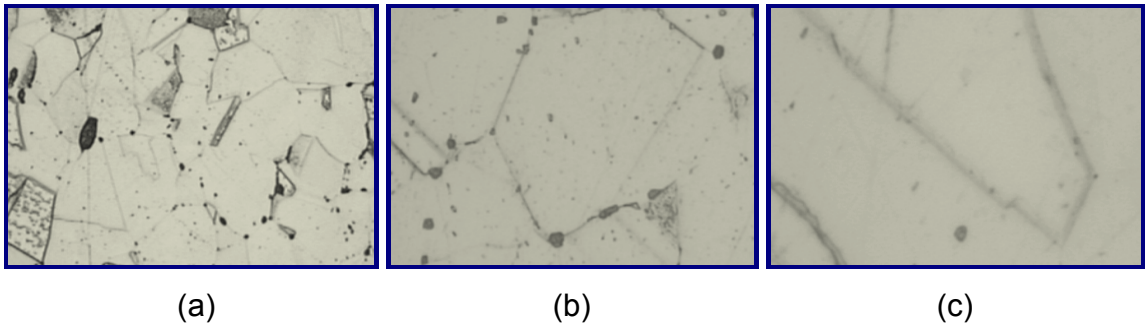
Tabla 6. Condiciones de operación generales para la realización de pruebas electroquímicas con el potenciostato GAMRY.

| Ruido electroquímico | Resistencia a la polarización |
|--|---|
| Tiempo de ensayo: 5 minutos. Frecuencia: 10 Hertz. Aplicación de voltaje: 0.0 V. | Potencial inicial: -0.02 V vs. Ecorr. Potencial final: 0.02 V vs. Ecorr. |
| Impedancia electroquímica | Extrapolación de tafel |
| Frecuencia inicial: 100000 Hz. Frecuencia final: 1000 Hz. (en algunos casos hasta 0.1 Hz.). Voltaje AC: 50 mv. | Potencial inicial: -0.25 V vs. Ecorr. Potencial final: 0.25 V vs. Ecorr. |

2.4.2. Determinación de los porcentajes de inhibidor más eficientes por pruebas de fusión en crisol. Las diferentes relaciones de inhibidor – sal (1:1, 2:1, 3:1), se llevaron al horno a una temperatura de 750°C, la relación - inhibidor sal 1:1, fundió, mientras las otras dos no, por lo tanto se escogió realizar las pruebas con las relaciones 2:1 y 3:1.

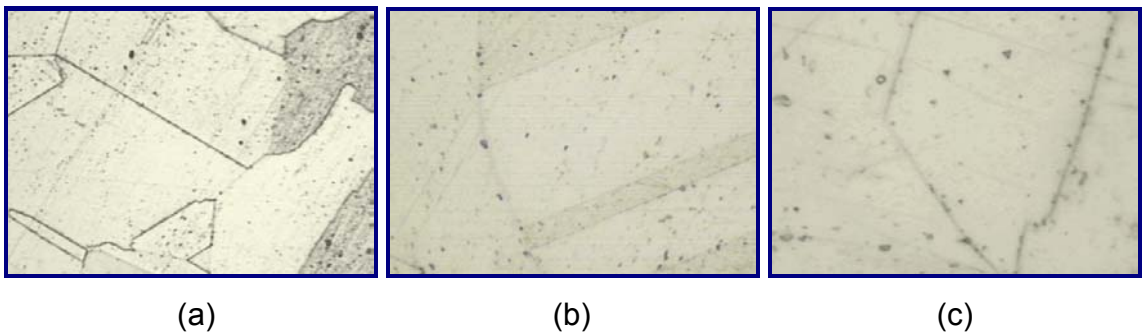
2.4.3. Preparación de las probetas para el análisis metalográfico. Se tomaron dos probetas del acero inoxidable en estado de entrega y dos probetas después del normalizado, las cuales se llevaron a lija de carburo de silicio 600, pulidas hasta paño fino y atacadas electrolíticamente con ácido oxálico a 0.5 A., por 2 minutos, con el fin de observar la microestructura y determinar bajo que condiciones se encuentran las probetas antes de ser sometidas a los ensayos. Las figuras 15 y 16 muestran la microestructura del acero ensayado en estado de entrega y después de realizado el normalizado, tomadas en un analizador de imágenes LEICA Q500MC.

Figura 15. Microestructura del acero AISI 304H, en estado de entrega, atacado con ácido oxálico. a) 20X, b) 50X, c) 100X.



La microestructura del acero AISI 304H corresponde a una fase única austenítica, de granos poliédricos equiaxiales, con presencia de maclas y de pequeñas inclusiones de ferrita δ de color gris plomo.

Figura 16. Microestructura del acero AISI304H normalizado, atacado con ácido oxálico. a) 20X, b)50X, c)100X.



Después de realizado el normalizado, los granos de austenita crecieron un poco, evitando así la posible concentración de esfuerzos en los bordes de grano; aún se aprecia la forma equiaxial de los granos de austenita, las maclas y se observa la precipitación de pequeños carburos de cromo, debido a la temperatura de normalizado.

2.4.4. Elaboración y calibración de los electrodos de trabajo, referencia y contraelectrodo. Los electrodos de referencia y contraelectrodo fueron fabricados con tubos de mullita, los cuales contenían en su interior un alambre de platino de alta pureza cuya función era llevar las señales al potenciostato. Estos alambres estaban fijados al tubo de mullita mediante un cemento cerámico resistente a altas temperaturas. El electrodo de trabajo fue hecho de la misma manera, pero llevando en un extremo la probeta de acero inoxidable AISI 304H unida al alambre de platino por medio de una soldadura de plata. El esquema de los electrodos de trabajo, referencia y contraelectrodo se muestra en la Figura 18 y en la figura 19 se pueden observar ya contruidos.

Figura 17. Esquema de los Electrodos de trabajo, referencia y contraelectrodo

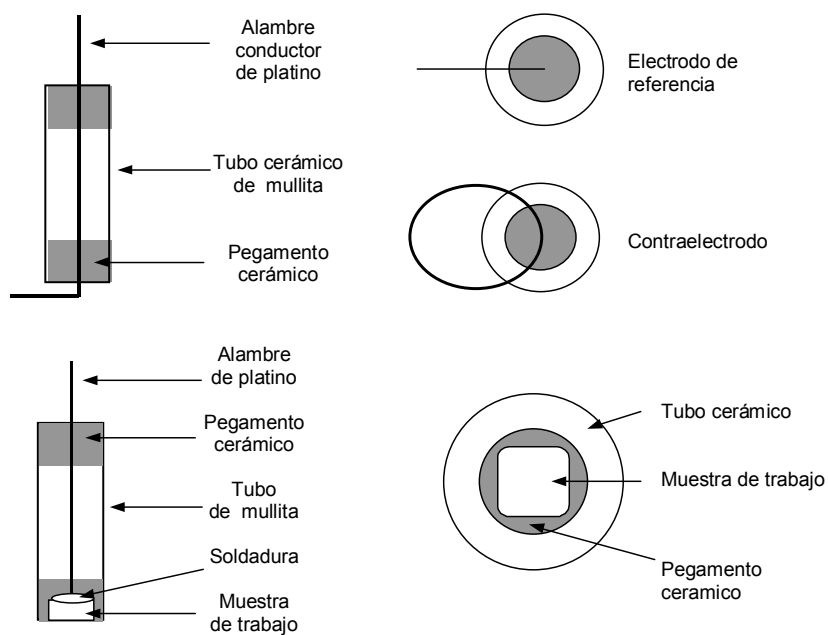
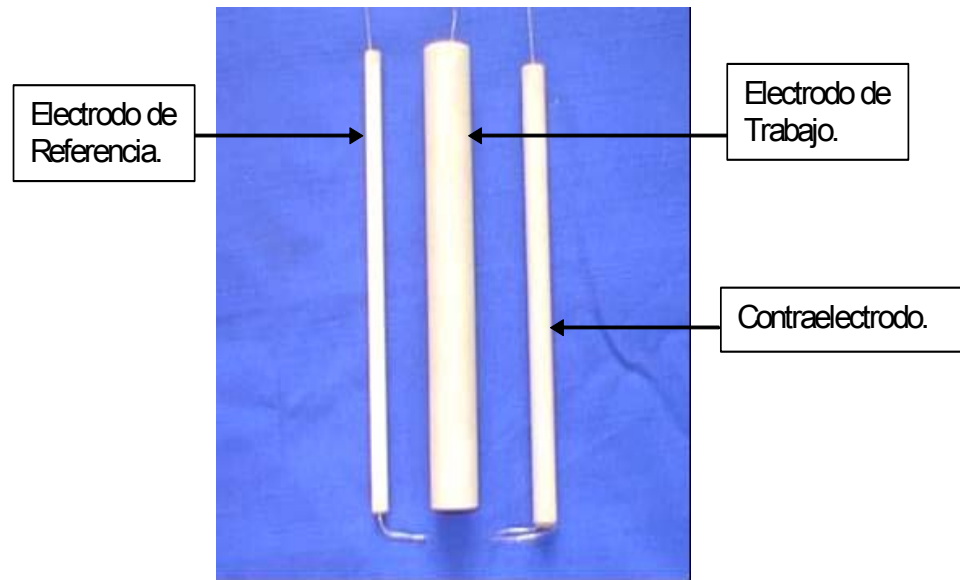


Figura 18. Electrodo de trabajo, referencia y contraelectrodo, construidos para los ensayos.



Los electrodos de referencia y contraelectrodo fueron calibrados con respecto a otros electrodos idénticos, cada par de electrodos fue sumergido en un electrolito (solución de NaCl 3%), luego se midió la diferencia de potencial entre los dos electrodos la cual no debe ser mayor a 3 mV. La diferencia de potencial registrada para el par de electrodos de referencia fue de 0.43 mV, y para el par de contraelectrodos fue de 0.52 mV, esto indicó que estaban bien calibrados.

2.5 Pruebas finales.

En esta etapa se presentan los diferentes pasos a seguir en el momento de llevar a cabo las pruebas electroquímicas:

2.5.1. Preparación de la mezcla corrosiva. El electrolito utilizado en el desarrollo de esta investigación fue una mezcla de sales compuesta por 80% V_2O_5 – 20% Na_2SO_4 en peso, cuya preparación fue la siguiente:

Relación inhibidor – sal 2:1. Se pesaron en una balanza analítica 10 gramos de pentóxido de vanadio (V_2O_5), 2.5 gramos de sulfato de sodio (Na_2SO_4) y 8.215 gramos de NiO al 97% de pureza, correspondientes a la relación inhibidor – ceniza. Se maceró cada uno de los compuestos durante 45 minutos en un mortero, para eliminar los grumos presentes en la sal; Se mezclaron durante 30 minutos con el fin de homogeneizar completamente la mezcla. Se guardó la mezcla en un recipiente adecuado y luego se introdujo en un desecador para evitar que absorbiera humedad.

Relación inhibidor - sal 3:1. Se pesaron en una balanza analítica 10 gramos de pentóxido de vanadio (V_2O_5), 2.5 gramos de sulfato de sodio (Na_2SO_4) y 12.32 gramos de NiO al 97% de pureza, correspondientes a la relación inhibidor – ceniza. Se maceró cada uno de los compuestos durante 45 minutos en un mortero, para eliminar los grumos presentes en la sal; Se mezclaron durante 30 minutos con el fin de homogeneizar completamente la mezcla. Se guardó la mezcla en un recipiente adecuado y luego se introdujo en un desecador para evitar que absorbiera humedad.

2.5.2. Montaje de la celda y puesta en marcha del horno. En la tapa del crisol, se hizo el montaje correspondiente de los electrodos de trabajo, referencia y contraelectrodo, tubos de entrada y salida del gas oxidante, termopozo con su respectiva termocupla y los tapones, tal como se observa en la figura 19. Luego se abrió el paso del gas oxidante y se encendió el horno graduándolo a cada una de las temperaturas de ensayo.

2.5.3. Corrida de las pruebas electroquímicas. Se realizaron los ensayos experimentales, aplicando las técnicas electroquímicas de ruido electroquímico, resistencia a la polarización lineal, espectroscopia de impedancia electroquímica para cada temperatura de ensayo, a cero, una, dos y tres horas después de que el horno alcanzó la temperatura planeada, los ensayos realizados por la técnica de

extrapolación de tafel se llevaron a cabo para cada temperatura, a la tercera hora del ensayo.

Figura 19. Montaje de la tapa del crisol en el horno.



Una vez realizados los ensayos las muestras fueron llevadas a análisis metalográfico por SEM (microscopía de barrido electrónico), para identificar las capas de óxido depositadas sobre el material y los componentes de cada una de éstas, haciendo una evaluación cualitativa del posible daño del material.

2.6. Resultados y análisis.

Los datos obtenidos para cada una de las técnicas electroquímicas aplicadas se analizaron, reportando de esta manera una posible velocidad de oxidación del material; estas velocidades de oxidación obtenidas fueron comparadas para cada técnica, con el fin de explicar el posible proceso de deterioro del material y el efecto de las diferentes variables que se manejaron en la investigación. También se determinó la eficiencia inhibitoria del óxido de níquel, y comparando los resultados con los de otros inhibidores, se pudo determinar que tipo de inhibidor

es el más adecuado para mitigar la corrosión a alta temperatura por sales fundidas.

2.7. Conclusiones.

De acuerdo a los resultados y a sus previos análisis se han redactado algunas conclusiones que describen los aspectos más sobresalientes de la investigación, dando un juicio de valor sobre la aplicación de las técnicas electroquímicas para la evaluación de la oxidación del acero AISI 304H, debido a la presencia de inhibidores que evitan la formación de compuestos corrosivos.

2.8. Elaboración y sustentación del informe final.

El informe final será presentado al comité de proyectos de grado para su valoración, dando a conocer sus alcances y el cumplimiento de sus objetivos. También se realizará la sustentación del informe en las fechas indicadas.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1. EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL

El principal objetivo de esta técnica, fue trazar las curvas de polarización de donde se obtuvieron los valores de las pendientes de Tafel anódicas y catódicas para hallar el valor de la constante de Stern–Geary que junto con los valores de resistencia a la polarización obtenidos por las técnicas de resistencia a la polarización lineal, espectroscopía de impedancia electroquímica y ruido electroquímico, permiten hallar las velocidades de oxidación del acero AISI 304H.

Las curvas de polarización obtenidas para la relación inhibidor / sal 2:1, no reportaron valores de las pendientes de Tafel, pues el sistema no se polarizó al igual que para la relación inhibidor / sal 3:1 a las temperaturas de 600°C, 650°C y 700°C, demostrando que no hubo una influencia de la temperatura, una curva de polarización para este caso se puede observar en la figura 20. La única curva de polarización que reportó valores de las pendientes de Tafel fue para la relación inhibidor / sal 3:1 a 750°C, donde el sistema ya había polarizado, lo que indica que la temperatura fue un factor crítico para que el sistema se polarizara. La curva de polarización correspondiente se observa en la figura 21.

Figura 20. Curva de polarización de Tafel para la relación inhibidor / sal 2:1, a 750°C después de 3 horas.

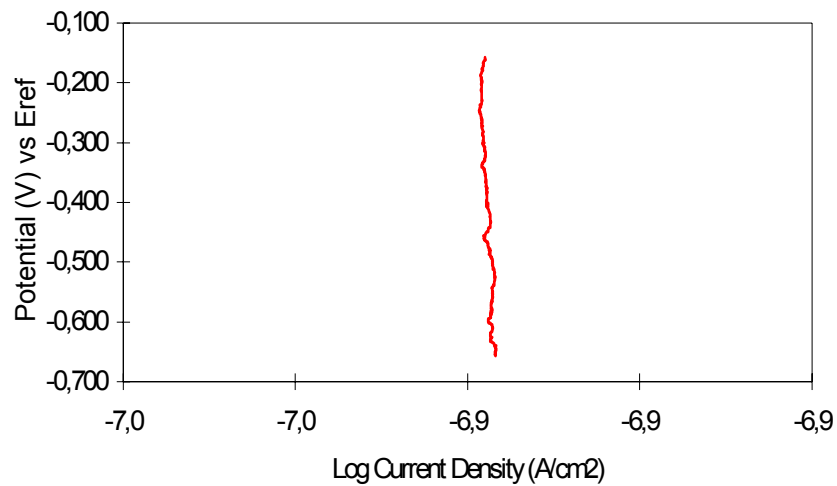
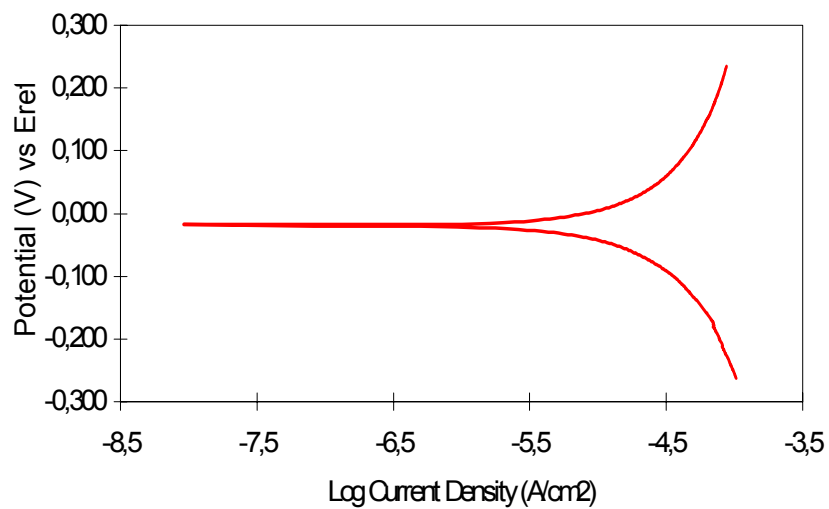


Figura 21. Curva de polarización de Tafel para la relación inhibidor / sal 3:1, a 750°C después de 3 horas.



Comparando las figuras 20 y 21, se puede apreciar el comportamiento de la corriente con respecto a la relación inhibidor / sal, puesto que se observa que a medida que esta aumenta, la corriente de corrosión también lo hace, aumentando de esta manera las velocidades de oxidación.

Los valores de las pendientes de Tafel β anódica y β catódica obtenidas y el valor de la constante de Stern- Geary a 750°C, con la relación inhibidor / sal 3:1 se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Valores de las pendientes de Tafel y de la constante de Stern – Geary para el acero AISI 304H, relación inhibidor / sal 3:1, a 750°C.

| Tiempo de exposición (horas) | Temperatura de ensayo (°C) | β anódica (V*dec) | β catódica (V*dec) | β (V*dec) |
|------------------------------|----------------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------|
| 0 | 750 | 0.49 | 0.42 | 0.09 |
| 1 | 750 | 0.49 | 0.42 | 0.09 |
| 2 | 750 | 0.49 | 0.42 | 0.09 |
| 3 | 750 | 0.49 | 0.42 | 0.09 |

3.2. RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL.

La técnica de resistencia a la polarización lineal no mostró resultados óptimos para determinar una velocidad de oxidación por corriente directa con la relación inhibidor / sal 2:1 para las temperaturas de ensayo, debido a que igual que para la extrapolación de Tafel el sistema no se encontraba polarizado, a causa de la naturaleza electrónica de la capa de óxido formada; con la relación 3:1 solo reportó valores de resistencia a la polarización a 750°C, es decir que para esta condición el sistema si había polarizado. En la figura 22 se observa una gráfica típica de resistencia a la polarización para los casos donde no se puede obtener un valor de resistencia a la polarización, en la figura 23 se observa la gráfica de resistencia a la polarización de la relación inhibidor / sal 3:1 a 750°C donde a medida que aumenta el tiempo, la resistencia a la polarización tiende a aumentar, excepto para tres horas donde disminuye debido a un posible cambio en las

propiedades conductoras de la capa de óxido, en la tabla 8 se encuentran los valores obtenidos de resistencia a la polarización (R_p), corriente de corrosión (I_{corr}) y la velocidad de oxidación ($V_{oxidación}$).

Figura 22. Curvas de resistencia a la polarización lineal para la relación inhibidor / sal 2:1, a 750°C.

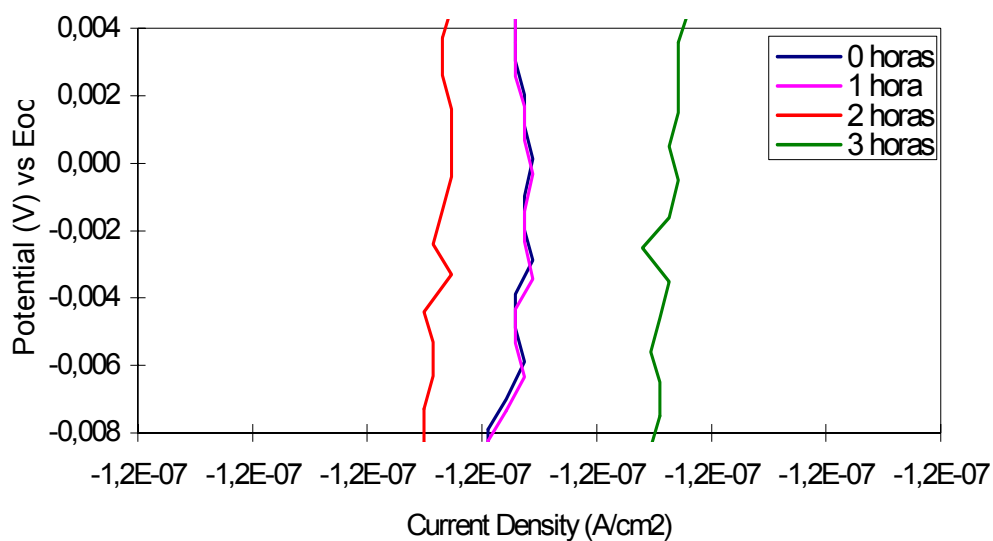


Figura 23. Curvas de resistencia a la polarización para la relación inhibidor/ sal 3:1, a 750°C.

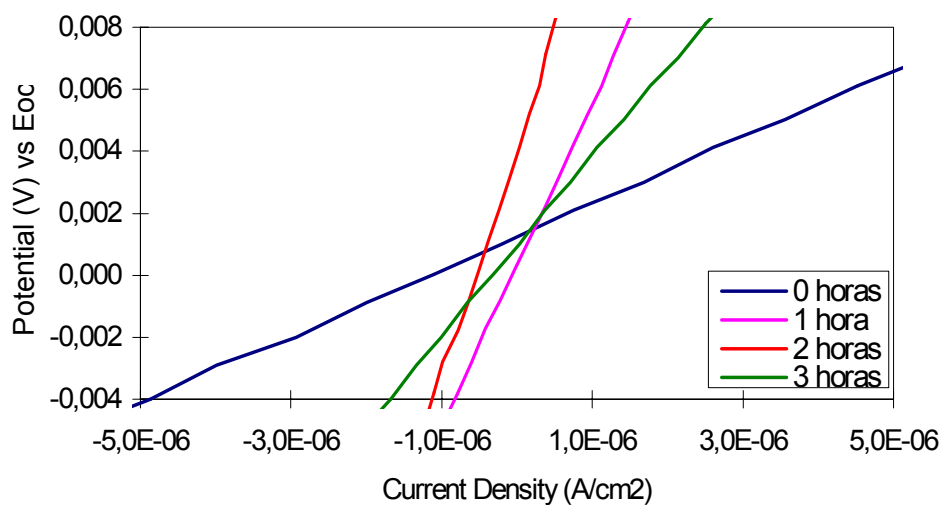


Tabla 8. Valores de resistencia a la polarización (R_p) y velocidades de oxidación obtenidos por corriente directa para la relación inhibidor / sal 3:1, a 750°C.

| Tiempo de exposición (horas) | Temperatura (°C) | R_p (ohms*cm ²) | I_{corr} (A) | $V_{oxidación}$ (mpy) |
|------------------------------|------------------|-------------------------------|----------------|-----------------------|
| 0 | 750 | 1054.05 | 9.46E-5 | 0.99 |
| 1 | 750 | 1826.48 | 5.46E-5 | 0.57 |
| 2 | 750 | 2352.9 | 4.24E-5 | 0.45 |
| 3 | 750 | 1481.48 | 6.73E-5 | 0.71 |

3.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica reportó valores para todas las temperaturas en ambas relaciones inhibidor / sal 2:1 y 3:1. Los diagramas de Nyquist más representativos obtenidos por esta técnica son mostrados en las figuras 24 y 25; en el anexo I se encuentran los diagramas de Nyquist para todas las temperaturas de ensayo y para ambas relaciones inhibidor / sal; los valores de resistencia a la polarización (R_p) son mostrados en la tabla 9, los cuales se hallaron por extrapolación por medio de un software para impedancias.

Figura 24. Diagrama de Nyquist para la relación inhibidor / sal 2:1, a 700°C.

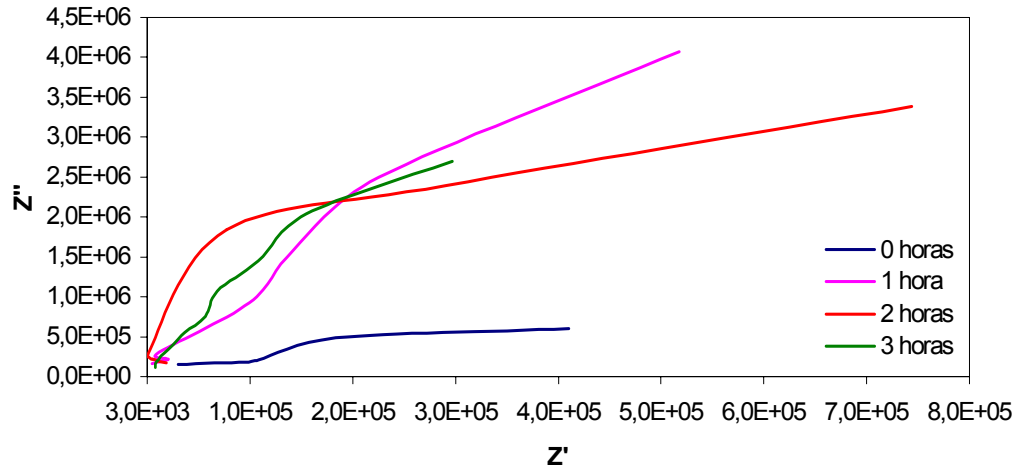


Figura 25. Diagrama de Nyquist para la relación inhibidor / sal 3:1, a 750°C.

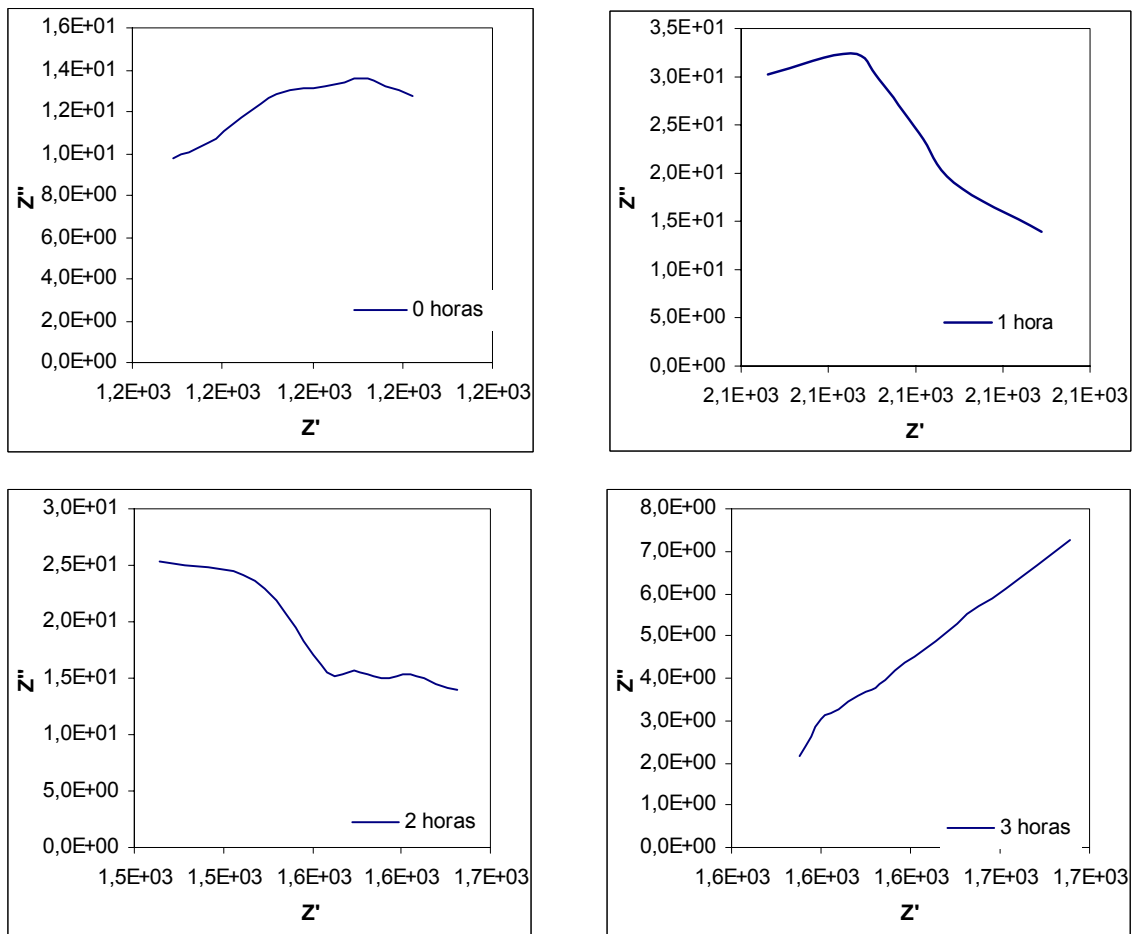


Tabla 9. Valores de resistencia a la polarización (R_p), obtenidos por la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica para las relaciones inhibidor / sal 2:1 y 3:1.

| Tiempo de exposición (horas) | Temperatura (°C) | R_p inhibidor/sal 2:1 (ohms* cm ²) | R_p inhibidor/sal 3:1 (ohms*cm ²) |
|------------------------------|------------------|--|---|
| 0 | 600 | 4.51E6 | 8.54E4 |
| 1 | 600 | 6.08E6 | 1.96E5 |
| 2 | 600 | 7.96E6 | 1.14E7 |
| 3 | 600 | 4.65E6 | 1.51E7 |
| 0 | 650 | 1.78E4 | 2.62E3 |
| 1 | 650 | 5.43E6 | 2.17E5 |
| 2 | 650 | 1.77E7 | 2.75E6 |
| 3 | 650 | 6.77E6 | 3.44E7 |
| 0 | 700 | 8.65E5 | 1.94E2 |
| 1 | 700 | 1.24E6 | 8.92E2 |
| 2 | 700 | 3.35E6 | 2.54E5 |
| 3 | 700 | 2.79E7 | 1.02E7 |
| 0 | 750 | 1.44E7 | 1.48E2 |
| 1 | 750 | 3.65E6 | 2.65E2 |
| 2 | 750 | 1.76E7 | 2.86E2 |
| 3 | 750 | 1.23E7 | 1.78E2 |

De los resultados de resistencia a la polarización obtenidos para las relaciones inhibidor / sal 2:1 y 3:1, se puede obtener conocimiento de la influencia de la temperatura y del tiempo sobre la resistencia a la polarización de la capa de óxido formada sobre el sustrato metálico del acero AISI 304H, tal como lo muestran las figuras 26 y 27 respectivamente.

Figura 26. Influencia de la temperatura y el tiempo en la resistencia a la polarización por espectroscopía de impedancia electroquímica para la relación inhibidor / sal 2:1.

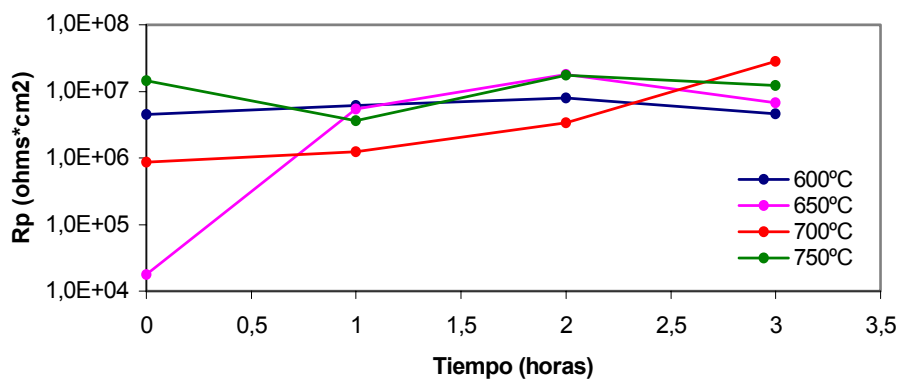
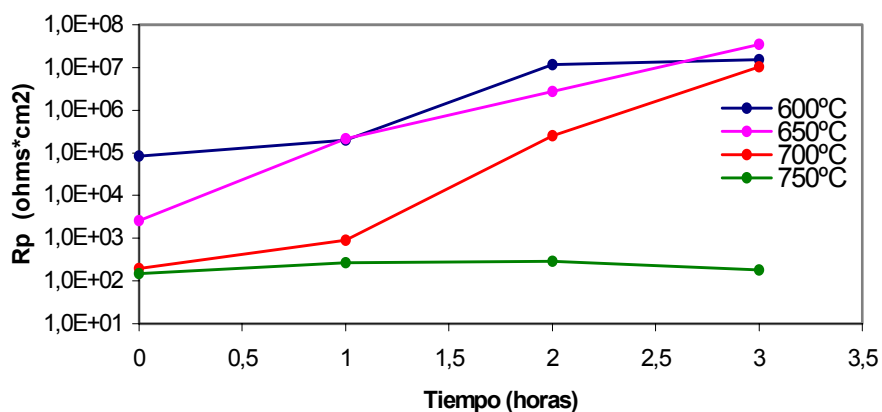


Figura 27. Influencia de la temperatura y el tiempo en la resistencia a la polarización por espectroscopía de impedancia electroquímica para la relación inhibidor / sal 3:1.



Se observa en la figura 26 que a medida que la temperatura y el tiempo aumentan, la resistencia de la capa se mantiene constante, debido a que los valores obtenidos generalmente permanecen en el mismo orden de magnitud, además se pudo concluir que la resistencia a la polarización para todos los casos es demasiado alta como para que exista un deterioro considerable del material, evidenciando así solo un proceso de oxidación y no de corrosión. El hecho que los datos para cada temperatura a cada intervalo de tiempo disminuyan y aumenten

aleatoriamente, se debe a que la capa de óxido presenta disolución en la sal y después hay reprecipitación de la misma afectando así las mediciones. En el diagrama de Nyquist de la figura 24 obtenido para la relación inhibidor / sal 2:1, se puede observar un comportamiento que no es característico para los sistemas con conducción iónica, lo que indica que la capa de óxido formada sobre el acero AISI 304H presenta las características de una conducción generalmente electrónica.

