

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE LAS ALEACIONES 9CR-1MO  
MODIFICADO, 2 ¼ CR-1MO Y 304H PREOXIDADAS, EN UN  
ELECTROLITO DE  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  PURO, A 600°C Y 650°C MEDIANTE  
TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS Y GRAVIMÉTRICAS**

**ELSA ROCIO CACERES SANDOVAL  
ANDREA JULIANA ORTIZ JEREZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO-QUÍMICA  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA  
BUCARAMANGA**

**2004**

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE LAS ALEACIONES 9CR-1MO  
MODIFICADO, 2 ¼ CR-1MO Y 304H PREOXIDADAS, EN UN  
ELECTROLITO DE  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  PURO, A 600°C Y 650°C MEDIANTE  
TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS Y GRAVIMÉTRICAS**

**ELSA ROCIO CACERES SANDOVAL  
ANDREA JULIANA ORTIZ JEREZ**

**Trabajo de Grado**

**Director**

**Darío Yesid Peña Ballesteros  
Ingeniero Metalúrgico Magíster. Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO-QUÍMICA  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA  
BUCARAMANGA**

**2004**

## DEDICATORIA

Por ella  
y para ella.  
Gracias mamá.

**Elsa**

## DEDICATORIA

A Dios,  
A mis padres  
Y a mis hermanos.

**Andrea**

## **AGRADECIMIENTOS**

Presentamos nuestro más sincero agradecimiento a:

Los profesores Darío Yesid Peña B. y Custodio Vásquez, por su dedicación y valiosa colaboración durante el desarrollo de este trabajo.

Al Ingeniero Aníbal Serna, por su oportuna asesoría y disponibilidad, que nos guiaron en la realización del presente estudio.

A los integrantes del Grupo de Investigación en Corrosión (GIC), en especial a José Luis Tristancho por su apoyo incondicional, a Adriana Forero por compartir sus conocimientos, a Sandro Báez y Huber Anaya.

A nuestras familias por su comprensión, paciencia, confianza y apoyo.

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN	1
1. CORROSIÓN POR SALES FUNDIDAS	3
1.1. Principios Básicos	3
1.2. Electroquímica de la sal y estabilidad de fase	8
1.3. Mecanismos de flujo	11
1.3.1. Flujo básico	13
1.3.2. Flujo ácido	15
1.4. Mecanismos de la corrosión en caliente	16
1.4.1. Corrosión en Caliente Tipo I	16
1.4.2. Corrosión en Caliente Tipo II	17
1.5. Oxidación de las Aleaciones	18
1.5.1. Propiedades de los óxidos	19
1.6. Celda de Experimentación	19
1.7. Técnicas Electroquímicas	22
1.7.1. Medida de la Polarización Electroquímica	22
1.7.2. Medida de la Resistencia a la Polarización Lineal	23
1.7.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	26
1.8. Técnicas Gravimétricas	29
2. METODOLOGÍA	32
2.1. Revisión Bibliográfica	33
2.2. Adquisición del Material de Trabajo	33
2.2.1. Composición química de los aceros	33
2.3. Preparación de las Probetas	33
2.4. Fabricación de los Electroodos	34

2.5. Calibración de Equipos	36
2.6. Selección de las Condiciones de Trabajo	36
2.7. Pruebas	36
2.8. Análisis de Resultados	36
2.9. Conclusiones y Recomendaciones	36
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	37
3.1. Preoxidación	37
3.2. Calibración de equipos	38
3.2.1. Horno para Corrosión en Caliente	38
3.2.2. Horno Rotatory CARBOLITE	40
3.2.3. Gamry	40
3.3. Ensayos electroquímicos	40
3.4 Ensayos Gravimétricos	43
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	44
4.1. Determinación de la velocidad de corrosión	44
4.1.1. Gráficas de polarización electroquímica	44
5. CONCLUSIONES	54
6. RECOMENDACIÓN	55
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

## LISTA DE FIGURAS

		<b>Pág.</b>
Figura 1.	Diagrama de estabilidad de fase Na-S-O para 1173K	9
Figura 2.	Medida de solubilidades de óxidos en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> fundido a 1200K en una atmósfera de O <sub>2</sub>	11
Figura 3.	Esquema de un metal sufriendo corrosión en caliente	13
Figura 4.	Esquema de la reprecipitación de un óxido MO poroso debido al gradiente de solubilidad de una película de sal fundida.	18
Figura 5.	Detalle del arreglo de la celda electroquímica	21
Figura 6.	Curva característica de polarización electroquímica	23
Figura 7.	Gráfica de resistencia a la polarización lineal	24
Figura 8.	Gráfico de la respuesta de impedancia de un sistema de corrosión.	28
Figura 9.	Diagrama de flujo que describe el plan de trabajo.	32
Figura 10.	Arreglo del electrodo de trabajo de la celda electroquímica	35
Figura 11.	Curva de calibración del horno horizontal empleado en la preoxidación de las muestras	37
Figura 12.	Curva de calibración del horno usado en las pruebas electroquímicas	39
Figura 13.	Curvas de polarización electroquímica para el acero 304H preoxidado, a 600°C y 650°C, después de tres horas de prueba, en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> puro.	44
Figura 14.	Curvas de polarización electroquímica para el acero T22	

	preoxidado, a 600°C y 650°C, después de tres horas de prueba, en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> puro.	45
Figura 15.	Curvas de polarización electroquímica para el acero T91 preoxidado, a 600°C y 650°C, después de tres horas de prueba, en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> puro.	45
Figura 16.	Resistencia a la polarización lineal del acero 304H preoxidado, a 600°C.	58
Figura 17.	Resistencia a la polarización lineal del acero 304H preoxidado, a 650°C.	59
Figura 18.	Resistencia a la polarización lineal del acero T22 preoxidado, a 600°C.	60
Figura 19.	Resistencia a la polarización lineal del acero T22 preoxidado, a 650°C.	60
Figura 20.	Resistencia a la polarización lineal del acero T91 preoxidado, a 600°C.	61
Figura 21.	Resistencia a la polarización lineal del acero T91 preoxidado, a 650°C.	62
Figura 22.	Curvas de Impedancia Electroquímica del acero 304H preoxidado, a 600°C, en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> puro.	63
Figura 23.	Curvas de Impedancia Electroquímica del acero 304H preoxidado, a 650°C, en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> puro.	64
Figura 24.	Curvas de Impedancia Electroquímica del acero T22 preoxidado, a 600°C, en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> puro.	65
Figura 25.	Curvas de Impedancia Electroquímica del acero T22 preoxidado, a 650°C, en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> puro.	66
Figura 26.	Curvas de Impedancia Electroquímica del acero T91 preoxidado, a 600°C, en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> puro.	67
Figura 27.	Curvas de Impedancia Electroquímica del acero T91 preoxidado, a 650°C, en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> puro.	68
Figura 28.	Curva de ganancia de peso del acero 304H preoxidado, a	

	600°C.	69
Figura 29.	Curva de ganancia de peso del acero 304H preoxidado, a 650°C.	69
Figura 30.	Curva de ganancia de peso del acero T22 preoxidado, a 600°C.	70
Figura 31.	Curva de ganancia de peso del acero T22 preoxidado, a 650°C.	70
Figura 32.	Curva de ganancia de peso del acero T91 preoxidado, a 600°C.	71
Figura 33.	Curva de ganancia de peso del acero T91 preoxidado, a 650°C.	71

## LISTA DE TABLAS

		<b>Pág.</b>
Tabla 1.	Composición química de los aceros evaluados en la investigación.	34
Tabla 2.	Temperaturas utilizadas para los diferentes aceros	38
Tabla 3.	Programación para los diferentes aceros	42
Tabla 4.	Constantes de tafel anódica (Ba) y catódica (Bc), y cálculo de la constante de Stern-Geary (B), obtenidas a partir de las curvas Tafel a 600°C y 650°C, para los aceros 304H, T22 y T91 preoxidados.	46
Tabla 5.	Valores de Rp y velocidades de corrosión en corriente directa, obtenidas a partir de las curvas Tafel a 600°C y 650°C, para los aceros 304H, T22 y T91 preoxidados.	47
Tabla 6.	Valores de Rp y velocidades de corrosión en corriente alterna, obtenidas a partir de las curvas de impedancias electroquímicas a 600°C y 650°C, para los aceros 304H, T22 y T91 preoxidados.	49
Tabla 7.	Valores de ganancia de peso para los aceros 304H, T91 y T22 a 600 y 650°C.	51

## LISTA DE FOTOGRAFIAS

		<b>Pág.</b>
Foto 1.	Arreglo de los electrodos de la celda electroquímica	35
Foto 2.	Horno para Corrosión en Caliente	39
Foto 3.	Horno Rotatory CARBOLITE	40
Foto 4.	Probeta de 304H sin preoxidar y sin sal, a 600°C obtenida a partir de los ensayos Gravimétricos después de 150 horas.	72
Foto 5.	Probeta de T91 preoxidada, a 600°C obtenida a partir de los ensayos Gravimétricos después de 150 horas en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	72
Foto 6.	Probeta de T22 sin preoxidar, a 600°C obtenida a partir de los ensayos Gravimétricos después de 150 horas en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	73

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
Anexo A. GRÁFICAS DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL	59
Anexo B. GRÁFICAS DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS	63
Anexo C. CURVAS GRAVIMÉTRICAS DE GANANCIA DE PESO	69
Anexo D. FOTOGRAFÍAS DE PROBETAS UTILIZADAS EN PRUEBAS GRAVIMÉTRICAS	72

## RESUMEN

**TÍTULO:** EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE LAS ALEACIONES 9Cr-1Mo MODIFICADO, 2 ¼ Cr-1Mo Y 304H PREOXIDADAS, EN UN ELECTROLITO DE Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> PURO, A 600°C Y 650°C MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS Y GRAVIMÉTRICAS\*

**AUTORES:** CACERES Sandoval, Elsa Rocío  
ORTIZ Jerez, Andrea Juliana\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Corrosión a altas temperaturas, acero inoxidable 304H, aceros ferríticos T91 y T22, preoxidación, técnicas electroquímicas, técnicas gravimétricas, sulfato de sodio puro.

**DESCRIPCIÓN:** Para entender y predecir cómo es el comportamiento de la corrosión a altas temperaturas en materiales metálicos por depósitos de sales, es necesario estudiar y analizar los mecanismos que conllevan a la degradación del material. Por lo tanto, en el presente trabajo se evaluó la corrosión de tres tipos de aceros, preoxidados y sin preoxidar, en presencia de la sal de sulfato de sodio puro, empleando técnicas electroquímicas, como resistencia a la polarización, pendientes tafel e impedancia electroquímica, y técnicas gravimétricas, como ganancia de peso, a temperaturas de 600°C y 650°C.

Se determinó que el acero que presenta menor velocidad de corrosión es el 304H, siendo el más resistente en presencia de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puro sólido en una atmósfera de aire, debido a que su capa de óxido tenaz formada inicialmente, se mantuvo aún a altas temperaturas. Para el caso de los aceros ferríticos, existió un ligero incremento de la velocidad de corrosión, donde se presentó una pequeña difusión de azufre y formación de sulfuros en la interfase aleación/óxido, ya que esta se fracturó debido a la diferencia de coeficientes de expansión térmica.

En general, un depósito de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puro sólido, sobre los aceros utilizados en sistemas que operan a alta temperatura, no es un factor de riesgo que influya en la degradación de los materiales.

## ABSTRACT

**TITLE:** CORROSION EVALUATION OF 9Cr-1Mo MODIFIED, 2 ¼ Cr-1Mo Y 304H STEELS, PREOXIDATED, IN Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ELECTROLITE PURE, AT 600°C AND 650°C USING ELECTROCHEMICAL AND GRAVIMETRIC TECHNIQUES\*

**WRITERS:** CACERES Sandoval, Elsa Rocío  
ORTIZ Jerez, Andrea Juliana\*\*

**KEYWORDS:** High temperature corrosion, stainless steel 304H, ferritic steels T91 and T22, preoxidation, electrochemical techniques, gravimetric techniques, pure sodium sulphate.

**DESCRIPTION:** To understand and predict how is the behaviour of high temperature corrosion in metallic materials by deposit salts, is necessary study and analyze the mechanisms that produce the degradation of material. Therefore, in the present work was evaluated the corrosion of three types of steels, preoxidated and without preoxidated, coated with pure sodium sulfate, using electrochemical techniques, such as resistance polarization, tafel curves and electrochemical impedance, and gravimetric techniques, such as weight gain, at 600°C and 650°C.

The steel who present the smaller corrosion rate is the 304H, being the most resistant coated with solid pure Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in air, because its resistant oxide layer formed at the beginning, was supported at high temperatures. In the case of ferritic steels, had a little increment of corrosion rate, where presented a little diffusion of sulfur and forming of sulfides at metal/oxide interface, since it was broken because the difference between dilatation coefficients.

In general, a solid pure Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> deposit, over the steels used in systems that work at high temperature, isn't a risk factor that influence in the material's degradation.

## INTRODUCCIÓN

Uno de los mayores problemas que se presentan en los componentes metálicos que operan a alta temperatura, es el ocasionado por la degradación de estos debido a la formación de ciertos productos agresivos que se depositan en ellos acelerando de manera drástica el proceso de corrosión.

La oxidación acelerada de metales o aleaciones cuando sus superficies son recubiertas por una película delgada de sal fundida es conocida como corrosión en caliente. Estos depósitos de sal se encuentran en una variedad de procesos industriales que operan a altas temperaturas. El azufre y el sodio son unas de las principales impurezas contenidas en los combustibles fósiles, las cuales en un ambiente de gas reaccionan para formar el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , que es una de las principales sales que se encuentran en dichos depósitos ya que presentan una estabilidad termodinámica alta, además de ser una de las más predominantes en los combustibles fósiles.

La corrosión a alta temperatura es el resultado de una acción electroquímica donde participan los gases de combustión y la escoria depositada sobre las superficies metálicas que forman una capa de electrolito sólido fundido que a elevadas temperaturas da a lugar a diferentes fenómenos de corrosión.

Generalmente, este tipo de corrosión es grave únicamente cuando la película de sal se funde, de tal forma que el metal y el gas están separados físicamente por un conductor iónico de sal fundida.

Para entender y predecir cómo es el comportamiento de la corrosión a altas temperaturas en materiales metálicos por depósitos de sales fundidas, es necesario estudiar y analizar los mecanismos que conllevan a la degradación del material.

Los mecanismos y la severidad del ataque dependen sensiblemente de la composición de las aleaciones, de la atmósfera en la cual están expuestas y por supuesto de la composición de la sal. Este tipo de corrosión es mayor dependiendo de la composición química del sistema y de las condiciones ambientales, por lo cual, un conocimiento detallado de la química y termodinámica de las especies agresivas que se pueden formar contribuirán a un mejor entendimiento del proceso.

La corrosión en caliente es un problema serio en equipos de generación de energía, en turbinas de gas para barcos y aeronaves, y en otros procesos químicos y sistemas de conversión de energía. Por lo tanto, es importante evaluar la velocidad de corrosión en caliente para diferentes tipos de aceros, a altas temperaturas, en este caso en particular se evaluó tres tipos de aceros (304H, 9Cr-1Mo modificado y 2 ¼ Cr-1Mo) en presencia de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puro a 600 y 650°C, empleando técnicas electroquímicas como impedancia electroquímica, pendientes de Tafel y resistencia a la polarización; y gravimétricas como ganancia de peso.

# 1. CORROSIÓN POR SALES FUNDIDAS

## 1.1. Principios Básicos

Un gran número de sistemas ingenieriles que operan a alta temperatura (480-1100°C) involucran el contacto de materiales cerámicos o metálicos con gases producto de la combustión u otros gases oxidantes que contienen impurezas inorgánicas, como ocurre por ejemplo en las turbinas de gas, generadores de corriente, incineradores, recipientes de procesos electroquímicos, etc<sup>(1)</sup>.

Los combustibles fósiles usados en los sistemas de generación de energía tienen elementos químicos que pueden ser transformados por la reacción de combustión a componentes inorgánicos de menor punto de fusión. Tales depósitos sobre sistemas metálicos, a temperaturas cerca del punto de fusión de estos componentes inorgánicos, causan el fenómeno conocido como corrosión catastrófica o corrosión en caliente. La corrosión en caliente llegó a ser conocida por los ingenieros e investigadores debido a fallas en los tubos de las calderas y luego por el ataque severo a las turbinas de gas<sup>(2)</sup>.

La corrosión en caliente es la oxidación acelerada de los materiales a elevadas temperaturas inducida por una película delgada de depósitos de sal fundida. El proceso de corrosión bajo estas condiciones involucra tanto el depósito como los gases corrosivos<sup>(3,10,11,12,13,14)</sup>. Cuando los gases se enfrían, películas de sal fundida se condensan en los componentes del sistema para generar condiciones altamente corrosivas análogas en algunos

aspectos a la corrosión atmosférica acuosa. Cuando los materiales entran en contacto con estas películas de sales fundidas corrosivas se puede esperar altas velocidades de las reacciones de corrosión, siendo esta aceleración indeseable, lo cual hace que la corrosión sea más severa que en soluciones acuosas<sup>(1)</sup>. El depósito puede alterar los potenciales termodinámicos del medio ambiente sobre la superficie del metal debajo del depósito<sup>(3)</sup>. Los metales y aleaciones en este fenómeno de corrosión están sujetos a velocidades de degradación mucho más altas que en la oxidación gaseosa porque se forma una capa no protectora de óxido porosa formada en su superficie, además de sulfuros en el sustrato.

Este es un grave problema en equipos generadores de energía, turbinas de gas de aviones y de barcos y en otros sistemas de procesos químicos y de conversión de energía<sup>(2)</sup>. Sin embargo, como la disponibilidad de combustibles fósiles de alta calidad puede ser limitada, y las tecnologías de utilización de desechos sólidos y otros procesos de conversión eficiente de energía están bajo desarrollo, el daño por corrosión en caliente está aumentando<sup>(1)</sup>.

El azufre y el sodio son unas de las principales impurezas en los combustibles fósiles, los cuales en un ambiente gaseoso reaccionan para formar  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , que debido a su alta estabilidad termodinámica a elevadas temperaturas, es el componente más común y dominante de los depósitos de sal. Así, una película delgada de sulfato líquido se deposita sobre la superficie de los sistemas calientes por la condensación de los productos de combustión de los combustibles fósiles o, por el contacto directo de las gotas de líquido del flujo de gas caliente. Esta sal fundida exhibe una química ácido/básica donde el  $\text{Na}_2\text{O}$  es el componente básico y el  $\text{SO}_3$  es el componente ácido para el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  puro<sup>(2,14)</sup>.

En un ambiente tanto con actividades de oxígeno como de azufre, el depósito tiende a disminuir la actividad del oxígeno y aumenta la actividad del azufre debajo de él. Por lo tanto, la formación de una capa de óxido protector sobre la superficie puede llegar a ser más difícil para muchas aleaciones<sup>(3)</sup>. En ambientes oxidantes, la capa de óxido se forma más rápidamente debido a las altas actividades de oxígeno. Así, la oxidación es probablemente la reacción de corrosión dominante. Cuando el ambiente es reductor (por ejemplo, bajos potenciales de oxígeno), la reacción de corrosión llega a ser una competencia entre la oxidación y sulfidación. Así, la disminución de la actividad de oxígeno tiende a hacer el ambiente más sulfidante. Inversamente, incrementando la actividad de oxígeno generalmente resulta en un ambiente menos sulfidante, por lo tanto la sulfidación está controlada por las actividades de oxígeno y azufre<sup>(4)</sup>.