Por otra parte, en la gráfica 27 se observa que la resistencia a la polarización tiende a disminuir considerablemente con el aumento de temperatura para los tiempos de exposición iguales a 0, 1 y 2 horas, mientras que para 3 horas permanece casi constante para 600°C, 650°C, y 700°C, y cae drásticamente para 750°C, evidenciando un cambio en las características físicas y un cambio de conductividad electrónica a iónica de la capa de óxido formada que puede ser atribuido a que al aumentar la relación inhibidor / sal de 2:1 a 3:1, esta capa protectora puede perder estabilidad química presentándose posiblemente porosa a esta temperatura, facilitando su desprendimiento o una mayor disolución en el sistema sólido ensayado, reportando así valores bajos de resistencia a la polarización pero no tanto como para afirmar un posible daño del material expuesto.

Con respecto a la influencia del tiempo, en la figura 27 también se observa la tendencia a aumentar los valores de resistencia a la polarización a medida que este transcurre para cada temperatura lo que indica que a mayor tiempo la velocidad de oxidación del material disminuye, excepto para 750° donde permanece casi constante. El efecto de aumento de la resistencia a la polarización a medida que transcurre el tiempo puede ocurrir por la formación de una capa de óxido cada vez de mayor espesor, estructuralmente estable y más adherente al sustrato metálico, debido a la acción del inhibidor.

En el diagrama de Nyquist de la figura 25 obtenido para la relación inhibidor / sal 3:1 a 750°C, se puede observar que el comportamiento de la capa de óxido formada con el acero AISI 304H en el sistema ensayado, presenta una transición reversible de conducción electrónica a conducción iónica significando de esa manera, valores de resistencia a la polarización más bajos⁽⁴³⁾.

Utilizando los valores de la constante de Stern – Geary obtenidos por extrapolación de Tafel en la relación inhibidor / sal 3:1 a 750°C y con los valores de resistencia obtenidos por EIS para las mismas condiciones, se hallaron las velocidades de oxidación las cuales son mostradas en la tabla 10.

Tabla 10. Valores de resistencia a la polarización (Rp) y velocidades de oxidación obtenidos por espectroscopía de impedancia electroquímica para la relación inhibidor / sal 3:1 a 750°C.

| Tiempo de exposición (horas) | Temperatura (°C) | Rp (ohms*cm2) | Icorr (A) | Voxidación (mpy) |
|------------------------------|------------------|---------------|-------------|------------------|
| 0 | 750 | 1.484E2 | 0.000673549 | 7.11 |
| 1 | 750 | 2.65E2 | 0.000376258 | 3.97 |
| 2 | 750 | 2.86E2 | 0.000348437 | 3.68 |
| 3 | 750 | 1.78E2 | 0.000557799 | 5.89 |

Comparando estos valores de resistencia a la polarización y de velocidad de oxidación con los obtenidos por la resistencia a la polarización lineal (figuras 28 y 29), se puede observar claramente que aunque por la técnica de corriente directa se obtuvieron valores de resistencia mayores que con la técnica EIS, las velocidades de oxidación son un poco más bajas pero presentan cierta concordancia con la técnica de corriente alterna cuando el sistema ensayado alcanza un comportamiento iónico, pero no cuando en el sistema prevalece un comportamiento electrónico.

Figura 28. Resistencia a la polarización por corriente directa y resistencia a la polarización por corriente alterna para la relación inhibidor / sal 3:1, a 750°C.

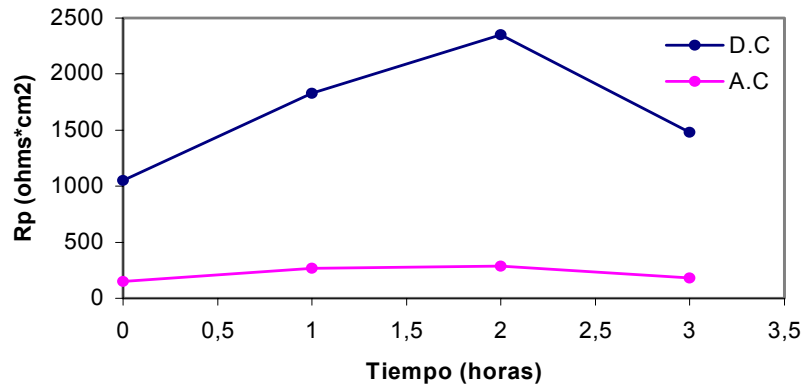
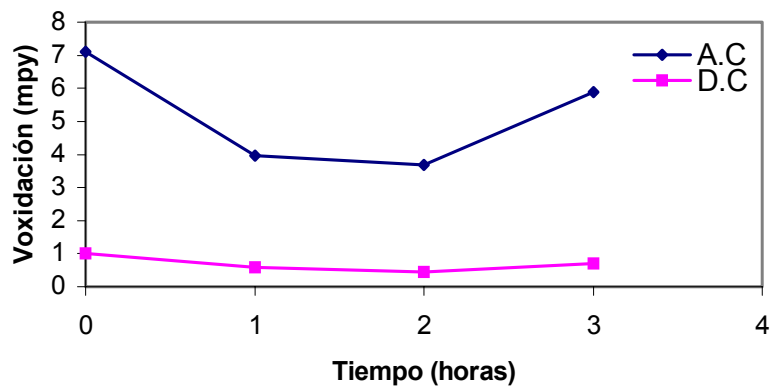


Figura 29. Velocidades de oxidación por corriente directa y corriente alterna para la relación inhibidor / sal 3:1, a 750°C.



3.4. RUIDO ELECTROQUÍMICO.

En la tabla 11 se muestran los valores de resistencia a la polarización obtenidos para la técnica de ruido electroquímico. Las figuras 30 y 31, muestran que para esta técnica no es evidente la influencia del tiempo y la temperatura, pues los valores de resistencia a la polarización permanecieron en el mismo orden de magnitud, casi constantes y aleatorias, debido a que las señales de voltaje y

corriente se vieron afectadas debido a las fluctuaciones de temperatura en el transcurso de la prueba, pudiendo dar errores en su medición.

Tabla 11. Valores de resistencia a la polarización (Rp) obtenidos por la técnica de ruido electroquímico.

| Tiempo de exposición (horas) | Temperatura (°C) | Rp inhibidor/sal 2:1 (ohms* cm2) | Rp inhibidor/sal 3:1 (ohms*cm2) |
|------------------------------|------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 0 | 600 | 8,1 | 6,5 |
| 1 | 600 | 8,5 | 2,4 |
| 2 | 600 | 9,2 | 4,7 |
| 3 | 600 | 6,2 | 4,7 |
| 0 | 650 | 19,6 | 10,4 |
| 1 | 650 | 4,7 | 6,7 |
| 2 | 650 | 7,4 | 4,9 |
| 3 | 650 | 8,7 | 6,3 |
| 0 | 700 | 9,5 | 8,7 |
| 1 | 700 | 4,8 | 4,7 |
| 2 | 700 | 9,4 | 2,3 |
| 3 | 700 | 6,8 | 14,5 |
| 0 | 750 | 6,9 | 4,2 |
| 1 | 750 | 10,1 | 1,3 |
| 2 | 750 | 6,5 | 6,6 |
| 3 | 750 | 8,9 | 6,8 |

Figura 30. Influencia de la temperatura en la resistencia a la polarización por ruido electroquímico en la relación inhibidor / sal 2:1.

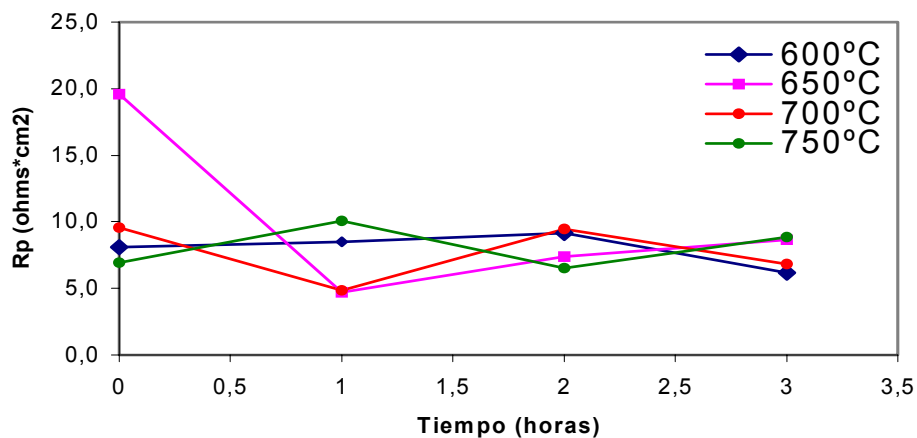
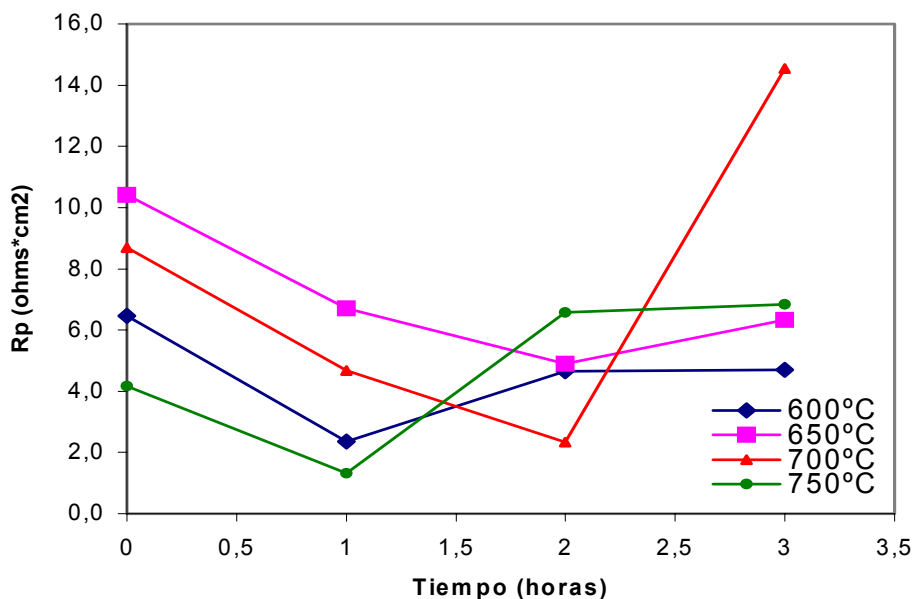


Figura 31. Influencia de la temperatura en la resistencia a la polarización por ruido electroquímico en la relación inhibidor / sal 3:1.



En la tabla 12 se muestran las velocidades para la relación 3:1 a 750°C. La figura 32, muestra que los valores de resistencia a la polarización por espectroscopía de impedancia electroquímica son más altos que por ruido electroquímico, lo que significa que las velocidades de deterioro obtenidas por ruido son demasiado altas

y corresponden a unas velocidades de corrosión (figura 33), que no corresponden para el sistema ensayado, pues la sal no fundió por efecto del inhibidor. Se puede concluir entonces que esta técnica no es efectiva para determinar las velocidades de deterioro del acero AISI 304H, porque los valores obtenidos no son confiables, debido a que las fluctuaciones de temperatura en el transcurso de la prueba pudieron afectar las mediciones de corriente y voltaje⁽³³⁾.

Tabla 12. Valores de la velocidad de oxidación (Voxidación) obtenidos por la técnica de ruido electroquímico para la relación inhibidor/ sal 3:1, a 750°C.

| Tiempo de exposición (horas) | Temperatura (°C) | Rp (ohms*cm2) | Icorr (A) | Voxidación (mpy) |
|------------------------------|------------------|---------------|-------------|------------------|
| 0 | 750 | 4,2 | 0,023888881 | 252,35 |
| 1 | 750 | 1,3 | 0,075482354 | 797,37 |
| 2 | 750 | 6,6 | 0,015183827 | 160,39 |
| 3 | 750 | 6,8 | 0,014586336 | 154,08 |

Figura 32. Resistencia a la polarización por ruido electroquímico y corriente alterna para la relación inhibidor / sal 3:1, a 750°C.

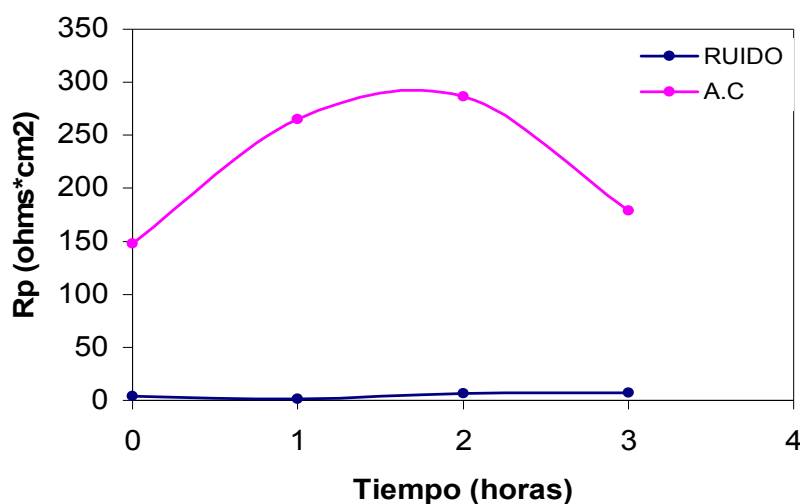
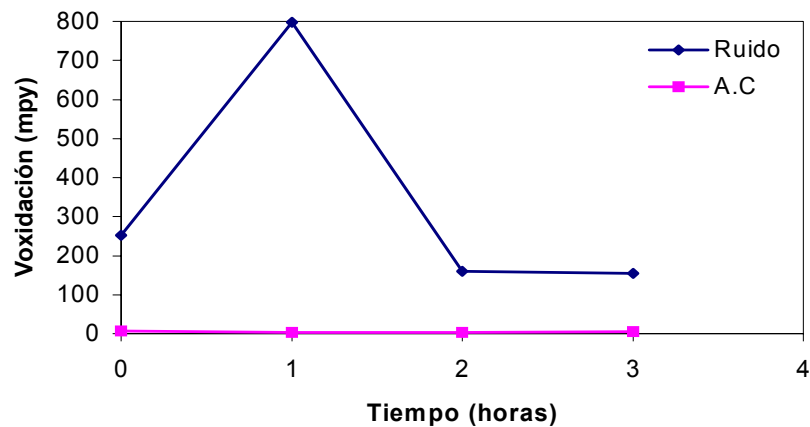


Figura 33. Velocidades de oxidación por ruido electroquímico y corriente alterna para la relación inhibidor / sal 3:1, a 750°C.



Por otra parte, de las gráficas de serie de potencial y corriente, transformada de fourier y el método de la máxima entropía, obtenidas por esta técnica de ruido electroquímico, se puede extraer información sobre el tipo de deterioro que está presentando el material expuesto, analizando los cambios en las actividades de corrosión.

Las figuras 34 a la 39 muestran las series de ruido de potencial y corriente, la transformada de Fourier y los espectros de máxima entropía para 0 y 3 horas de exposición, con relación inhibidor / sal 2:1 y a 700°C. Los demás espectros de ruido para las restantes temperaturas, para la relación inhibidor / sal 2:1 y para la relación inhibidor / sal 3:1 se encuentran en el anexo 2.

Figura 34. Espectro de voltaje y corriente, relación inhibidor / sal 2:1, a 700°C, 0 horas.

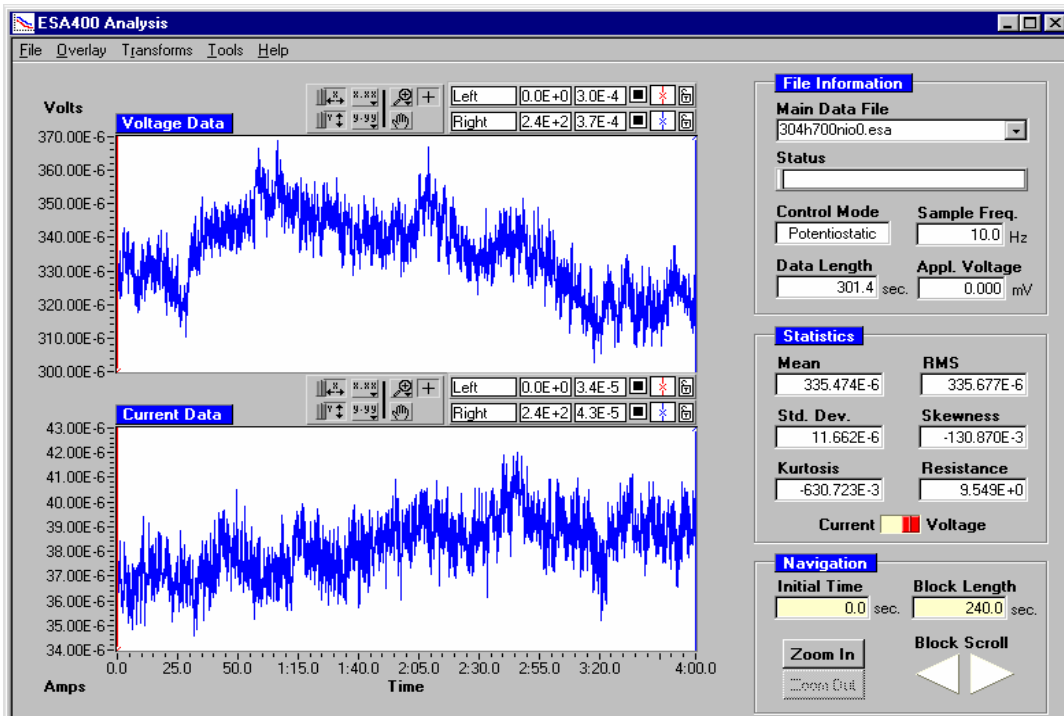


Figura 35. Transformada de Fourier, relación inhibidor / sal 2:1, a 700°C, 0 horas.

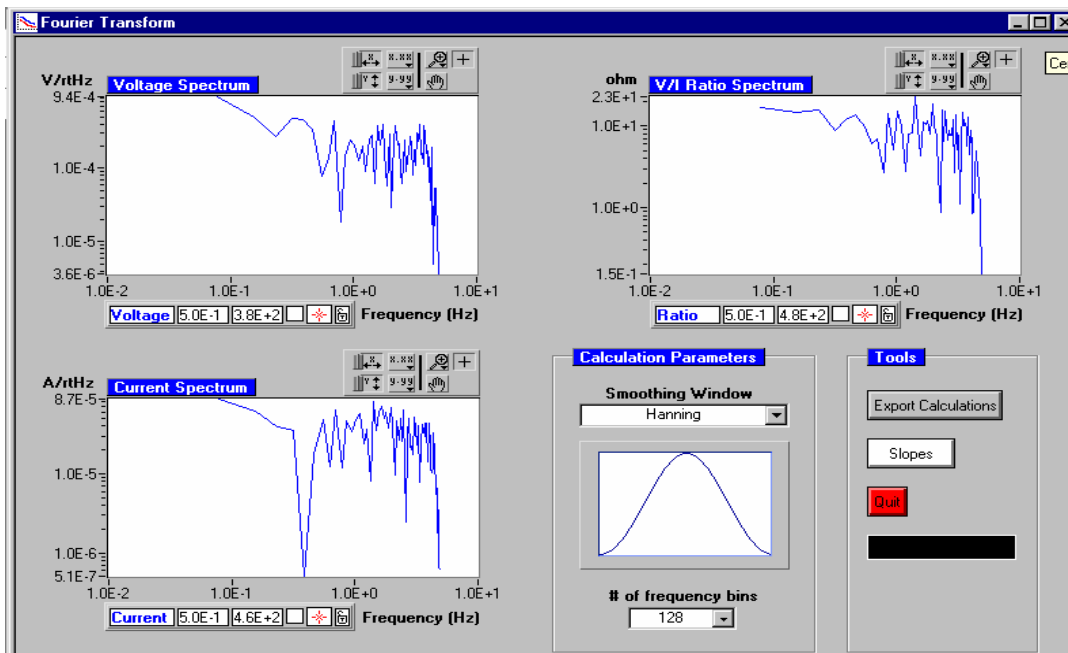


Figura 36. Método de la máxima entropía, relación inhibidor / sal 2:1, a 700°C, 0 horas.

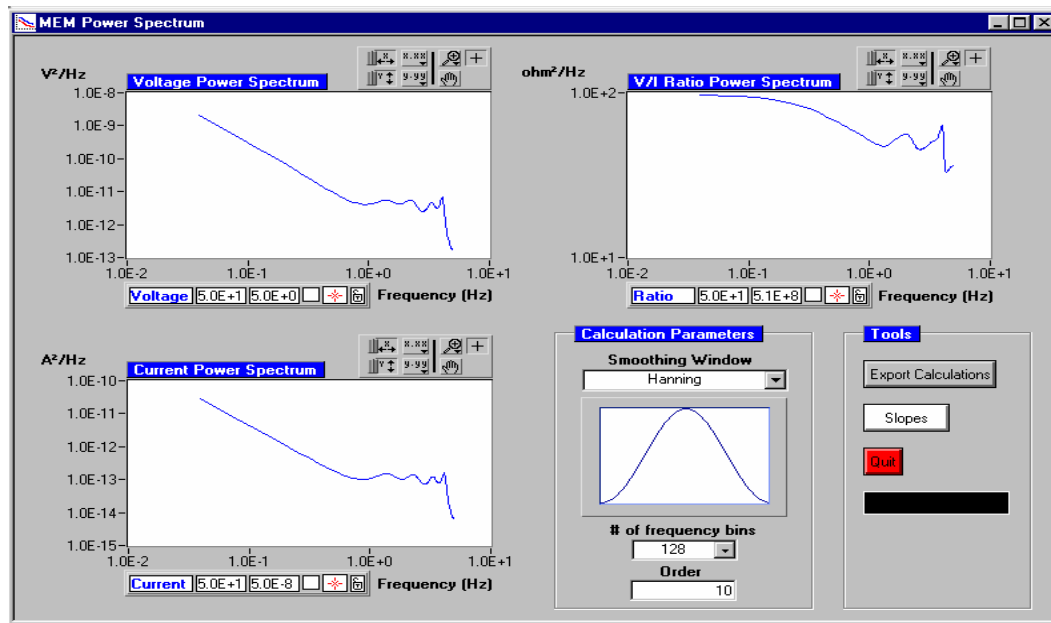


Figura 37. Espectro de voltaje y corriente, relación inhibidor / sal 2:1, a 700°C, 3 horas.

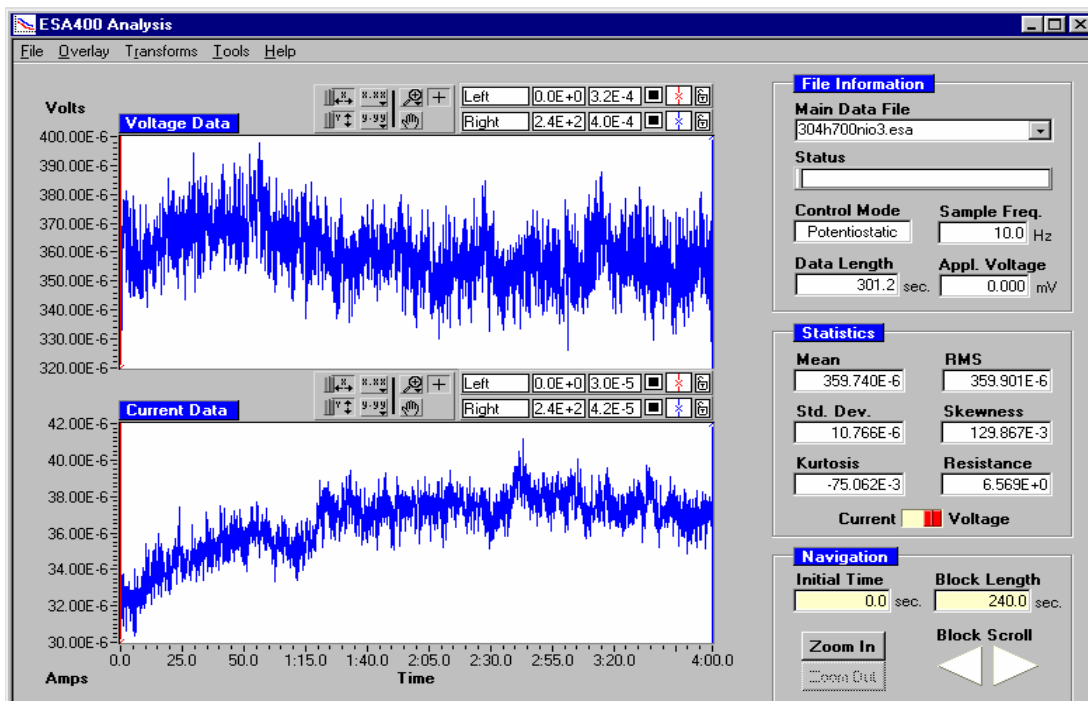


Figura 38. Transformada de Fourier, relación inhibidor / sal 2:1, a 700°C, 3 horas.

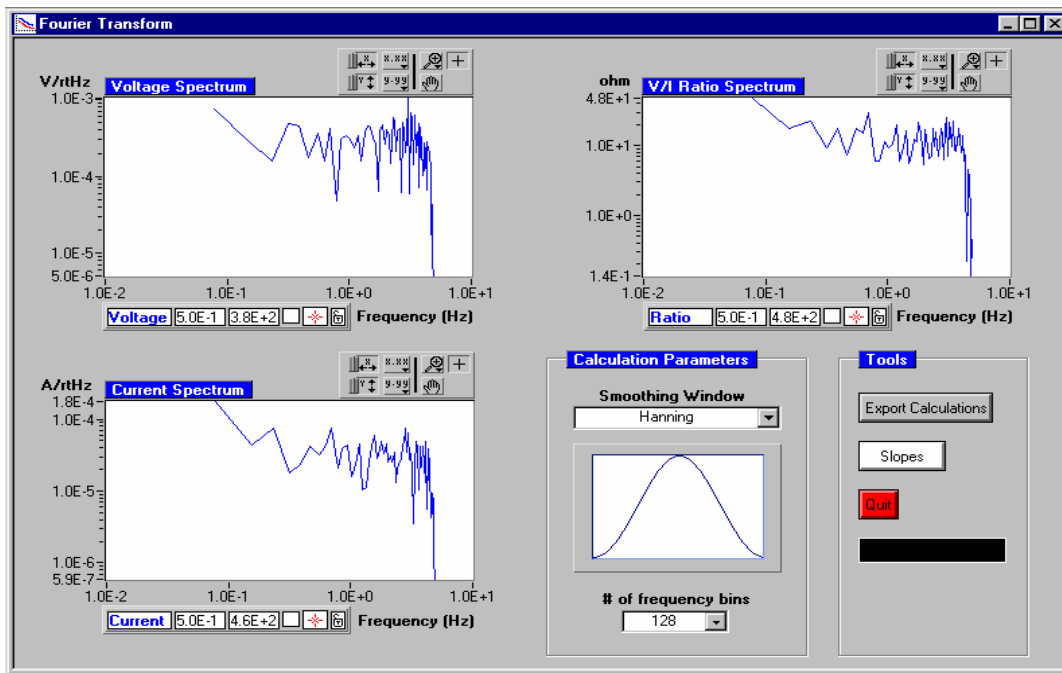
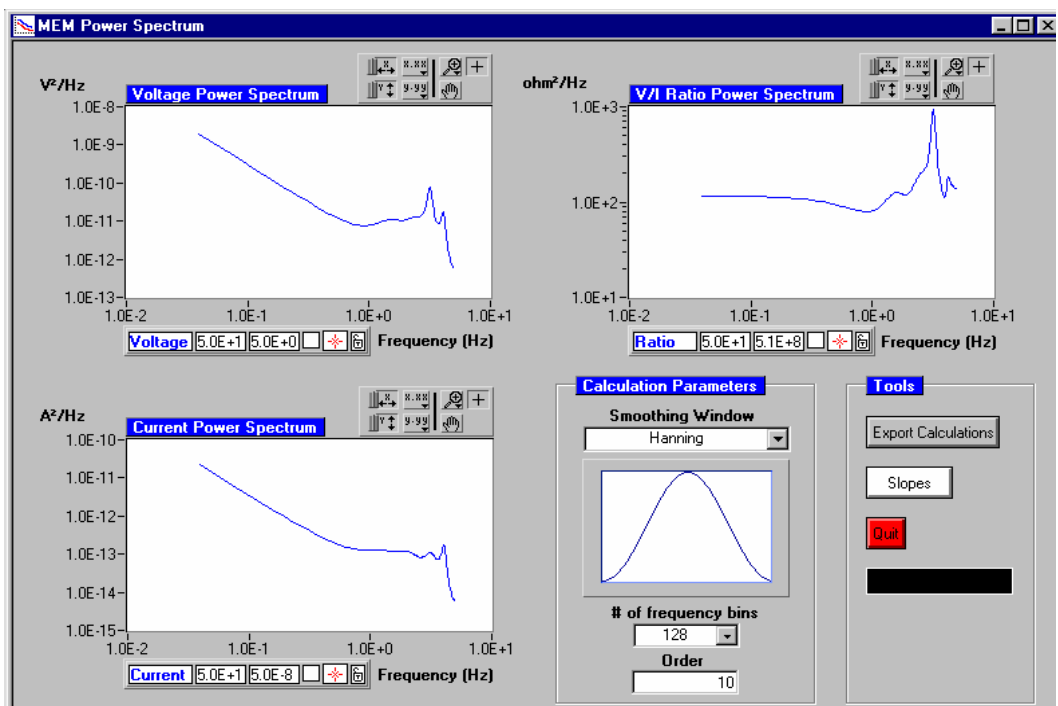


Figura 39. Método de la máxima entropía relación inhibidor / sal 2:1, a 700°C, 3horas.



Analizando los resultados obtenidos se pudo observar que para los ensayos realizados con relación inhibidor / sal 2:1 para una misma temperatura, las series de ruido potencial-tiempo, mostraron oscilaciones estocásticas de alta amplitud y frecuencia, con un leve aumento en el potencial con el paso del tiempo, pero encontrándose estos valores en un mismo orden de magnitud, como se puede ver al observar las figuras 34 y 37.

Al revisar la influencia de la temperatura a iguales tiempos de exposición, vemos que no se presenta una diferencia considerable para los valores de potencial, sin presentar una tendencia determinada. No hubo presencia de transitorios de alta amplitud, lo cual está indicando que no hay presencia de corrosión localizada.

Las series ruido de corriente-tiempo, muestran oscilaciones de mediana amplitud; para las diferentes temperaturas se observan leves variaciones en la corriente con el tiempo pero tienden a un valor estable.

Para los ensayos realizados para la relación inhibidor / sal 3:1, las series de ruido potencial-tiempo mostraron un comportamiento similar que para la relación inhibidor / sal 2:1, al presentar oscilaciones estocásticas de alta amplitud y frecuencia, excepto que el valor de potencial es mas bajo para la relación 2:1, estando en el mismo orden de magnitud. En esta relación de inhibidor / sal 3:1, tampoco tuvo la temperatura una influencia notable en el valor de la corriente, esto se puede observar en las figuras presentadas en el anexo 2.

De los espectros de la transformada de Fourier y de la relación V/I se pudo observar en las figuras 35 y 38, para la relación de inhibidor / sal 2:1, que presentan oscilaciones de baja amplitud, estos valores son muy similares para los tiempos de 0 y 3 horas manteniéndose en un mismo orden de magnitud, las gráficas de la transformada de Fourier tienen un comportamiento similar con el mismo mecanismo de corrosión al tiempo inicial y al tiempo final de exposición.

Para la relación inhibidor / sal 3:1, las graficas de la transformada de Fourier y del espectro de la relación V/I se pudo observar un comportamiento similar al presentado por la relación inhibidor / sal 2:1, ya que la amplitud de sus oscilaciones también se encontró entre 2 ordenes de magnitud. Es también notorio que para las dos relaciones de inhibidor / sal el espectro de la relación V/I tiende a un valor constante a bajas frecuencias.

De las graficas del espectro de potencia (método de máxima entropía), se obtuvieron para todos los tiempos y temperaturas unas pendientes negativas entre -0.89 y -1.66, para las dos relaciones inhibidor / sal, indicando un mecanismo de corrosión uniforme de muy baja magnitud denominado oxidación.

Comparando las series de ruido de potencial-tiempo que se presentaron con la adición de NiO con los resultados sin inhibidor⁽⁴²⁾ y con adición de MgO⁽⁴³⁾, se pudo ver que su comportamiento es similar, excepto que el potencial es mayor cuando se adiciona NiO, que para cuando se adiciona MgO y sin inhibidor, aunque se mantiene para los tres casos el mismo orden de magnitud, estos valores constantes de potencial indican el fenómeno de corrosión uniforme (oxidación).

Las series de ruido en corriente-tiempo, mostraron oscilaciones de mediana amplitud y frecuencia, para el tiempo inicial y final con la adición de NiO; con la adición de MgO el comportamiento es similar, mas no cuando no hay adición de algún inhibidor, ya que se presenta en este caso que las oscilaciones son de baja amplitud y los valores de corriente presentan una diferencia de tres ordenes de magnitud, esto indica un excelente efecto de los inhibidores sobre el sistema estudiado, en el cual la sal no ha fundido, y también presentando una mayor eficiencia el óxido de magnesio debido a su valor de corriente por encima del valor con adición de óxido de níquel, pero se mantienen estos en un mismo orden de magnitud. Para ninguno se presentó el espectro característico de la corrosión por picado.

De la transformada de Fourier y la razón espectro V/I se observaron oscilaciones de mayor amplitud para el sistema sin adición de inhibidor, donde el valor fue tres veces de magnitud mayor al comparar con el valor de los valores en los sistemas inhibidos.