Muchos mecanismos han sido propuestos para explicar el ataque acelerado por corrosión; el modelo de flujo de la sal es probablemente el más ampliamente aceptado. Los óxidos pueden disolverse en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como especies aniónicas (flujo básico) o como especies catiónicas (flujo ácido), dependiendo de la composición de la sal. La sal es ácida cuando hay mayor presencia de  $\text{SO}_3$  y básica cuando el  $\text{SO}_3$  es bajo<sup>(4,11)</sup>. Esta sal es un electrolito conductor iónico, por lo tanto la corrosión en caliente es de naturaleza electroquímica e involucra flujo de los óxidos del metal protector, también como solutos ácidos o básicos de la sal fundida<sup>(2,13,14)</sup>.

La severidad de este tipo de ataque, el cual puede ser catastrófico, depende de un gran número de variables como la composición del depósito, atmósfera y ciclos de temperatura, erosión, composición y microestructura de la aleación<sup>(3)</sup>.

Bornstein y DeCrescente<sup>(2,10,11,13,14)</sup> propusieron un mecanismo de corrosión en caliente basado en la disolución (básica) de la capa de óxido protectora por una reacción involucrando el  $\text{Na}_2\text{O}$ , el componente minoritario básico de la sal fundida.

En general, las sales fundidas pueden causar corrosión por la disolución de los constituyentes del material del equipo, ataque selectivo, picado, por medio de reacciones electroquímicas, por transporte de masa debido a gradientes térmicos, por reacción de los constituyentes de la sal fundida con el material y por reacción de las impurezas en la sal fundida con la aleación<sup>(3)</sup>.

Las características más importantes de la corrosión en caliente son:

1. Generalmente las sales fundidas son conductores iónicos así que el ataque por corrosión debe ser electroquímico por naturaleza.
2. Las sales fundidas oxianiónicas (silicatos, sulfatos, carbonatos, fosfatos, etc.) exhiben un comportamiento ácido-básico. La acidez del electrolito frecuentemente define el mecanismo del proceso de corrosión.

Los principales productos de la reacción entre el metal y la película de sal fundida son los óxidos. La solubilidad de estos óxidos en el fundido definen la resistencia a la corrosión<sup>(1)</sup>.

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

sólido, resulta una corrosión aparentemente considerable. Cuando la superficie de la aleación ha sido parcial o totalmente mojada por la sal fundida, se tiene suficientes condiciones para que pueda ocurrir una corrosión severa<sup>(3)</sup>.

La deposición de la película líquida condensada en los componentes de un sistema puede resultar generalmente de uno de estos dos procesos: (1) deposición química: la presión de vapor del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en la fase vapor excede su presión parcial de equilibrio a la temperatura del sustrato, o (2) deposición física: algunas sales líquidas o sólidas pueden desprenderse desde componentes en contra-corriente (por ejemplo un filtro de aire) y atacar por impacto a un sustrato caliente. Así, en la corrosión en caliente, los productos de sulfuro no se forman por reacción de los componentes de azufre en la fase gaseosa, pero si por una interacción metal-sal<sup>(7)</sup>.

La corrosión por sales fundidas tiene básicamente dos etapas: una etapa de iniciación, durante la cual la velocidad de corrosión es lenta y una de propagación en la cual una rápida y a menudo ocurre una corrosión catastrófica.

Durante la primera etapa, la aleación es alterada para hacerla susceptible a un posterior ataque rápido, esta alteración puede incluir el agotamiento del elemento responsable de la formación del óxido protector (usualmente aluminio o cromo), formación de sulfuros en la aleación debido a la penetración del azufre a través de la escama, disolución de óxidos en la sal y crecimiento de esfuerzos en la capa. Estas alteraciones también pueden ocasionar un cambio en la composición de la sal hacia condiciones más corrosivas.

La longitud de la etapa de iniciación varía desde unos segundos hasta miles de horas y depende de un gran número de variables que incluyen la composición y microestructura de la aleación, composición de la sal, atmósfera, temperatura, extensión del ciclo térmico, espesor de la sal, geometría y presencia o ausencia de condiciones erosivas.

En muchos casos, a la etapa de iniciación le sigue la penetración local de la sal a través de la escama y subsecuentemente avanza a lo largo de la interfase capa-aleación. Esta situación, en la cual la sal alcanza los sitios de actividad de oxígeno baja y está en contacto con una aleación agotada en aluminio o cromo, generalmente conlleva a la etapa de propagación. Esta última puede proceder de varios modos dependiendo de las condiciones de exposición y de la aleación<sup>(3)</sup>.

## 1.2. Electroquímica de la sal y estabilidad de fase

Los diagramas de estabilidad de fase son comúnmente utilizados para marcar el estado de equilibrio y para interpretar la formación de varios productos de corrosión<sup>(8,10,11,13)</sup>. Un diagrama de estabilidad de fase tipo Pourbaix para el sistema Na-S-O a 1.173 K se muestra en la figura 1, este diagrama fue construido utilizando las energías estándar de Gibbs de formación para los componentes relevantes y asumiendo la actividad de uno para las fases condensadas en equilibrio mutuo<sup>(2,13)</sup>. La ordenada,  $\log P_{O_2}$ , representa el potencial de oxidación, y la abscisa,  $-\log a_{Na_2O}$ , es el parámetro de basicidad para la sal de  $Na_2SO_4$  puro fundido<sup>(8,11)</sup>.

En la figura (1) el  $Na_2SO_4$  es estable en un amplio rango entre los parámetros  $\log P_{O_2}$  y  $-\log a_{Na_2O}$  (o  $\log P_{SO_3}$ ). Las líneas punteadas sobre el campo de estabilidad del  $Na_2SO_4$  indican las regiones donde predominan

las especies de soluto minoritarias asumiendo coeficientes de actividad de uno para estos solutos<sup>(2,10)</sup>.

Estos límites son útiles en la interpretación de las reacciones de corrosión y los estudios electroquímicos que involucran la reacción de los solutos minoritarios en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puro<sup>(2)</sup>.

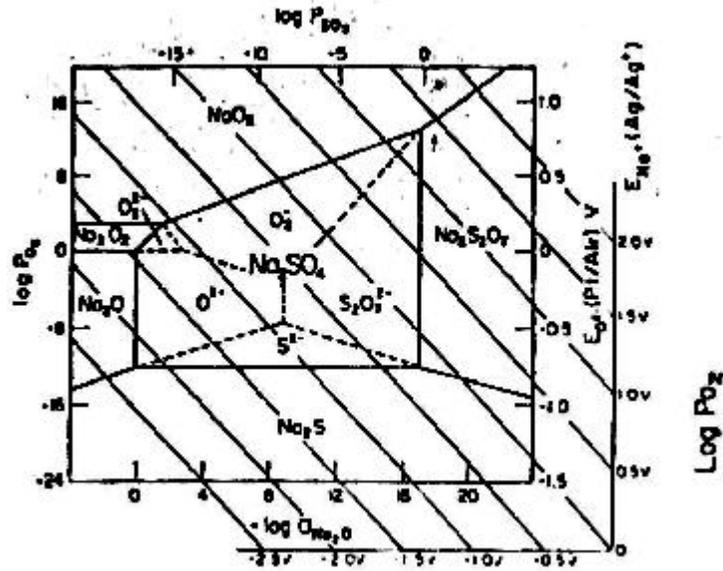


Figura 1. Diagrama de estabilidad de fase Na-S-O para 1173K

Para un fundido de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puro (punto de fusión 1.157 K), existe el siguiente equilibrio ácido-básico:



Con

$$\text{Log } a_{\text{Na}_2\text{O}} + \text{Log } P_{\text{SO}_3} = \frac{\Delta G^\circ(T)}{2.303RT} = -16.7 \quad (2)$$

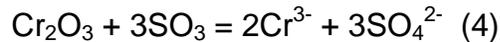
El parámetro  $-\text{Log } a_{\text{Na}_2\text{O}}$  puede ser definido como la basicidad del fundido, y  $\text{Log } P_{\text{SO}_3}$  se refiere a la acidez del fundido. Estos parámetros y la actividad del oxígeno son los más importantes para entender el flujo del óxido y las

reacciones electroquímicas. Afortunadamente, los valores de la basicidad del fundido y la actividad del oxígeno pueden ser medidos por medio del uso de electrodos de referencia electroquímicos de alta temperatura<sup>(2,11)</sup>.

En el caso de la disolución básica, el mecanismo de flujo en aleaciones formadoras de cromo se describe por la reacción:



Y en el caso de la disolución ácida la reacción se describe por:

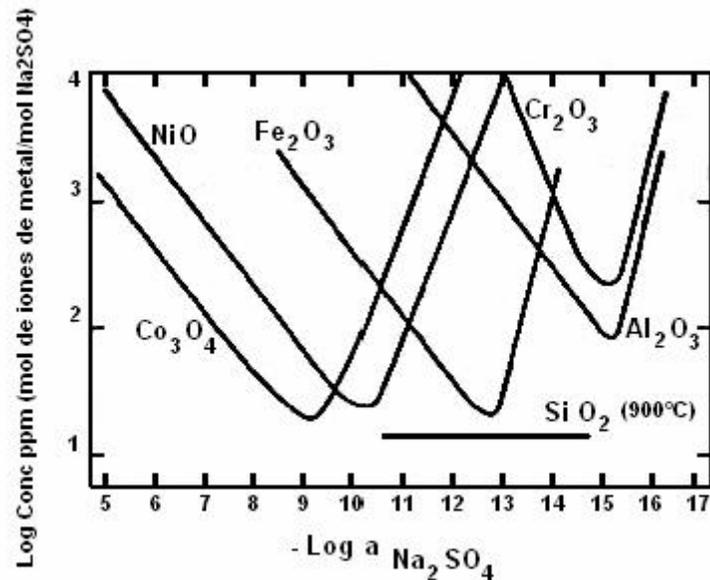


La reacción que prevalece depende de la basicidad y acidez de la mezcla de sal, que es dada por la actividad de la presión parcial del  $\text{SO}_3$  y por la actividad del  $\text{Na}_2\text{O}$  respectivamente. Por otra parte, la velocidad de corrosión es determinada por la solubilidad del óxido de metal en la sal líquida. Adiciones de componentes ácidos o básicos a la sal, sin embargo, puede cambiar las propiedades ácido/básico de la sal. Esto cambia la solubilidad del respectivo óxido de metal de acuerdo a la figura 2 y consecuentemente incrementa o disminuye la velocidad de corrosión.<sup>(15)</sup>

De acuerdo a los diagramas de estabilidad de fase para el sistema Na-Fe-S-O, que indican las solubilidades de los óxidos, tales como los óxidos de hierro y cromo como solutos multivalentes, dependen no solamente de la basicidad del fundido, sino también de la actividad del oxígeno<sup>(2)</sup>.

Del conocimiento de los diagramas de estabilidad de fase Na-Metal-S-O, y por el uso de electrodos de referencia de alta temperatura para indicar las actividades del óxido de sodio y de oxígeno, las solubilidades de los óxidos

de NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puro fundido han sido medidos como una función de la basicidad del fundido a 1200 K y a 1 Atm de oxígeno. De acuerdo con la figura 2, todos los óxidos se disuelven en el fundido ya sean solutos ácidos o básicos, dependiendo de su basicidad; excepto el SiO<sub>2</sub><sup>(2,10,11)</sup>.

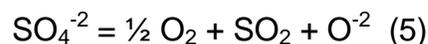


**Figura 2. Medida de solubilidades de óxidos en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fundido a 1200K en una atmósfera de O<sub>2</sub>**

### 1.3. Mecanismos de flujo

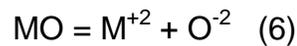
Las reacciones de flujo de sal incluyen flujo básico, en el cual el óxido reacciona con el Na<sub>2</sub>O y se disuelve en la sal como especies aniónicas, y el flujo ácido, en el cual la escama reacciona con el SO<sub>3</sub> y se disuelve como una especie catiónica.

En un depósito líquido de sulfato de sodio, el ión sulfato se descompone de acuerdo a:



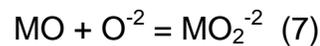
En un fundido de sulfato de sodio que tiene un ión de oxígeno o  $\text{Na}_2\text{O}$ , la actividad está definida por los potenciales del dióxido de azufre y oxígeno.

En el flujo ácido, la concentración del ión oxígeno del fundido es baja comparado al valor requerido para mantener el equilibrio en la reacción de disociación del óxido del metal, de acuerdo a:

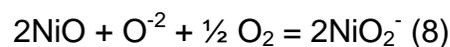


Con concentraciones bajas del ión oxígeno en el fundido del sulfato, el flujo ácido puede ocurrir cuando el óxido del metal simplemente se disuelve en el fundido de acuerdo a la anterior ecuación.

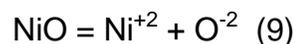
Si la actividad del ión oxígeno del fundido de sulfato es alta comparada con aquella para formar aniones complejos de acuerdo al equilibrio siguiente:



Luego los iones complejos se pueden formar y el óxido del metal se disuelve en el fundido del sulfato como un anión complejo. Esto es conocido como un flujo básico. Tomando como ejemplo el  $\text{NiO}$ , la solubilidad se incrementa con el incremento de la actividad del  $\text{Na}_2\text{O}$  (decreciendo  $P_{\text{SO}_3}$ ) de acuerdo a la reacción:



la cual corresponde a un flujo básico y se incrementa con la disminución de la actividad de  $\text{Na}_2\text{O}$  de acuerdo a la reacción:



que corresponde a un flujo ácido. Similar comportamiento en solubilidad ocurre en otros ácidos.

Por supuesto, la estabilidad de los diferentes aniones complejos varía y las condiciones que conllevan a un flujo ácido de un óxido podrían igualmente causar flujo básico en otro óxido. Las curvas para los diferentes óxidos son desplazadas hacia la izquierda o derecha de cada una de ellas, dependiendo de las estabildades relativas de los compuestos involucrados.

### 1.3.1. Flujo básico

En general, estas teorías proponen que la escama de óxido protector se disuelve en la sal en el sitio de reacción y el óxido es precipitado en algún otro sitio donde la solubilidad local es más baja.

La velocidad de oxidación de un metal sufriendo corrosión en caliente puede explicar mejor este mecanismo. La figura 3 muestra esquemáticamente la secuencia de reacción.

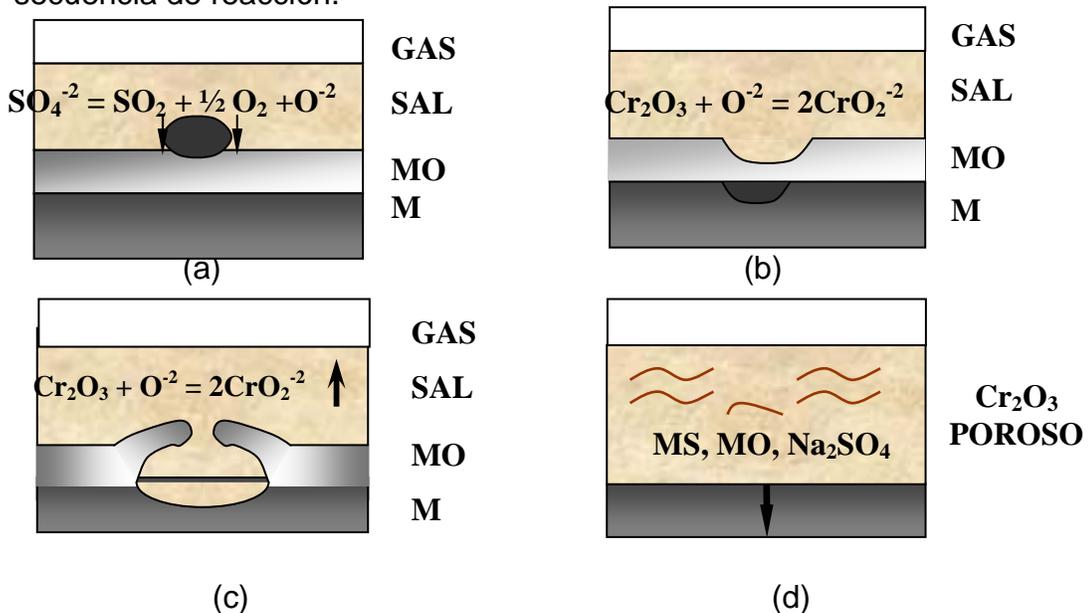


Figura 3. Esquema de un metal sufriendo corrosión en caliente

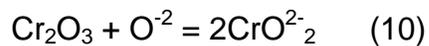
Una capa delgada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se forma en el calentamiento, la cual es cubierta por el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mientras se funde. La formación continua del óxido disminuye rápidamente la presión parcial del oxígeno en la sal, y el potencial del azufre se incrementa llevando al transporte a través del óxido delgado y la formación del sulfuro en la interface metal-escama, figura 3a. El mecanismo más probable es el transporte de moléculas de  $\text{SO}_2$  que penetran a través de defectos en la capa como microgrietas.

La fuente de  $\text{SO}_2$  es la disociación del sulfato de acuerdo a la ecuación (5). Como puede verse, mientras que el  $\text{SO}_2$  y el  $\text{O}_2$  son consumidos, la actividad del ión óxido en la sal se incrementará para mantener el equilibrio produciendo que la sal sea más básica. El incremento en la basicidad será más alto en las áreas donde los sulfuros se forman, es decir, donde el  $\text{SO}_2$  es consumido más rápidamente, y en esas regiones la escama de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  reaccionará para formar iones de cromato solubles en el fundido de acuerdo a la figura 3b, el cual difundirá hacia la interfase sal/gas, donde la concentración del ión óxido es baja y reprecipitará como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

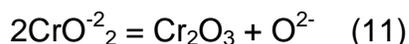
La disolución de la escama permite entonces que la sal penetre y se expanda a lo largo de la interfase escama-metal (figura 3c) levantando y quebrando la capa. El rompimiento de la escama también permite la penetración del oxígeno que oxida los sulfuros, de ese modo liberando azufre que penetra posteriormente en el metal.

La repetición de este proceso produce una escama de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  poroso y similar a una colmena (figura 3d) y resulta en la difusión del azufre y, subsecuentemente, oxígeno a lo largo de los límites de grano del metal.

De este modo las condiciones están establecidas para el flujo básico de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  por medio de la reacción:



Formando iones cromatos en solución en la sal fundida. Estos iones emigran a través de la capa de sal hacia sitios con potenciales de oxígeno más altos cercanos a la interfase sal-atmósfera, donde ellos precipitan afuera como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , liberando iones oxígeno de acuerdo a:



El alto potencial de oxígeno en esta posición hace que la reacción (10) se reverse de tal manera que la actividad del ión de óxido, o  $\text{Na}_2\text{O}$ , llegue a ser demasiado baja para soportar la existencia de los iones complejos los cuales se descomponen como se demostró anteriormente<sup>(4)</sup>.

### 1.3.2. Flujo ácido

El flujo ácido puede ser subdividido en flujo ácido inducido por la aleación, en el cual, las condiciones del ácido en la sal son establecidas por la disolución de las especies desde la aleación, las cuales reaccionan con el  $\text{Na}_2\text{O}$ ; y en el flujo ácido inducido por el gas, en el cual las condiciones del ácido son establecidas por medio de la interacción con la fase gas.