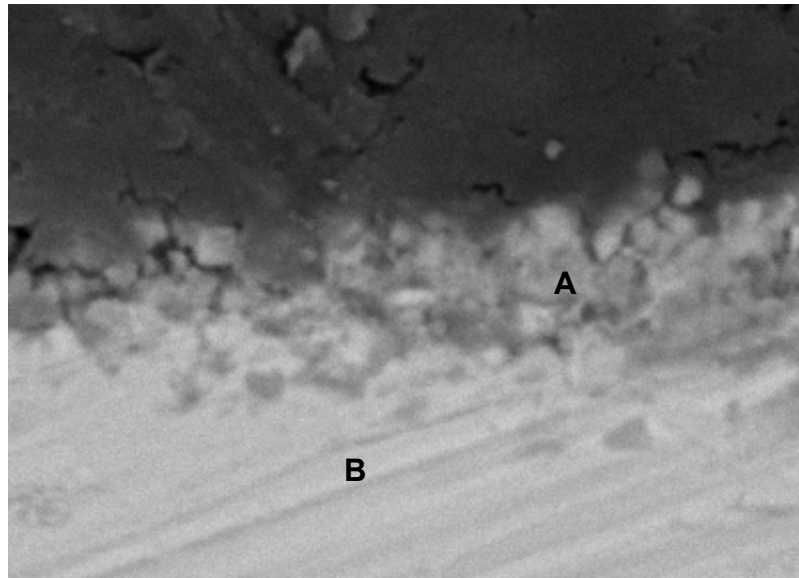
Comparando las graficas del espectro de potencia (método de máxima entropía), se pudo observar, que para el caso del sistema con adición de óxido de níquel los valores de las pendientes que se obtuvieron están en los rangos de valores para indicar una corrosión uniforme al igual que en los otros dos casos, con $MgO^{(43)}$ y sin inhibidor⁽⁴²⁾, esta similitud se observa también para los espectros de voltaje y corriente, pero difiere para el caso de sin inhibidor en el espectro de potencia V/I debido a que con la adición de cualquiera de los dos inhibidores tiende a un valor constante a bajas frecuencias, mientras que sin inhibidor tiende a una disminución a bajas frecuencias.

3.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

Después de realizados los ensayos, las probetas fueron analizadas por SEM, para observar el comportamiento de la capa de óxido con respecto a la relación inhibidor / sal y con respecto a las temperaturas ensayadas. Las micrografías más representativas fueron obtenidas en un microscopio electrónico de barrido JEOL – JSM 5910LV de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.

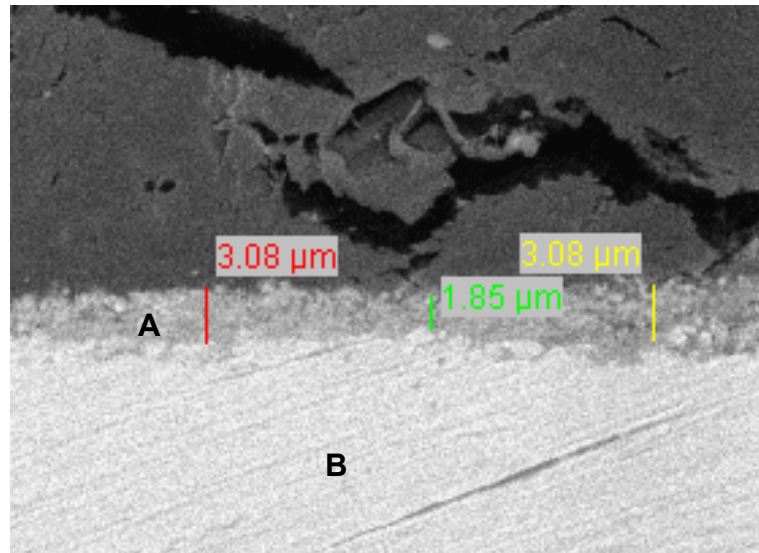
En la micrografía de la figura 40 obtenida para la relación inhibidor / sal 2:1 a $600^{\circ}C$, la capa de óxido (zona A), es muy heterogénea y porosa, pero aún así, es bastante adherente al sustrato metálico (zona B), produciendo una gran resistencia a la transferencia de carga por conducción electrónica, esta misma situación se presentó para la relación inhibidor / sal 3:1 a $600^{\circ}C$, lo cual puede indicar que a $600^{\circ}C$, la capa de óxido está aún en su etapa de precipitación sobre la superficie de la probeta.

Figura 40. Micrografía de la capa formada en la superficie del acero AISI 304H, relación inhibidor / sal 2:1, 600°C, a 55000 aumentos.



Para las figuras 41 y 44 correspondientes a la relación inhibidor / sal 2:1, se observa que la capa de óxido protectora de Cr_2O_3 , (zona A), ha aumentado su espesor, es homogénea, compacta y adherente al sustrato metálico (zona B), evidenciando de esta manera que existe gran resistencia a la transferencia de carga por conducción electrónica a medida que aumenta la temperatura, evitando el paso de los agentes oxidantes al sustrato metálico, mientras que para las figuras 45 y 46 correspondientes a la relación / sal 3:1 (zona A), se observa que la capa de óxido a medida que aumenta la temperatura ha aumentado su espesor, pero ha perdido su homogeneidad, presentándose un poco porosa y menos compacta a la vez que no se ve afectada la adherencia al sustrato metálico (zona B), facilitándose su disolución en el electrolito sólido, por esto, se ve disminuida su resistencia a la oxidación; sin embargo la resistencia a la transferencia de carga sigue siendo alta y por ende se evita el paso de los agentes oxidantes al sustrato metálico.

Figura 41. Micrografía de la capa formada en la superficie del acero AISI 304H, relación inhibidor / sal 2:1, 650°C, 14400 aumentos.



El espectro semicuantitativo EDS de la figura 42 y el mapa EDS de la figura 43, realizados sobre la capa de óxido (A), muestran la presencia de los componentes de ésta: Cr y O. El Fe se observa debido a que está contenido en una pequeña capa de óxido de hierro no uniforme depositada sobre la superficie de la capa de Cr_2O_3 , también se ve que no hay presencia de vanadio y sodio, solo existen pequeñas trazas de azufre, lo que indica que estos elementos permanecieron en las cenizas y no reaccionaron sobre la capa de óxido formada para permitir la corrosión del material.

Figura 42. Espectro semicuantitativo EDS de la capa de óxido formada sobre la superficie del acero AISI 304H, relación inhibidor / sal 2:1, 650°C.

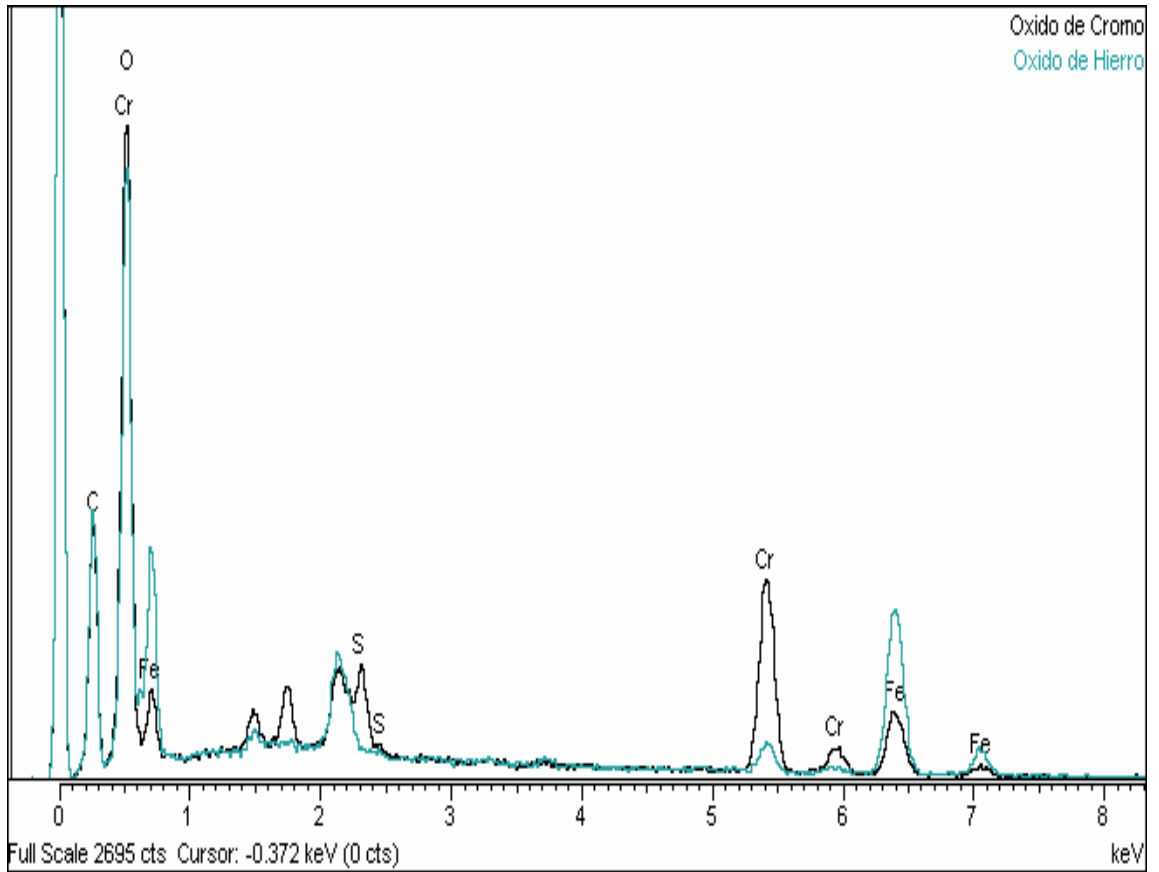
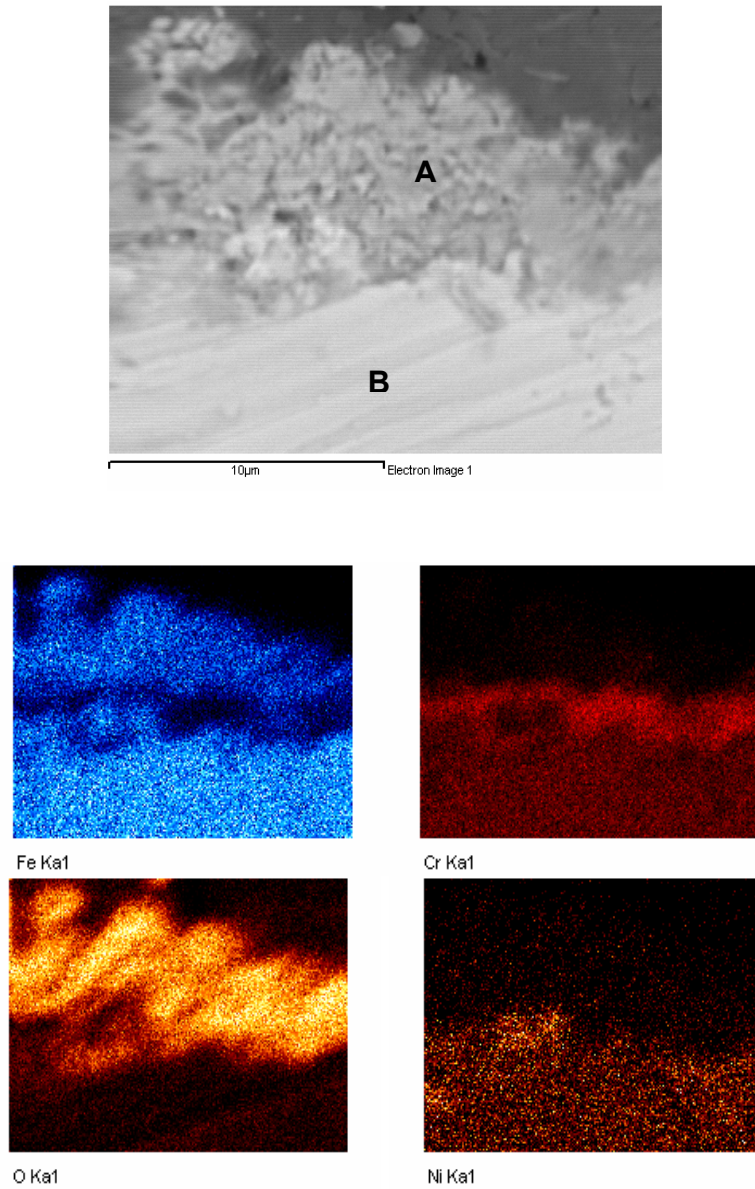


Figura 43. Mapa EDS de la capa de óxido formada sobre la superficie del acero AISI 304H, relación inhibidor / sal 2:1, 650°C.



Las zonas coloreadas indican las regiones donde se encuentra el elemento y la intensidad del color indica la proporción del elemento en la región.

Figura 44. Micrografía de la capa formada en la superficie del acero AISI 304H, relación inhibidor / sal 2:1, 750°C, a 18200 aumentos.

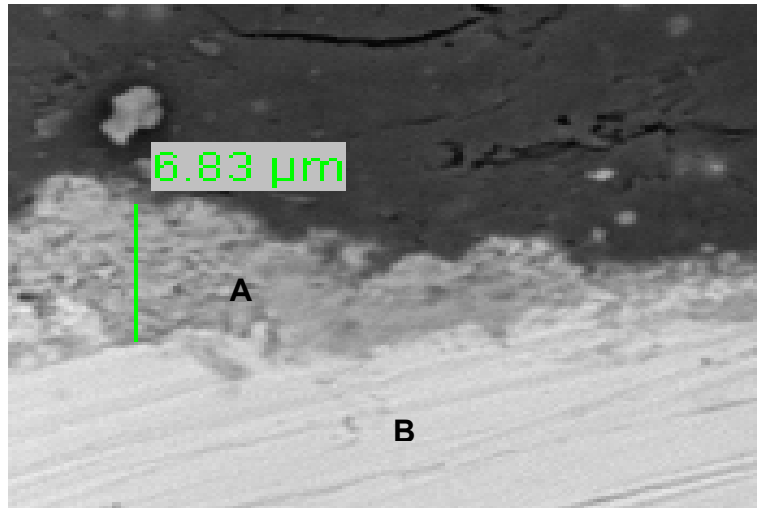


Figura 45. Micrografía de la capa formada en la superficie del acero AISI 304H, relación inhibidor / sal 3:1, 650°C, a 14400 aumentos.

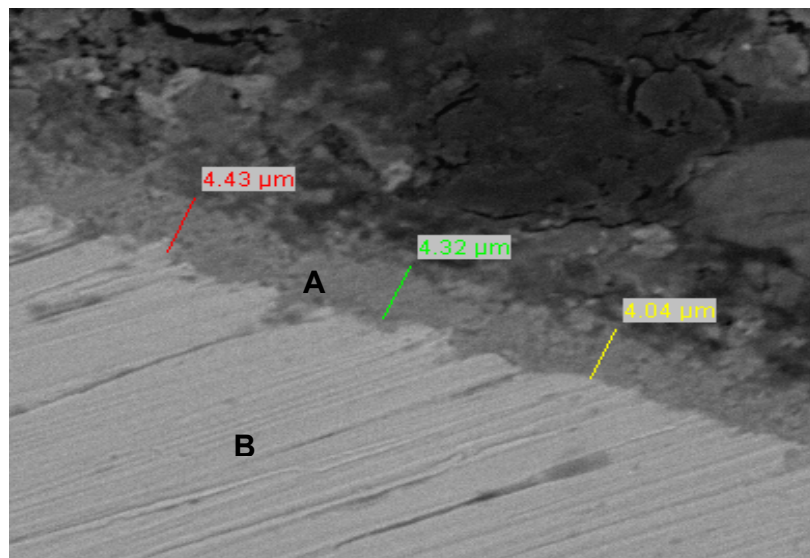
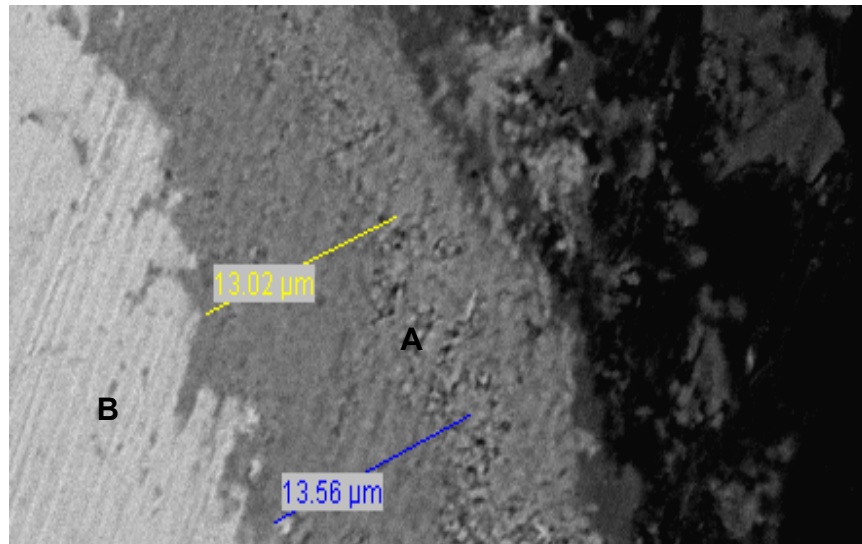


Figura 46. Micrografía de la capa formada en la superficie del acero AISI 304H, relación inhibidor / sal 3:1, 750°C, 18200 aumentos.



El espectro semicuantitativo EDS de la figura 47 y el mapa EDS de la figura 48, realizado sobre la capa de óxido muestran la presencia de Cr, O. Los elementos Ni, Fe y Mn observados están en el sustrato metálico (B). Se evidencia una vez más que para las condiciones ensayadas en el sistema no hay presencia de vanadio y sodio sobre la capa de óxido protectora, lo que indica que estos elementos permanecieron en las cenizas y no reaccionaron sobre la capa de óxido formada para permitir la corrosión del material.

Además, se observa que el espesor de la capa de óxido, es casi el doble de la obtenida a 750°C y con una relación inhibidor / sal 2:1 (figura 44).

Figura 47. Espectro semicuantitativo EDS de la capa de óxido formada sobre la superficie del acero AISI 304H, relación inhibidor / sal 3:1, 750°C.

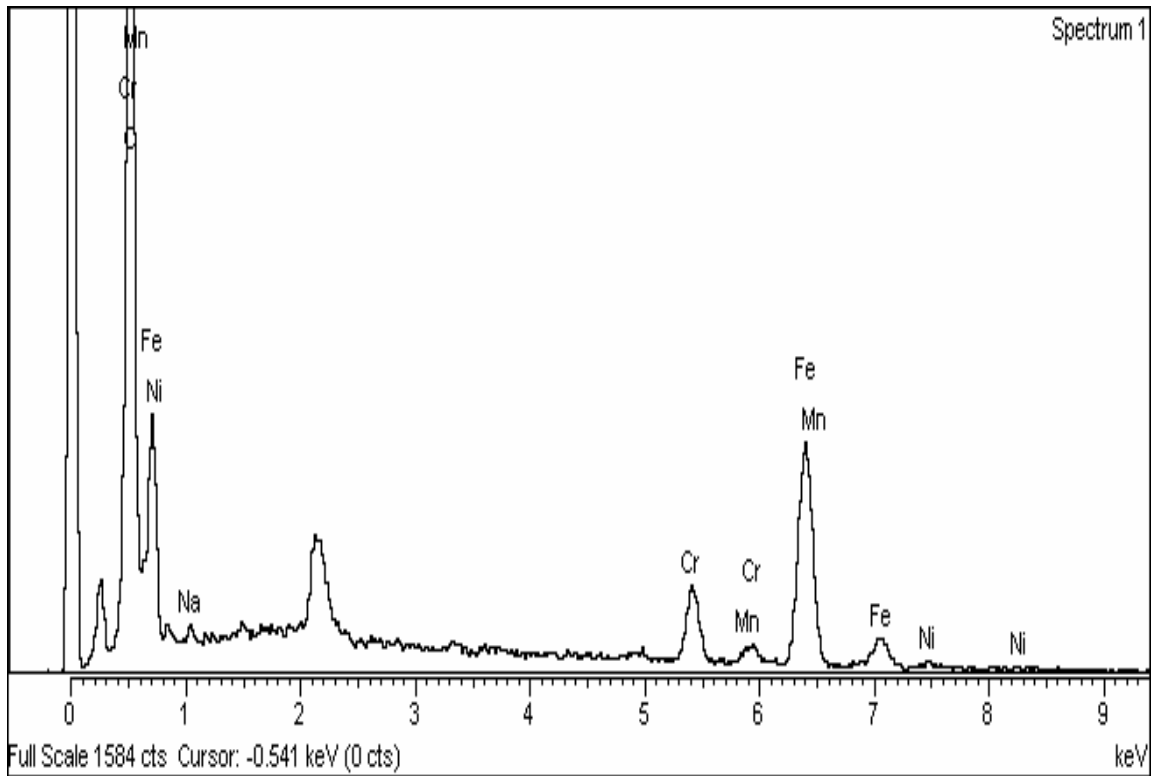
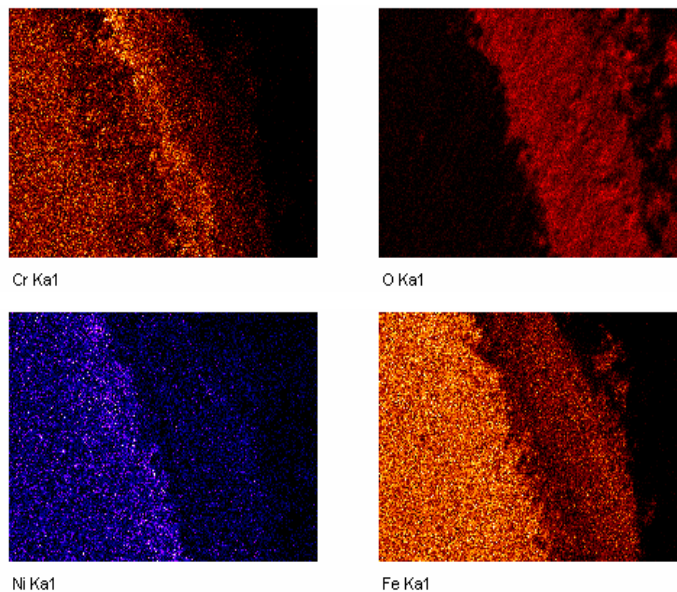
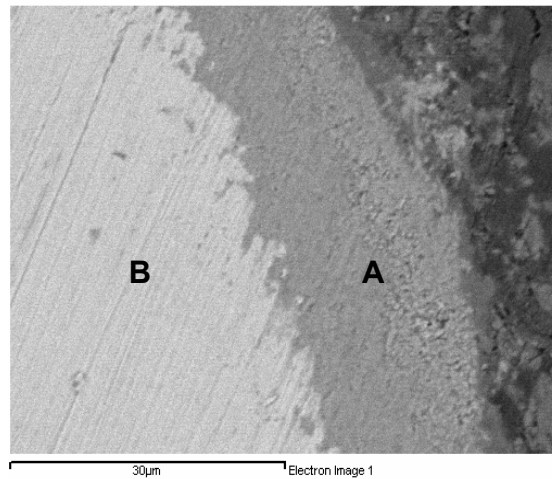


Figura 48. Mapa EDS de la capa de óxido formada sobre la superficie del acero AISI 304H, relación inhibidor / sal 3:1, 750°C.



Las figuras 49 y 50 muestran el SEM realizado para la ceniza obtenida después de realizados los ensayos donde se observa que no se formaron compuestos corrosivos, en cambio se observa que los compuestos formados son $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (A), NiO (B) y Na_2SO_4 (C). Las microestructuras presentadas fueron las mismas para

todas las temperaturas de ensayo y para ambas relaciones inhibidor / sal, 2:1 y 3:1.

Figura 49. Micrografía de la ceniza, relación inhibidor / sal 3:1, 750°C, a 850 aumentos.

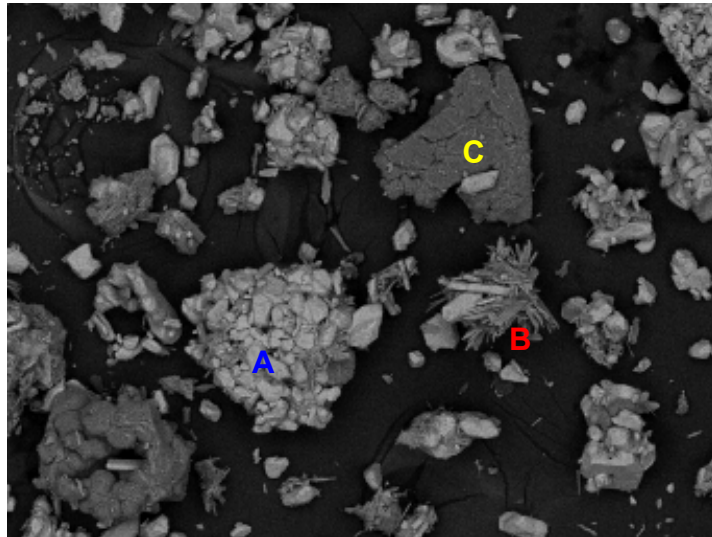
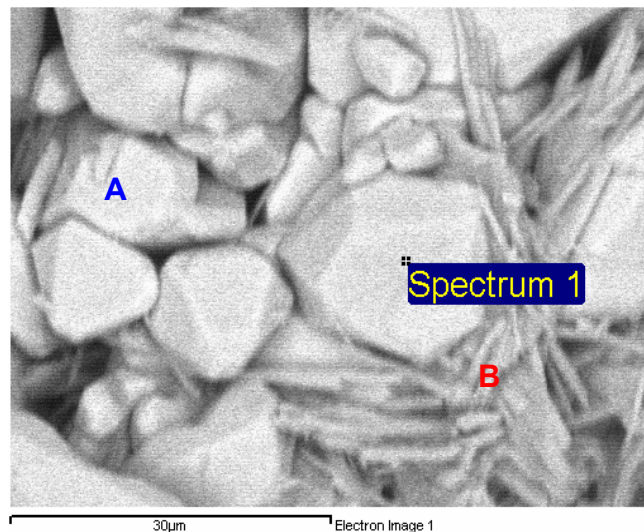


Figura 50. Micrografía de la ceniza, relación inhibidor / sal 3:1, 750°C, a 5500 aumentos.



La figura 51 muestra el espectro semicuantitativo EDS para la ceniza, evidenciando los elementos que forman dichos compuestos de alto punto de fusión, la relación aproximada obtenida de los elementos es:

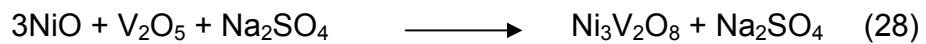
Oxígeno 23.21 % en peso

Sodio 2.51 % en peso

Vanadio 29.43 % en peso

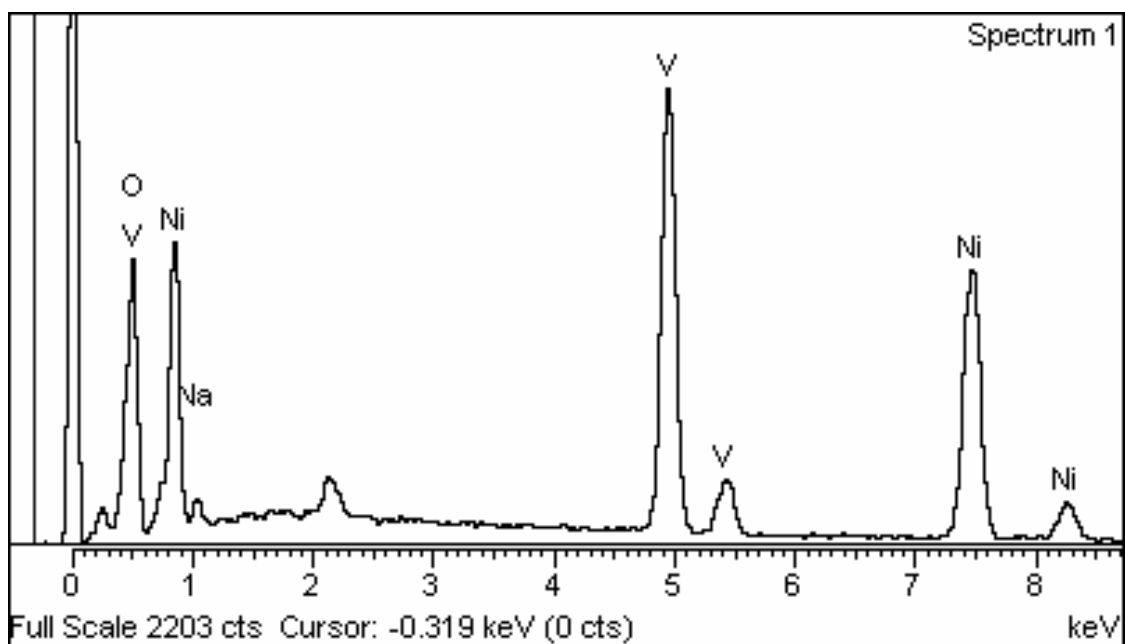
Níquel 44.85 % en peso

La posible reacción del mecanismo de inhibición del NiO es entonces:



Este es un mecanismo sencillo que lleva a la formación de un depósito poroso y frágil el cual se puede remover fácilmente⁽²⁷⁾.

Figura 51. Espectro semicuantitativo EDS para la ceniza obtenida después de realizados los ensayos.



3.6. EFICIENCIA DEL ÓXIDO DE NÍQUEL (NiO) COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN

Para determinar la eficiencia del inhibidor, se tomó como patrón la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica debido a que fue la técnica que demostró mayor sensibilidad a las pruebas del ambiente ensayado (respondió bien a todas las condiciones de experimentación).

Se tomaron como parámetros los valores de resistencia a la polarización de las velocidades de oxidación obtenidas por esta técnica para 750°C, en ambas relaciones inhibidor / sal, 2:1 y 3:1, a un tiempo de 3 horas, puesto que estas son las condiciones más severas, y los valores de resistencia a la polarización en la misma técnica para las mismas condiciones sin la adición de inhibidor⁽⁴²⁾. Los valores de la eficiencia del inhibidor son mostrados en la tabla 13.

La relación para determinar la eficiencia de un inhibidor es la siguiente⁽²⁴⁾:

$$\%E = \left[\frac{Rt^{-1} corr - Rt^{-1} corr(inh)}{Rt^{-1} corr} \right] * 100 \quad (29)$$

donde:

%E = eficiencia del inhibidor.

Rtcorr = resistencia a la transferencia de carga sin inhibidor en (ohms*cm²).

Rtcorr(inh)= resistencia a la transferencia de carga con inhibidor en (ohms*cm²).

Tabla 13. Eficiencia del inhibidor NiO para las relaciones inhibidor / sal 2:1 y 3:1, a 750°C y 3 horas de exposición.

| | Rp (ohms* cm ²) | %E NiO |
|------------------------------|-----------------------------|--------|
| Sin inhibidor | 0.097080 | ----- |
| Relación inhibidor / sal 2:1 | 1.23E7 | 99.99 |
| Relación inhibidor / sal 3:1 | 1.78E2 | 99.94 |

De los valores obtenidos de eficiencia del óxido de níquel como inhibidor, se concluye que la relación inhibidor / sal 2:1 y 3:1, no presentan diferencia significativa, indicando una excelente inhibición para los sistemas donde se presenta corrosión por sales fundidas, de lo que se que concluye que el uso de la relación es indiferente pues va a haber una eficiencia aproximadamente igual. La única diferencia es el impacto económico pues una mayor relación inhibidor / sal implica más costos.

Cabe anotar que estos valores de inhibición se deben a que los valores de velocidad de corrosión sin inhibidor son muy altos, por lo que los porcentajes de inhibición prácticamente dependen de dichos valores.

3.7. COMPARACIÓN DEL INHIBIDOR NiO CON LOS INHIBIDORES CaO y MgO

Para establecer una comparación entre el inhibidor óxido de níquel NiO y los inhibidores óxido de calcio CaO y óxido de magnesio MgO, se toma como parámetro la eficiencia con que cada inhibidor mitiga la corrosión por sales fundidas. Debido a que no hay reportes de las eficiencias de los inhibidores CaO y MgO, se procede a calcularlas como se hizo en la sección anterior. La tabla 14 muestra la eficiencia de los inhibidores MgO y CaO.

Tabla 14. Eficiencia de los inhibidores CaO y MgO, a 750°C y 3 horas de exposición.

| | Rp (ohms* cm ²) | %E |
|---------------|-----------------------------|-------|
| Sin inhibidor | 0.097080 | ----- |
| Inhibidor Cao | 60.9 | 99.84 |
| Inhibidor MgO | 338.6 | 99.97 |

Comparando el valor calculado de eficiencia de inhibición para el CaO con los valores de eficiencia de inhibición para el NiO calculados en la sección 3.6, se puede determinar que es mayor la eficiencia del inhibidor NiO, mientras que comparando el valor de eficiencia de inhibición para el MgO con la del NiO, se obtiene que la eficiencia del MgO es mayor que para la del NiO en la relación inhibidor / sal 3:1 y menor que en la relación 2:1, pero estas diferencias son insignificantes, de manera que se puede afirmar que los tres inhibidores presentan la misma eficiencia de inhibición. Sin embargo, es recomendable usar el NiO como inhibidor debido a que evita que la ceniza se compacte sobre las partes metálicas, evitando de esta manera una limpieza frecuente y tediosa de los equipos que queman combustóleos⁽²⁷⁾. Además algunas partes de compuestos de níquel pueden ser transportados por el mismo combustible, lo que ayudaría a mejorar la inhibición del sistema cuando se quema en las calderas y por lo tanto, se podría utilizar una menor cantidad de NiO como inhibidor.

Con este trabajo se pretendió tratar de esclarecer el uso y efectividad de técnicas electroquímicas aplicadas cuasi-sólidos, y donde se concluye que se necesita realizar una serie de modificaciones tanto en la celda como en el horno, para tratar de aproximarse a la mejor configuración y por ende, obtener la mejor descripción del comportamiento de la interfaz óxido – sal. A nivel internacional, esto tampoco se ha logrado plenamente, como se observó en la revisión bibliográfica realizada exhaustivamente y se espera que se haya aportado algo nuevo al estado del arte, ya que se trazaron y mostraron todas las curvas obtenidas en el presente trabajo.

4. CONCLUSIONES

- El acero AISI 304H, no presentó corrosión en presencia de la sal 80% V_2O_5 – 20% Na_2SO_4 debido al excelente desempeño del inhibidor NiO, el cual reaccionó con el vanadio, impidiendo que las cenizas se fundieran, por lo que se presentó un fenómeno de oxidación.
- Las técnicas electroquímicas de corriente directa tales como resistencia a la polarización y extrapolación de Tafel, no reportan valores confiables en el estudio de la corrosión por sales fundidas en presencia de un inhibidor de la corrosión, debido a la naturaleza electrónica del electrolito sólido ensayado.
- Las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización y extrapolación de Tafel, reportaron valores para la relación inhibidor / sal 3:1, a 750°C para 3 horas, lo que significa que se presentó un cambio de conducción electrónica a conducción iónica del sistema ensayado.
- La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica reportó valores altos de resistencia a la polarización, evidenciando el fenómeno de oxidación del acero ensayado, lo que indica que por esta técnica se puede estudiar el comportamiento de la capa de óxido formada sobre la superficie del material.
- Se corroboró que las técnicas electroquímicas en general, no son convenientes para evaluar cuantitativamente la velocidad de oxidación del acero, debido a que la disolución de la capa de óxido y su posterior reprecipitación, pueden producir cambios transitorios de conducción electrónica a iónica, afectando su medición, produciendo valores aleatorios en función tanto de la temperatura como el tiempo. En cambio si pueden ser eficientes para estudiar el

comportamiento de la corriente y predecir el mecanismo y tipo de deterioro que se presenta en el acero ensayado.

- La técnica de microscopía electrónica de barrido, confirmó la formación de solo una capa de óxido de cromo Cr_2O_3 , por lo general densa y adherente al sustrato metálico, evidenciando el efectivo desempeño del inhibidor.
- Se pudo obtener por medio de la microscopía electrónica de barrido de la ceniza obtenida después de los ensayos, la presencia de los elementos V, Na, Ni y O, lo que asegura que no hubo deposición de especies corrosivas sobre la capa de óxido protectora del acero ensayado.
- Los espectros de ruido electroquímico de potencial y corriente vs. Tiempo, el método de la transformada de Fourier y el método de la máxima entropía, confirman que la forma de degradación en las condiciones establecidas es de tipo general.
- La relaciones inhibidor / sal 2:1 y 3:1, son indiferentes para mitigar la corrosión por sales fundidas, ya que ambos mostraron valores de eficiencia casi del 100%.
- La eficiencia del óxido de níquel para evitar la corrosión, es similar a la eficiencia del óxido de magnesio y a la del óxido de calcio, pero este produce una menor cantidad de residuos de ceniza, lo que hace que sea más conveniente usarlo. Esto se observó con la aplicación de las técnicas ruido electroquímico e impedancia de espectroscopia electroquímica.

5. RECOMENDACIONES

- Para posteriores estudios de la corrosión en caliente, se propone una modificación en la celda, diseñando el electrodo de referencia de manera que tenga por lo menos dos veces el área expuesta del electrodo de trabajo, para obtener así una mejor estabilidad en las pruebas electroquímicas.
- Implementar un horno de calentamiento a gas para evitar las fluctuaciones de temperatura, pues esto causa un cambio en el potencial de corrosión, haciendo muchas veces imprecisas las medidas electroquímicas.
- Para aplicaciones industriales, se recomienda utilizar combustibles fósiles que reporten un alto contenido de níquel, para producir un efecto de autoinhibición de la corrosión en caliente.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Paul L.D. y Seeley R.R. Oil Ash Corrosion – A review of utility boiler experience, Corrosion, Vol. 47 (No. 2), 1991, páginas 152-160.
2. Port, R y Herro Harvey M., Guía NALCO para el análisis de falla en calderas. Ed. Mac Graw Hill. Mexico 1997, páginas 121-127, 270-277.
3. Porcayo C. J., Protección contra corrosión a alta temperatura por medio de recubrimientos en base silicio aplicados por protección térmica. Capítulo IV,V.
4. Suárez B.R.A., Salinas D.R., Saidman y Bessone J.B., Instituto de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Corrosión por cenizas de fuel-oil en calderas, Argentina,1944, páginas 1-13.
5. Martínez A., Almeraya M.F., Gaona C., González J.G., y Porcayo J. High temperature degradation and protection of ferritic and austenitic steels in steam generators. Journal of materials engineering and performance, Vol. 7 (No. 1), 1998, páginas 108-113.
6. Rapp R. A, ZHANG Y. S. J.M., Hot corrosion of materials: fundamental studies, december 1994, páginas 45-47.
7. Carrascos J.L., Adeva P., Aballe M., Oxidación y corrosión a alta temperatura de aleaciones de base níquel. Centro nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), Madrid, 1989, páginas 35-38.
8. Stringer J, High temperature corrosion problems in the electric power industry and their solution, Electric Power Institute. Palo Alto, California. 1980.. Lai George.,

High Temperature Corrosion of Engineering Alloys, Capítulo 8, Ash/Salt Deposit Corrosion, páginas 145-167. ASM International. Materials Park, OH, USA. 1996.

10. K. L. Luthra and H. S Spacil, J. Electrochem. Soc. Vol 129, p. 649, 1982.

11. Hwang Y.S. y R. A. Rapp, Thermochemistry and solubilities of oxides in sodium sulfate – vanadate solutions. Corrosion, Vol 45 (No. 11), 1989, páginas 933-937.

12. Tiwari S.N y Prakash S. Magnesium Oxide as inhibitor of hot oil ash corrosion (literature review). Materials science and Technology, Vol. 14 (No.5), 1998, páginas 467-472.

13. Luthra K., Mechanism of low temperature hot corrosion, General Electric Company, New York, Páginas 510-513.

14. R. A. Rapp, K. S. Goto, Hot Corrosión of Metal by Molten Salts, Molten Salt Electrochem. Soc. Pennington, N. J. 1981. p 159.

15. Robert A. Rapp, Hot Corrosión of Materials: a Fluxing Mechanism?. Corrosion Science, 2000, p. 210.

16. K. L. Luthra, D. A. Shores, Electrochem. Soc. 127 (1980), p. 2202.

17. RAHMEL A. Electrochemical Aspects of Molten-salts-enhanced Corrosion. Material Science and Engineering, 87(1987). P345-352.

18. Bellan J. y Elghobahs, S. Impact of fuel composition on deposits and on high temperature corrosion in industrial / comercial boilers and furnaces, a synthesis, The Combustion Institute, paper 8341. Los Angeles, CA, USA, 1983.

19. Salloja K.C., los aditivos de combustible quemador, periódico del Instituto del combustible, enero 1972.
20. Foroulis Z, High temperature degradation of structural materials in environments encountered in the petroleum and petrochemical industries: some mechanistic observations, *Anti-corrosion*, páginas 4-9, 1985.
21. Porcayo J., Granada S.D. y Martínez E. High temperature corrosion of silicon based thermally sprayed coatings in utility boilers components. *Corrosion* (Houston, TX, USA), paper 95466. National Association of Corrosion Engineers, 1995.
22. Porcayo J. y Martínez A. Performance of Fe-Si coatings under vanadic attack, *Corrosion*, paper 96169. National Association of Corrosion Engineers. 1996.
23. Bornstein, N.S. Literature review of inhibition for vanadate attack, United Technologies Research Center, Report 88-91783. East Hartford. CT, USA, 1988.
24. Swisher J.H. y Shankarnarayan S. Inhibiting vanadium – induced corrosion. *Materials Performance*, september 1994, páginas 49-53.
25. American Society for Testing and Materials. Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens, *Annual Book of ASTM Standards*, G1-90. Philadelphia, PA, USA, 1991.
26. Latorre, L. Tecnología de la Refinación de Petróleos, Páginas ix-xiv. Instituto Colombiano del Petróleo –ICP-. Bucaramanga, Colombia. 1987.

27. E.Rocca, L. Aranda, M. Moliere, P. Steinmetz. Nickel oxide as a new inhibitor of vanadium – induced hot corrosion of superalloys comparison to MgO- based inhibitor. *Journals of Materials Chemistry*. Vol. 12, 2002. Páginas 3766 – 3772.
28. J.A. Gonzalez Fernandez. “Control de la Corrosión, Estudio y medida por técnicas Electroquímicas”.
29. Estudios electroquímicos de corrosión en la industria petrolera. Primer congreso NACE región latinoamericana memorias 1994 intevp s. a.
30. ASTM G102-89 (Reapproved 1999), Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.
31. ASTM G59-97, Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistace Measurements.
32. ASTM G3-89 (Reapproved 1999), Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.
33. R. Cottis and S. Turgoose., *Electrochemical Impedance and Noise. Corrosion Testing Made Easy Series*. Ed. B. Syrett. NACE.1999.
34. R. Cottis., *Interpretation of Electrochemical Noise Data. Corrosion*. Vol. 57.2001. p. 265.
35. D. Eden, K. Hladky, D. John and J. Dawson., paper No. 274, *Corrosion / 86*, 1986, NACE.
36. F. Mansfeld and Z. Sun., *Corrosion* 55,915. 1999.

37. F. Mansfeld , L. Han, C. Lee, C. Chen, G. Zhang and H. Xiao., Corrosión Science 39. 1997. p. 225.
38. Kane R. Cayard M., Select Materials for high temperatures, Chemical Engineering Progress, marzo 1995, páginas 83-90.
39. Wong M. A., Investigación sobre la corrosividad a alta temperatura de depósitos de ceniza de aceite residual de petróleo con altos contenidos de Na, S y V. Instituto de investigaciones eléctricas, DN de Fuentes de Energía Departamento de Combustibles fósiles, Memorias de X Internacional Conference in Materials Technology, Cuernavaca, México, Abril 1989, páginas 1-7.
40. Wong A.C. y Peraza A. Caracterización del potencial corrosivo de mezclas $V_2O_5 - Na_2SO_4$ sobre el acero 304H. Instituto de Investigaciones Eléctricas. Cuernavaca México. 1987.
41. Maconald J. Ross, Impedance Spectroscopy, Emphasizing solid materials and systems. John Wiley & sons, New york, 1987.
42. Vásquez Q. Custodio. Evaluación de la corrosión en caliente generada por productos de combustión utilizando métodos electroquímicos. Grupo de Investigación de la corrosión. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia. 2004.
43. Anaya P. Huber. Evaluación de inhibidores en corrosión en caliente, en aleaciones $2\frac{1}{4} Cr - 1Mo$, $9Cr - 1 Mo$ modificado y 304H, en contacto con una sal fundida por medio de métodos electroquímicos. Tesis de postgrado. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia. 2005.

ANEXOS

**ANEXO I. DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTENIDOS POR ESPECTROSCOPIA
DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA**

Diagrama de Nyquist para la relación inhibidor / sal 2:1, a 600°C.

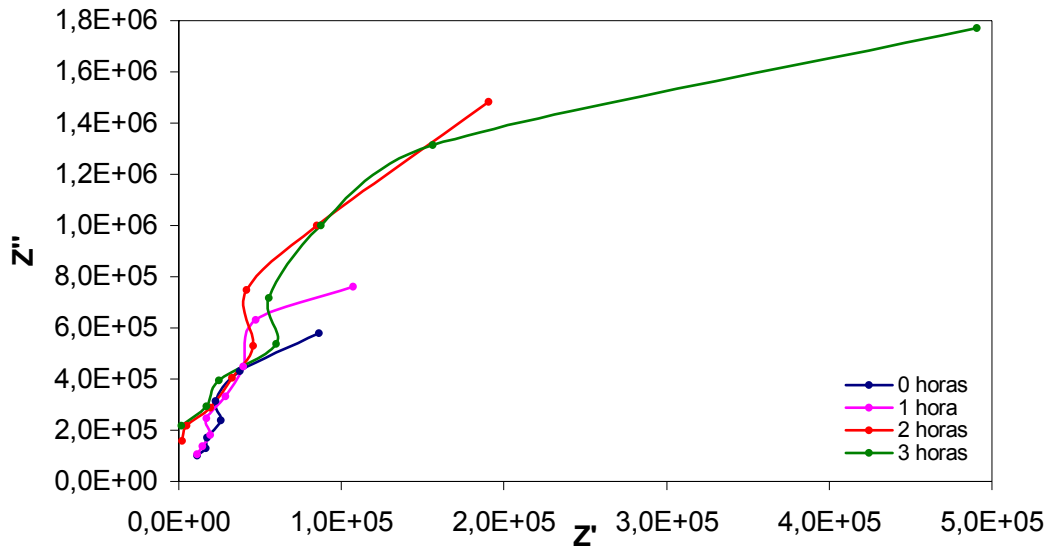


Diagrama de Nyquist para la relación inhibidor / sal 2:1, a 650°C.

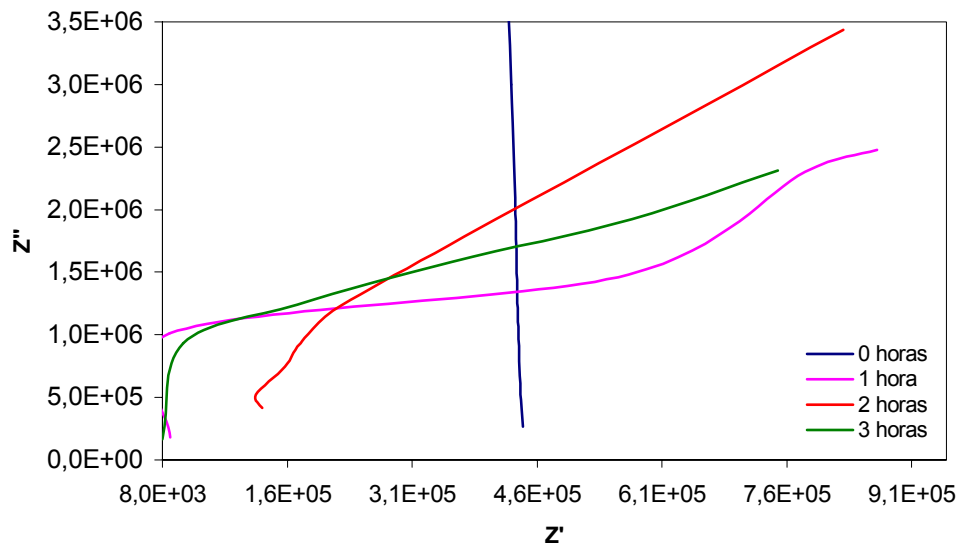


Diagrama de Nyquist para la relación inhibidor / sal 2:1, a 700°C.

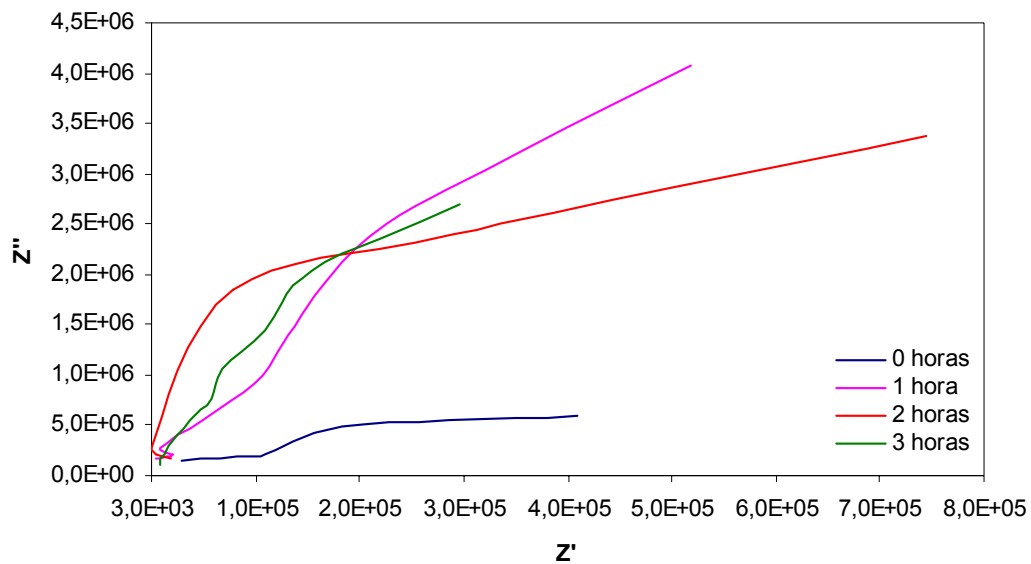


Diagrama de Nyquist para la relación inhibidor / sal 2:1, a 750°C.

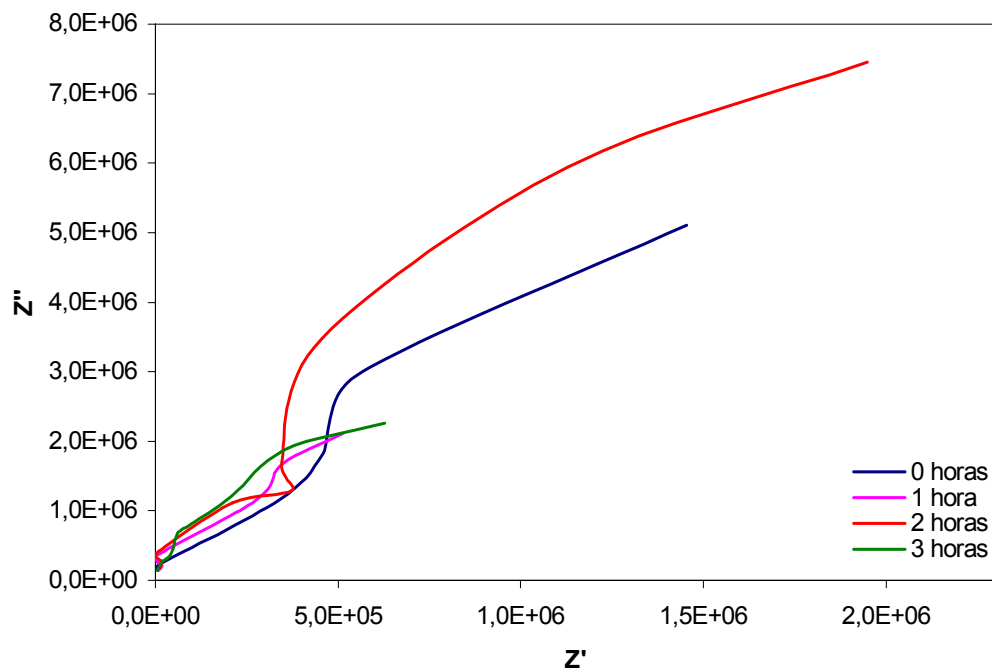


Diagrama de Nyquist para la relación inhibidor / sal 3:1, a 600°C.

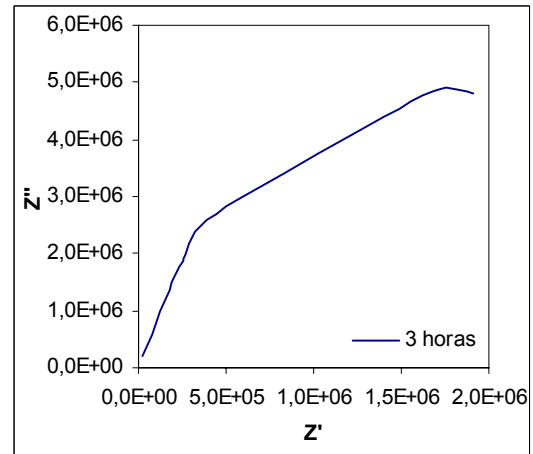
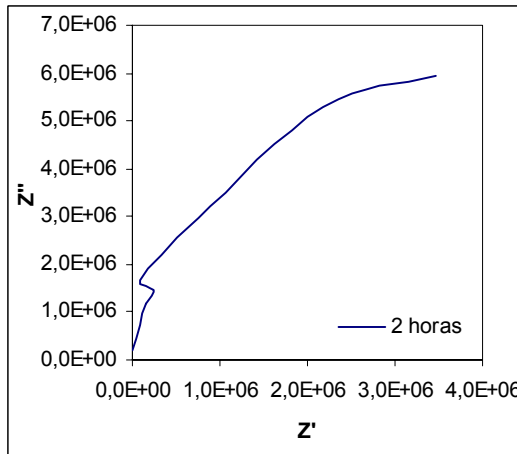
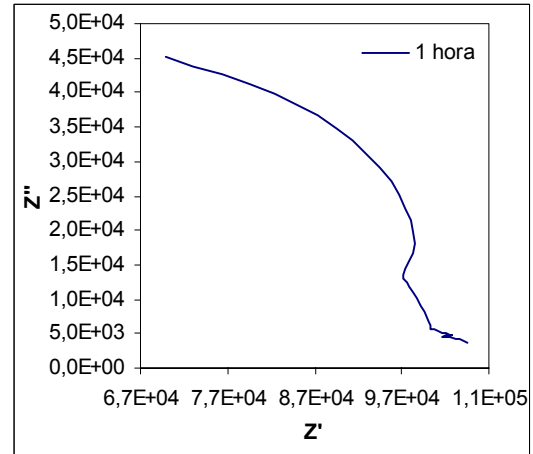
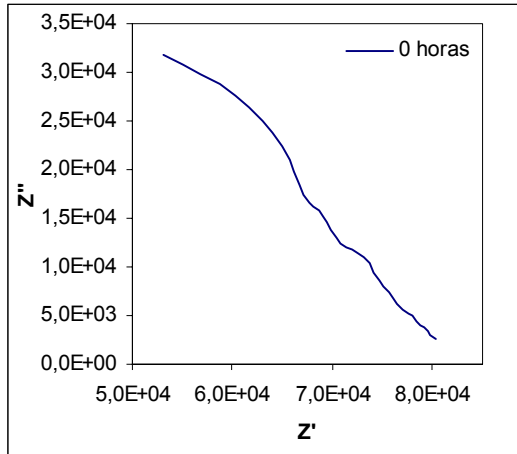
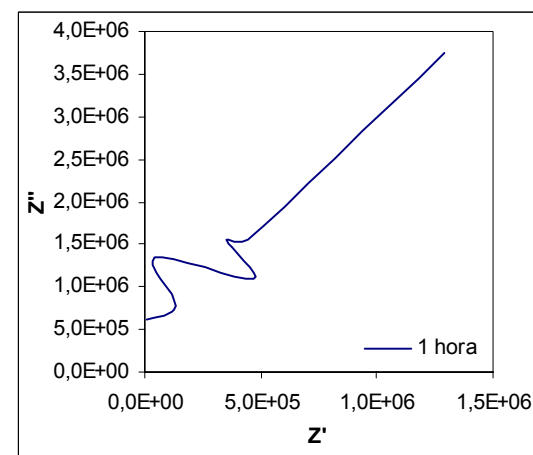
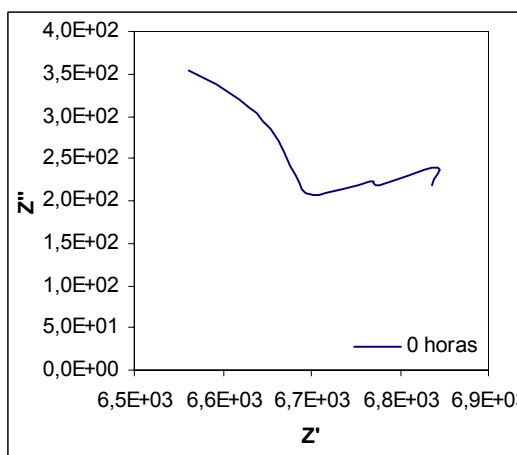


Diagrama de Nyquist para la relación inhibidor / sal 3:1, a 650°C.



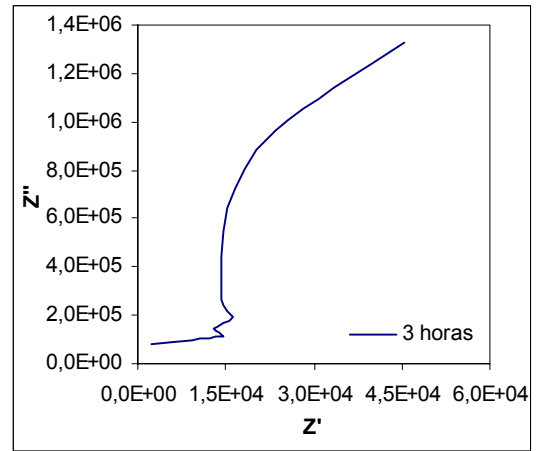
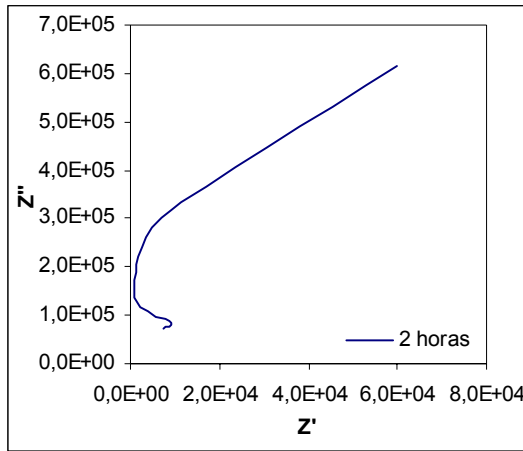


Diagrama de Nyquist para la relación inhibidor / sal 3:1, a 700°C.

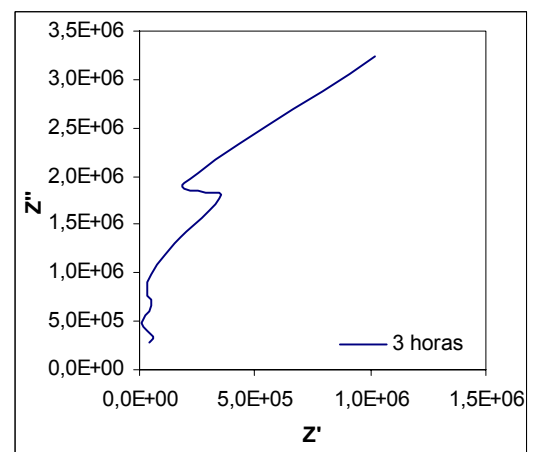
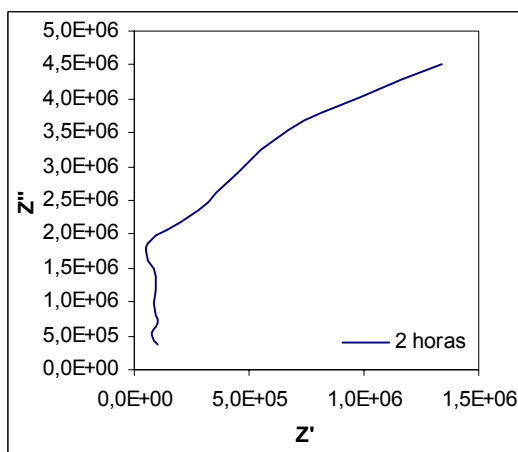
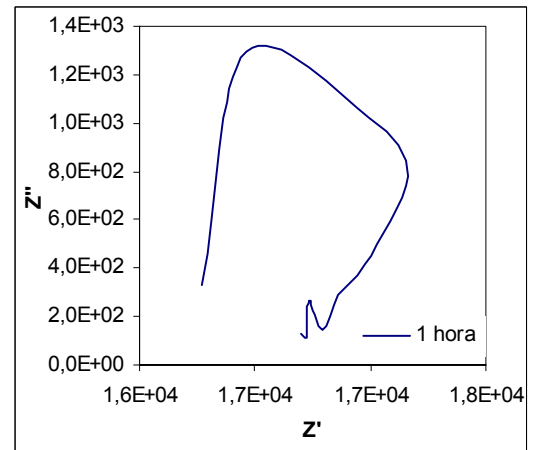
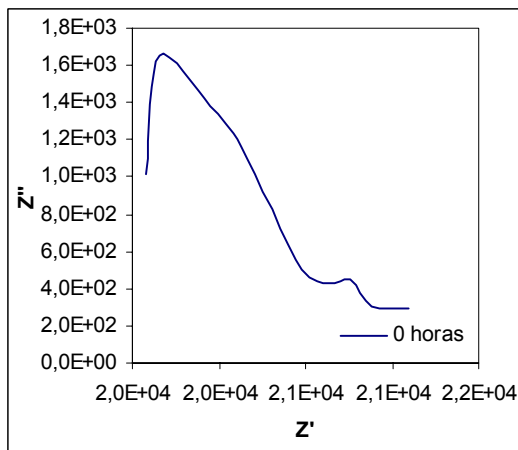
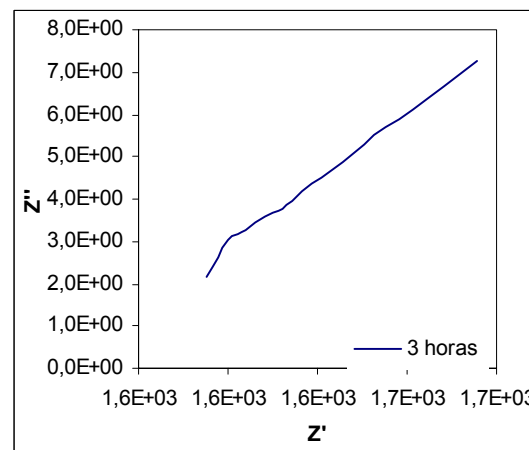
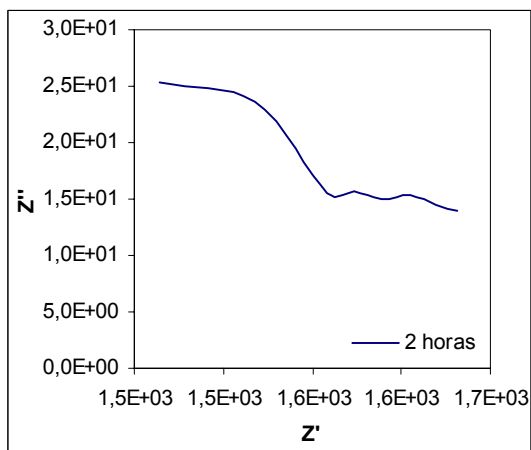
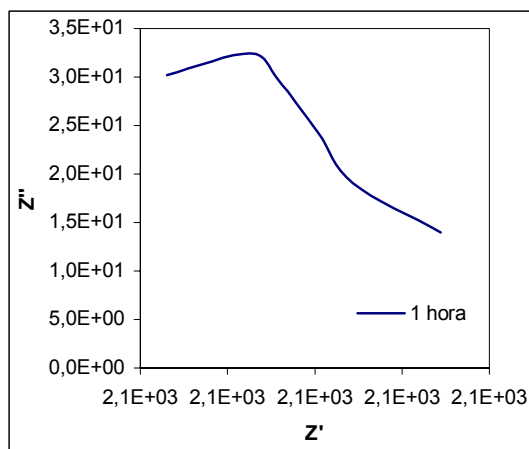
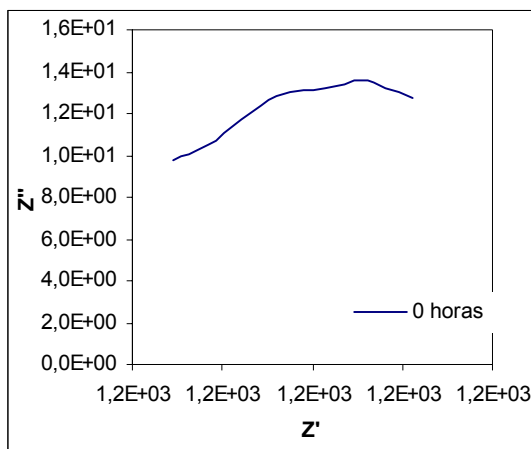
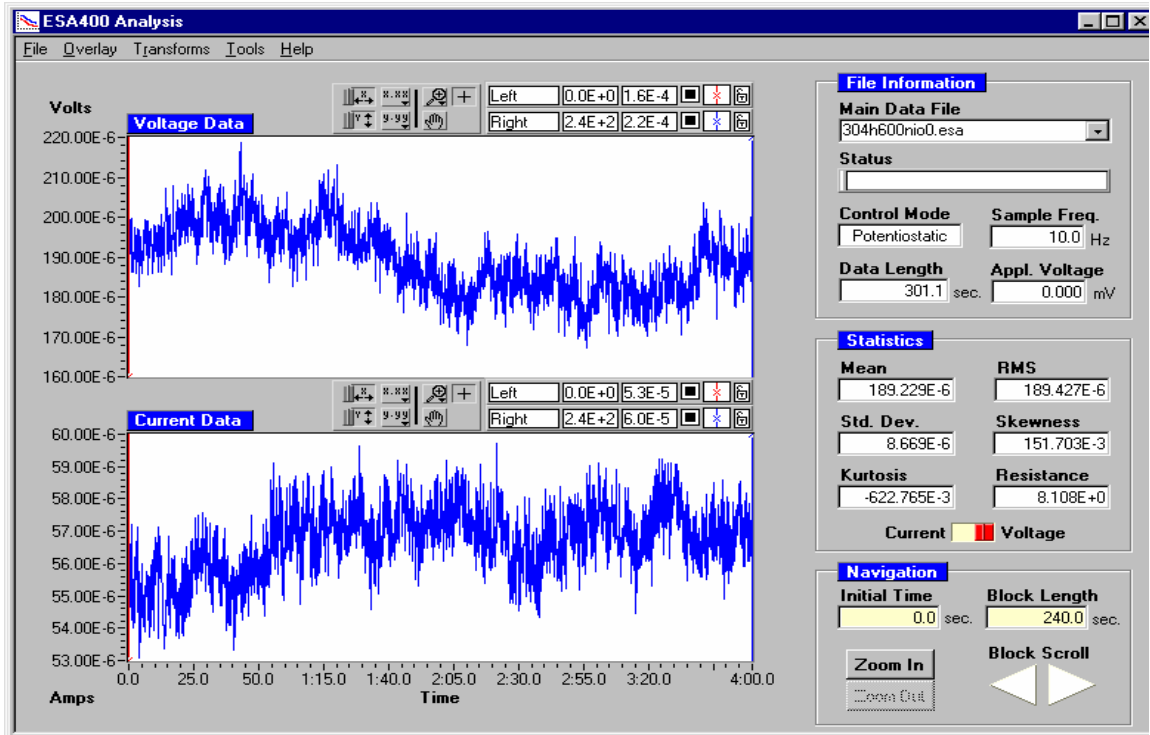


Diagrama de Nyquist para la relación inhibidor / sal 3:1, a 750°C.