El flujo ácido inducido por la aleación es generalmente el resultado de la disolución de los óxidos de los metales refractarios en el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (es decir, Mo, W y V formando molibdatos, tungstanatos y vanadatos, respectivamente) disminuyendo la concentración del ión óxido de la sal fundida, haciendo que la sal sea mucho más ácida y ocurriendo disolución de los óxidos en la sal por disociación. Después de un período corto de incubación, una ganancia en peso rápida ocurre de manera acelerada. La capa de óxido formada sobre la superficie durante la reacción es muy porosa y gruesa con una

textura en forma estratificada, que se desprende cuando se enfría a temperatura ambiente.

El ataque ácido inducido por gas ocurre cuando la atmósfera contiene presiones parciales relativamente altas de  $\text{SO}_3$ , el componente ácido del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Bajo estas condiciones, resulta un fundido de sal de baja actividad de  $\text{Na}_2\text{O}$  o de ión óxido. Esta forma de corrosión en caliente prevalece a bajas temperaturas, entre 600 y 800°C. El mecanismo exacto de esta forma de corrosión permanece todavía incierto, pero las morfologías de la corrosión, que a menudo son en forma de picado, han sido bien caracterizadas<sup>(4)</sup>.

#### **1.4. Mecanismos de la corrosión en caliente**

Hoy es generalmente aceptado que el flujo ácido o básico de la capa o partes de ésta es la reacción inicial predominante de la corrosión en caliente. Se cree que el flujo básico predomina en la corrosión en caliente a alta temperatura (Tipo I: 825-900°C) mientras que el flujo ácido, debido al  $\text{SO}_3$  en la fase gaseosa, es una reacción inicial importante en la corrosión en caliente a baja temperatura (Tipo II: 600-800°C)<sup>(17)</sup>.

##### **1.4.1. Corrosión en Caliente Tipo I**

Este tipo de corrosión se observa en el rango de temperatura entre 825 y 900°C, cuando la película de sal condensada está líquida (punto de fusión del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  puro es 884°C). La capa de óxido protectora es disuelta por la sal fundida<sup>(5,10,14)</sup>. La microestructura típica para la corrosión en caliente a alta temperatura muestra la formación de sulfuros y una falta de componentes reactivos en el sustrato de la aleación. Los productos de corrosión externa

comprenden frecuentemente óxidos precipitados disueltos en la película de sal.

Un criterio para sustentar la corrosión en caliente de un metal puro, sugiere que el gradiente de solubilidad de un óxido protector en la película de sal es negativo en la interfase capa/sal:<sup>(2, 10, 14)</sup>

$$\left[ \left( \frac{d \text{ solubilidad del óxido}}{dx} \right) \right]_{x=0} < 0 \quad (12)$$

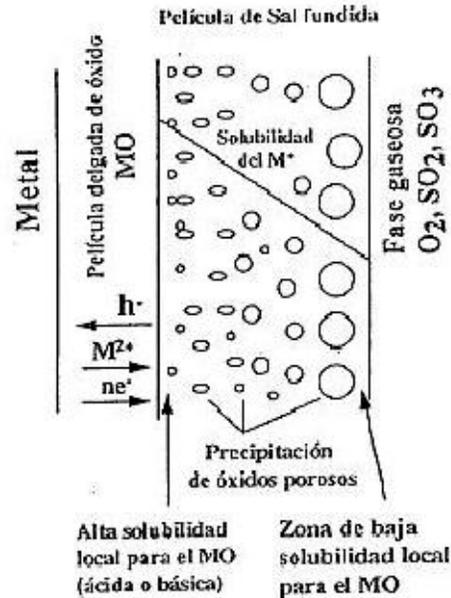
donde es necesario para mantener la disolución del óxido protector y por lo tanto mantener una velocidad de corrosión acelerada. Si una reacción de sulfidación genera una alta concentración de iones óxido en la interfase óxido/fundido, esta interfase puede llegar a ser más básica que la interfase gas/metál después del ataque de la reacción de sulfidación, y por lo tanto, un gradiente de basicidad significativo podría ser establecido a través de la película delgada de sal fundida<sup>(17)</sup>.

Así, como se ilustra en la figura 4, la capa de óxido puede disolverse hasta la concentración de saturación en la interfase capa/sal, el soluto podría difundir bajo un gradiente de concentración en la película de sal y reprecipitar el óxido como partículas no protectoras donde la solubilidad del óxido fue localmente excedida<sup>(2,10,14)</sup>.

#### **1.4.2. Corrosión en Caliente Tipo II**

Esta corrosión en caliente a “baja temperatura” ocurre por debajo del punto de fusión del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  puro. De los estudios de corrosión en caliente a baja temperatura, se deduce que la morfología de los productos de corrosión está caracterizada por un ataque no uniforme en forma de picadura con

solamente una pequeña formación de sulfuros cerca de la interfase aleación/capa y una pequeña falta de cromo o aluminio en el sustrato de la aleación<sup>(2,10)</sup>.



**Figura 4. Esquema de la reprecipitación de un óxido MO poroso debido al gradiente de solubilidad de una película de sal fundida.**

### 1.5. Oxidación de las Aleaciones

Los componentes de una aleación tienen diferentes afinidades por el oxígeno y no se difunden con la misma velocidad dentro del óxido o en la aleación. Los óxidos de los componentes pueden ser miscibles entre sí y formar una solución sólida, o pueden ser completa o parcialmente inmiscibles produciendo una costra multifásica. En términos generales y buscando la mayor simplificación, una reacción en alta temperatura consta de los siguientes cuatro pasos:

1. Adsorción de un componente gaseoso.

2. Disociación y transferencia de un electrón por la molécula gaseosa.
3. Nucleación y crecimiento de los cristales de óxido.
4. Difusión y transporte de cationes, aniones y electrones a través del producto formado.

### **1.5.1 Propiedades de los óxidos**

La velocidad de oxidación de una aleación puede ser minimizada si la capa de óxido tiene una combinación de propiedades favorables tales como:

1. La capa debe tener una buena adherencia para prevenir el descostramiento.
2. El punto de fusión del óxido debe ser alto.
3. El óxido debe tener baja presión de vapor para que resista la evaporación.
4. La capa de óxido y el metal deben tener coeficientes de expansión térmica similares.
5. La capa debe tener baja conductividad eléctrica y bajo coeficiente de difusión para iones de metal y de óxido <sup>(24)</sup>.

### **1.6. Celda de Experimentación**

Las medidas electroquímicas especialmente en estudios de corrosión tienen como objetivo posibilitar una comparación del comportamiento de los diferentes materiales. Estas mediciones pueden ser un método adicional a los métodos de estudio gravimétricos y metalográficos en la investigación de los fenómenos de corrosión.

El conocimiento del comportamiento del potencial de un material bajo estudio, “electrodo de trabajo”, en presencia de un electrolito es fundamental

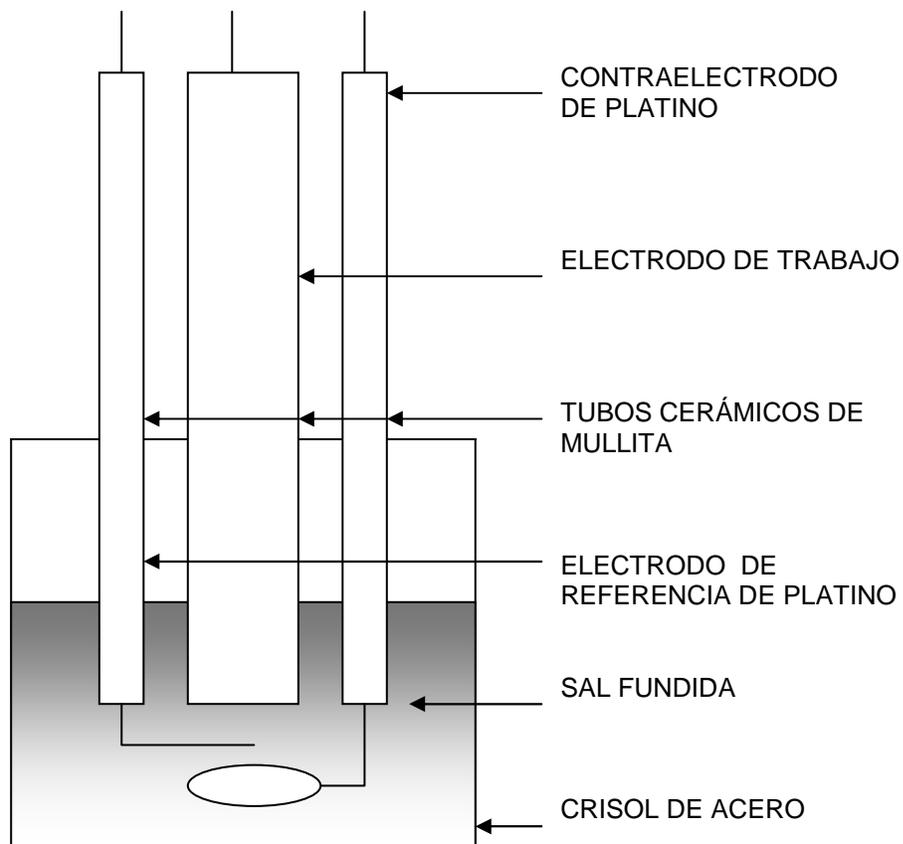
para la mayoría de las investigaciones de corrosión por medio de métodos electroquímicos. El conocimiento del potencial de corrosión libre, así como las reacciones parciales, posibilitan interpretaciones importantes del estado del material, “activo, pasivo, o pseudo pasivo”.

La medida de la diferencia de potencial entre el espécimen y el electrolito como valor significativo no se puede realizar en forma directa y por eso es necesario, un electrodo de referencia (ER), con el cual se pueda medir el voltaje de la celda. Además, se debe buscar una aplicación que posibilite usar un electrodo de referencia sin cambios, cuyo potencial debe ser conocido entre el alambre metálico al espécimen y el alambre metálico al ER, como se observa a continuación. <sup>(4,16)</sup>

### ***ALAMBRE / ET // ELECTROLITO // ER / ALAMBRE***

Las medidas de los potenciales de corrosión a altas temperaturas son necesarias para el control y monitoreo de procesos industriales y es de importancia realizar tales mediciones bajo condiciones de proceso; cuando se van a realizar pruebas de corrosión a altas temperaturas. <sup>(16)</sup>

Para el estudio de la corrosión en caliente por medio de técnicas electroquímicas, se utilizó el diseño de una celda electroquímica de tres electrodos similar a la mostrada en la figura 5, donde las probetas que se emplearon fueron obtenidas de tubos comerciales de los aceros en estudio y se utilizó el platino como electrodo de referencia debido a su estabilidad y reproducibilidad.



**Figura 5. Detalle del arreglo de la celda electroquímica**

Este diseño tiene la ventaja de ser fácilmente introducido en el horno cilíndrico, mantener los electrodos de una manera fija que no se muevan durante la experimentación, poder retirar los electrodos, aislarlos y además, que permite realizar una gran cantidad de experimentos.

El sistema consiste de:

- ❖ Soporte de la celda: Barra de Acero Inoxidable 316.
- ❖ Contenedor de las Sales: Crisol de Cuarzo.
- ❖ Tapa del crisol con fija electrodos: de Acero Inoxidable 316.<sup>(19)</sup>

## **1.7. Técnicas Electroquímicas**

Las medidas electroquímicas son la base para la evaluación de la corrosión tanto en el laboratorio como in-situ. Por lo tanto, las técnicas electroquímicas son el método principal de las investigaciones para apreciar la cinética y los mecanismos de las reacciones anódicas y catódicas.

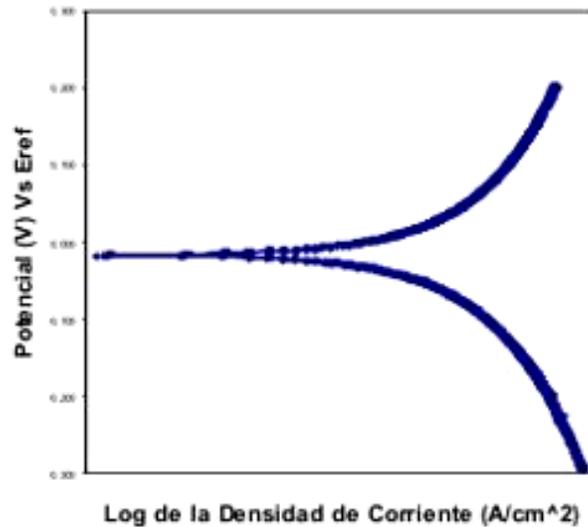
Los métodos electroquímicos básicos comprenden las Medidas de Polarización Electroquímica, Resistencia a la Polarización Lineal, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y otras técnicas más recientes como Ruido Electroquímico. Los tres primeros métodos son técnicas en donde se aplica a la celda electroquímica corriente alterna o corriente directa y las resistencias o impedancias de la celda son medidas. Estas técnicas pueden ser usadas para obtener velocidades de corrosión y son generalmente usadas en la investigación de fenómenos de corrosión localizada como son el picado, la corrosión en grietas y el comportamiento de la corrosión por esfuerzos.

### **1.7.1. Medida de la Polarización Electroquímica**

La medida de la polarización electroquímica o extrapolación de Tafel, es una técnica que se basa en el estudio de la polarización anódica y catódica. Los cálculos experimentales requieren de los valores de las corrientes y de los potenciales aplicados para establecer el diagrama de polarización.

El potencial de electrodo es graficado contra el logaritmo de la corriente aplicada. Las curvas anódicas y catódicas no son lineales a bajas corrientes, pero a altas corrientes pueden ser lineales con respecto al logaritmo de la corriente. Estas regiones lineales son referidas como las regiones de Tafel, ver figura 6. En esta región la corriente aplicada es igual a la diferencia entre

las corrientes correspondientes a los procesos de oxidación y reducción. Las regiones de Tafel, si se presentan, son normalmente identificadas aproximadamente en  $\pm 0,05V$  desde el potencial de corrosión.



**Figura 6. Curva característica de polarización electroquímica**

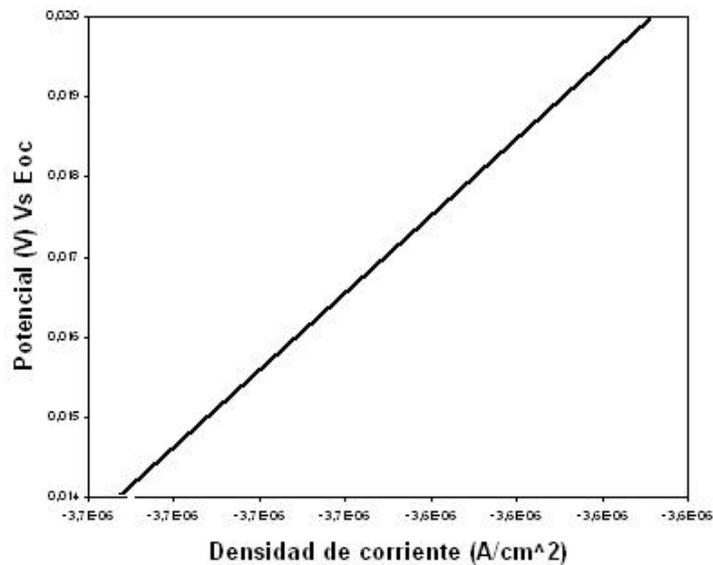
La determinación de las velocidades de corrosión desde las curvas de polarización es normalmente llevada a cabo por la extrapolación de las regiones de Tafel hasta el potencial libre de corrosión ( $E_{corr}$ ). Al potencial de corrosión, la velocidad de la reacción anódica es igual a la de la reacción catódica y la corriente de corrosión se puede medir ( $I_{corr}$ ). Las curvas de polarización pueden ser usadas también para investigar los mecanismos de las reacciones de corrosión. Típicamente, las regiones de pasividad y actividad para los metales exhibiendo transiciones activo-pasivas pueden ser identificadas y los requerimientos de corriente para los sistemas de protección anódica y catódica pueden ser establecidos.

### **1.7.2. Medida de la Resistencia a la Polarización Lineal**

El método de la resistencia a la polarización lineal es usado para monitorear la corrosión in-situ como en investigaciones en el laboratorio.

La Resistencia de Polarización ( $R_p$ ), se define como la resistencia de un espécimen a la oxidación durante la aplicación de un potencial externo. La velocidad de corrosión está relacionada directamente con la  $R_p$  y se puede calcular a partir de ella. Además, esta técnica se encuentra fundamentada en la ecuación de Butler-Volmer. En esta ocasión la contribución anódica y catódica tienen simultáneamente importancia, no como en el caso de extrapolación Tafel en que una de las contribuciones se podía despreciar, dado que esta técnica opera a bajos sobrepotenciales.

En un experimento de Resistencia de Polarización, se obtienen los datos variando un rango de  $\pm 20$  mV alrededor del  $E_{corr}$ . Un barrido típico inicia a -20 mV vs.  $E_{corr}$  y termina a +20 mV vs.  $E_{corr}$ . La velocidad de barrido típica es de 0.1 mV/seg. Se gráfica el potencial aplicado vs. la corriente medida, según la figura 7.



**Figura 7. Gráfica de resistencia a la polarización lineal**

La aplicación más útil de la medición de  $R_p$  está en el cálculo de la velocidad de corrosión. La  $R_p$  se determina calculando la pendiente de la región lineal de la curva. Se puede observar que la pendiente tiene unidades de resistencia, por ello el nombre de Resistencia de polarización.

La ecuación 13 muestra la relación entre el valor de  $R_p$ , las pendientes de Tafel, y la velocidad de corrosión.

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{b_a b_c}{2.303 * I_{corr} (b_a + b_c)} \quad (13)$$

Donde:

$R_p = \Delta E / \Delta i$  es la pendiente de la región lineal

$\Delta E$  = Diferencia de potencial; se expresa en voltios (V)

$\Delta i$  = Diferencia de corriente; se expresa en microamperios ( $\mu A$ )

$b_a$  = Pendiente de Tafel anódica (V/década)

$b_c$  = Pendiente de Tafel catódica (V/década)

2.303 = logaritmo natural de diez

$I_{corr}$  = corriente de corrosión ( $\mu A$ ).

El valor de  $R_p$  ayuda a estimar la vida útil de un material para resistir la corrosión. Puesto que la  $R_p$  es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión, es fácil clasificar un número de materiales de acuerdo a sus valores de  $R_p$ . Asumiendo que todas las muestras tienen la misma área de superficie, los materiales con la  $R_p$  más baja, presentan la más alta velocidad de corrosión.

Existen dos ventajas de la técnica de  $R_p$  sobre otras técnicas de corriente directa como extrapolación de Tafel: primero, la medición de  $R_p$  se hace en un tiempo mucho más pequeño; segundo, la técnica  $R_p$  expone al espécimen

a voltajes más pequeños, y así no se cambia significativamente la superficie del espécimen.

Las dimensiones del cociente que determina la pendiente de interés pertenecen a las de una resistencia, de aquí el nombre del *método propuesto por Stern y Geary*, donde la intensidad de corrosión se obtiene mediante la ecuación (14).

$$I_{\text{corr}} = B/R_p \quad (14)$$

donde:

B = constante definida por las pendientes anódica y catódica.

R<sub>p</sub> = resistencia a la polarización

### **1.7.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica**

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta correspondiente.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una pequeña señal de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias”.

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizado en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) está dada por la ley de Ohm:

$$E=IR \quad (15)$$

En donde E es en voltios, I en amperios y R en ohms. En el caso de una señal alterna la expresión equivalente es la siguiente:

$$E=IZ \quad (16)$$

En esta ecuación Z representa la impedancia del circuito, con unidades de ohm.