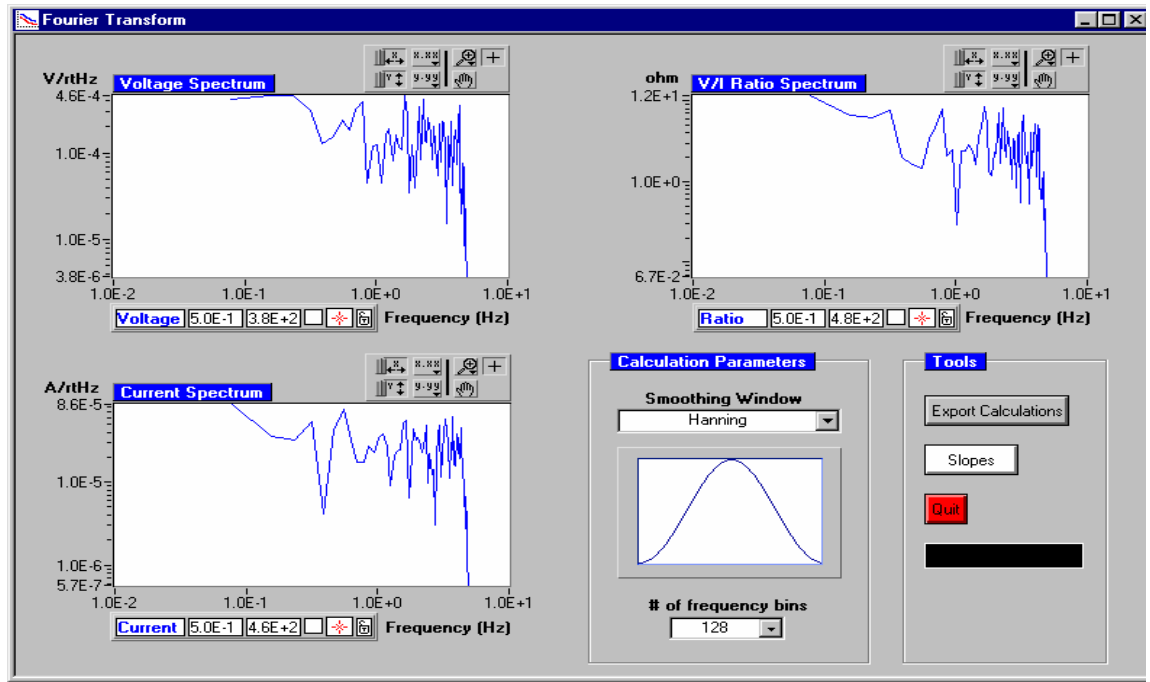


ANEXO II. ESPECTROS DE RUIDO ELECTROQUÍMICO

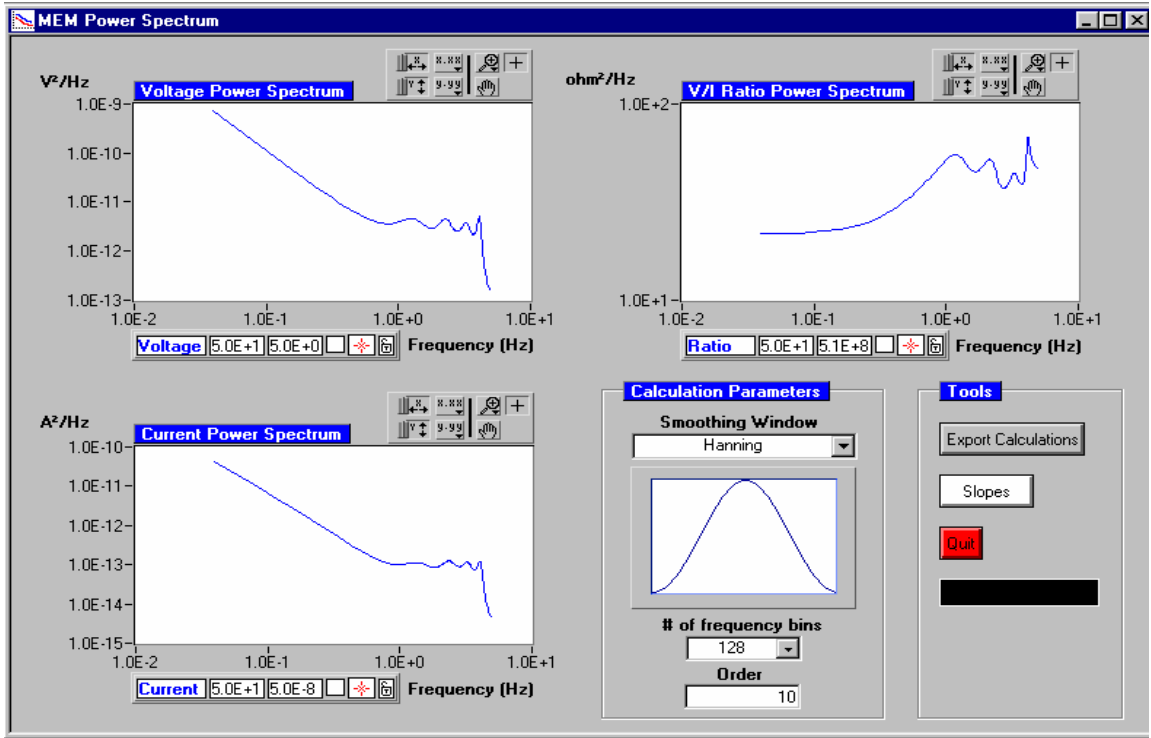
Espectro de voltaje y corriente relación inhibidor / sal 2:1, 600°C, 0 horas.



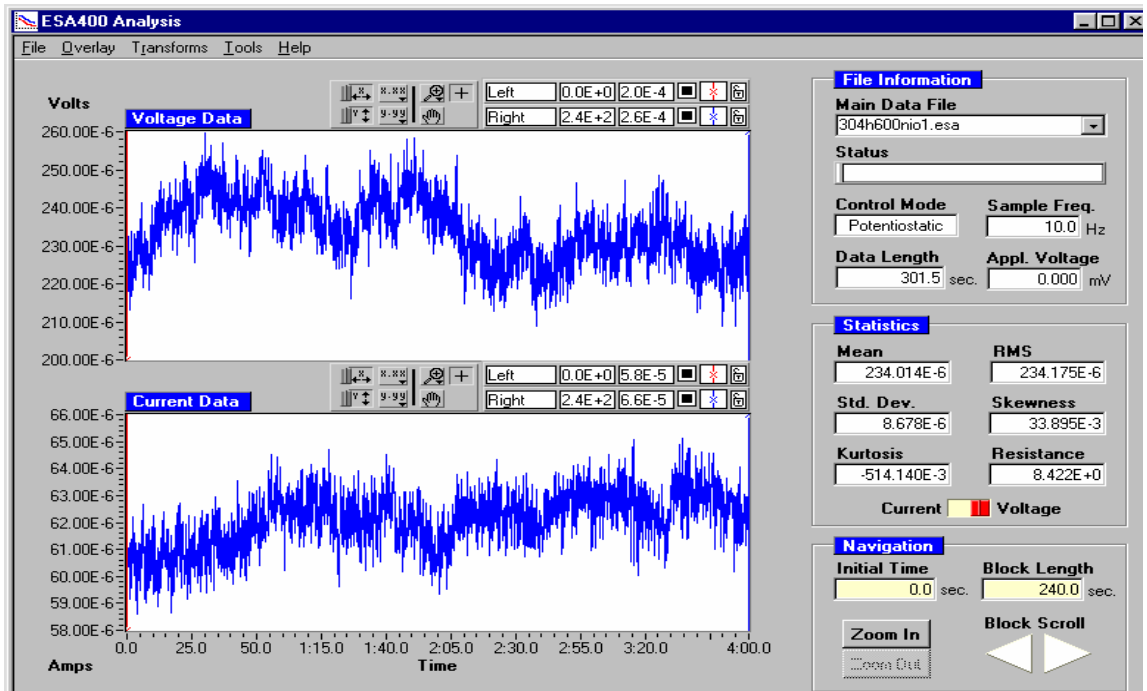
Transformada de Fourier relación inhibidor / sal 2:1, 600°C, 0 horas.



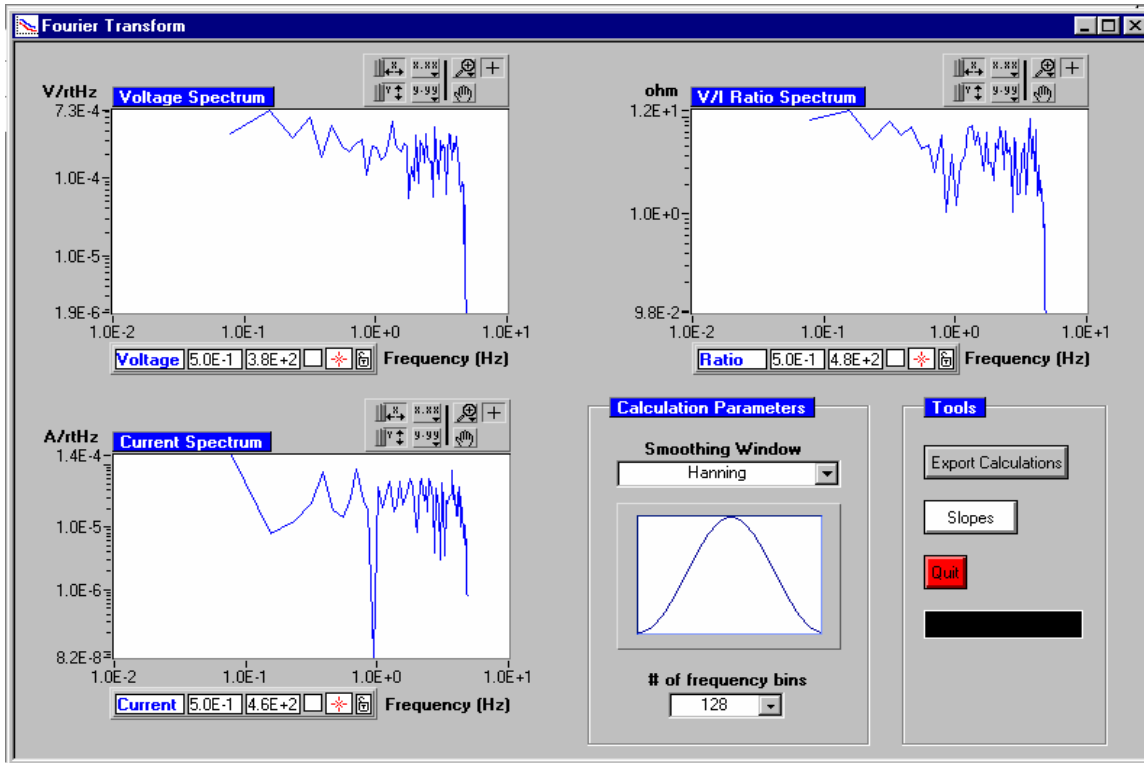
Método de la máxima entropía relación inhibidor / sal 2:1, 600°C, 0 horas.



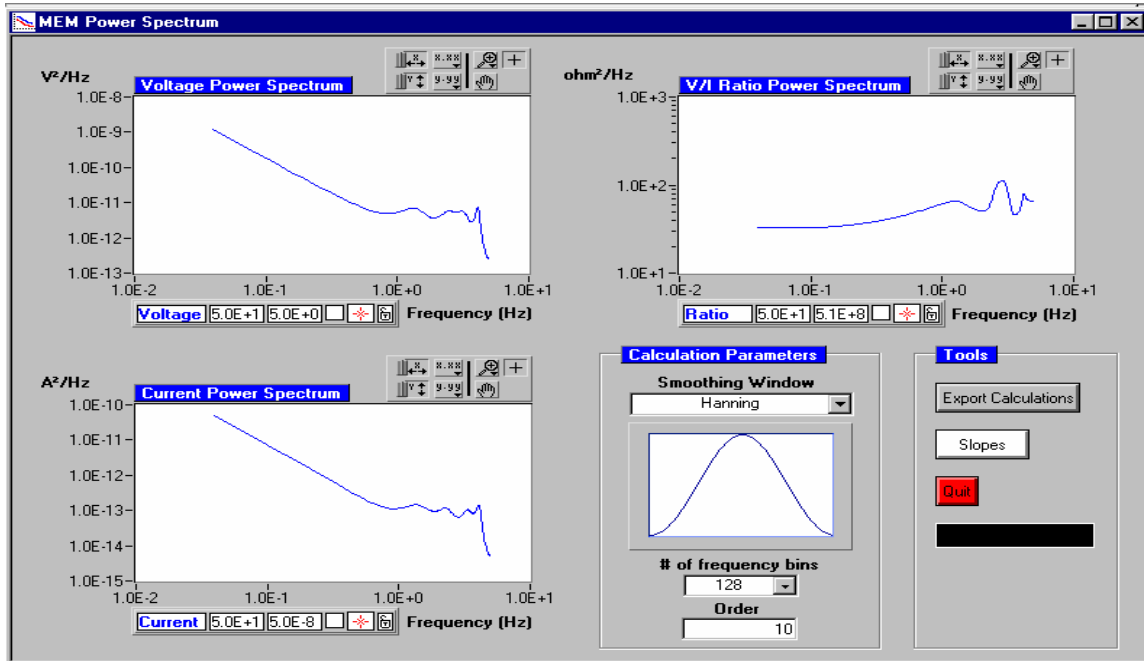
Espectro de voltaje y corriente relación inhibidor / sal 2:1, 600°C, 1 hora.



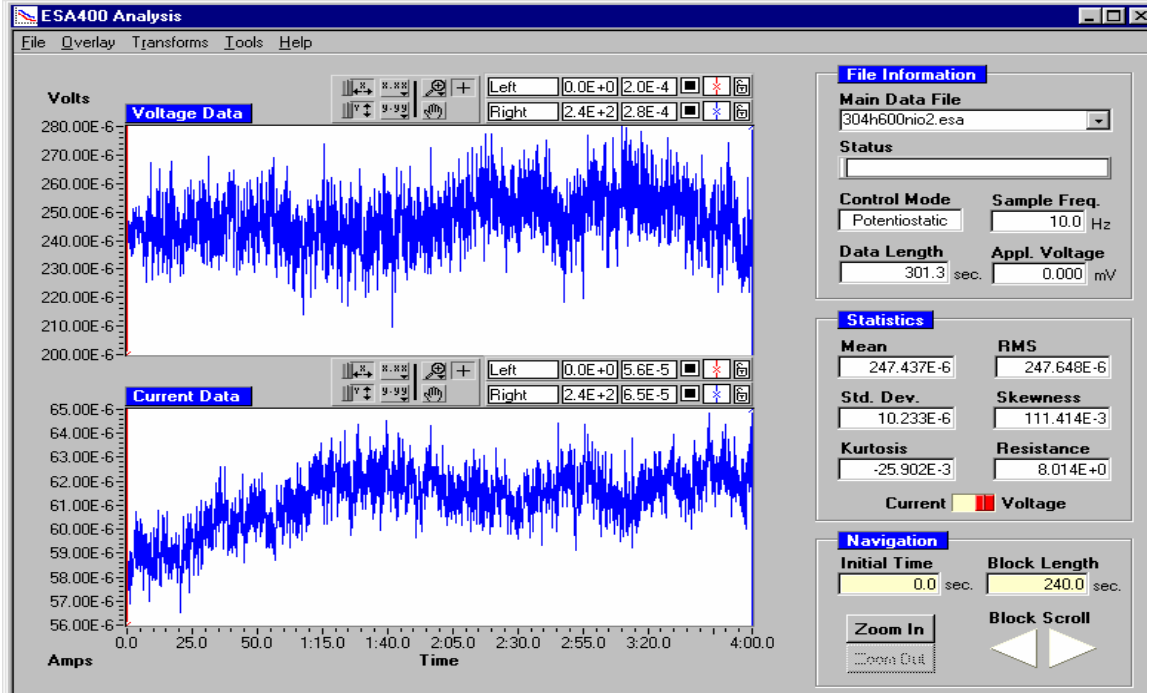
Transformada de Fourier relación inhibidor / sal 2:1, 600°C, 1 hora.



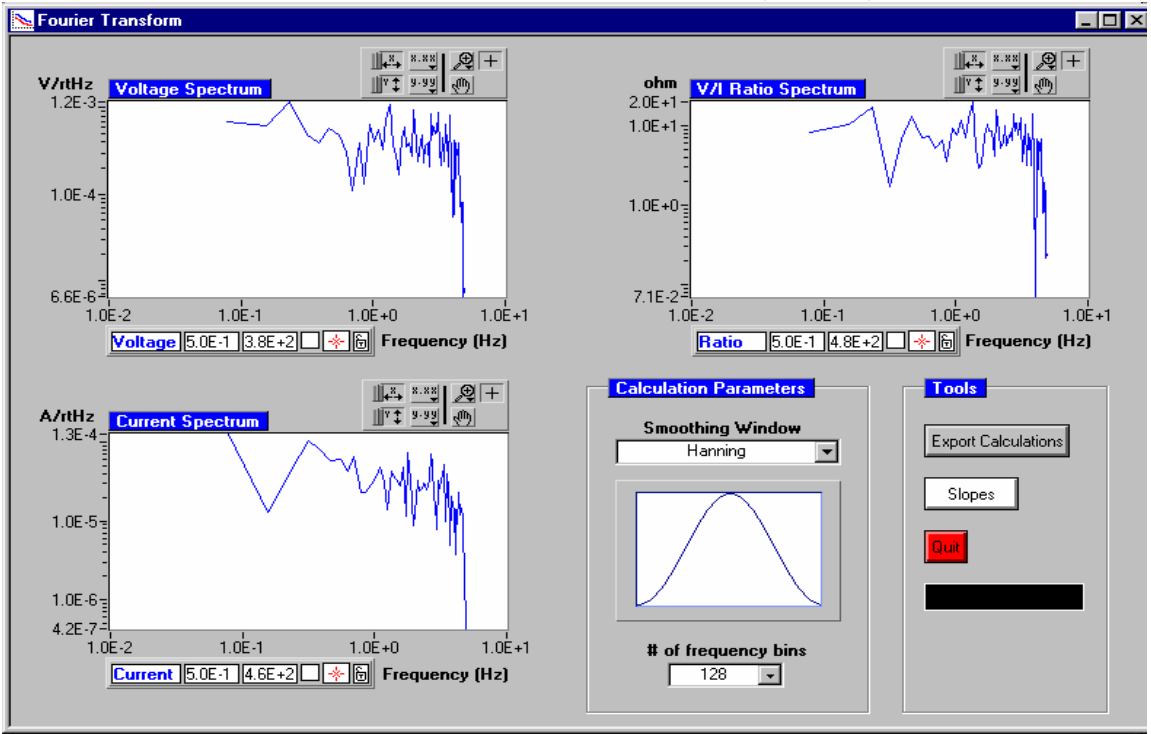
Método de la máxima entropía relación inhibidor / sal 2:1, 600°C, 1 hora.



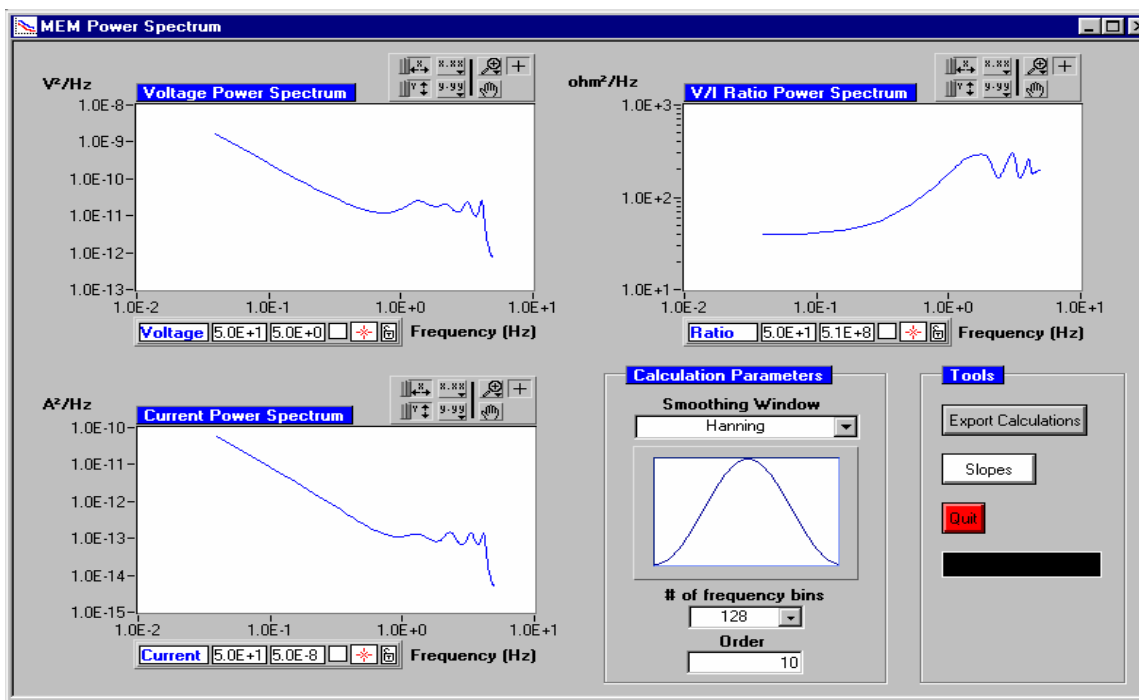
Espectro de voltaje y corriente relación inhibidor / sal 2:1, 600°C, 2 horas.



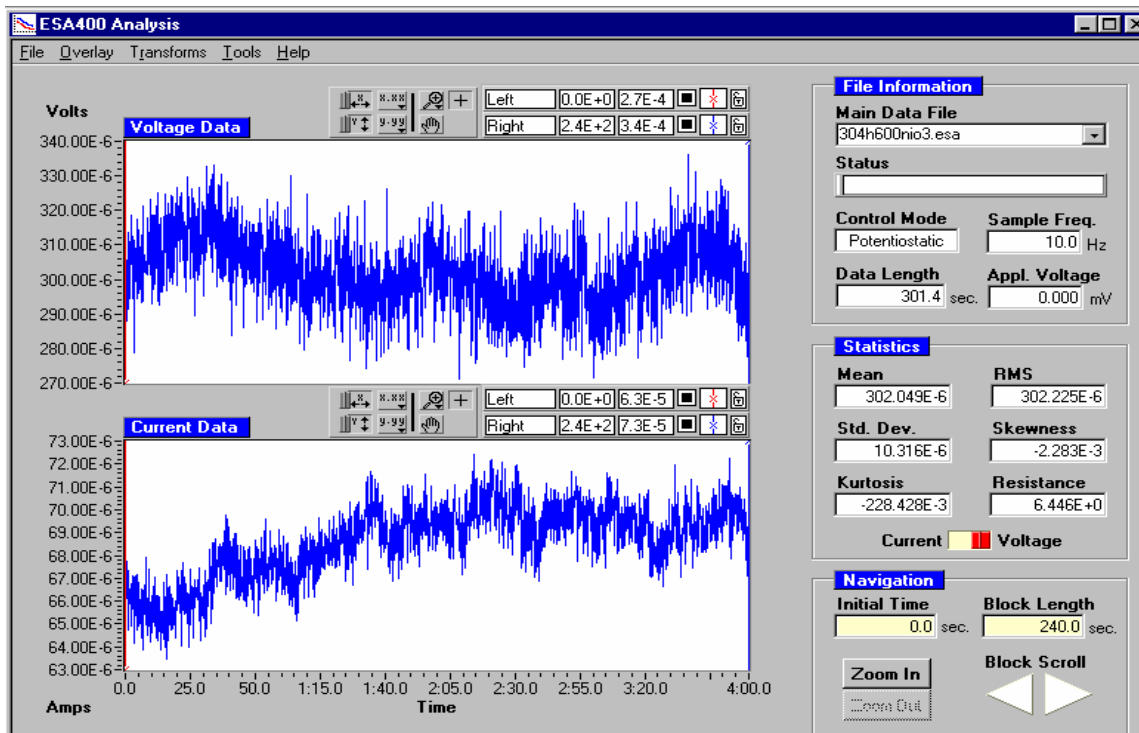
Transformada de Fourier relación inhibidor / sal 2:1, 600°C, 2 horas.



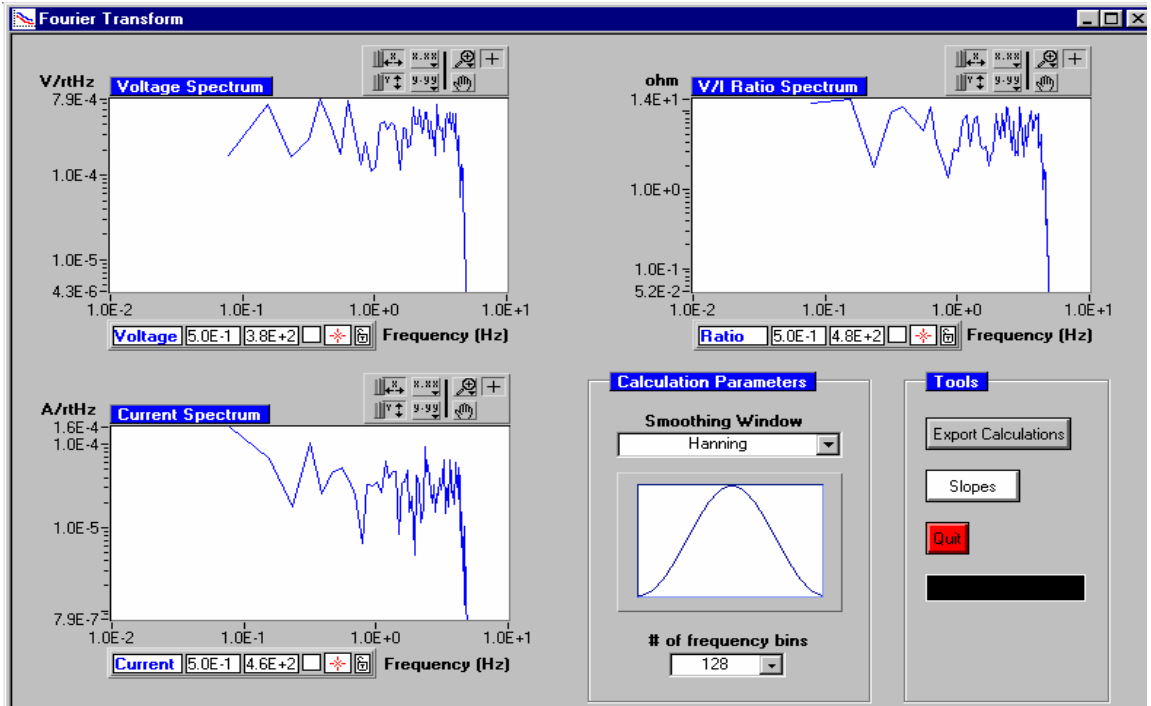
Método de la máxima entropía relación inhibidor / sal 2:1, 600°C, 2 horas



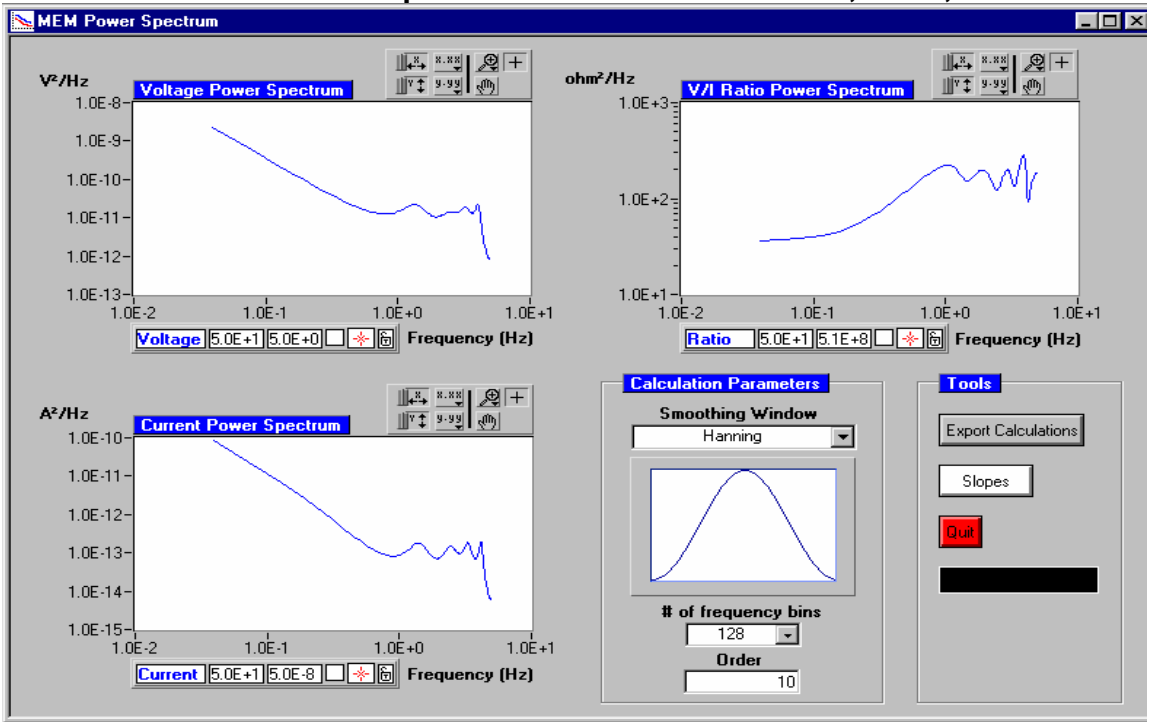
Espectro de voltaje y corriente relación inhibidor / sal 2:1, 600°C, 3 horas.



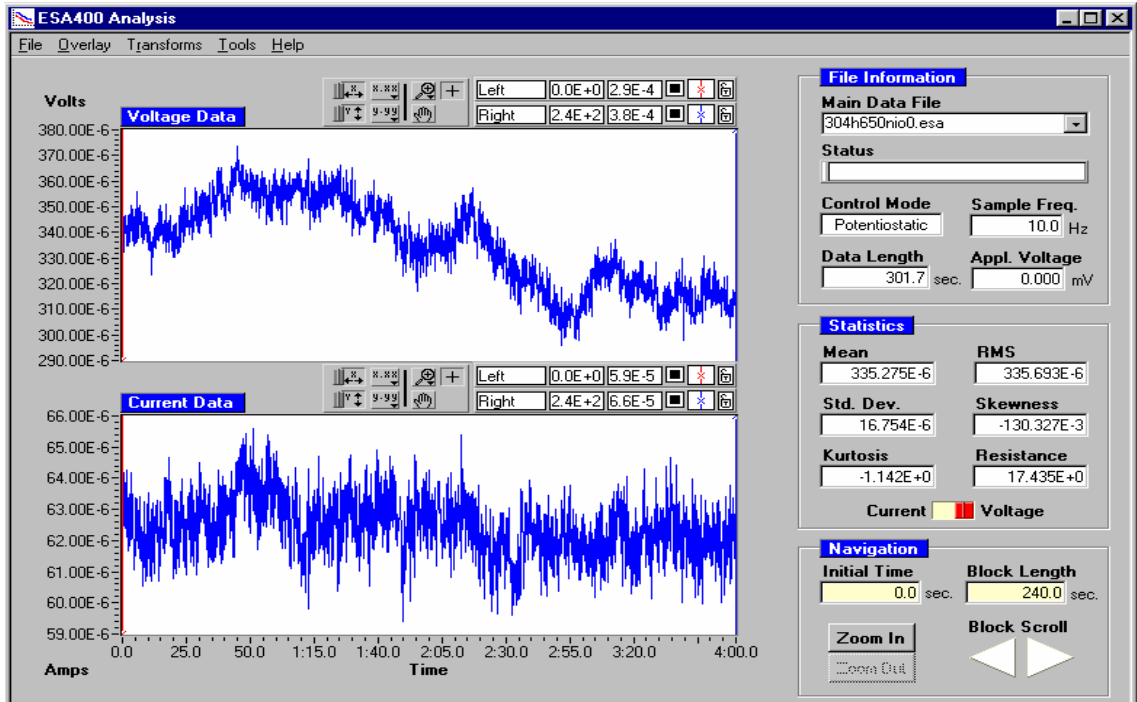
Transformada de Fourier relación inhibidor / sal 2:1, 600°C, 3 Horas.



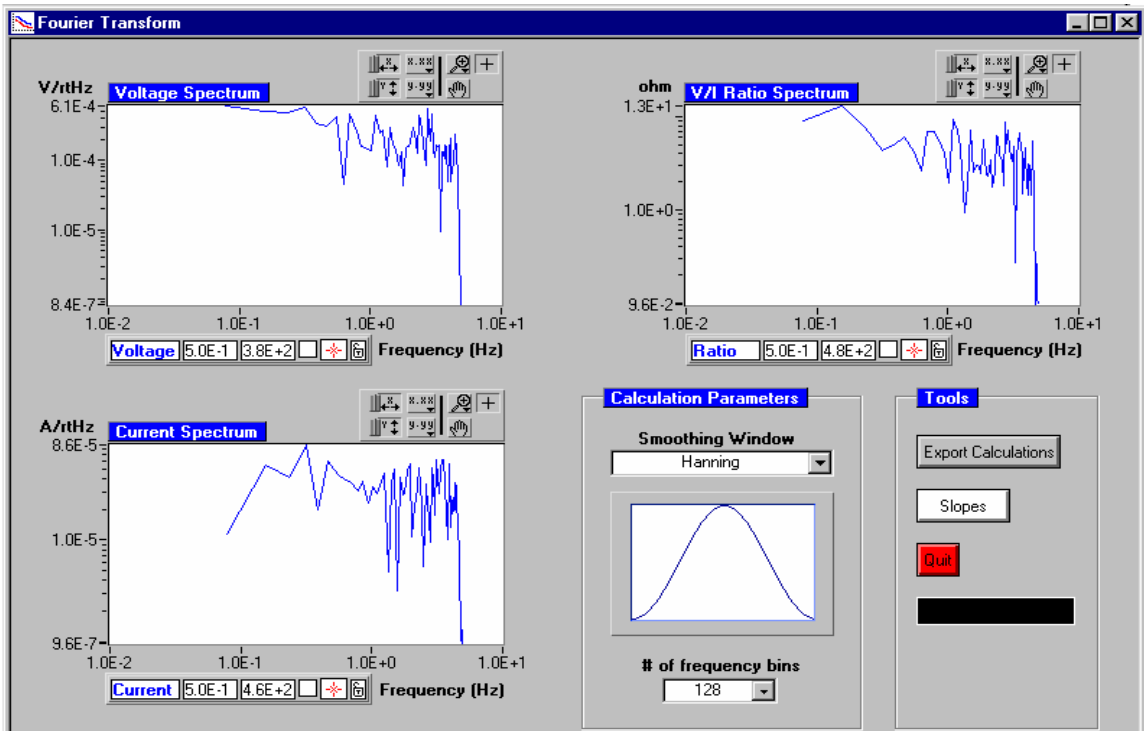
Método de la máxima entropía relación inhibidor / sal 2:1 ,600°C, 3 horas



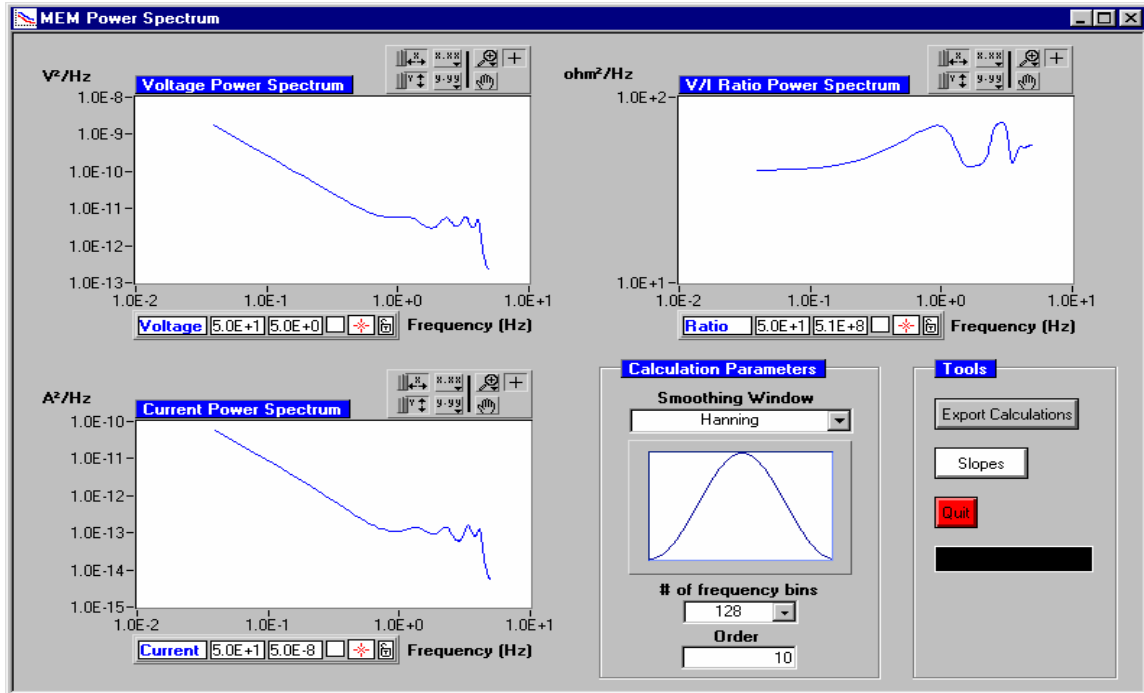
Espectro de voltaje y corriente relación inhibidor / sal 2:1, 650°C, 0 horas.



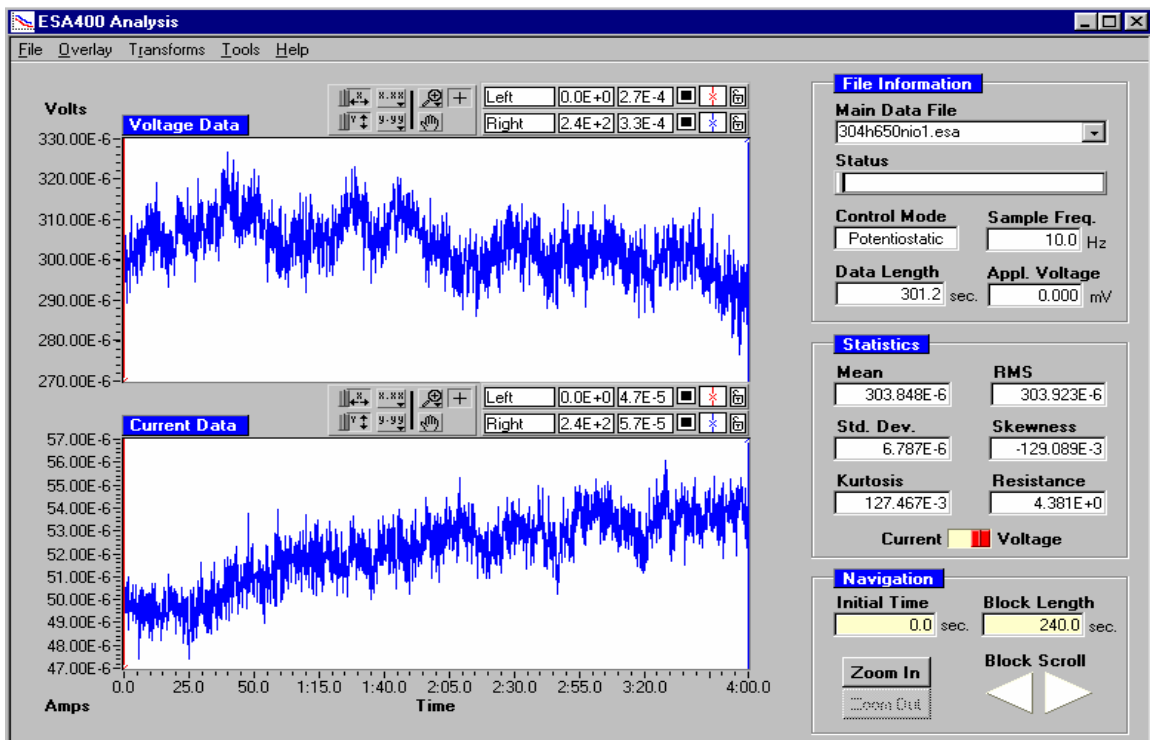
Transformada de Fourier relación inhibidor / sal 2:1, 650°C, 0 horas.



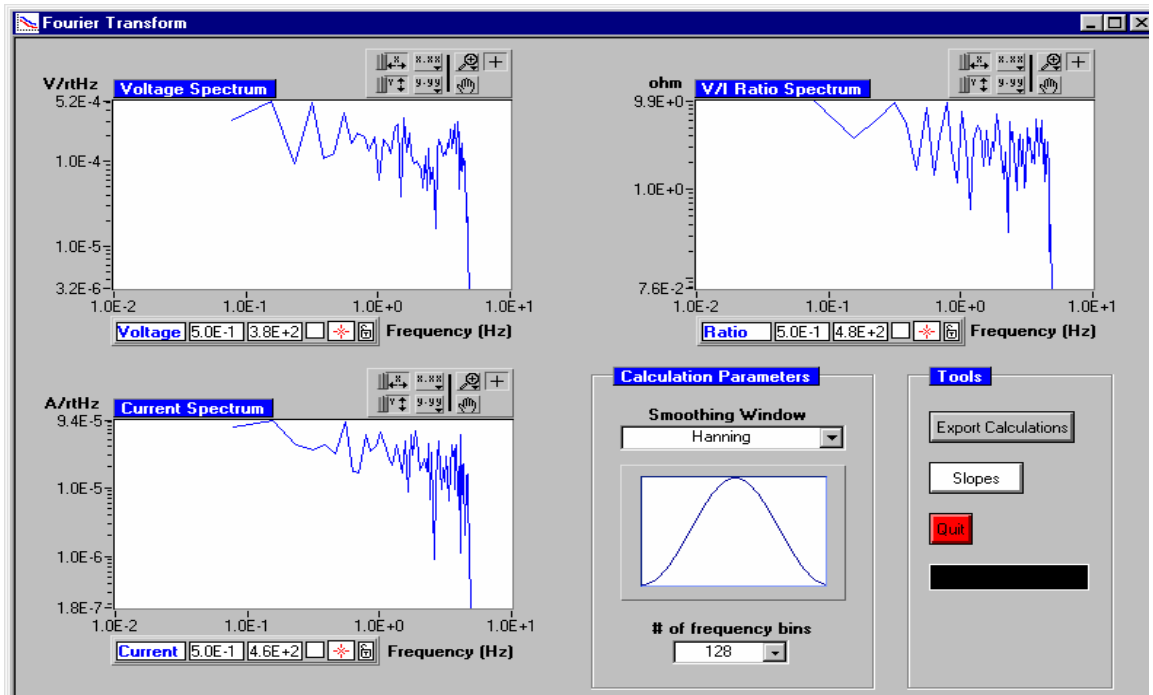
Método de la máxima entropía relación inhibidor / sal 2:1, 650°C, 0 horas.



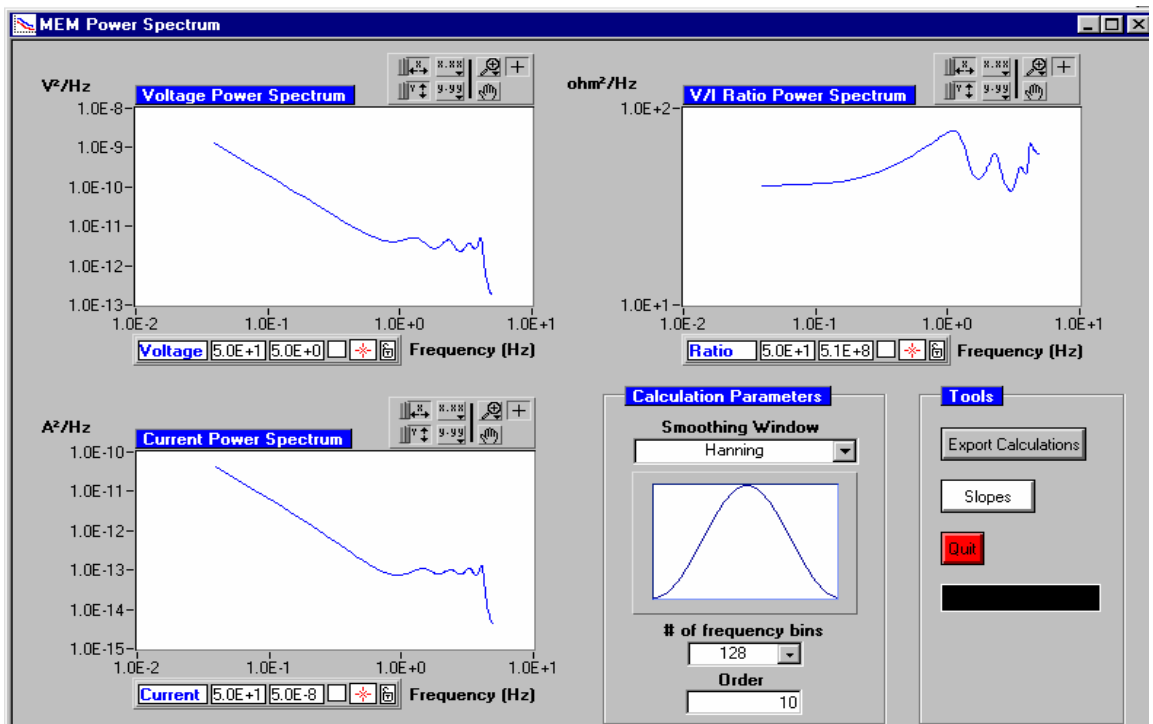
Espectro de voltaje y corriente relación inhibidor / sal 2:1, 650°C, 1 hora.



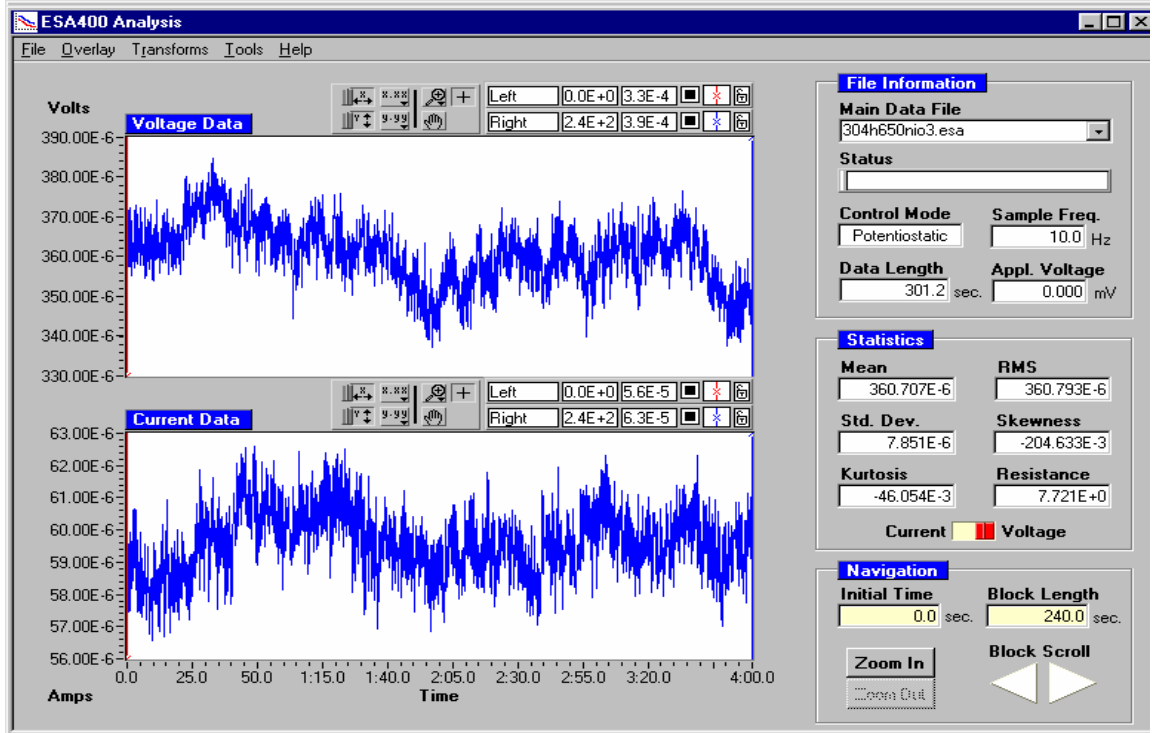
Transformada de Fourier relacion inhibidor / sal 2:1,650°C, 1 hora.



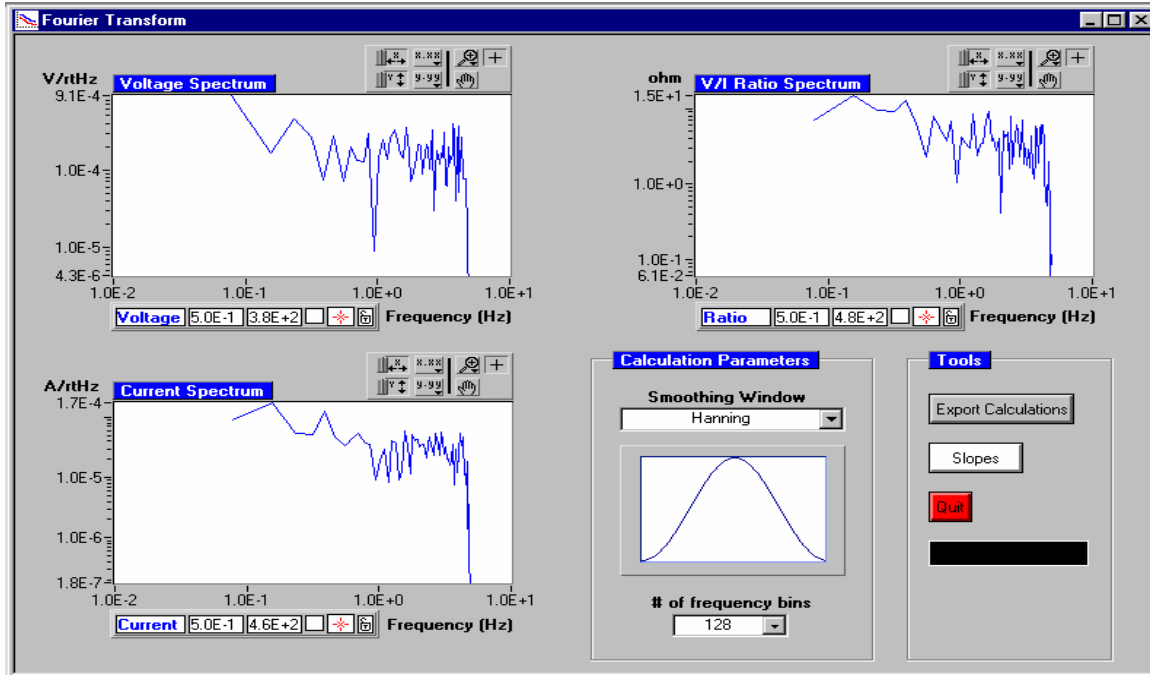
Método de la máxima entropía relación inhibidor / sal 2:1, 650°C, 1 hora.



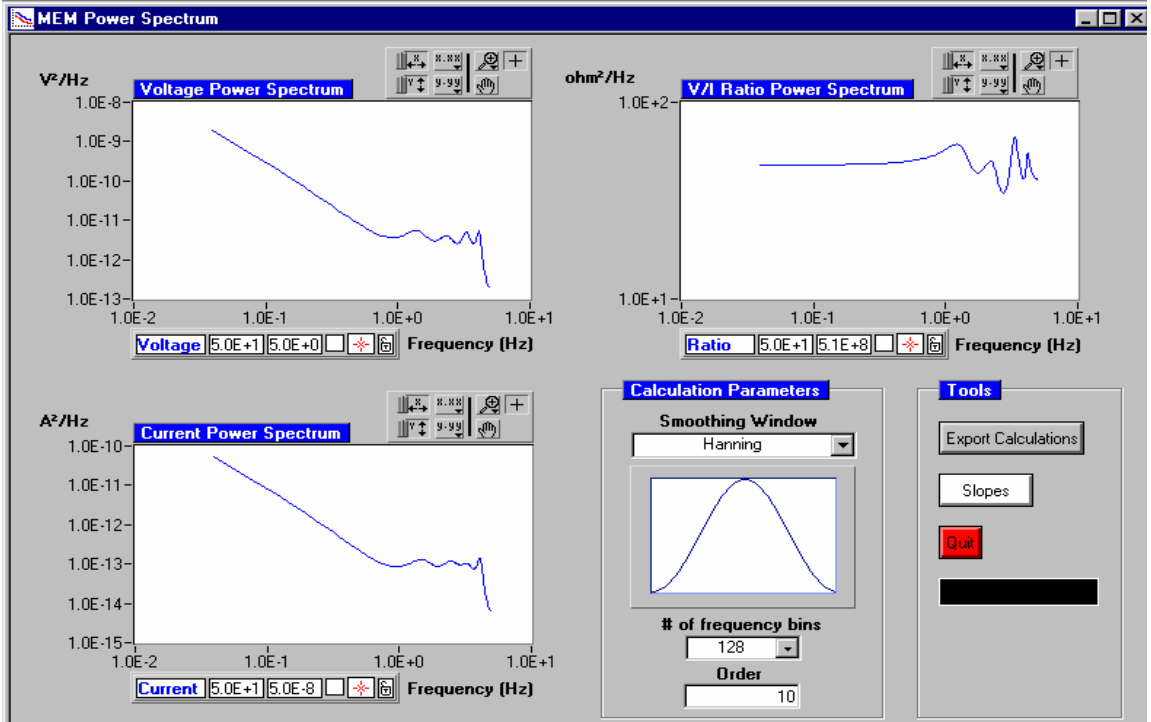
Espectro de voltaje y corriente relación inhibidor / sal 2:1, 650°C, 3 horas.



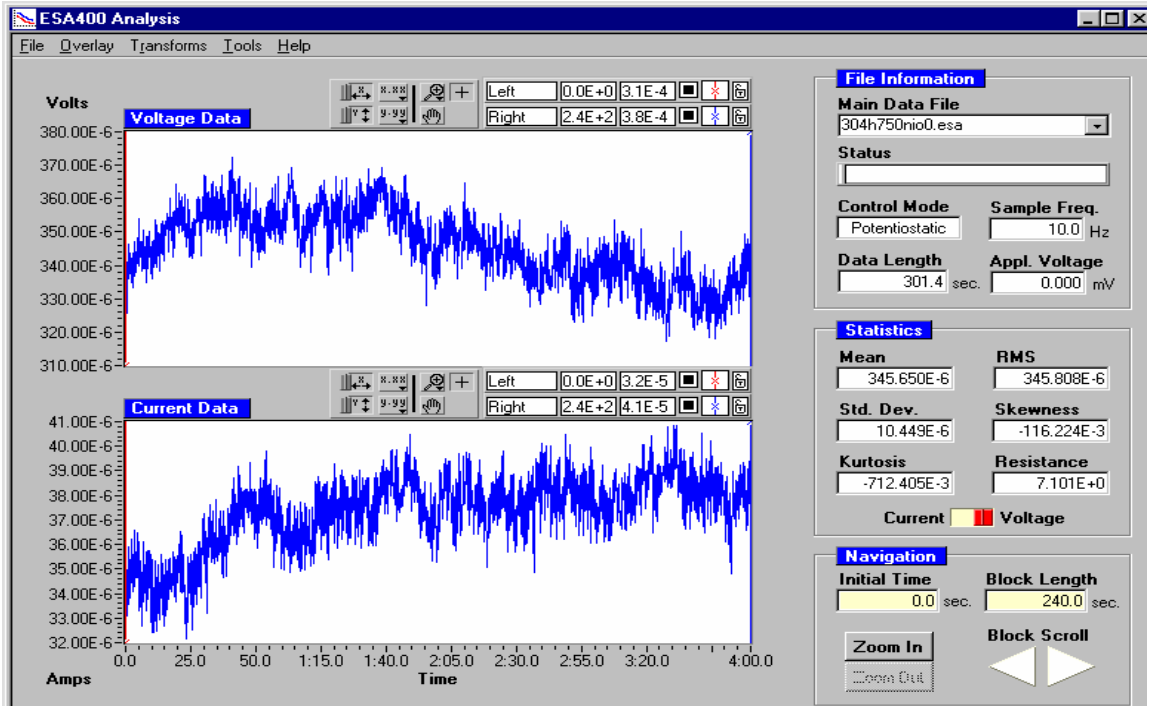
transformada de Fourier relación inhibidor / sal 2:1, 650°C, 3 horas.



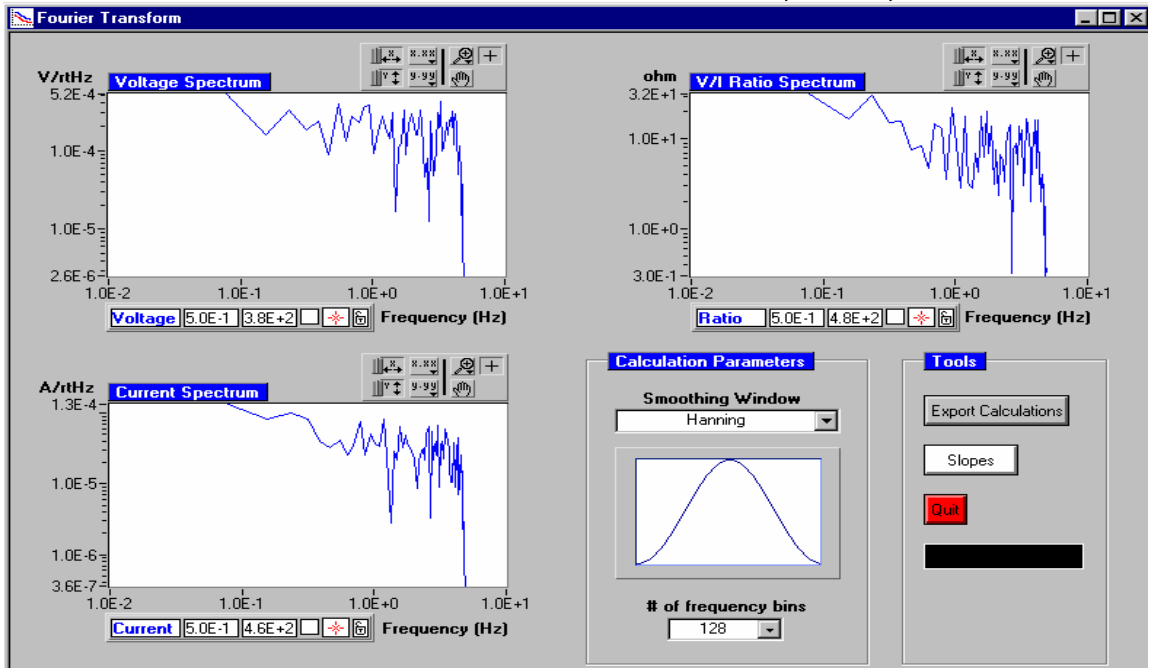
Método de la máxima entropía relación inhibidor / sal 2:1, 650°C, 3 horas



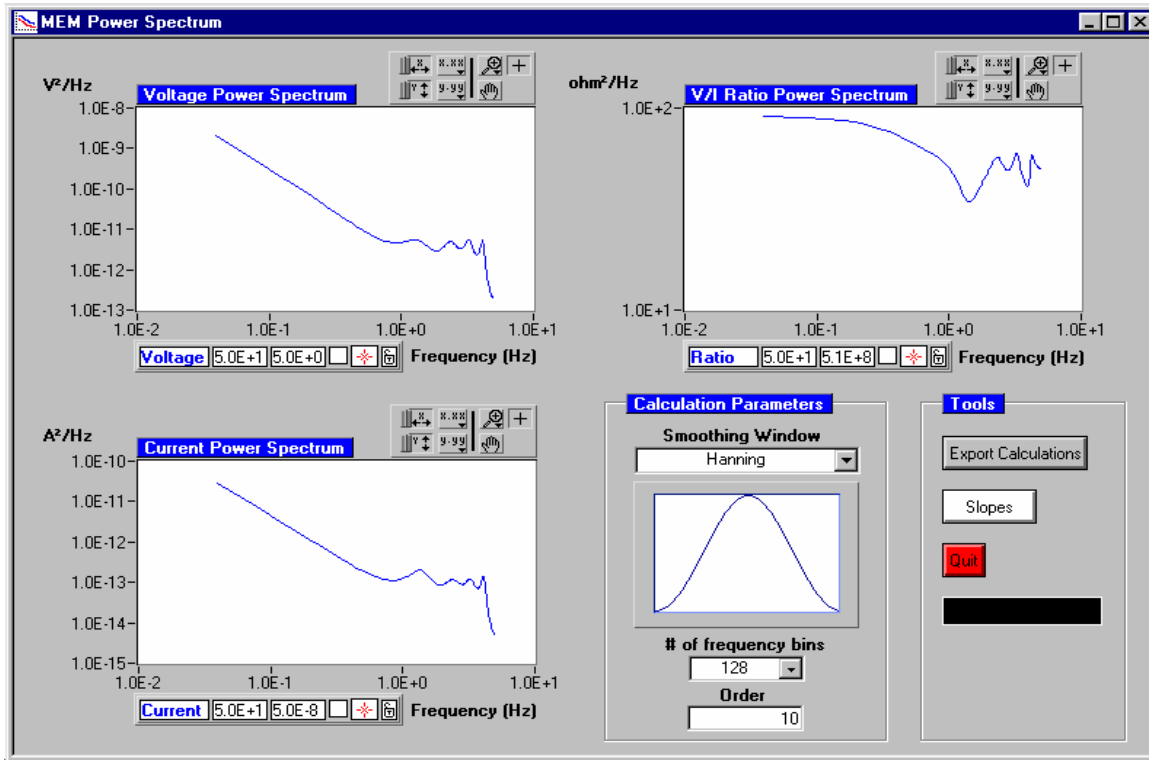
Espectro de voltaje y corriente relación inhibidor / sal 2:1, 750°C, 0 horas.



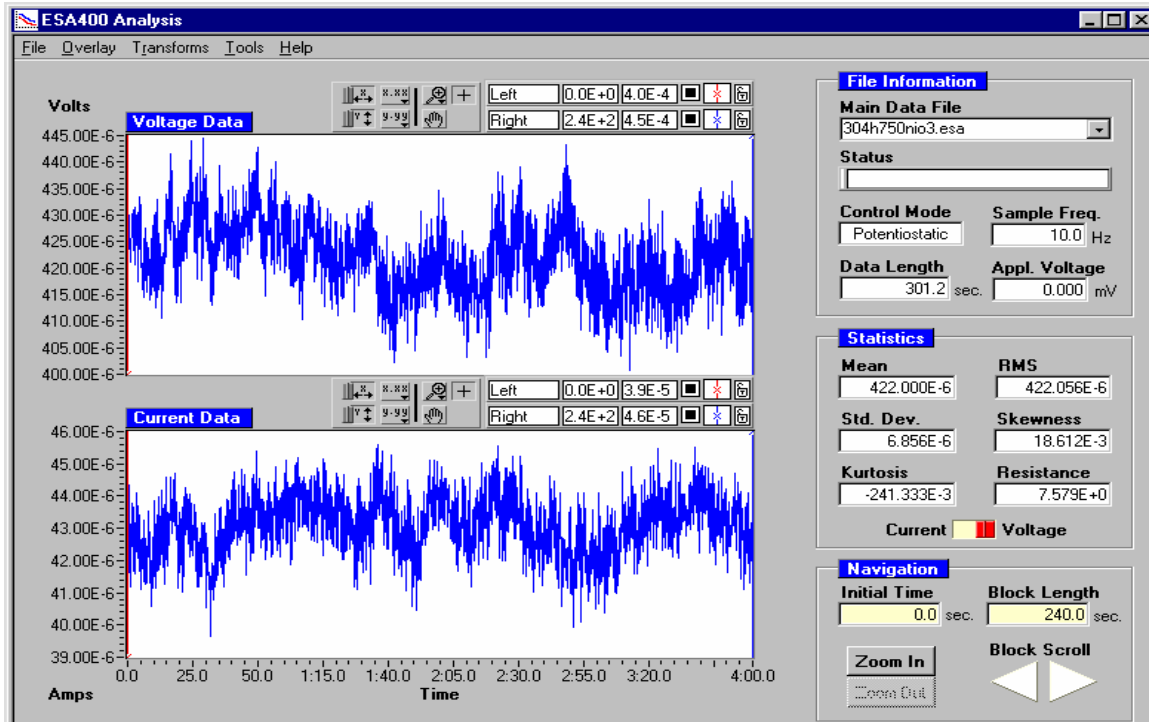
Transformada de Fourier relacion inhibidor / sal 2:1, 750°C, 0 horas.



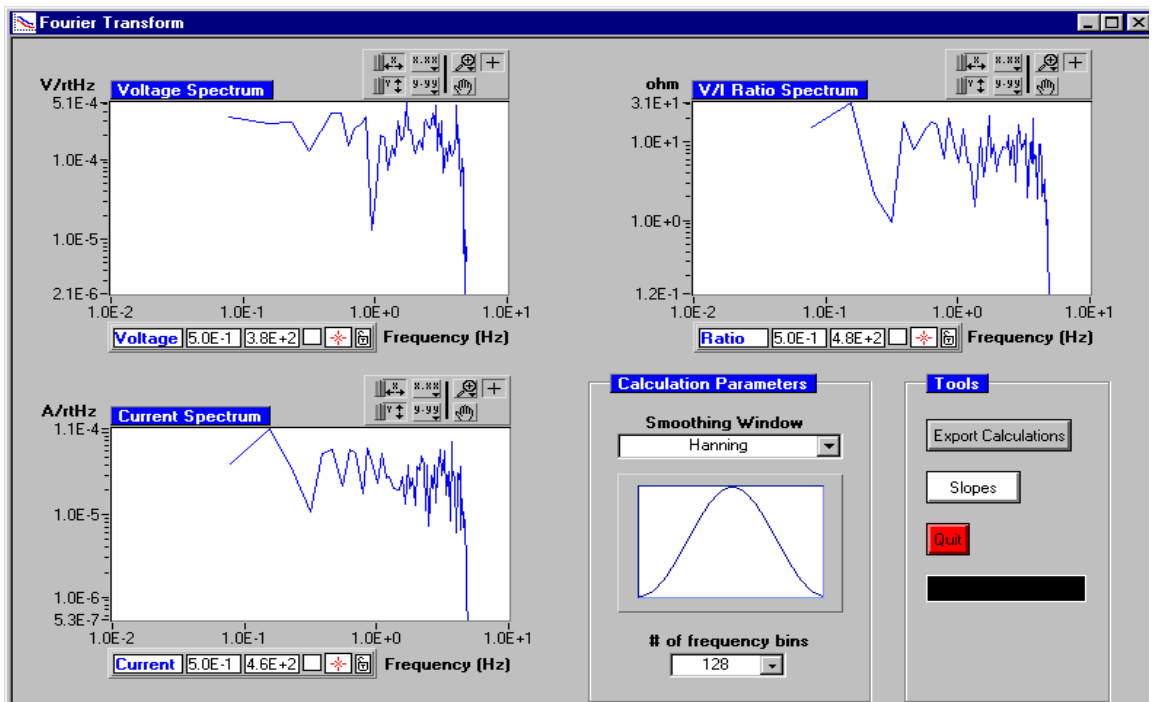
Método de la máxima entropía relación inhibidor / sal 2:1, 750°C, 0 horas.



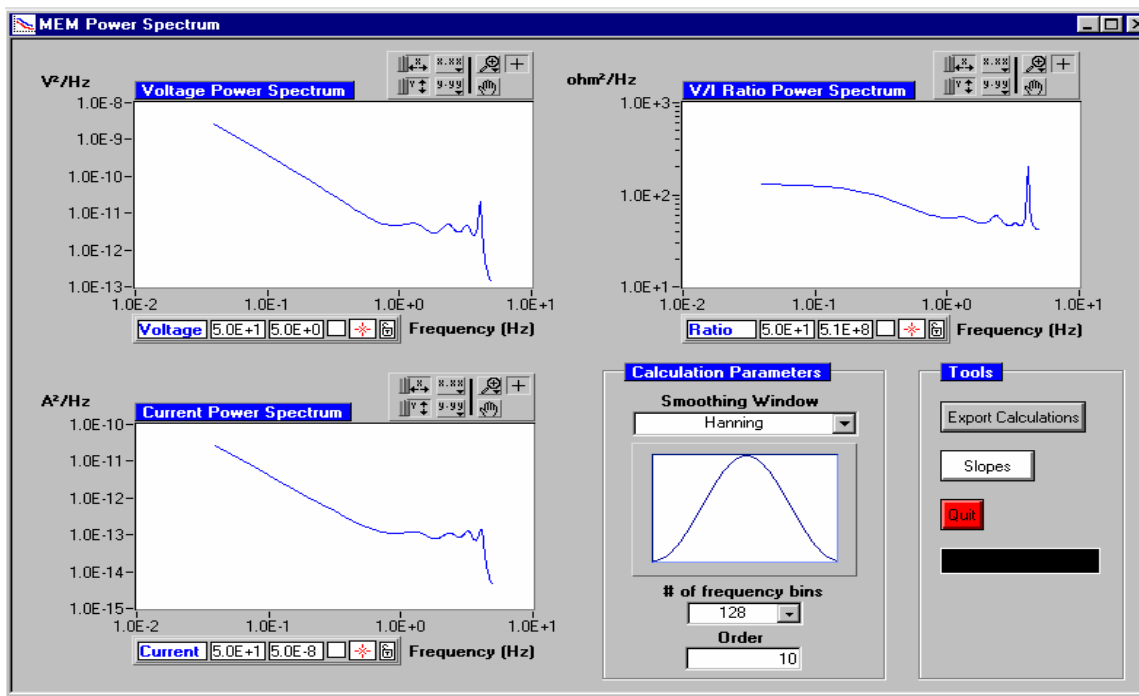
Espectro de voltaje y corriente relación inhibidor / sal 2:1, 750°C, 3 horas.