La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida, por la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el “espectro de impedancia”.

Los datos obtenidos en estos ensayos, son reportados por los equipos comerciales en una de dos formas:

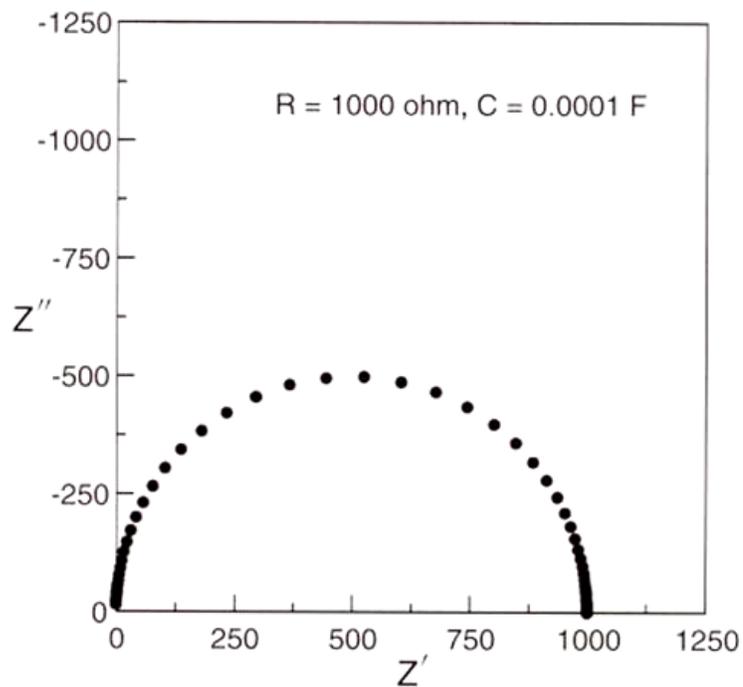
- a) Módulo de impedancia (|Z|) y ángulo de fase ( $\phi$ ).
- b) Componente real de la impedancia total ( $Z'$ ) y componente imaginaria de la impedancia total ( $Z''$ ).

Estos dos métodos que describen los datos de impedancia son la base de dos maneras comunes de presentar los datos, denominados gráficos de Nyquist y de Bode.

El gráfico de Nyquist también conocido como gráfico de plano complejo se presenta en la figura 8 y corresponde a graficar  $Z''$  contra  $Z'$ .

Los gráficos de Bode son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra frecuencia y existen diferentes variantes. Los gráficos más comunes de Bode son:

- a) Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ( $|Z|$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia ( $f$ ).
- b) Ángulo de fase ( $\phi$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia ( $f$ )<sup>(20)</sup>.



**Figura 8. Gráfico de la respuesta de impedancia de un sistema de corrosión.**

## 1.8 Técnicas Gravimétricas

El propósito de los experimentos de corrosión es generalmente tendiente a obtener la cinética de la reacción y los mecanismos de corrosión de un metal o aleación bajo un conjunto particular de parámetros de exposición; es decir, temperatura, presión, composición del gas, etc. El caso más simple es cuando se expone una muestra de masa y dimensiones conocidas en un horno por un tiempo determinado. La muestra luego es enfriada y pesada para determinar el grado de oxidación que sufrió; posteriormente los productos pueden analizarse por diversas técnicas electrónicas (microscopía electrónica de barrido, transmisión, microsonda, etc.) y metalúrgicas. La principal diferencia de esta técnica es que no permite observar las etapas intermedias del proceso.

Las primeras investigaciones sobre corrosión se llevaron a cabo solo para determinar las velocidades de oxidación y no los mecanismos, la velocidad de formación de un óxido sobre un metal puede investigarse por varios métodos:

- a) La cantidad de metal consumido. En la práctica esto puede llevarse a cabo por la observación de la pérdida de masa de la muestra o el espesor residual del metal; en ambos casos la muestra puede sacarse del horno interrumpiendo el proceso.
- b) La cantidad de oxígeno consumido. Esto se lleva a cabo observando la cantidad de ganancia en peso de la muestra, o el oxígeno utilizado. Ambos métodos pueden ser monitoreados continua y automáticamente.
- c) La cantidad de óxido producido. Esto puede realizarse observando la masa del óxido formado o midiendo el espesor del óxido. Por

supuesto, en este caso al igual que el primero es necesario destruir la muestra.

De los métodos anteriores, solo el de monitoreo de la ganancia en peso de la muestra o de la cantidad de oxígeno consumido, dan la posibilidad de obtener la cinética continua del proceso; todos los demás métodos requieren la destrucción de la muestra para obtener algún resultado, y esto implica que para obtener la cinética es necesario utilizar un gran número de muestras. Utilizando un método continuo una sola muestra proporcionará la cinética continua de la reacción. Cualquiera de las variables antes mencionadas (ganancia en peso, cantidad de oxígeno consumido, etc.), pueden medirse como una función del tiempo y de la temperatura para dar una representación mas completa de la reacción.

La experiencia muestra que esencialmente tres tipos de leyes cinéticas se observan en corrosión a alta temperatura, esta son:

1. Ley logarítmica:  $X = K \ln(Bt + 1)$
2. Ley parabólica:  $X^2 = K_p t + C_p$
3. Ley lineal:  $X = K_t t + C_l$

Donde B es una constante,  $K_p$  y  $K_l$  son las constantes de la reacción, t es el tiempo, X puede representar el espesor del óxido o el oxígeno consumido o el cambio de peso por unidad de área,  $C_p$  y  $C_l$  son constantes ligadas a los periodos de incubación.

La ley de velocidad logarítmica representa generalmente estados iniciales de nucleación del proceso de corrosión, la ley de velocidad parabólica se ajusta principalmente a los procesos controlados por difusión de especies reaccionantes, y está ligada con la formación de costras o productos de

corrosión compactos que conforme crecen ofrecen protección al metal base; la ley de velocidad lineal esta asociada con un rompimiento continuo de la costra (volumen específico del óxido mucho mayor al del metal o en presencia de esfuerzos termomecánicos) o a la formación de costras porosas no protectoras (volumen específico del óxido menor al del metal). Bajo ciertas condiciones, algunos sistemas metálicos pueden mostrar combinación de las leyes cinéticas.

## 2. METODOLOGÍA

El presente trabajo se realizó siguiendo el esquema descrito en la figura 9.

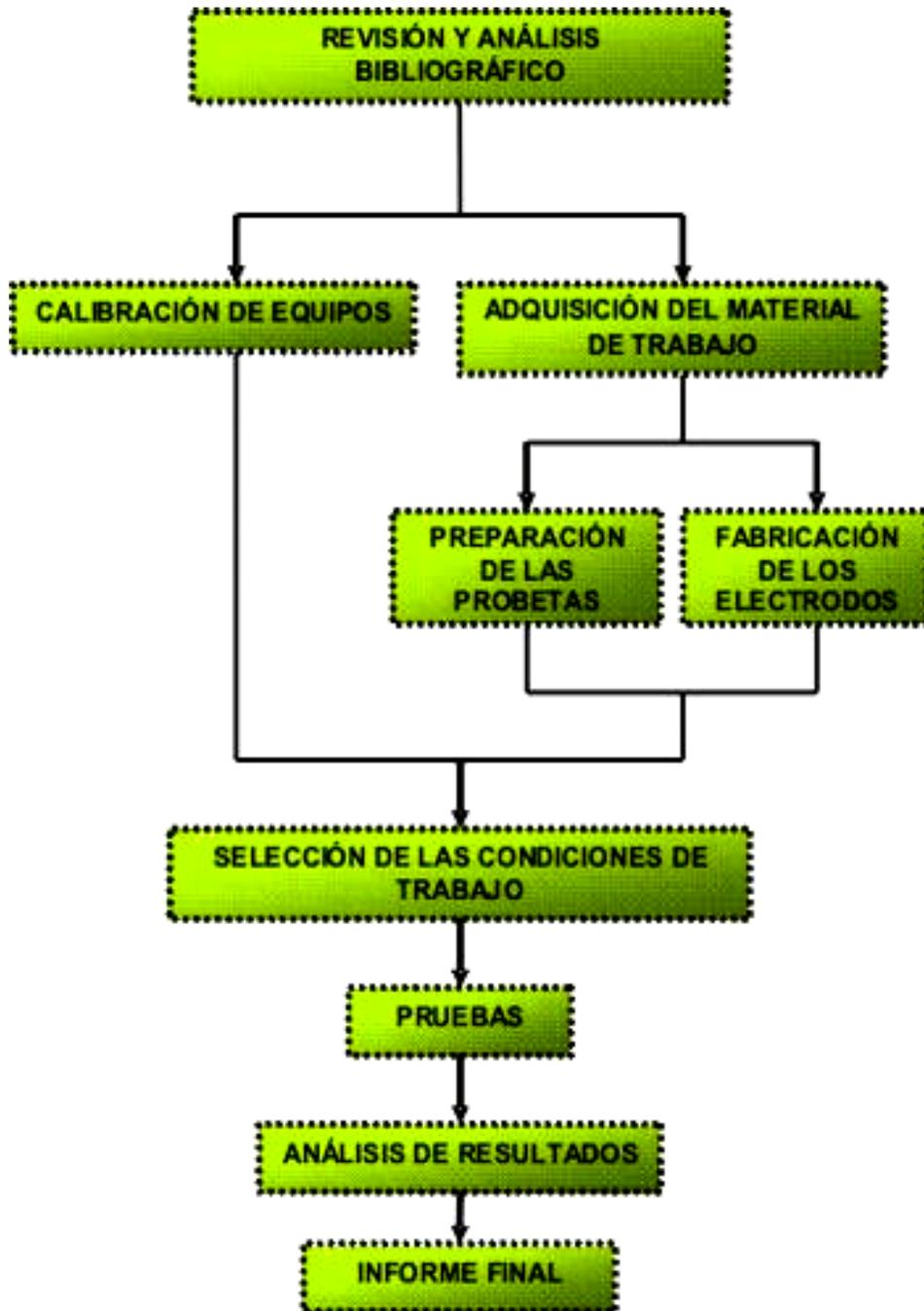


Figura 9. Diagrama de flujo que describe el plan de trabajo.

**2.1. Revisión Bibliográfica:** Se realizó una búsqueda detallada y precisa de los temas involucrados con el desarrollo del proyecto (conceptos básicos, manejo de equipos, realización de las pruebas y análisis de resultados), por medio de consultas con el director del proyecto, Internet, libros, revistas disponibles en la biblioteca de la universidad y fuera de ella.

**2.2. Adquisición del Material de Trabajo:** Se adquirieron los materiales necesarios para el desarrollo de la parte experimental del trabajo de grado.

- ✓ Probetas: de dimensiones 9 X 9 X 3 mm cada una, de los aceros 304H, 2¼Cr-1Mo y 9Cr-1Mo modificado en estado normalizado, (aceros suministrados por el ICP).
- ✓ Sal: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puro, con un punto de fusión de 884°C
- ✓ Electrodo: Alambre de Platino de alta pureza, tubos de mullita, pegamento cerámico resistente a alta temperatura (ceramabond).
- ✓ Soldadura: de platino; material de aporte necesario para la unión del alambre de platino con la probeta.

**2.2.1. Composición química de los aceros:** Esta se muestra en la tabla 1.

**2.3. Preparación de las Probetas:** las probetas tuvieron una preparación especial para que los datos a obtener fueran confiables. Esto se realizó tanto para las pruebas gravimétricas como electroquímicas.

- ✓ Las esquinas se suavizaron para asegurar una distribución homogénea del óxido en la superficie de la muestra durante la preoxidación, además de evitar resultados confusos que podrían ser generados por un tipo de corrosión localizada diferente a la esperada por el proceso de corrosión en caliente.
- ✓ Limpieza según la Norma ASTM G-1

- ✓ Peso de las probetas en una balanza analítica y enumeración para su posterior identificación.
- ✓ Medida de cambio de peso después de la exposición en las muestras sometidas a pruebas gravimétricas.

COMPOSICIÓN QUÍMICA	304H*	T91*	T22*
%C	0.045	0.094	0.09
%Mn	1.475	0.431	0.49
%P	0.013	0.016	0.015
%S	0.003	0.006	0.01
%Si	0.457	0.37	0.31
%Cu	0.494	0.02	-----
%Ni	8.333	0.077	-----
%Cr	18.06	8.618	2.19
%Mo	0.456	0.965	0.91
%V	0.063	0.204	-----
%Nb	0.034	0.086	-----
%Ti	0.002	0.009	-----
%Al	-----	0.029	-----
%Co	0.154	0.019	-----
%Sn	-----	0.006	-----
%Fe	Balance	Balance	Balance

\*Datos suministrados por el ICP

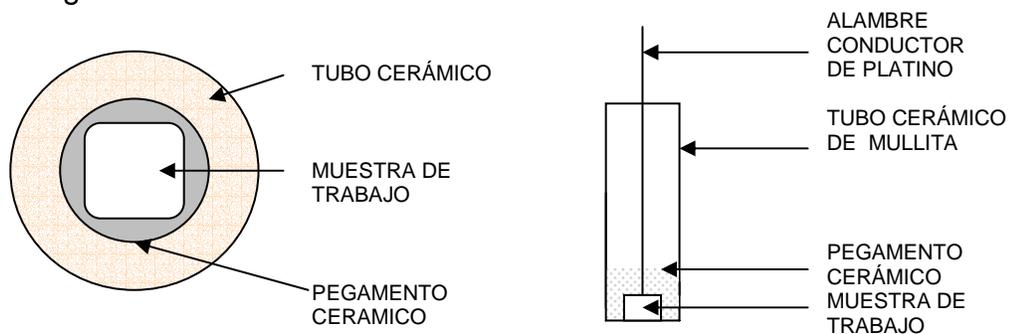
**Tabla 1. Composición química de los aceros evaluados en la investigación.**

**2.4. Fabricación de los Electrodo:** Con base en la información recopilada en la fase uno, se elaboraron los electrodos de trabajo, referencia y contra-electrodo, necesarios para el desarrollo de las pruebas experimentales. Ver fotografía 1.



**Fotografía 1. Arreglo de los electrodos de la celda electroquímica**

- ✓ Electrodo de Trabajo: Consta de un tubo de mullita, alambre de platino y la probeta. La unión del alambre con la probeta se realizó aplicando un punto de soldadura en el sitio donde se encuentra el orificio, posteriormente se aplicó el cemento cerámico como relleno entre la probeta y el tubo de mullita para asegurar que la probeta quede fija, y para prevenir el contacto entre el platino y la sal; ver Figura 10.



**Figura 10. Arreglo del electrodo de trabajo de la celda electroquímica**

- ✓ Electrodo de referencia: Consta de un tubo de mullita y alambre de platino que fue introducido en el tubo, el cual se relleno con

pegamento cerámico para que de este modo el alambre quedara fijo dentro de él. Ver Figura 5.

- ✓ Contraelectrodo: Consta de un tubo de mullita y alambre de platino con una terminación en forma de aro, el cual se introdujo en el tubo y este se rellenó con pegamento cerámico para fijarlo; ver Figura 5.

**2.5. Calibración de Equipos:** Se determinaron las condiciones óptimas de trabajo de los equipos que se emplearon para realizar las pruebas, además se hizo una calibración que aseguró el buen funcionamiento de los mismos.

**2.6. Selección de las Condiciones de Trabajo:** Las temperaturas de trabajo seleccionadas fueron de 600<sup>o</sup> y 650<sup>o</sup>C con un electrolito de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puro. El tiempo de duración de las pruebas se determinó por medio de ensayos preliminares para cada tipo de acero. Se tuvo en cuenta las siguientes variables: Temperatura, tiempo y tipo de acero.

**2.7. Pruebas:** Las técnicas experimentales empleadas para el desarrollo de la investigación se dividieron en dos; las técnicas electroquímicas las cuales fueron realizadas para muestras preoxidadas y consistieron en: extrapolación de Tafel, resistencia a la polarización lineal e impedancia electroquímica; y la técnica gravimétrica en la cual muestras preoxidadas inmersas en sal, no preoxidadas inmersas en sal y blancos (sin preoxidar y sin sal) fueron empleadas con el fin de comparar el comportamiento de las aleaciones bajo diferentes condiciones.

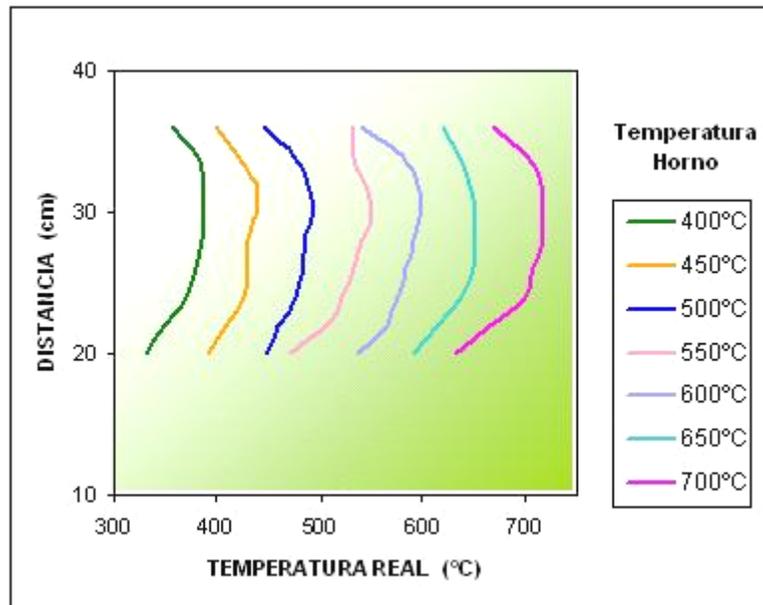
**2.8. Análisis de Resultados:** Por medio de los datos obtenidos, se hizo un análisis de la velocidad y posibles mecanismos de corrosión.

**2.9. Conclusiones y Recomendaciones**

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Preoxidación

Con el fin de simular las condiciones de planta para el desarrollo de la presente investigación, las probetas de los diferentes aceros fueron preoxidadas en el horno horizontal, el cual fue calibrado con anterioridad para determinar la temperatura en las diferentes zonas. Ver Figura 11.



**Figura 11. Curva de calibración del horno horizontal empleado en la preoxidación de las muestras**

Para cada acero se determinó una temperatura adecuada, con el fin de obtener una capa de óxido uniforme, compacta y estable. Para los aceros empleados las temperaturas utilizadas fueron las siguientes: ver tabla 2.

ACERO	*TEMPERATURA (°C)
304H	850
9Cr-1Mo modificado	700
2 ¼ Cr – 1Mo	650

\*Datos suministrados por el ICP

**Tabla 2. Temperaturas utilizadas para los diferentes aceros**

Luego de colocar las probetas en la posición adecuada en la bandeja del horno horizontal, la velocidad de calentamiento fue de 100°C/hora en presencia de un flujo de oxígeno de 30cm<sup>3</sup>/min hasta llegar a la temperatura señalada para cada acero, la cual se sostuvo por 20 minutos.