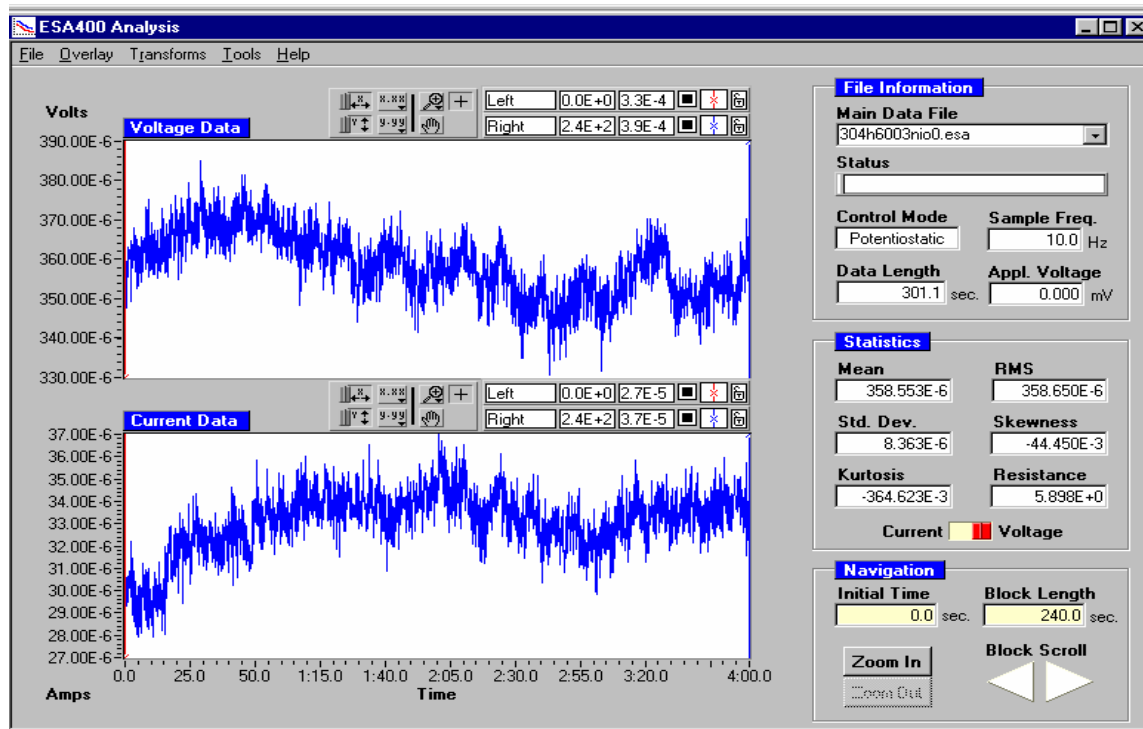
Transformada de Fourier relación inhibidor / sal 2:1, 750°C, 3 horas.



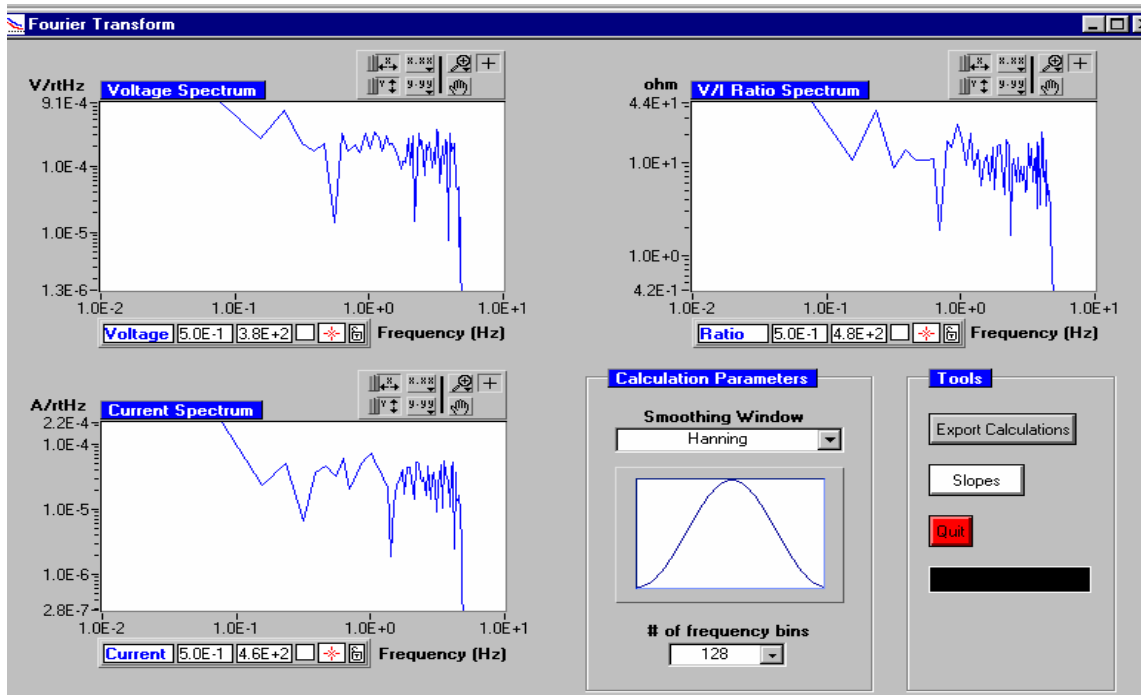
Método de la máxima entropía relación inhibidor / sal 2:1, 750°C, 3 horas.



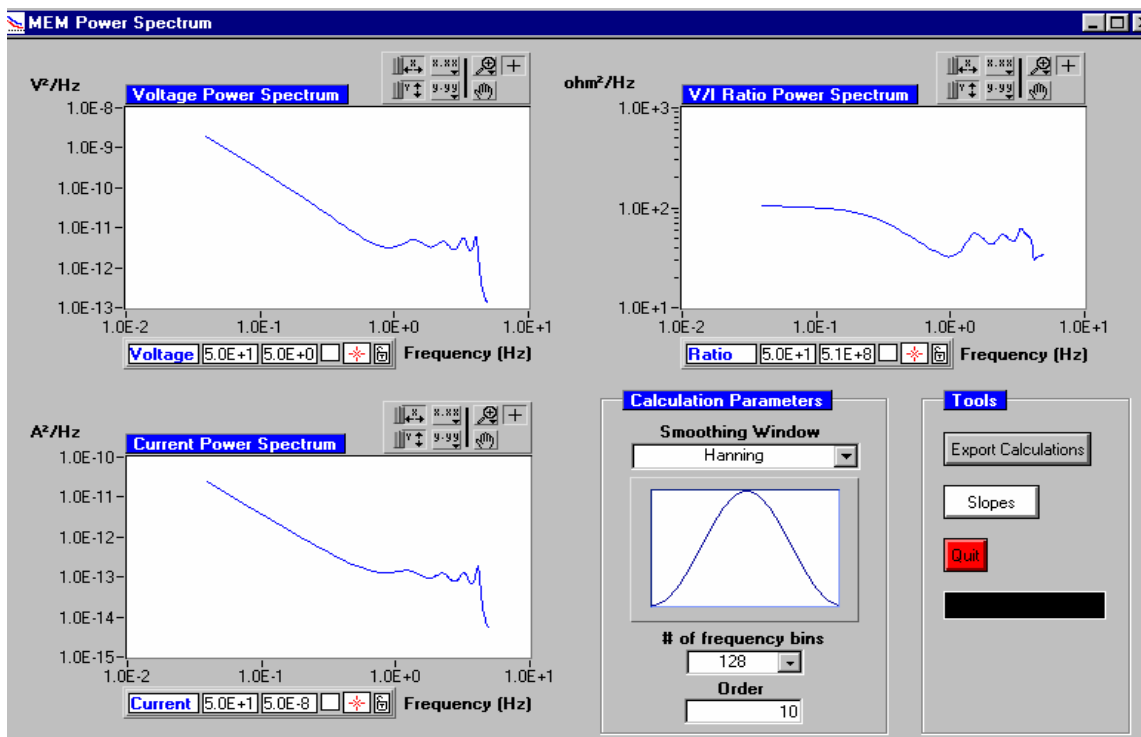
Espectro de voltaje y corriente relación inhibidor / sal 3:1, 600°C, 0 horas.



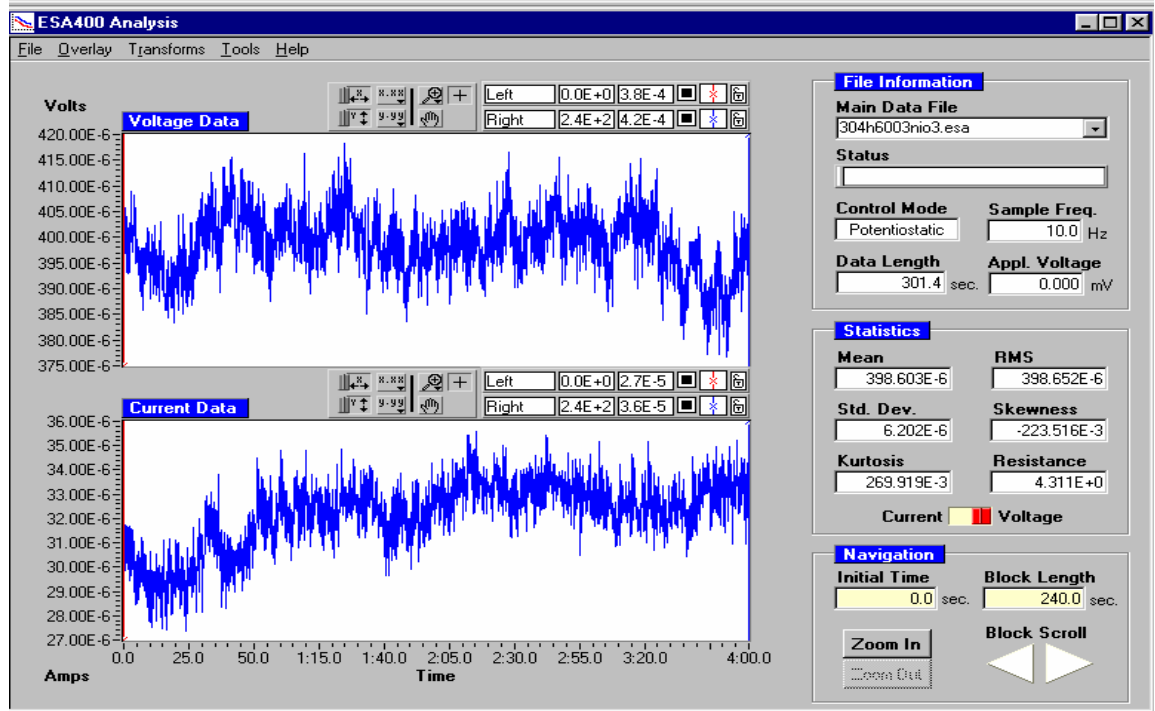
Transformada de Fourier relación inhibidor / sal 3:1, 600°C, 0 horas.



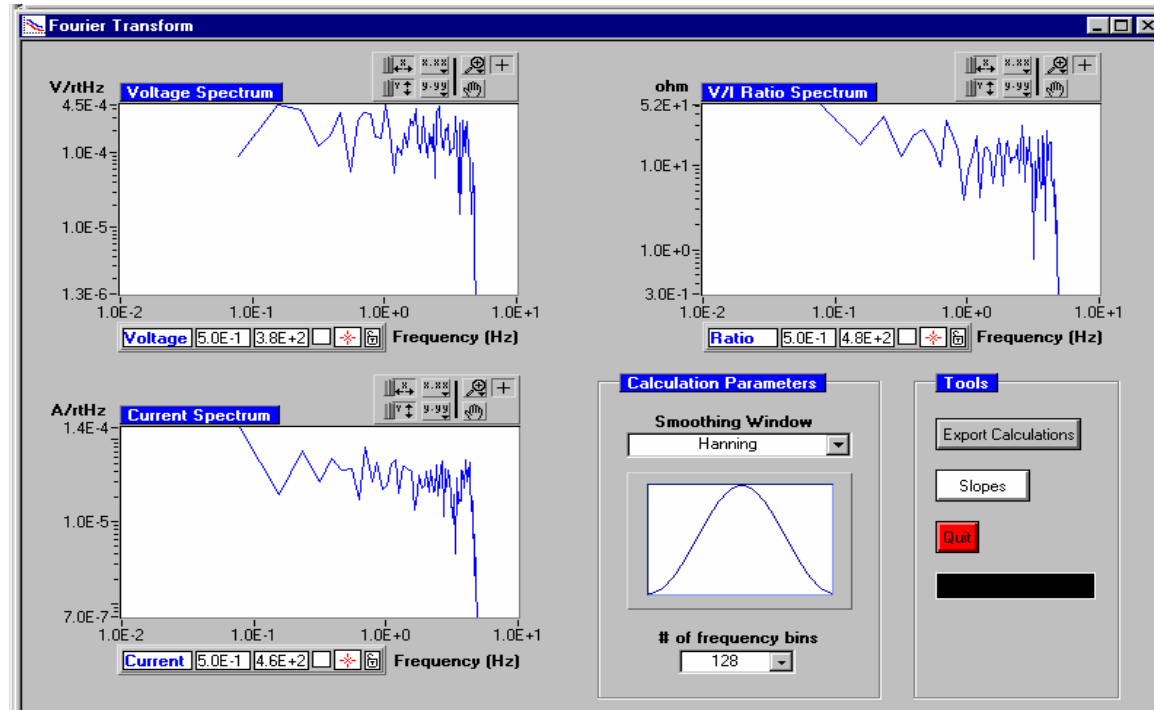
Método de la máxima entropía relación inhibidor / sal 3:1, 600°C, 0 horas.



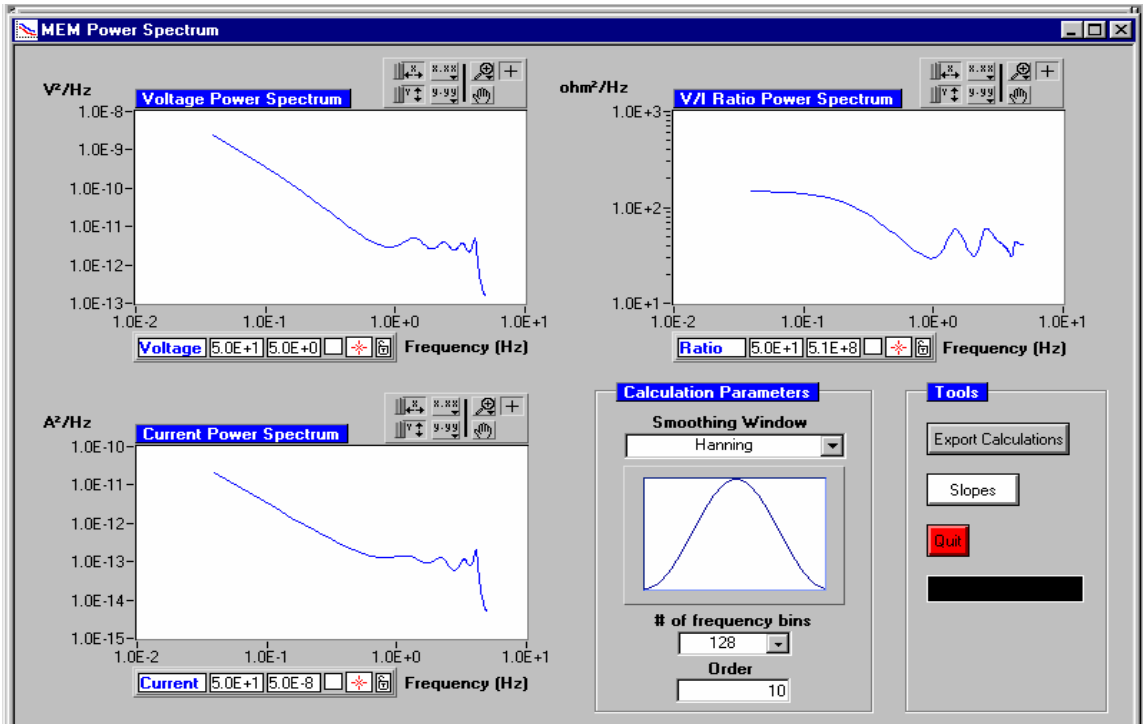
Espectro de voltaje y corriente relación inhibidor / sal 3:1, 600°C, 3 horas.



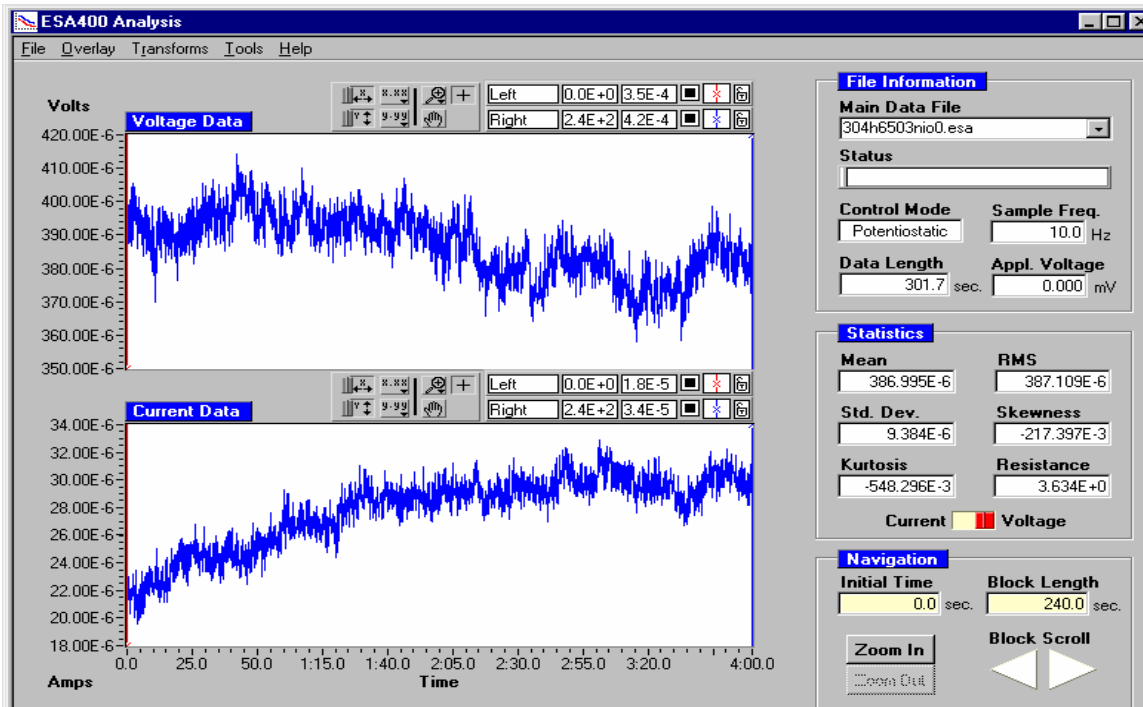
Transformada de Fourier relación inhibidor / sal 3:1, 600°C, 3 horas.



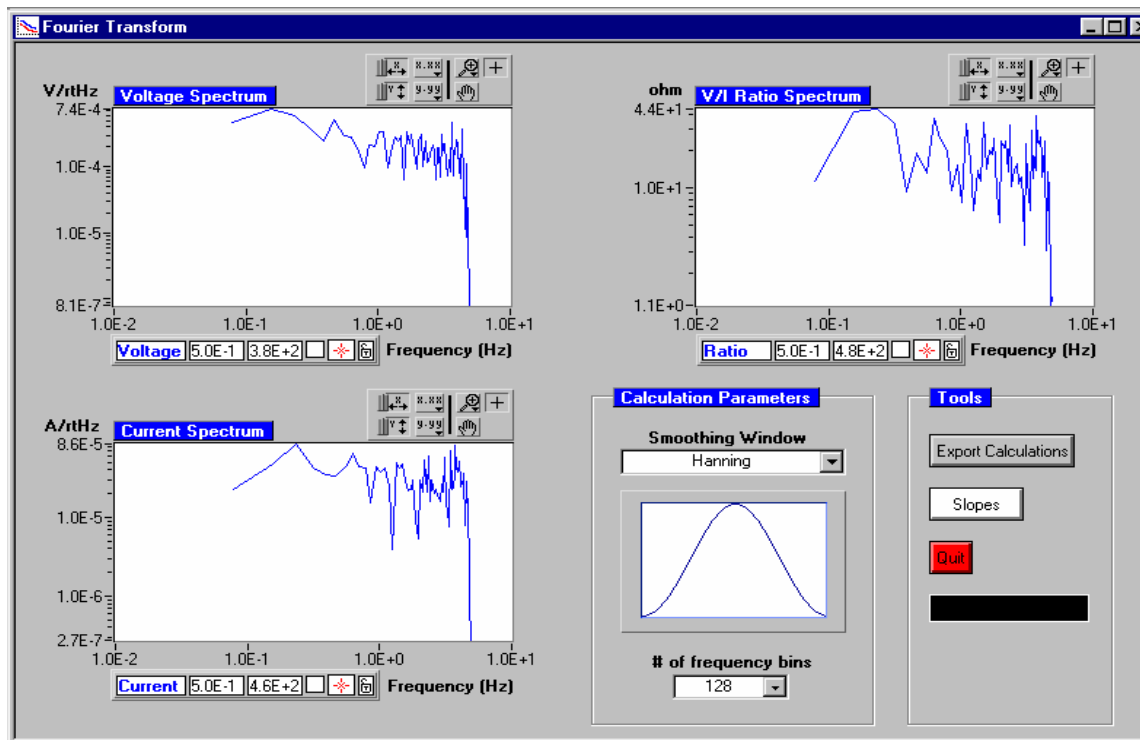
Método de la máxima entropía relación inhibidor / sal 3:1, 600°C, 3 horas.



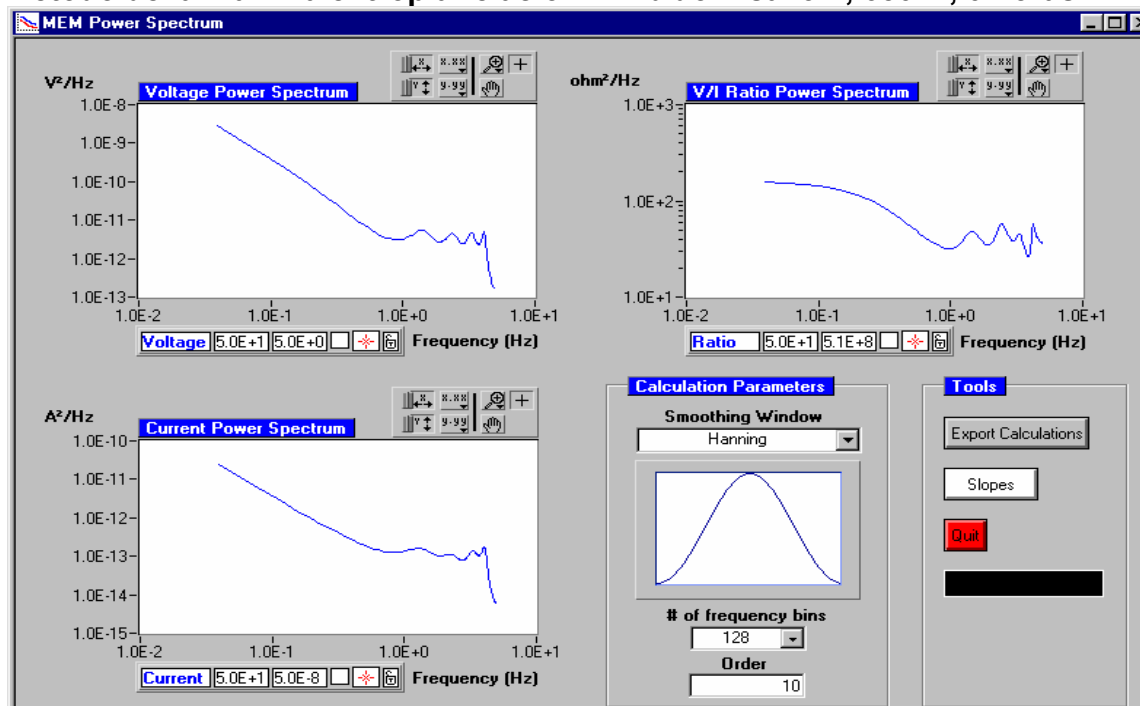
Espectro de voltaje y corriente relación inhibidor / sal 3:1, 650°C, 0 horas.



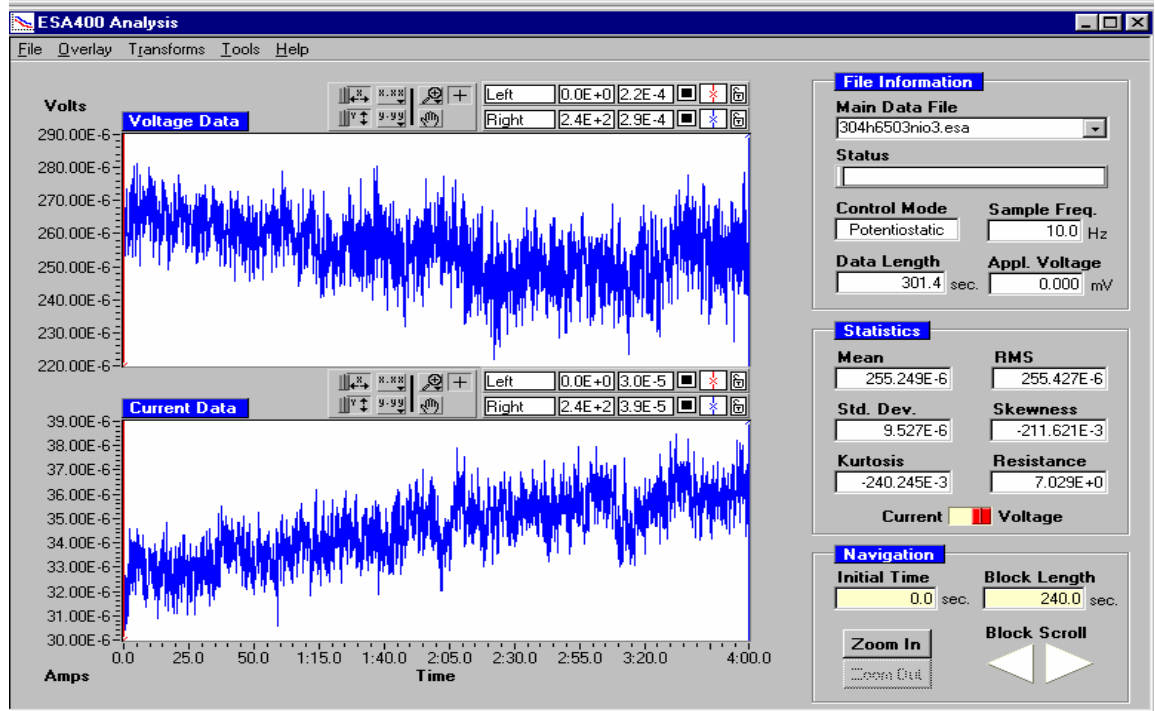
Transformada de Fourier relación inhibidor / sal 3:1, 650°C, 0 horas.



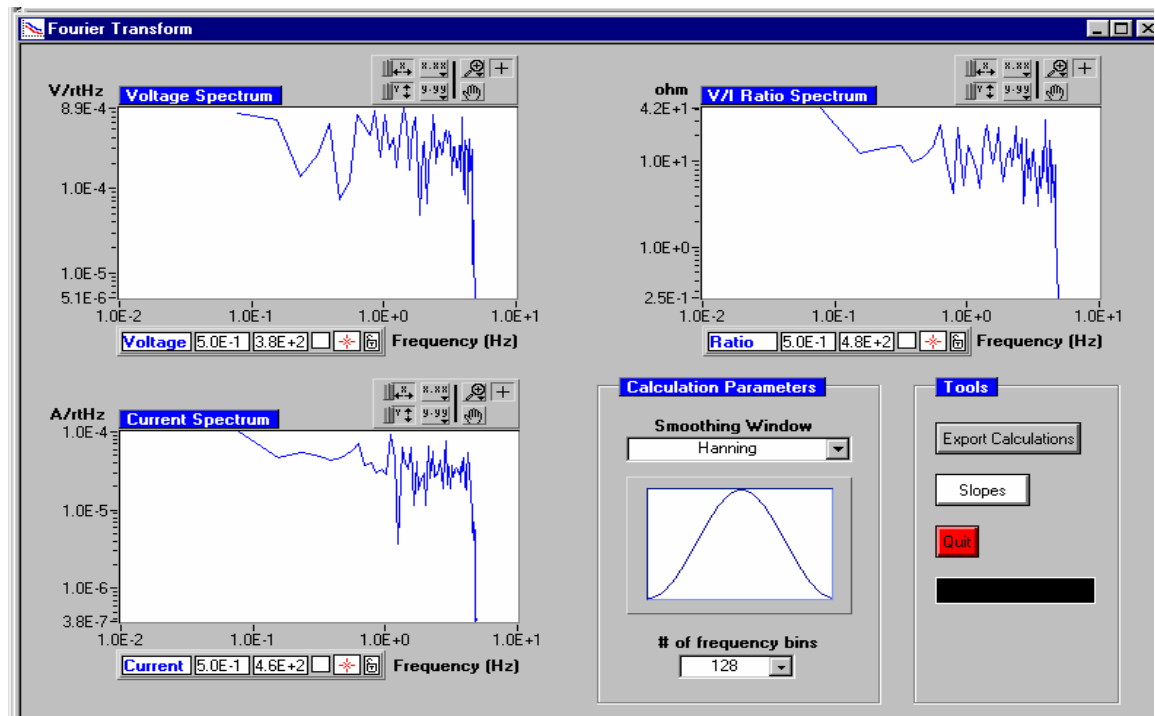
Método de la máxima entropía relación inhibidor / sal 3:1, 650°C, 0 horas.



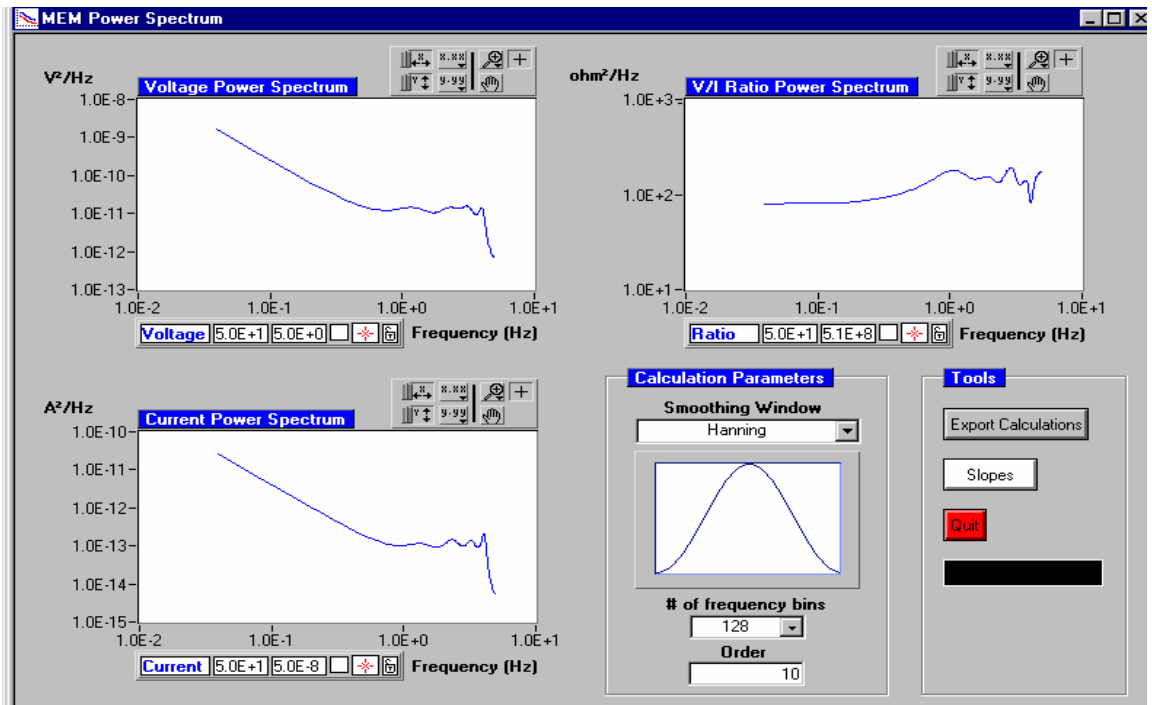
Espectro de voltaje y corriente relación inhibidor / sal 3:1, 650°C, 3 horas.



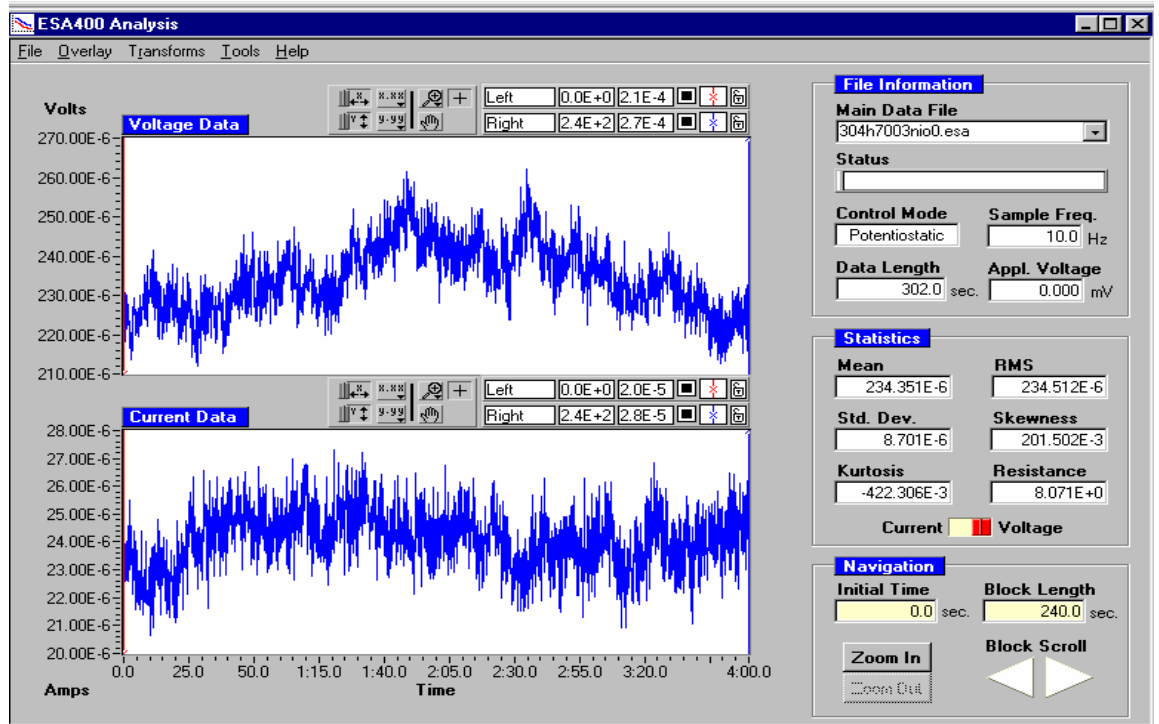
Transformada de Fourier relación inhibidor / sal 3:1, 650°C, 3 horas.