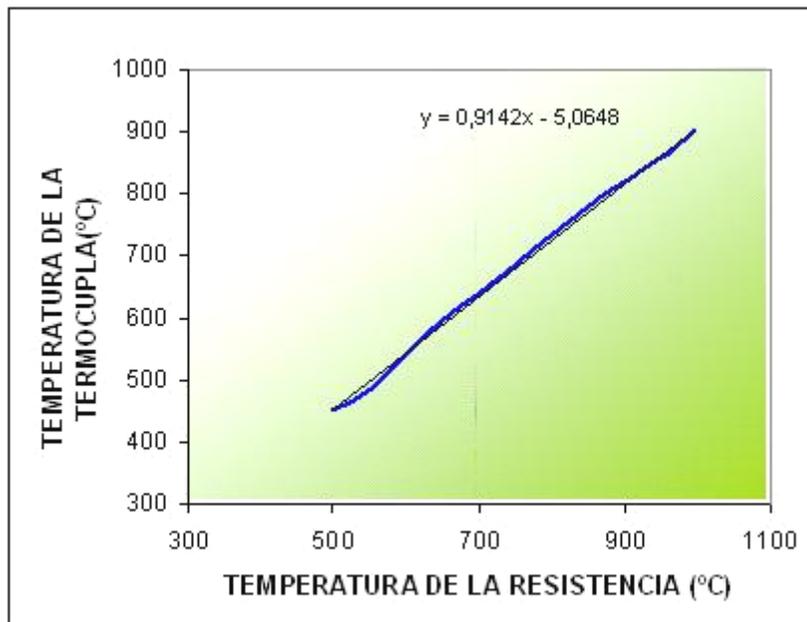
Terminada la preoxidación de las probetas, estas se colocaron dentro de un desecador para evitar daño por humedad.

### **3.2. Calibración de equipos**

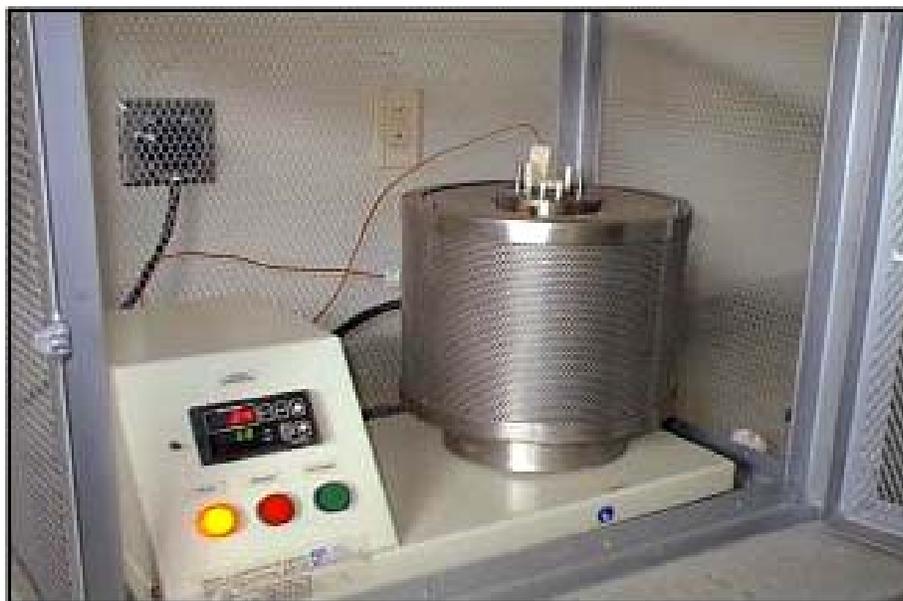
Antes de realizar los ensayos electroquímicos, los equipos fueron calibrados de la siguiente manera:

#### **3.2.1. Horno para Corrosión en Caliente**

Se calentó a una velocidad de 100°C cada media hora, dejando estabilizar la temperatura y tomando en estos momentos un registro de la misma con una termocupla. Esta comparación se muestra en la figura 12.



**Figura12. Curva de calibración del horno usado en las pruebas electroquímicas**



**Fotografía 2. Horno para Corrosión en Caliente**

### **3.2.2. Horno Rotatory CARBOLITE**

La calibración del horno se llevó a cabo ubicando una termocupla internamente a lo largo del horno a temperaturas que variaron entre 550°C y 700°C, determinando así la zona de trabajo. Ver fotografía 3



**Fotografía 3. Horno Rotatory CARBOLITE**

### **3.2.3. Gamry**

Se realizó según la norma ASTM G5, obteniéndose una curva que está dentro del rango de trabajo del equipo.

### **3.3. Ensayos electroquímicos**

Luego de realizada la calibración y de verificado el buen funcionamiento de los equipos se procedió a realizar los ensayos de corrosión por sales

fundidas para los aceros 304H, 2¼ Cr-1Mo y 9Cr- 1Mo modificado a 600°C y 650°C.

Para dichos ensayos se empleó el Gamry con Software para el análisis electroquímico, junto con un arreglo de tres electrodos para todas las medidas electroquímicas.

Los electrodos de referencia y contraelectrodo fueron un alambre de platino dentro de un tubo de mullita, el electrodo de trabajo fue una probeta de los diferentes aceros, que estaba unida de igual forma a un alambre de platino dentro de un tubo de mullita.

La toma de las medidas electroquímicas se realizó de la siguiente manera:

El arreglo de los tres electrodos se debe hacer con especial cuidado con el fin de asegurar una distancia apropiada entre ellos de tal manera que los datos obtenidos sean confiables, es decir, se debe evitar el contacto o que estén muy distanciados.

Posteriormente, se pesaron aproximadamente 30 gr. de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  puro que se colocaron en el crisol, el cual se introdujo en el horno y luego se colocó la tapa la cual tiene el arreglo de los electrodos y con el multímetro se probó que no hubiera continuidad, es decir que ninguno de los electrodos estuvieran en contacto entre si, luego el horno fue llevado hasta la temperatura de trabajo, se conectaron los cables a los electrodos de trabajo, referencia y contraelectrodo al multímetro para comprobar el potencial luego cuando se estabilizó, se conectaron al analizador de impedancias Gamry para realizar la toma de los datos de resistencia a la polarización, impedancias y Tafel.

Hay dos aspectos que deben tenerse en cuenta, como primera medida el Gamry debe encenderse media hora antes de hacer la primera medida, y en segundo lugar, luego de cada toma de datos, es necesario desconectar los cables para evitar sobrevoltajes o corrientes inducidas.

La tabla 3 muestra los tiempos a los cuales se realizaron las diferentes pruebas:

ACERO	TÉCNICA ELECTROQUÍMICA	TIEMPO (h)
304H	Rp	0-1-2-3
	Impedancia	0-1-2-3
	Tafel	3
2 ¼ Cr-1Mo	Rp	0-1-2-3
	Impedancia	0-1-2-3
	Tafel	3
9Cr-1Mo	Rp	0-1-2-3
	Impedancia	0-1-2-3
	Tafel	3

**Tabla 3. Programación para los diferentes aceros**

Para determinar la velocidad de corrosión se usaron curvas de polarización donde se efectuó un barrido de  $\pm 250$  mV respecto al potencial de corrosión a una velocidad de barrido de 1 mV/s. Con este nivel de polarización quedan perfectamente definidas las pendientes de Tafel en las curvas de polarización anódica y catódica. Estas fueron tomadas con la región lineal en el intervalo de  $\pm 100$  mV pero alejados  $\pm 20$  mV después del  $E_{corr}$  a circuito abierto, además de las curvas de resistencia a la polarización lineal, efectuándose un barrido de  $\pm 20$  mV respecto al potencial de corrosión a una velocidad de barrido de 1mV/s.

La técnica de corriente alterna se realizó bajo condiciones de 5 puntos/década y 20 mV rms, y en un rango de frecuencias de 100000 y 0,1Hz.

### **3.4 Ensayos Gravimétricos**

Para la preparación de las probetas se siguió la norma ASTM-G1. Inicialmente, se colocó la muestra previamente pesada en un crisol junto con el medio corrosivo. Esta muestra se cubrió totalmente y en esta condición se introdujo en el horno y se llevó a la temperatura de trabajo. Una vez concluido el período de prueba preestablecido, el crisol se extrae del horno y la probeta es pesada nuevamente. La ganancia de peso de la probeta es un indicativo de la severidad del ataque y su análisis se realizó graficándola en función del período de prueba.

Se recomienda una proporción de agente corrosivo de 750 mg/cm<sup>2</sup>; esta proporción de agente corrosivo garantiza que las probetas queden completamente embebidas en él, y se obtiene la mejor reproducibilidad en las pruebas.

El tiempo de la prueba fueron 150 horas para temperaturas de 600 y 650°C, temperaturas a las cuales fueron expuestas muestras preoxidadas inmersas en la sal, sin preoxidar inmersas en la sal y blancos (sin preoxidar y sin sal).

## 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 4.1. Determinación de la velocidad de corrosión

Para evaluar la velocidad de corrosión se hizo uso de mediciones electroquímicas y gravimétricas; curvas de polarización donde se definen las pendientes de Tafel en las curvas de polarización anódica y catódica, como se observa en las figuras 13 a la 15, medidas de resistencia a la polarización lineal e impedancias electroquímicas que se encuentran registradas en los anexos A y B y las curvas de ganancia de peso que se registran en el anexo C. En el anexo D, se presentan algunas fotografías de probetas expuestas a los ensayos Gravimétricos.

#### 4.1.1. Gráficas de polarización electroquímica

Figura 13. Curvas de polarización electroquímica para el acero 304H preoxidado, a 600°C y 650°C, después de tres horas de prueba, en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puro.

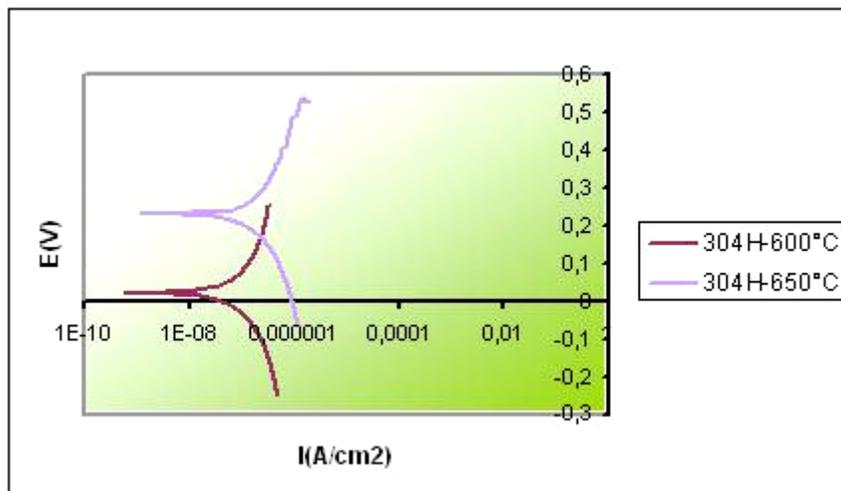


Figura 14. Curvas de polarización electroquímica para el acero T22 preoxidado, a 600°C y 650°C, después de tres horas de prueba, en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puro.

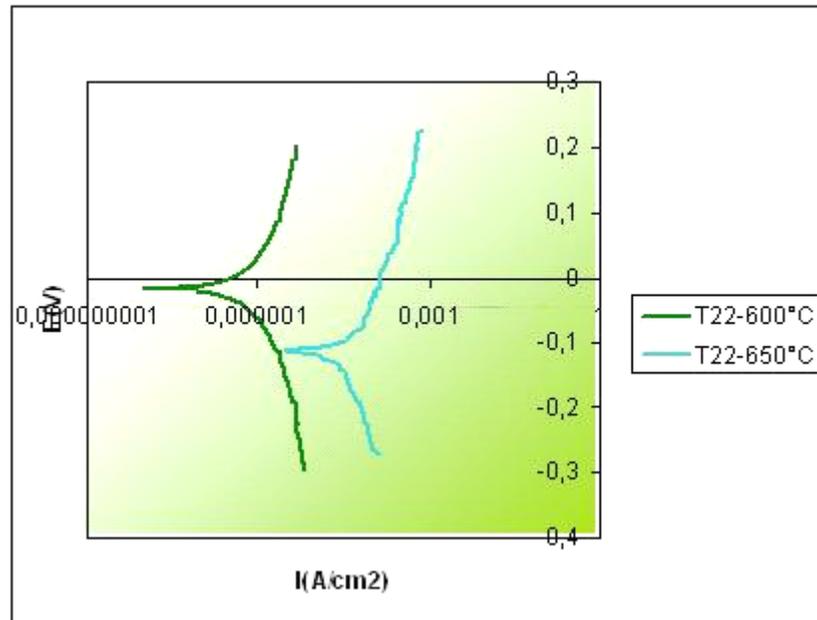
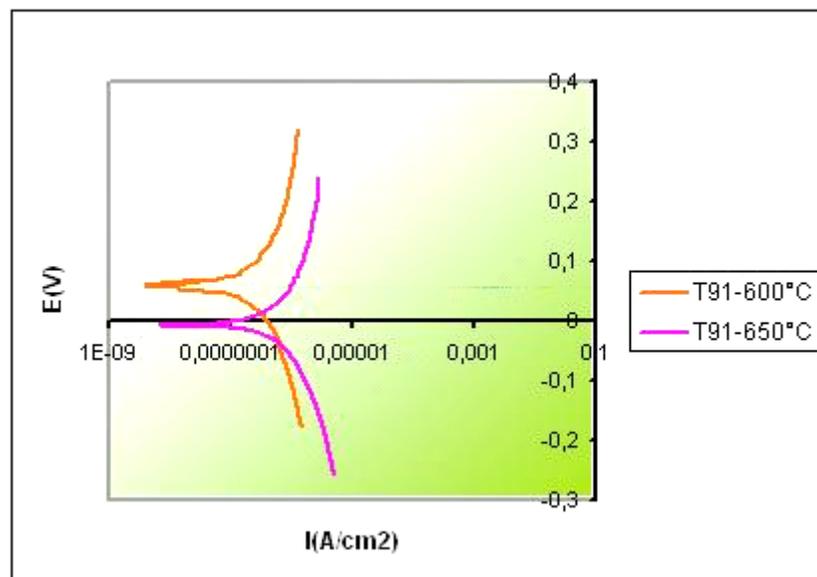


Figura 15. Curvas de polarización electroquímica para el acero T91 preoxidado, a 600°C y 650°C, después de tres horas de prueba, en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puro.



Estas gráficas proporcionaron las pendientes de tafel anódicas y catódicas que en conjunto con la resistencia a la polarización para cada acero, temperatura y tiempo de exposición, ver Anexo A, determinaron las velocidades de corrosión bajo las condiciones ya preestablecidas.

Se observa que al aumentar la temperatura, las curvas de polarización sufren un ligero desplazamiento hacia la derecha lo cual implica un aumento de la corriente de disolución, y por ende en la velocidad de corrosión, ya que éstas son directamente proporcionales. Además, a mayor velocidad de corrosión la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) tiende a ser menor. En las tablas 4 y 5 se observan los valores de las pendientes anódicas y catódicas y las velocidades de corrosión, respectivamente.

Tabla 4. Constantes de tafel anódica ( $B_a$ ) y catódica ( $B_c$ ), y cálculo de la constante de Stern-Geary ( $B$ ), obtenidas a partir de las curvas Tafel a 600°C y 650°C, para los aceros 304H, T22 y T91 preoxidados.

ACERO	T (°C)	$B_c$ (V/D)	$B_a$ (V/D)	B
304H	600	0.187	0.207	0.042
	650	0.222	0.241	0.050
T22	600	0.177	0.186	0.039
	650	0.182	0.141	0.034
T91	600	0.191	0.209	0.043
	650	0.176	0.143	0.034

Tabla 5. Valores de Rp y velocidades de corrosión en corriente directa, obtenidas a partir de las curvas Tafel a 600°C y 650°C, para los aceros 304H, T22 y T91 preoxidados.

ACEROS	T (°C)	TIEMPO (h)	CORRIENTE DIRECTA		CORRIENTE ALTERNA	
			I <sub>corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	V <sub>corr</sub> (mpy)	I <sub>corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	V <sub>corr</sub> (mpy)
304H	600	0	1,03E-7	0,04	1,37E-7	0,06
		1	1,02E-7	0,04	1,16E-7	0,05
		2	7,52E-8	0,03	1,07E-7	0,04
		3	1,03E-7	0,04	1,18E-7	0,05
	650	0	2,10E-7	0,08	-----	-----
		1	1,99E-7	0,08	1,81E-7	0,07
		2	1,97E-7	0,08	1,85E-7	0,08
		3	2,09E-7	0,08	1,91E-7	0,08
T22	600	1	6,19E-7	0,28	-----	-----
		2	4,19E-7	0,19	1,02E-6	0,46
		3	1,29E-6	0,58	1,31E-6	0,59
	650	0	2,74E-7	0,12	-----	-----
		1	1,42E-6	0,64	9,42E-7	0,42
		2	6,70E-6	3,04	7,87E-7	0,35
		3	1,50E-5	6,82	1,52E-6	0,69
T91	600	0	2,05E-7	0,05	2,84E-7	0,08
		1	2,56E-7	0,07	2,45E-7	0,07
		2	2,80E-7	0,08	3,48E-7	0,10
		3	2,83E-7	0,08	3,57E-7	0,10
	650	0	1,24E-6	0,35	1,06E-6	0,30
		1	6,78E-7	0,19	5,94E-7	0,17
		2	7,56E-7	0,21	7,69E-7	0,22
		3	8,43E-7	0,24	7,10E-7	0,20

De los anteriores resultados, se puede observar que los aceros que presentan menor velocidad de corrosión son el 304H y T91 bajo las condiciones previamente establecidas, es decir que estos aceros resultan ser más resistentes a la corrosión en presencia del medio corrosivo de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sólido puro en una atmósfera de aire, debido a que sus capas de óxido tenaz formadas inicialmente, se mantuvieron cuando se experimentaron a altas temperaturas.

De la tabla 5, también se observa que para el acero T22, existe un incremento de la velocidad de corrosión a cada una de las temperaturas trabajadas, debido a que la sal está reaccionando con el material, de un modo, en que existe una pequeña difusión de azufre y formación de sulfuros cerca de la interfase aleación/óxido, de acuerdo con las afirmaciones realizadas por R. Rapp y Y. Zhang <sup>(2)</sup>, el cual podría difundir por la interfase óxido/sustrato que se ha fracturado debido a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el sustrato y capa de óxido, según estudios realizados por D. Laverde et al <sup>(23)</sup>.

Tabla 6. Valores de Rp y velocidades de corrosión en corriente alterna, obtenidas a partir de las curvas de impedancias electroquímicas a 600°C y 650°C, para los aceros 304H, T22 y T91 preoxidados.

ACEROS	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (h)	Rp (ohm*cm2)	Icorr (A/cm2)	Vcorr (mpy)
304H	600	0	310581	1,37E-7	0,06
		1	366629	1,16E-7	0,05
		2	399247	1,07E-7	0,04
		3	362403	1,18E-7	0,05
	650	0	-----	-----	-----
		1	278242	1,81E-7	0,07
		2	271974	1,85E-7	0,08
		3	263984	1,91E-7	0,08
T22	600	0	-----	-----	-----
		1	-----	-----	-----
		2	38763	1,02E-6	0,46
		3	30132	1,31E-6	0,59
	650	0	-----	-----	-----
		1	30248	9,42E-7	0,42
		2	36208	7,87E-7	0,35
		3	18720	1,52E-6	0,69
T91	600	0	177565	2,84E-7	0,08
		1	152972	2,45E-7	0,07
		2	124881	3,48E-7	0,10
		3	121688	3,57E-7	0,10
	650	0	32425	1,06E-6	0,30
		1	58013	5,94E-7	0,17
		2	44839	7,69E-7	0,22
		3	48587	7,10E-7	0,20

En las gráficas de impedancia, ver Anexo B, se observa la presencia de un solo domo, el cual representa la resistencia de la capa de óxido formada en la preoxidación, lo cual se refleja en los diagramas de bode, en donde solo se presenta un cambio de pendiente.

Se puede observar, además, que los valores de resistencia están en el mismo orden de magnitud a los diferentes tiempos, que indica que las velocidades de corrosión tienen un comportamiento similar.

De la tabla 6, se puede observar que las velocidades de corrosión son aproximadamente cero, evidenciando que la transferencia de carga no es el factor que controla el proceso de corrosión. El ligero incremento que presenta las velocidades de corrosión al aumentar la temperatura para los aceros ferríticos, indica una capa de preoxidación altamente resistente. Para el caso del 304H, que presentó velocidades de corrosión nulas, se reafirma las buenas propiedades de la capa de óxido formada en la preoxidación, además, la sal no contribuye de manera considerable en el proceso de deterioro del material.

Las mayores velocidades de corrosión, las presentó el T22 a 650°C, esto quiere decir que éste posee la capa de óxido menos resistente, permitiendo con mayor facilidad la penetración del azufre y el oxígeno inicial a través de la escama, produciendo un mayor daño por corrosión en el acero.

En la Tabla 7 se muestran los valores obtenidos de ganancia de peso para los aceros T91, T22 y 304 en donde se evalúa el daño por corrosión por medio de estos.

Tabla 7. Valores de ganancia de peso para los aceros 304H, T91 y T22 a 600 y 650°C.

	TIEMPO (tiempo)	ACERO 304 H GANANCIA EN PESO(mg/cm <sup>2</sup> )		ACERO T91 GANANCIA EN PESO(mg/cm <sup>2</sup> )		ACERO T22 GANANCIA EN PESO(mg/cm <sup>2</sup> )	
		600°C	650°C	600°C	650°C	600°C	650°C
Preoxidadas Inmersas en sal	1	0	0	0	0	8.5E-5	1.4E-3
	3	0	0	0	0	2.1E-4	1.5E-3
	10	0	0	0	0	3.4E-4	1.6E-3
	30	4.2E-5	0	8.5E-5	4.2E-4	8.0E-4	5.1E-3
	100	8.5E-5	1.3E-4	4.2E-4	1.73E-3	2.2E-3	1.1E-2
	150	1.3E-4	2.4E-4	1.1E-3	8.5E-4	2.3E-3	1.5E-2
Sin Preoxidar Inmersas en sal	1	1.3E-4	8.5E-5	2.1E-4	1.3E-4	3.4E-4	5.1E-3
	30	1.3E-4	3.4E-3	1.6E-3	1.0E-3	1.5E-3	5.9E-3
	150	1.3E-4	3.3E-3	4.1E-3	4.0E-3	5.0E-3	6.9E-3
Oxidación (sin preoxidar y sin sal)	1	8.5E-5	4.2E-5	8.5E-5	1.7E-4	2.1E-4	9.7E-4
	30	8.5E-5	1.3E-4	2.1E-4	3.8E-4	1.5E-3	1.8E-3
	150	3.4E-4	2.9E-4	3.0E-3	7.1E-3	2.4E-3	1.2E-2

En las figuras 28 y 29 del Anexo C muestran el comportamiento del acero 304 H sometido a diferentes condiciones de exposición. Las curvas que representan la oxidación del metal en función del tiempo, en sus periodos iniciales no muestran un aumento considerable de peso, a ambas temperaturas, pero luego de que ha ocurrido este primer periodo de nucleación del proceso de corrosión, un aumento considerable de ganancia en peso hace pensar en la formación de costras o productos de corrosión compactos que a medida que crecen ofrecen una protección al metal base, además en la tabla 7 se puede identificar claramente, que un aumento de la temperatura influye en un ligero aumento en la velocidad de oxidación. Este acero tiene un porcentaje de Cr entre 14-25%, por lo que la capa inicial de óxido formada es de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que crece sobre toda la aleación, que con el paso del tiempo se rompe debido a que la aleación queda con una deficiencia en

cromo dejándola expuesta al medio agresivo, esto en concordancia con Villafañe y otros<sup>(21)</sup>. La fotografía 4 del anexo D, muestra al acero 304H bajo esta condición en donde la capa de óxido protector creció a medida que transcurrió el tiempo, que es compacta y esta adherida al metal

Las muestras que fueron preoxidadas exhiben comportamientos similares con respecto a las muestras en las otras dos condiciones. La capa de preoxidación formada, se comporta como una capa protectora impidiendo que el ataque por oxidación y sales sea severo y degrade al metal en una etapa inicial, pero luego de esta etapa, un incremento en la velocidad de oxidación hace pensar en la existencia de un óxido no protector que crece sobre el óxido formado en la preoxidación.

Para las muestras sin preoxidar sumergidas en sal a 650°C la oxidación es evidente en los primeros periodos de tiempo, para luego permanecer constante al igual que a 600°C, presentando una buena resistencia a la degradación del material en presencia de la sal.

Los aceros ferríticos a 600°C en las figuras 30 y 32 del Anexo C presentaron comportamientos similares bajo las tres diferentes condiciones de exposición, debido a la alta resistencia que ofrecen las capas formadas en el proceso de oxidación, donde el producto de oxidación inicial es el óxido de cromo, seguido por la migración de los cationes de hierro permitiendo la formación de un óxido de hierro sobre la superficie de la capa que contiene cromo, en donde se forma magnetita y hematita como la capa más externa, esto según estudios realizados por Laverde et al<sup>(23)</sup>. Las muestras preoxidadas presentaron el mejor comportamiento en los dos aceros, reflejando que el óxido fue resistente y compacto como se observa en la fotografía 5 del anexo D.

Las muestras sin preoxidar sumergidas en la sal resisten en menor grado al ataque, debido a que la formación del óxido fue obstruida por la barrera de sal y el óxido que logró formarse se fracturó debido a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el sustrato y capa de óxido, según estudios realizados por D. Laverde et al<sup>(23)</sup>. Ver fotografía 6, anexo D.

## 5. CONCLUSIONES

- Las técnicas electroquímicas y gravimétricas que se emplearon en el presente estudio, brindaron una buena alternativa para evaluar la velocidad de corrosión de ciertos materiales que se encuentran expuestos a depósitos salinos a alta temperatura.
- Según las pruebas realizadas, de los tres aceros estudiados, el acero 304H fue el más resistente a altas temperaturas en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  puro en presencia de aire, ya que este acero forma una capa de óxido resistente y adherente por más tiempo, debido a su composición química, viéndose reflejado en sus bajas velocidades de corrosión.
- La corrosión que experimentan los materiales en presencia de un electrolito de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sólido, se limita a la oxidación de elementos del sustrato metálico, y una posible difusión de azufre.
- Un depósito de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  puro sólido, sobre los aceros utilizados en sistemas que operan a alta temperatura, no es un factor de riesgo que influya en la degradación de los materiales.
- Las reacciones de corrosión que ocurren en presencia de una sal sólida se comparan con aquellas que están en presencia de una sal fundida, debido a que no se restringen las medidas electroquímicas de los procesos de corrosión que ocurren sobre la superficie metálica.

## **6. RECOMENDACIÓN**

Con base en los resultados obtenidos se recomienda que en trabajos a futuro se utilice la técnica de corriente alterna como es el ruido electroquímico para corroborar resultados.

Utilizar una atmósfera sintética de gases de combustión que simulen en cierta medida las condiciones gaseosas que se tienen en servicio.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. High Temperature Corrosion. [www.materiale.kemi.dtu.dk/htc/](http://www.materiale.kemi.dtu.dk/htc/)
2. RAPP, Robert A. y ZHANG Y.S., Hot Corrosion of Materials: Fundamental Studies. Diciembre 1994. Pág. 47-55.
3. BIRKS, N y MEIER, G., Introduction to high temperature oxidation of metals. Edward Arnold. USA. 1983.
4. LAI, G., High temperature corrosion of engineering alloys. ASM International. USA. 1996. Pág. 117-142.
5. Hot Corrosion. [http://httd.njuct.edu.cn/MatWeb/gas/ka\\_ht/htcorrfrm.htm](http://httd.njuct.edu.cn/MatWeb/gas/ka_ht/htcorrfrm.htm)
6. Sulfidation. [http://httd.njuct.edu.cn/MatWeb/gas/ka\\_ht/ht\\_sulfd.htm](http://httd.njuct.edu.cn/MatWeb/gas/ka_ht/ht_sulfd.htm)
7. RAPP, Robert A., Hot corrosion of materials: a fluxing mechanism? Corrosion Science 44. 2002. Pág. 209-222.
8. PARK, Chong O. y RAPP, Robert A. Electrochemical Reactions in Molten  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  at 900°C. Electrochemical Science and Technology. August 1986. Pág. 1636-1641.
9. ELIAZ, N. SHEMESH, G. y LATANISION, R.M., Hot corrosion in gas turbine components. Engineering Failure Analysis 9. 2000. Pág. 33-43.

10. RAPP, Robert A. Chemistry and Electrochemistry of the Hot Corrosion of Metals. Corrosion. Whitney Award Lecture October 1986. Pág. 568-577.
11. RAPP, Robert A. Chemistry and Electrochemistry of Hot Corrosion of Metals. Materials Science and Engineering. 1987. Pág. 319-327.
12. FANG, W.C. and RAPP, R.A. Electrochemical Reactions in a pure  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  melt. Electrochemical Science and Technology. December 1983. P2335-2341.
13. RAPP, Robert A. Hot Corrosion of Materials. High Temperature Science. Volumen 27. 1990. P355-367.
14. HOLCOMB, Gordon R. Hot Corrosion in a Temperature Gradient. Corrosion. 1999. Paper 58.
15. KLÖWER J. High Temperature Corrosion by Deposits of Alkali Salts. Corrosion 96. Paper No 173.
16. MARULANDA, J. Adaptación y Construcción de una Celda Electroquímica para la Evaluación de la Corrosión por Sales Fundidas. Tesis de postgrado. UIS. 2002.
17. RAHMEL A. Electrochemical Aspects of Molten-salts-enhanced Corrosion. Material Science and Engineering, 87(1987). P345-352.

18. PORCAYO, J. y CALDERÓN. Protección contra corrosión a alta temperatura por medio de recubrimientos base silicio aplicados por proyección térmica. Capítulo IV Procedimiento Experimental.
19. ALMERAYA, F. y CALDERÓN. Hot Corrosion of Engineering Alloys by Electrochemical Techniques. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. México.
20. MENDOZA, Juan. DURAN, Ruben. GENESCÁ, Joan. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión. Instituto Mexicano del Petróleo. Facultad de Química UNAM.
21. MARTÍNEZ Villafañe, Alberto y ALMERAYA Calderón, Mauricio. La Corrosión en Alta Temperatura. Centro de Investigación en Materiales Avanzados. Cientitech. 1998.
22. MARTÍNEZ Villafañe, A. y CHACÓN Nava, J.C. Oxidación en Alta temperatura.
23. LAVERDE D., ACEBO Tomás., CASTRO Francisco. Continuous and Cyclic Oxidation of T91 Ferritic Steel Under Steam. Corrosion Science 46 (2004) 613 – 631.
24. JONES Denny. Principles and Prevention of Corrosion. Prentice Hall. Segunda Edición. USA. 1996.

## ANEXO A

### GRÁFICAS DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL

Figura 16. Resistencia a la polarización lineal del acero 304H preoxidado, a 600°C.

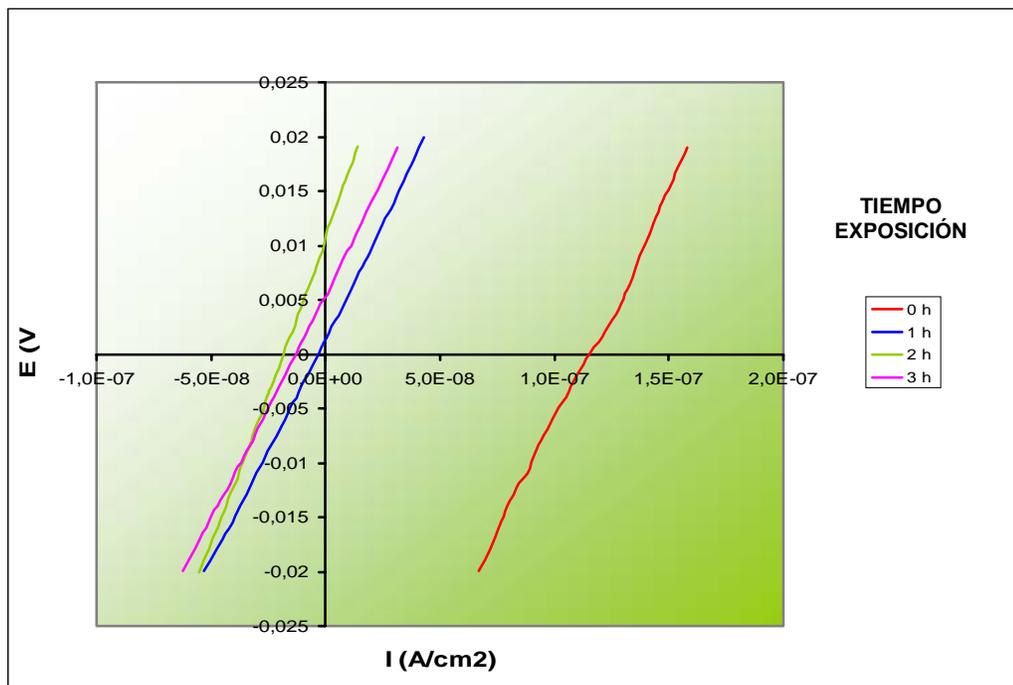


Figura 17. Resistencia a la polarización lineal del acero 304H preoxidado, a 650°C.

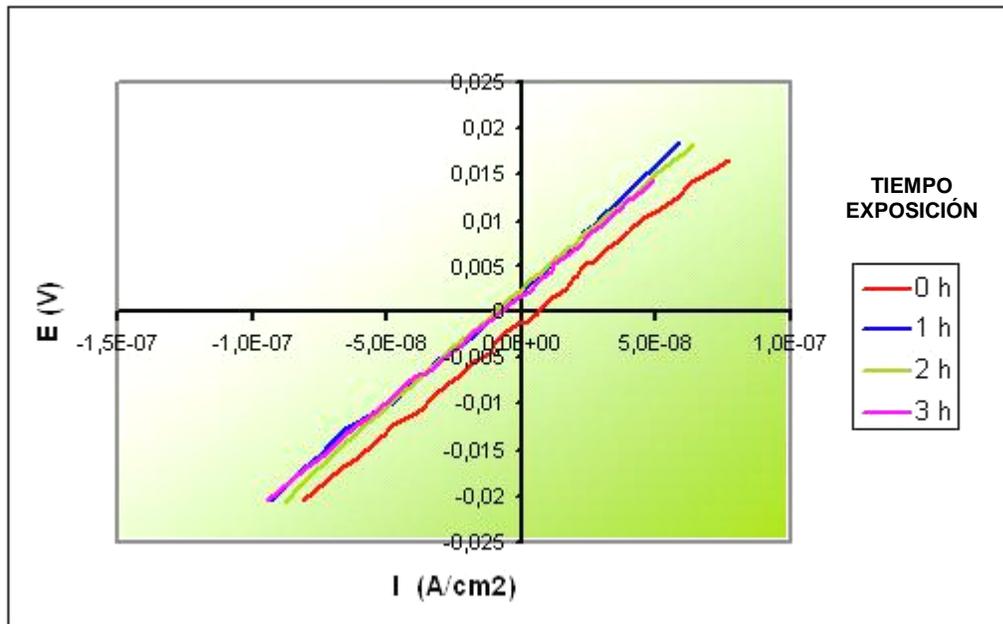


Figura 18. Resistencia a la polarización lineal del acero T22 preoxidado, a 600°C.

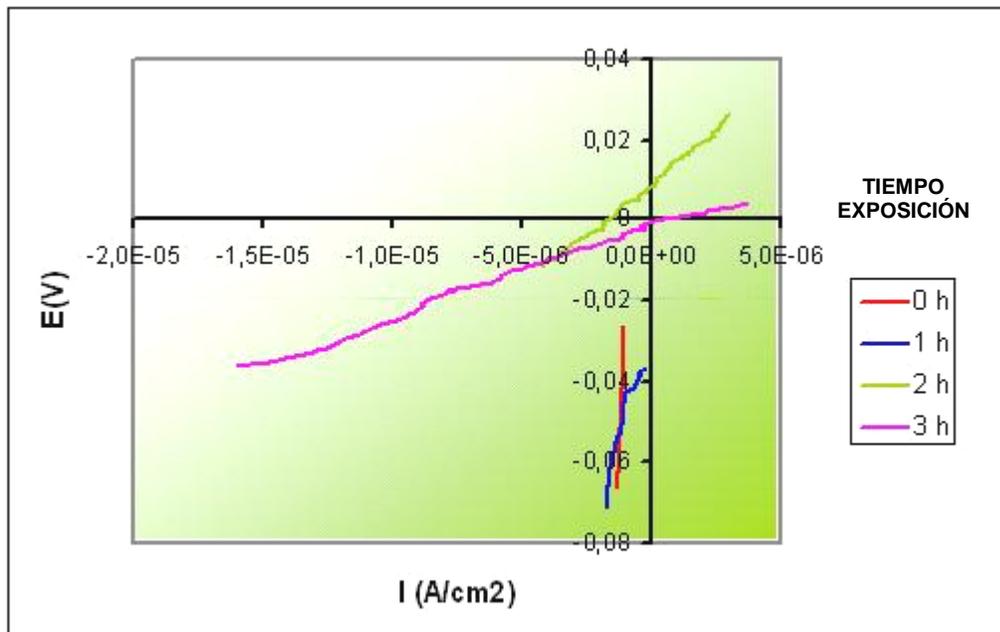


Figura 19. Resistencia a la polarización lineal del acero T22 preoxidado, a 650°C.

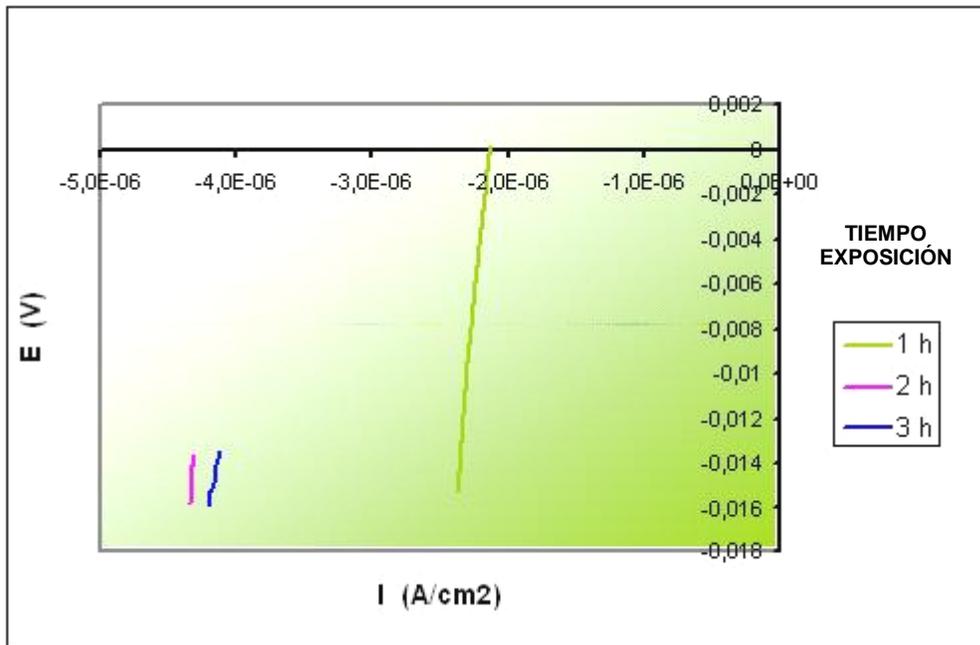


Figura 20. Resistencia a la polarización lineal del acero T91 preoxidado, a 600°C.