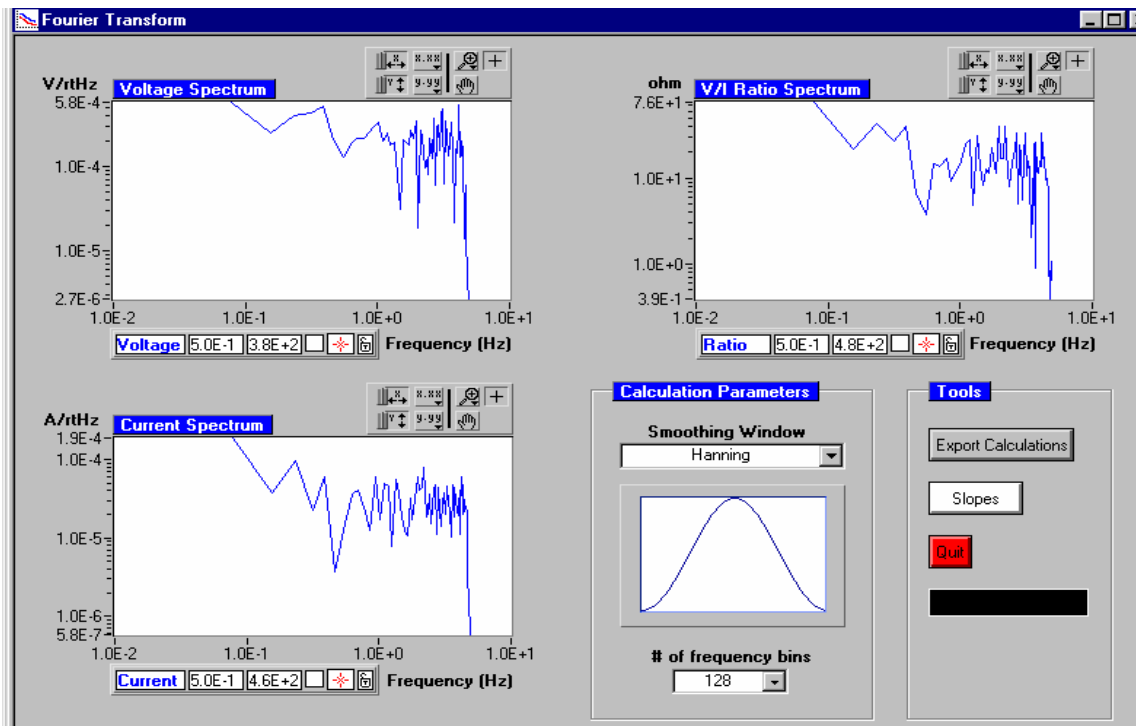
Método de la máxima entropía relación inhibidor / sal 3:1, 650°C, 3 horas.



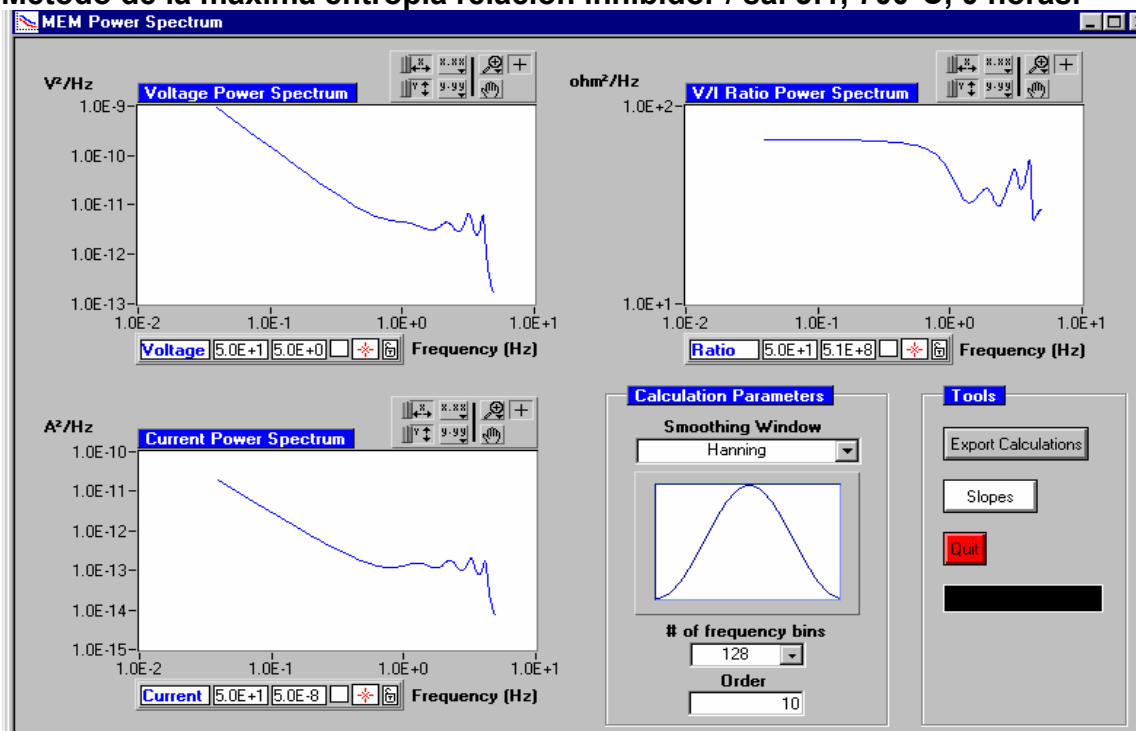
Espectro de voltaje y corriente relación inhibidor / sal 3:1, 700°C, 0 horas.



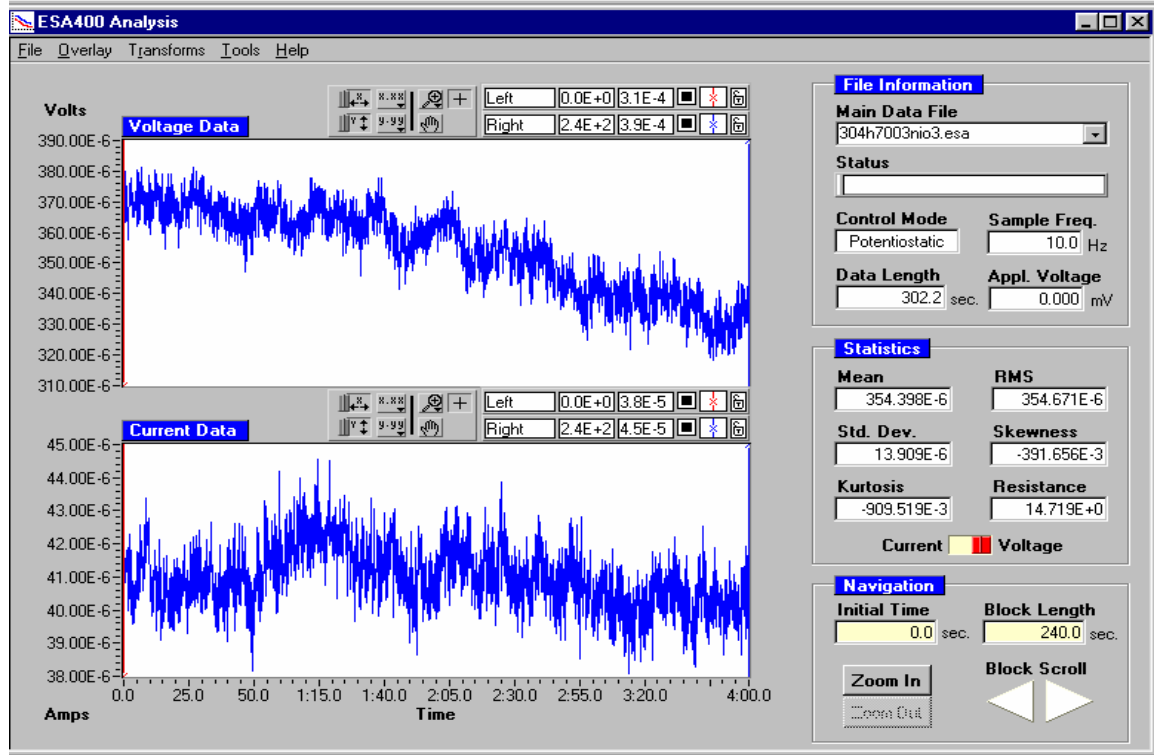
Transformada de Fourier relación inhibidor / sal 3:1, 700°C, 0 horas.



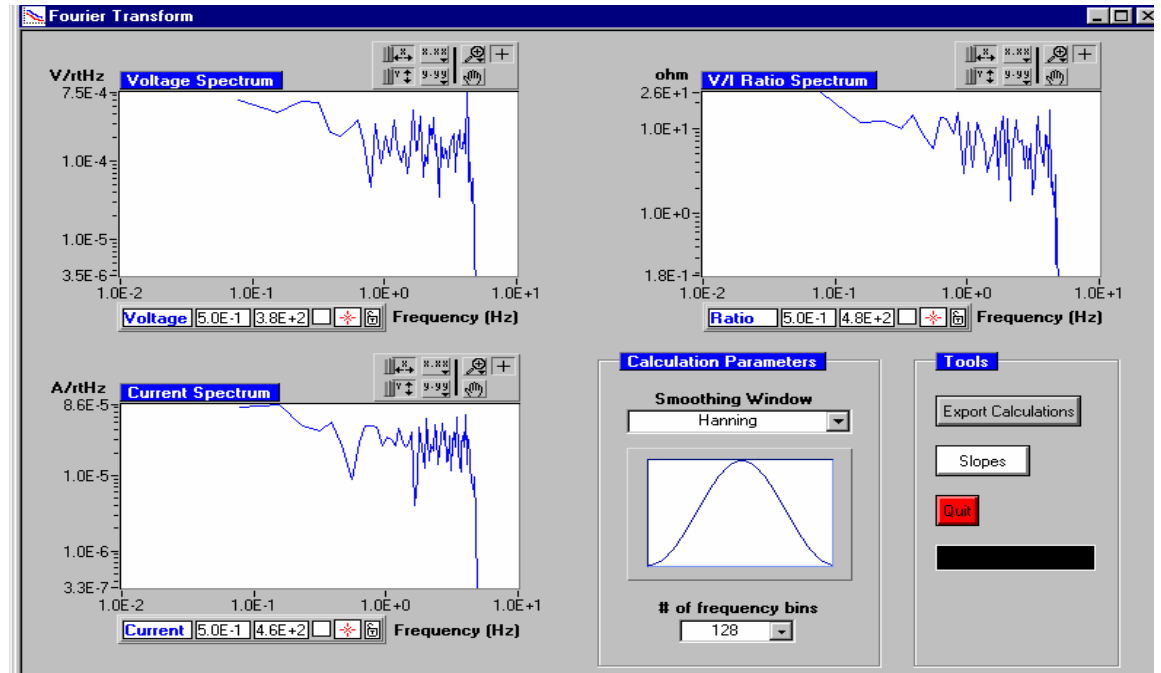
Método de la máxima entropía relación inhibidor / sal 3:1, 700°C, 0 horas.



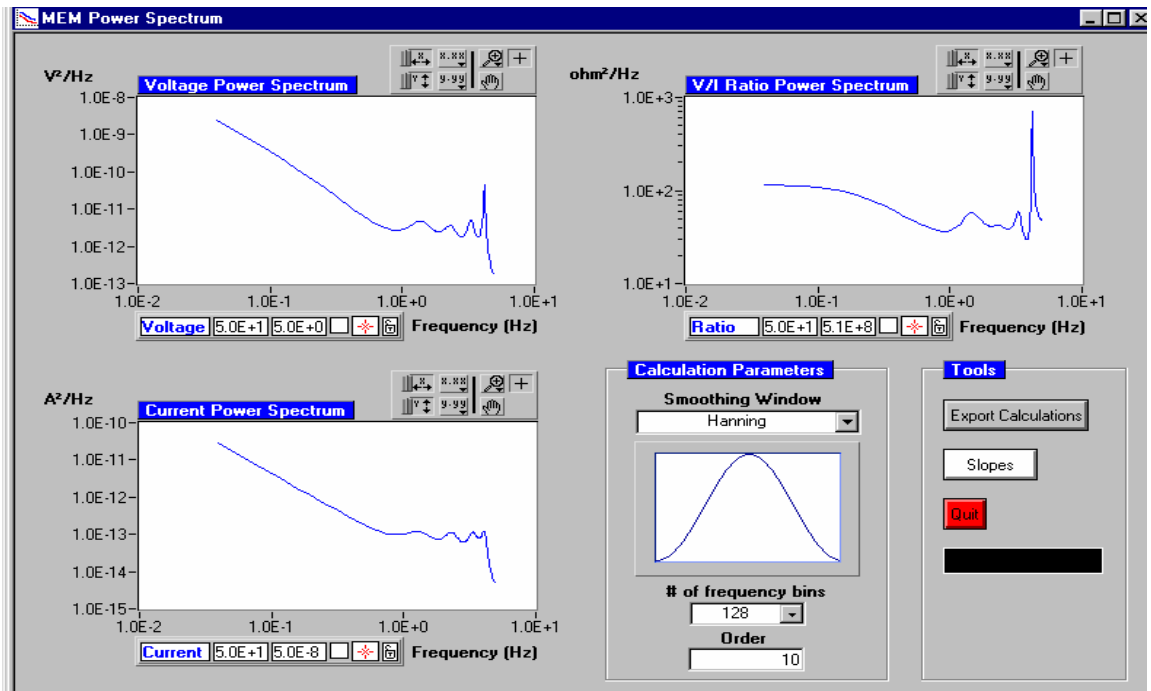
Espectro de voltaje y corriente relación inhibidor / sal 3:1, 700°C, 3 horas.



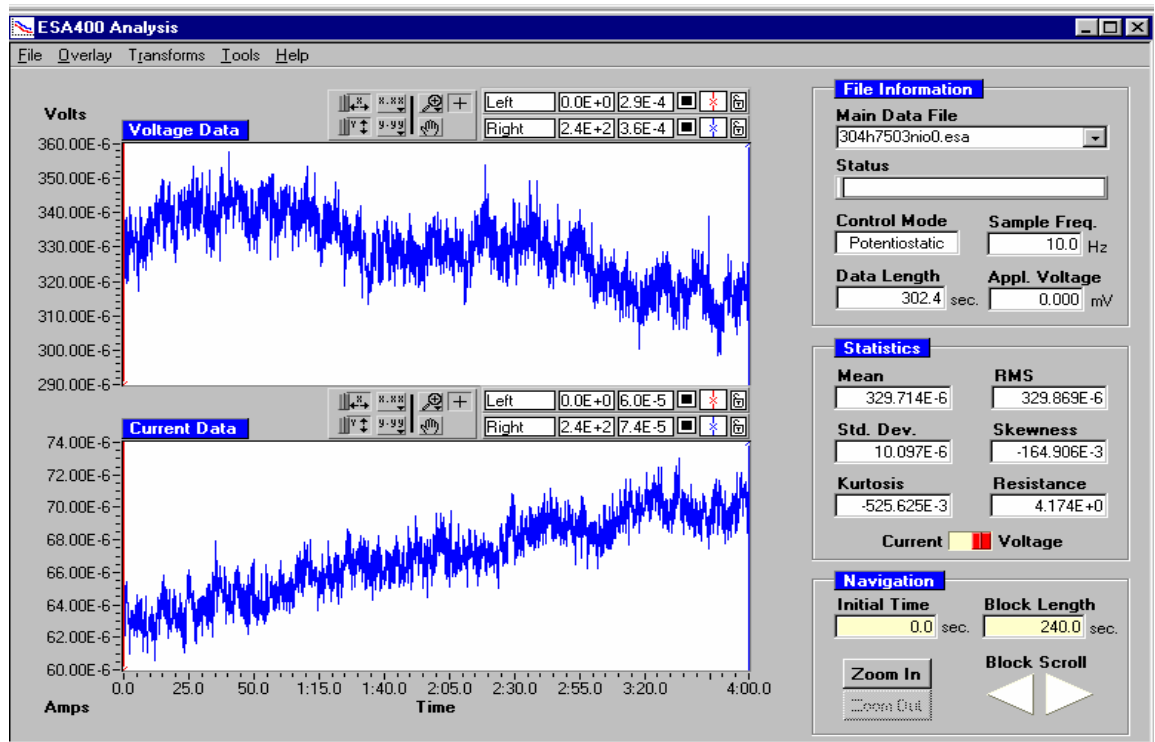
Transformada de Fourier relación inhibidor / sal 3:1, 700°C, 3 horas.



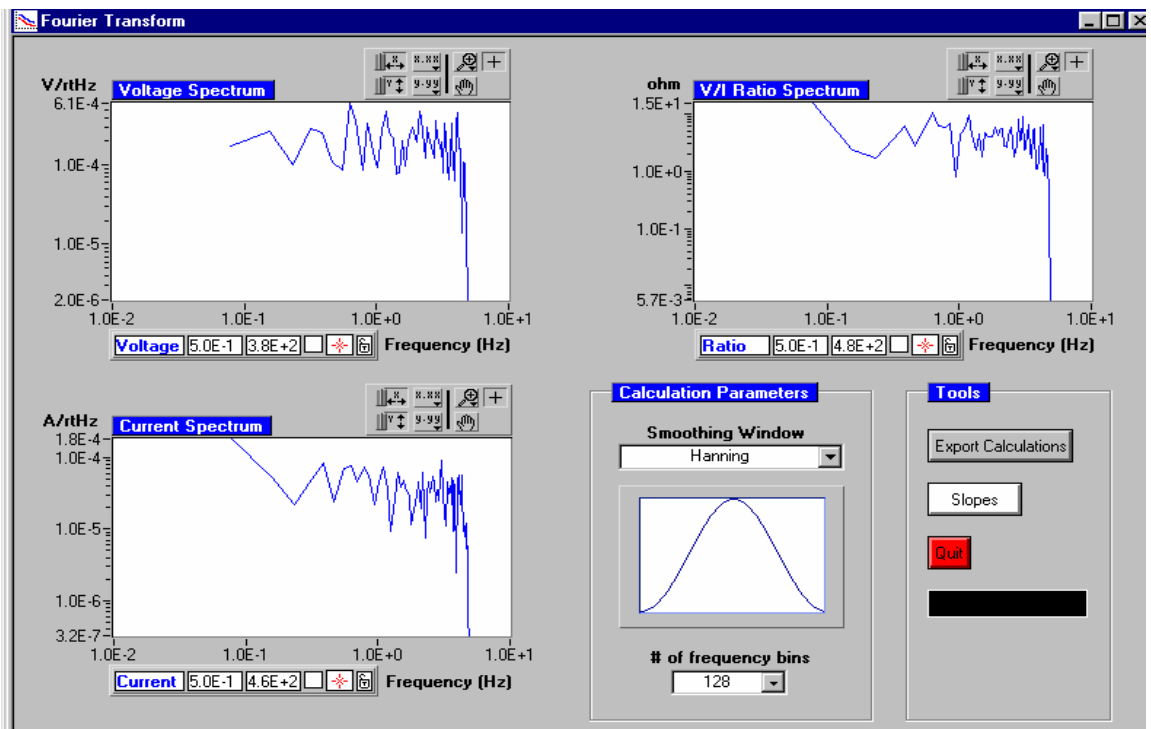
Método de la máxima entropía relación inhibidor / sal 3:1, 700°C, 3 horas.



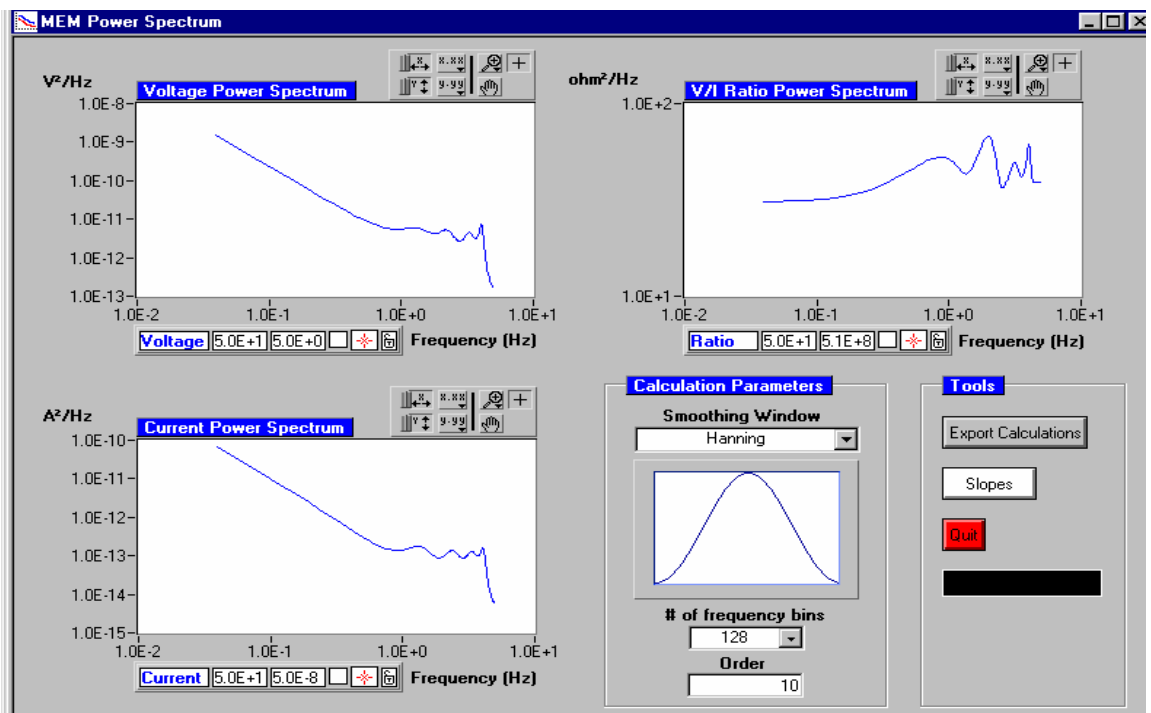
Espectro de corriente y voltaje relación inhibidor / sal 3:1, 750°C, 0 horas.



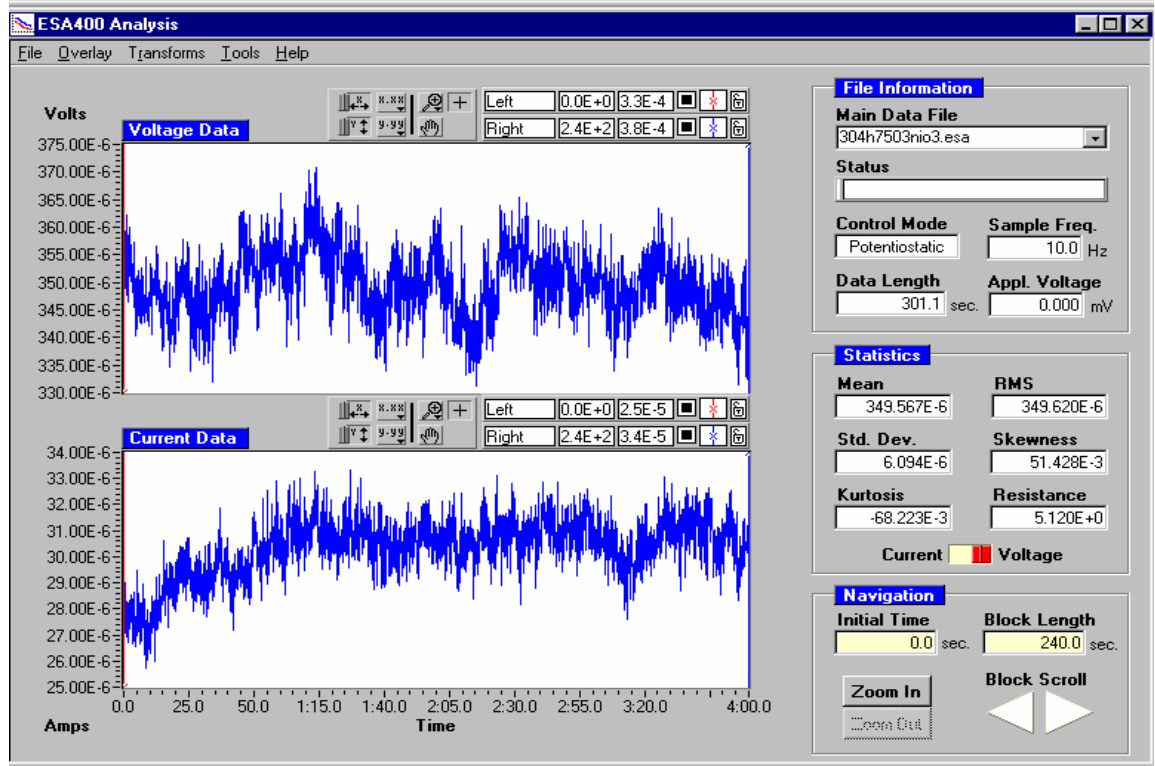
Transformada de Fourier relación inhibidor / sal 3:1, 750°C, 0 horas.



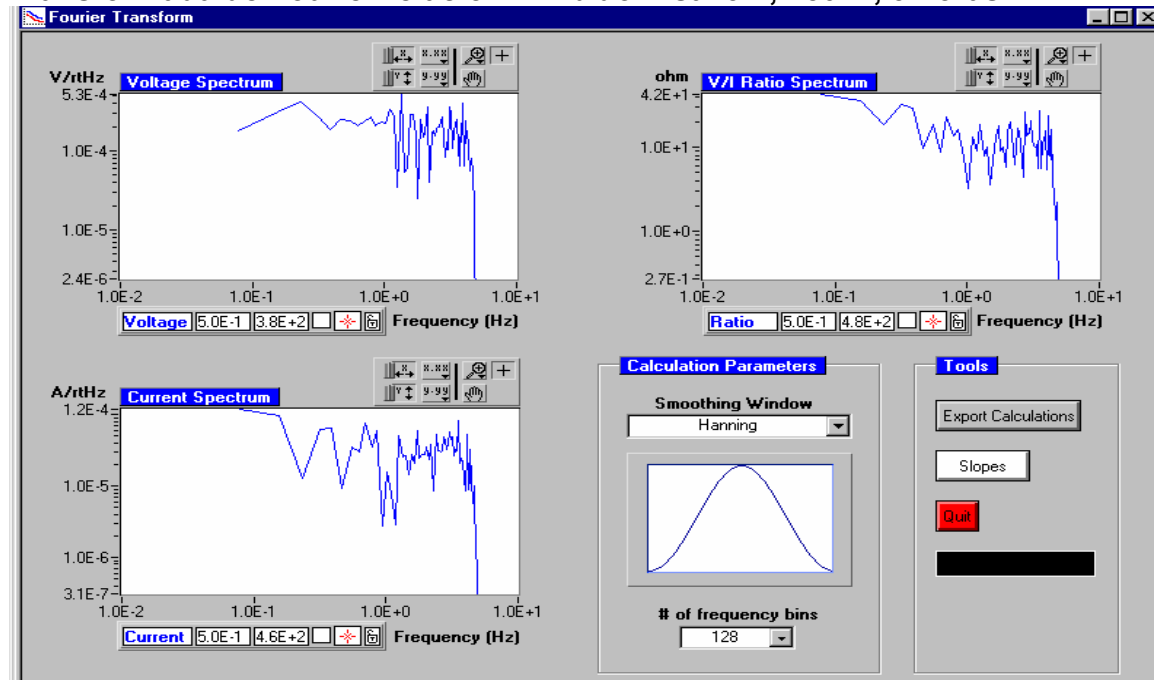
Método de la máxima entropía relación inhibidor / sal 3:1, 750°C, 0 horas.



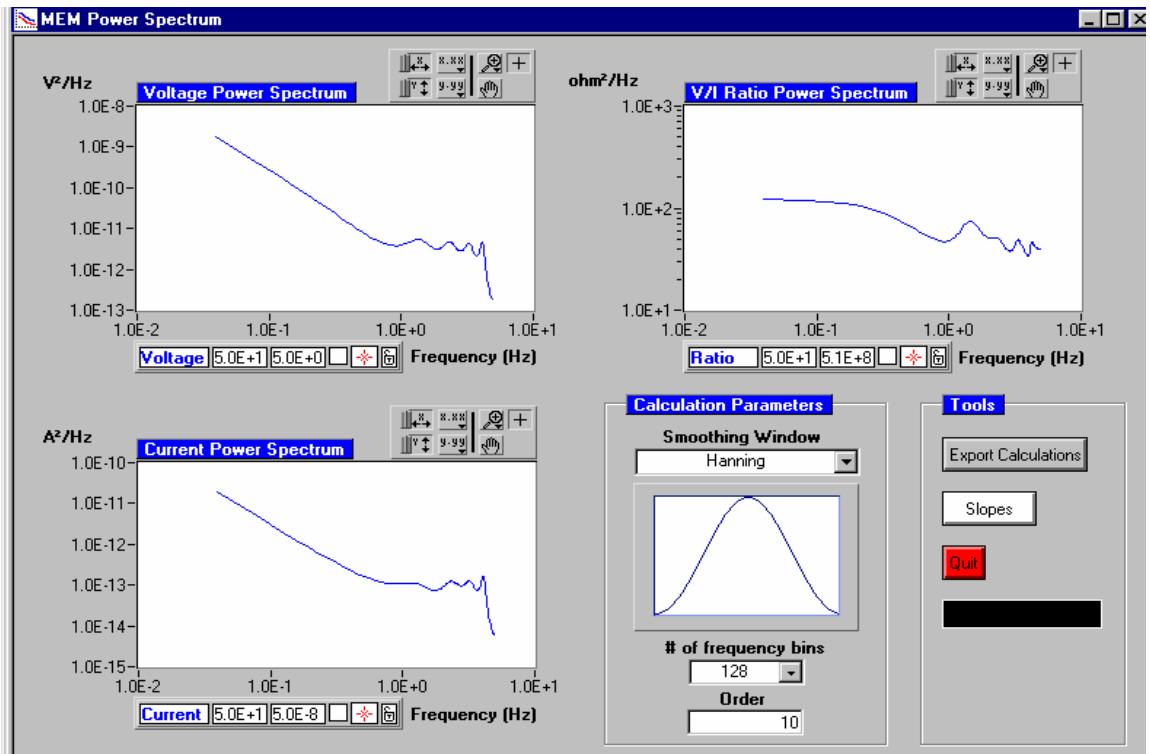
Espectro de voltaje y corriente relación inhibidor / sal 3:1, 750°C, 3 horas.



Transformada de Fourier relación inhibidor / sal 3:1, 750°C, 3 horas.



Método de la máxima entropía relación inhibidor / sal 3:1, 750°C, 3 horas.



**ANEXO III. PROTOCOLO PARA LA OPERACIÓN DEL HORNO CARS PARA
PRUEBAS DE CORROSIÓN EN CALIENTE**

1. Antes de empezar a montar la celda de ensayos, encender el potencióstato GAMRY para realizar su precalentamiento (30 minutos antes) y utilizar una jaula de Faraday para aislar el horno de corrientes parásitas.
2. La sal previamente preparada, se deposita en una cápsula de porcelana de 70 centímetros de diámetro; la cápsula se coloca dentro del crisol del horno vertical, teniendo en cuenta que la superficie de la misma debe permanecer uniforme.
3. Montaje de la celda:
 - En la tapa del crisol se colocan los electrodos de trabajo, referencia y contraelectrodo, asegurando que estos queden sumergidos dentro de la sal, pero sin que halla contacto entre ellos. Una vez colocada la tapa en el crisol se mide continuidad con un multímetro; si existe continuidad es porque hay contacto entre los electrodos.
 - Colocar el termopozo de manera que quede a un centímetro de distancia con respecto a la superficie de la sal. Seguidamente insertar en el termopozo su respectiva termocupla a una distancia de 2 mm del fondo del termopozo.
 - Se colocan los tubos de entrada y salida del gas oxidante, de manera que, el tubo de entrada de gas quede a una distancia de 3 cm y el de salida de gas quede a una distancia de 6 cm, de la superficie de la sal.
 - Colocar los respectivos tapones a la tapa de la celda.
 - Verificar con el multímetro que no exista continuidad entre los electrodos.
4. Encender el sistema de refrigeración de la tapa del horno y revisar cuidadosamente que no se presenten fugas. Se debe tener en cuenta que la temperatura del agua no debe exceder los 50° C.
5. Abrir la válvula del gas oxidante, asegurando un flujo constante de 10 c.c/ min.

6. Encender el horno y graduar la temperatura de ensayo.
7. Encender la campana extractora de gases.
8. Al momento de correr los ensayos:
 - Verificar que no exista continuidad en la celda con el horno encendido.
 - Se apaga el horno y se mide el voltaje asegurándose que éste no sobrepase 80 mv por seguridad del potencióstato GAMRY, y además que esté por debajo del voltaje aplicado para llevar a cabo las pruebas.
 - Apagar todo equipo eléctrico presente en el laboratorio cercano al sitio de ensayo al momento de correr las pruebas, para evitar interferencias o corrientes parásitas que afectan la estabilidad de las pruebas.
 - Se procede a efectuar las pruebas electroquímicas que se hayan especificado, teniendo en cuenta que primero van las pruebas no destructivas (ruido electroquímico, resistencia a la polarización e impedancia electroquímica) y por último las destructivas (extrapolación de tafel).

RECOMENDACIÓN: Se tener en cuenta algunas medidas de seguridad personal como la utilización de la Bata, máscaras de filtros industriales, guantes y gafas protectoras.