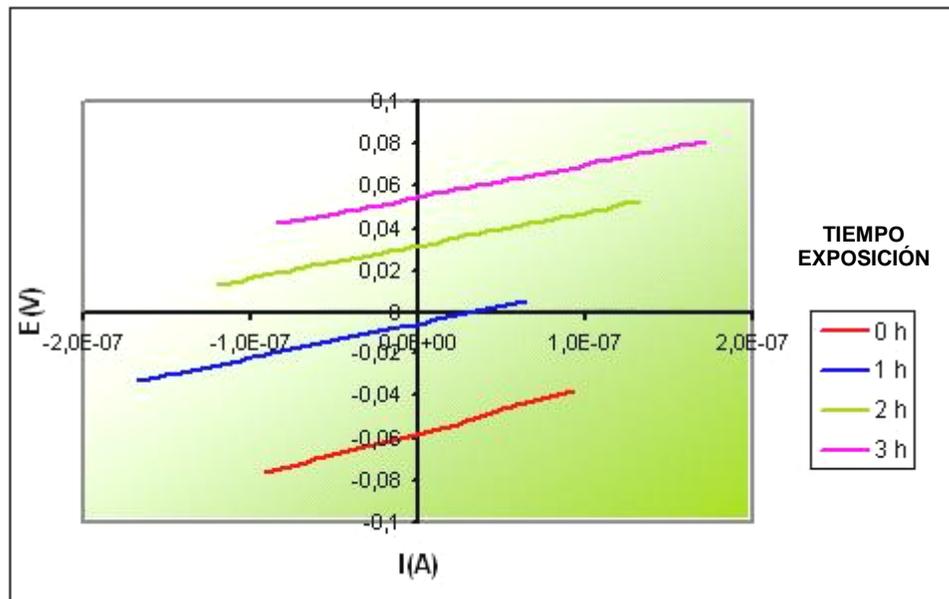
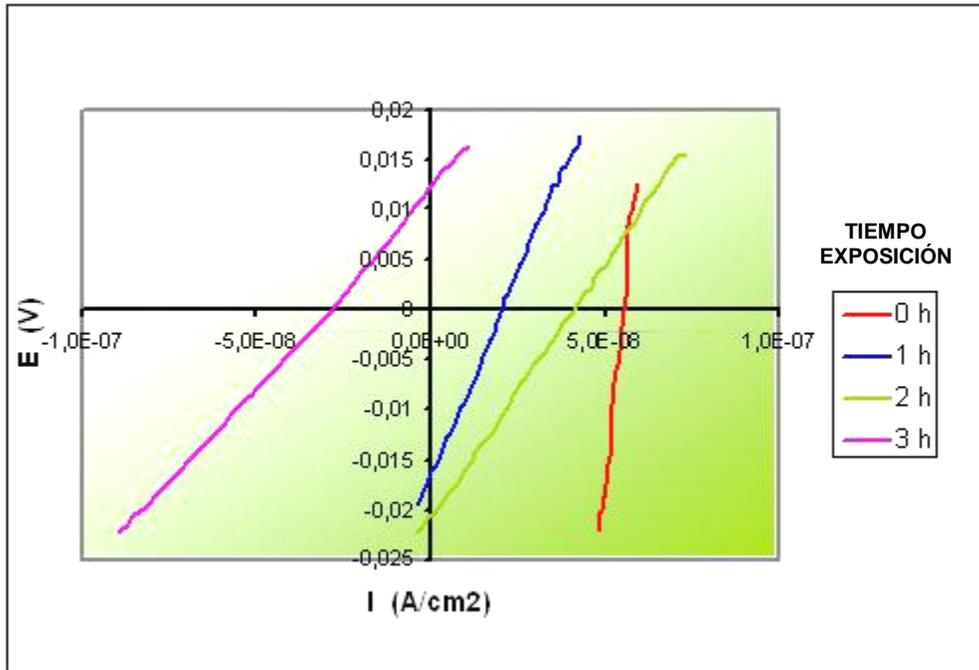


Figura 21. Resistencia a la polarización lineal del acero T91 preoxidado, a 650°C.

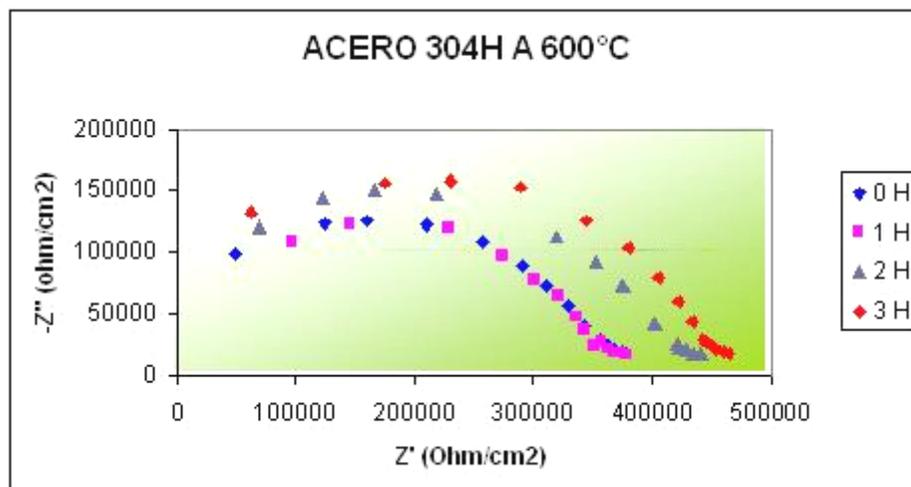


## ANEXO B

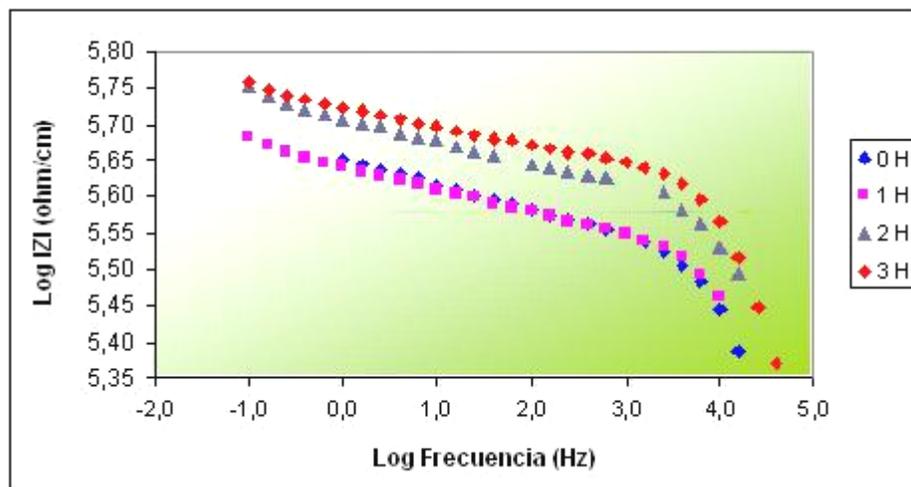
### GRÁFICAS DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS

Figura 22. Curvas de impedancias electroquímicas del acero 304H preoxidado, a 600°C, en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puro. a) Diagrama de Nyquist b) Diagrama de Bode.

a)



b)



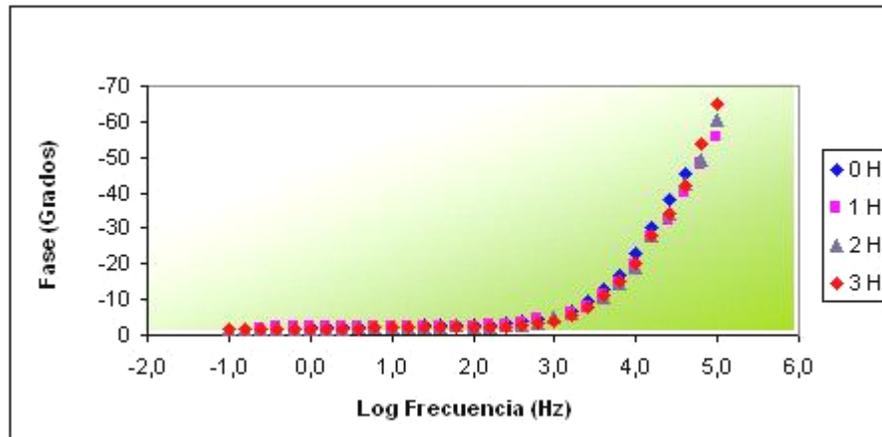
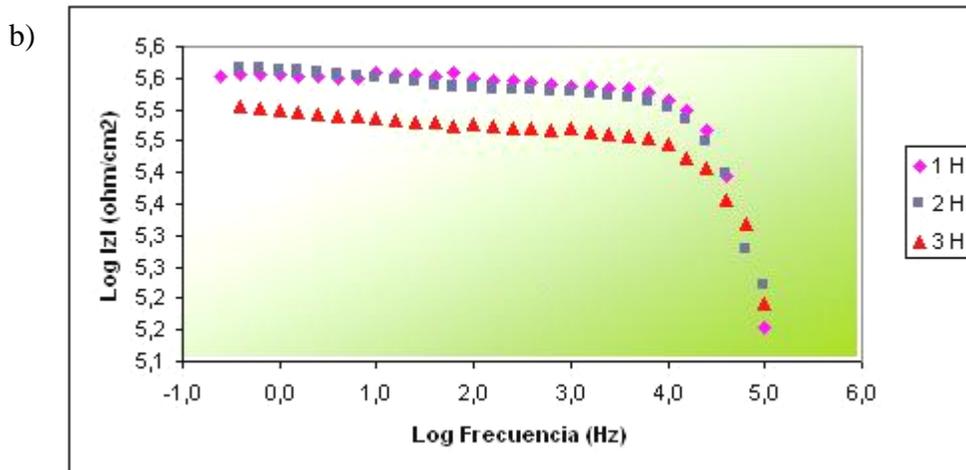
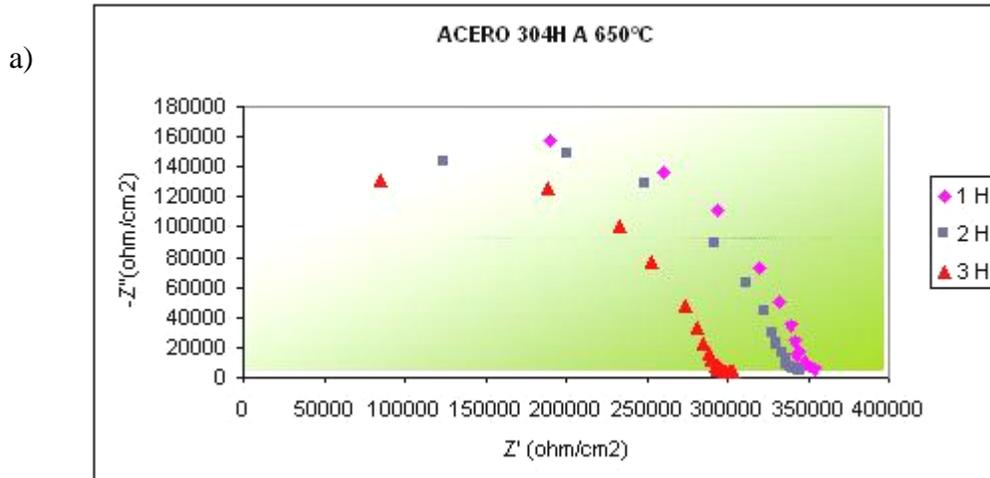


Figura 23. Curvas de impedancias electroquímicas del acero 304H preoxidado, a 650°C, en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puro. a) Diagrama de Nyquist b) Diagrama de Bode.



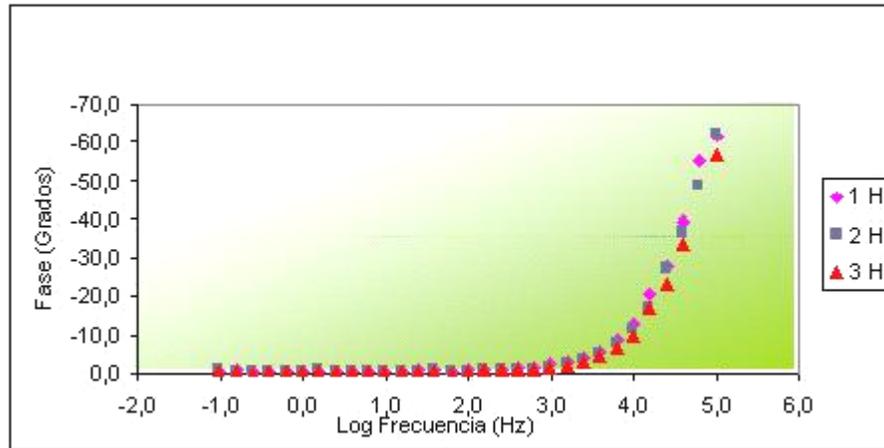
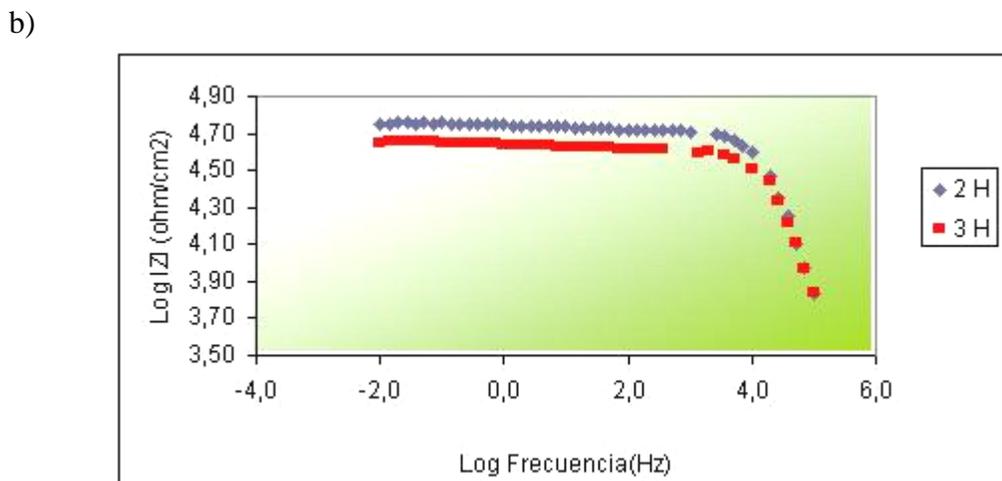
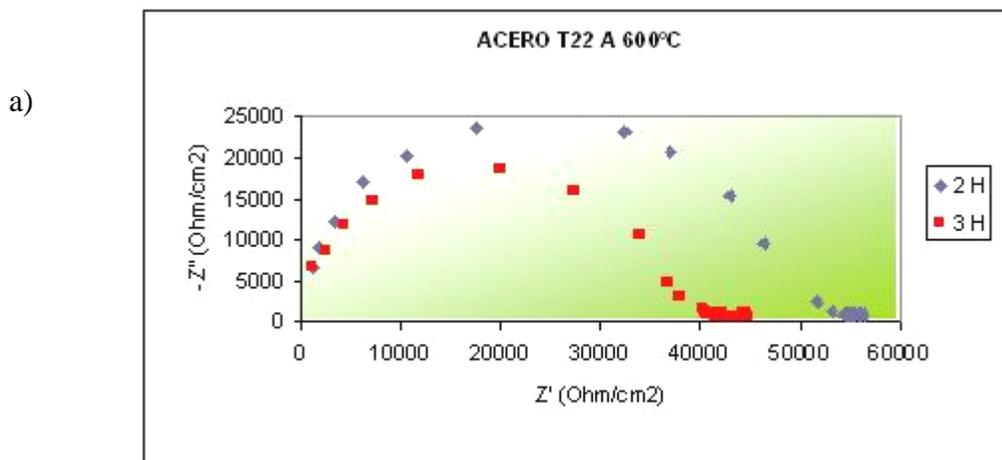


Figura 24. Curvas de impedancias electroquímicas del acero 2 ¼ Cr – 1 Mo preoxidado, a 600°C, en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puro. a) Diagrama de Nyquist b) Diagrama de Bode.



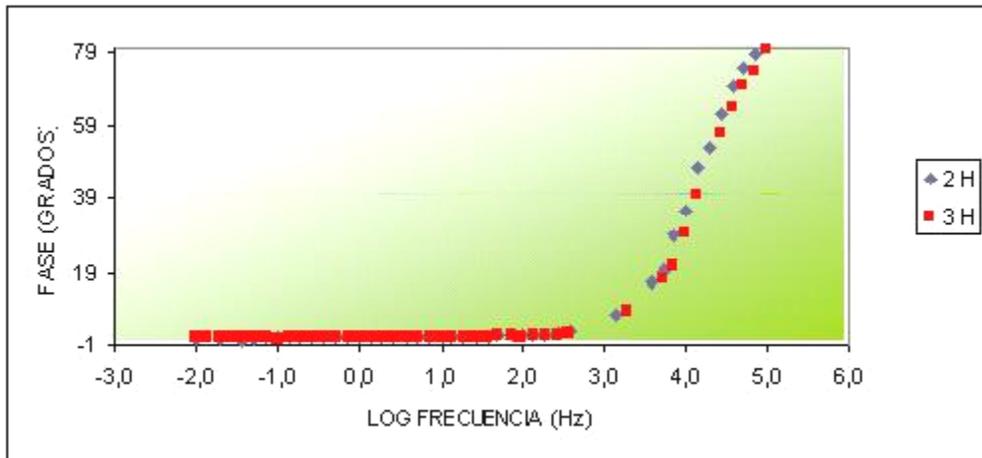
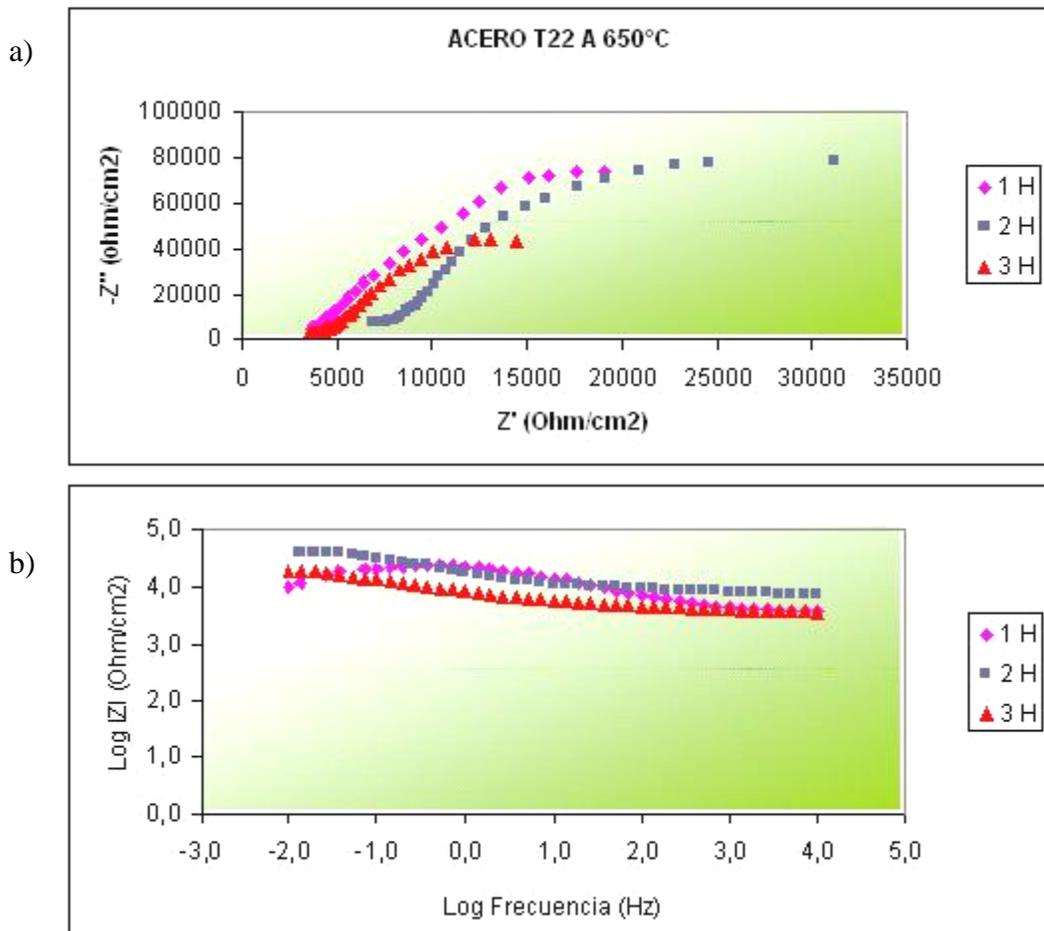


Figura 25. Curvas de impedancias electroquímicas del acero 2 ¼ Cr – 1 Mo preoxidado, a 650°C, en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puro. a) Diagrama de Nyquist b) Diagrama de Bode.



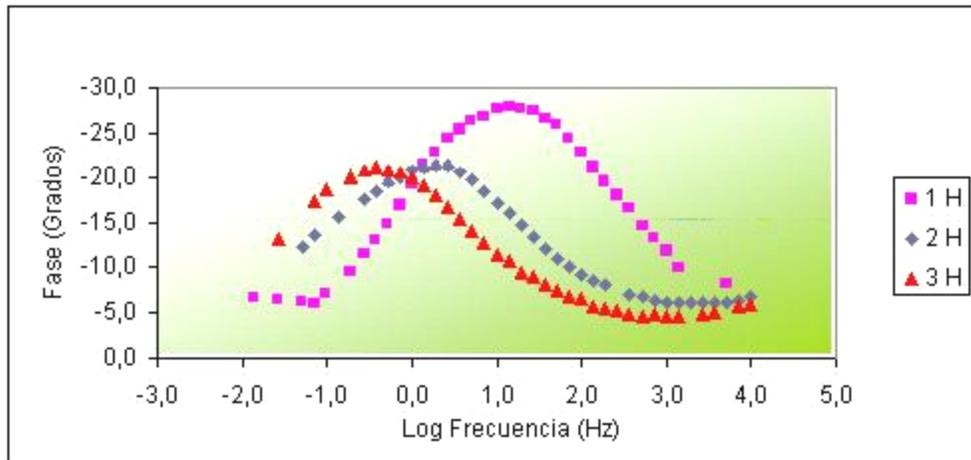
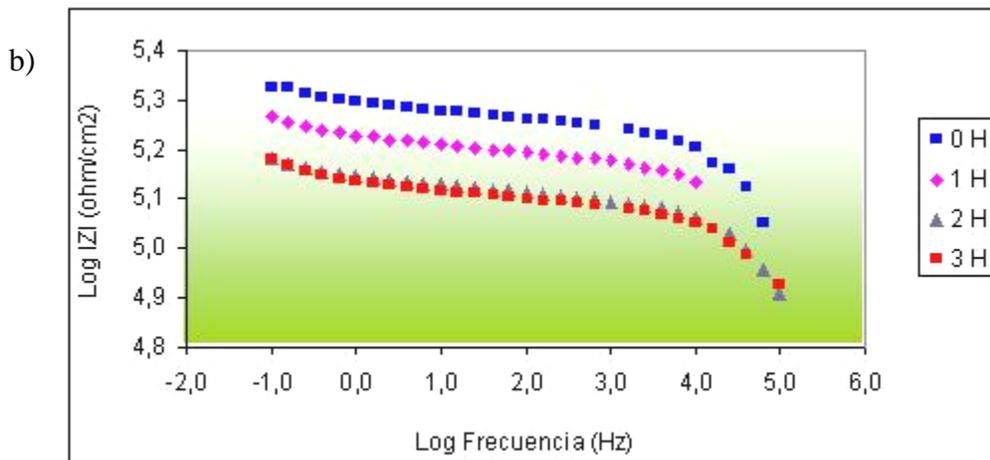
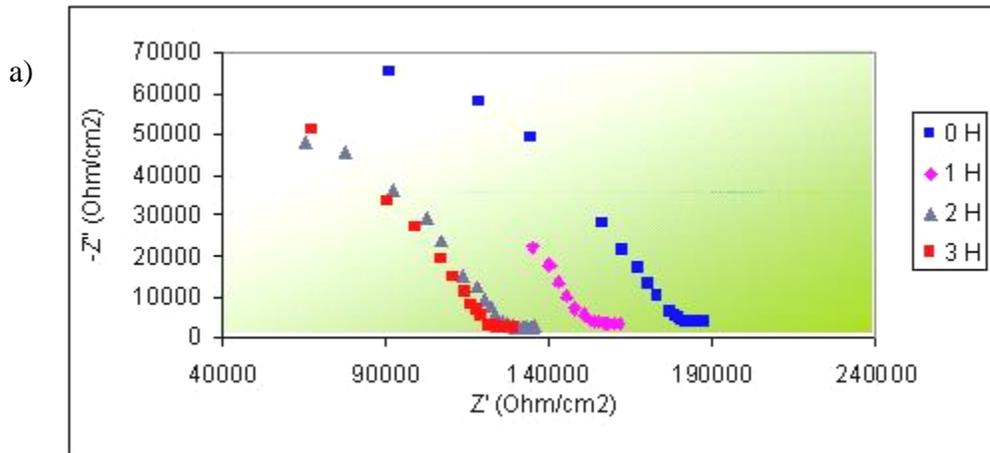


Figura 26. Curvas de impedancias electroquímicas del acero 9 Cr – 1 Mo (modificado) preoxidado, a 600°C, en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puro. a) Diagrama de Nyquist b) Diagrama de Bode.



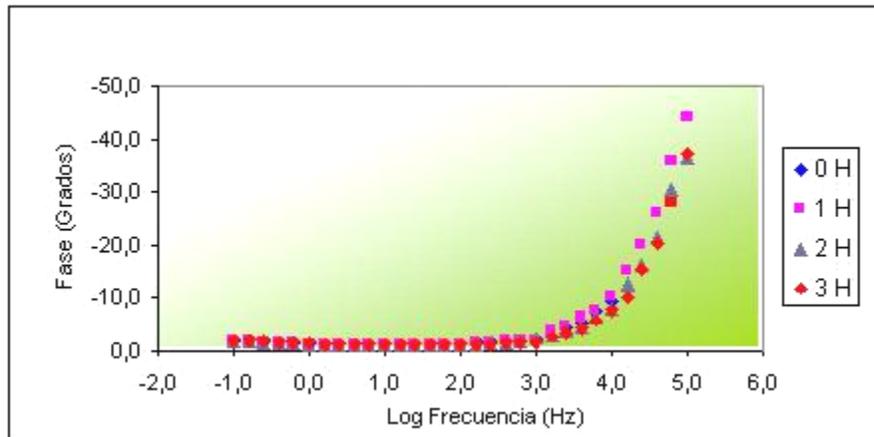
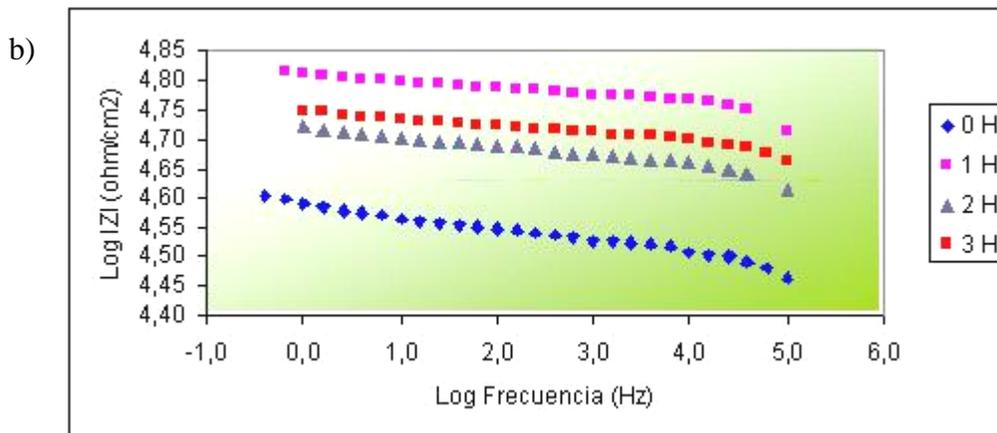
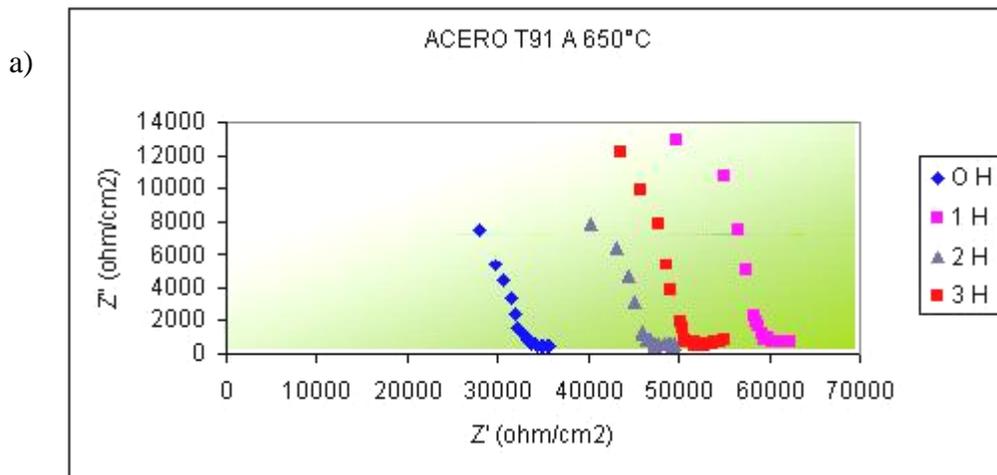
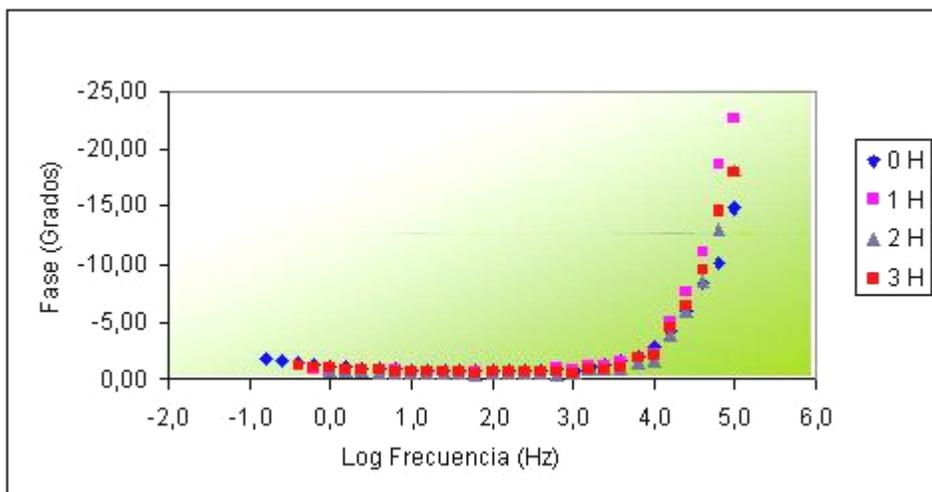


Figura 27. Curvas de impedancias electroquímicas del acero 9 Cr – 1Mo (modificado) preoxidado, a 650°C, en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puro. a) Diagrama de Nyquist b) Diagrama de Bode.





## ANEXO C

### CURVAS GRAVIMÉTRICAS DE GANANCIA DE PESO

Figura 28. Curva de ganancia de peso del acero 304H preoxidado, a 600°C.

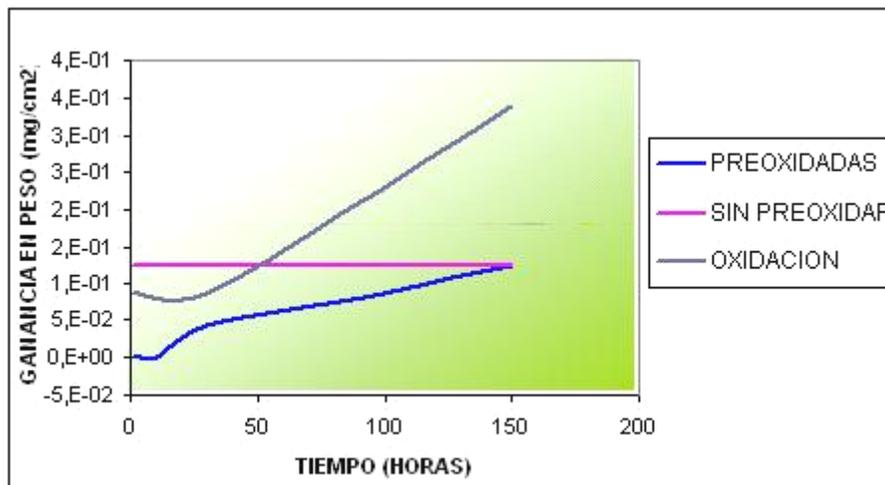
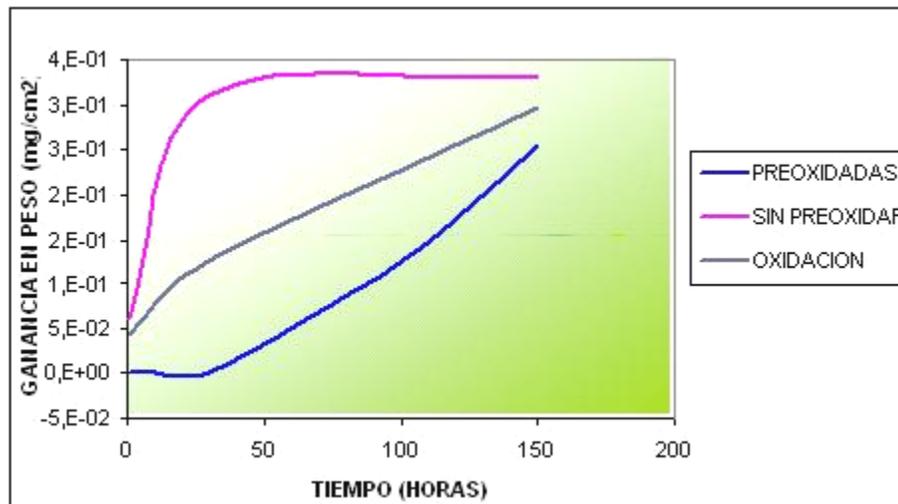
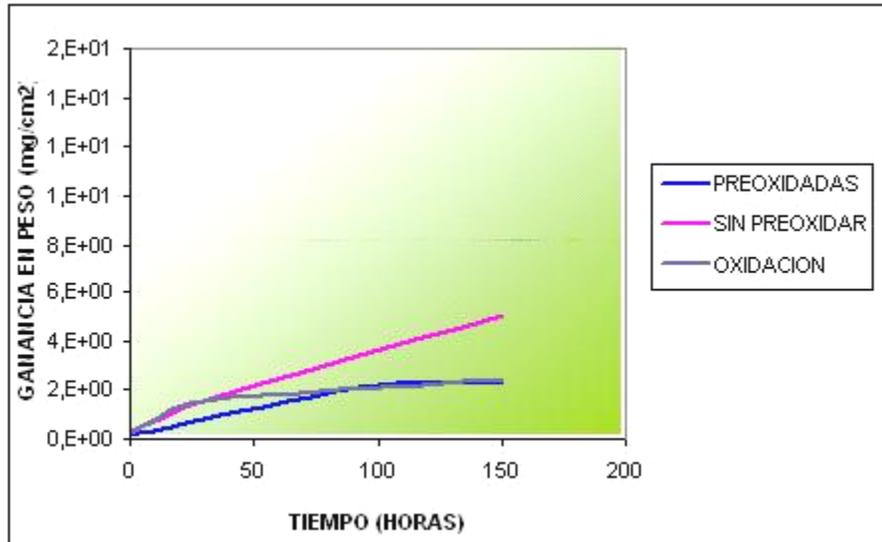


Figura 29. Curva de ganancia de peso del acero 304H preoxidado, a 650°C.



**Figura 30. Curva de ganancia de peso del acero T22 preoxidado, a 600°C.**



**Figura 31. Curva de ganancia de peso del acero T22 preoxidado, a 650°C.**

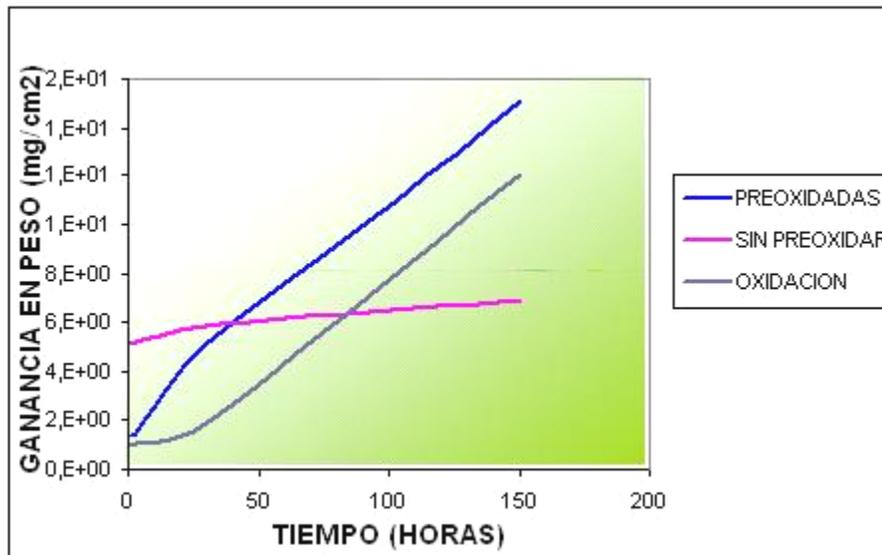


Figura 32. Curva de ganancia de peso del acero T91 preoxidado, a 600°C.

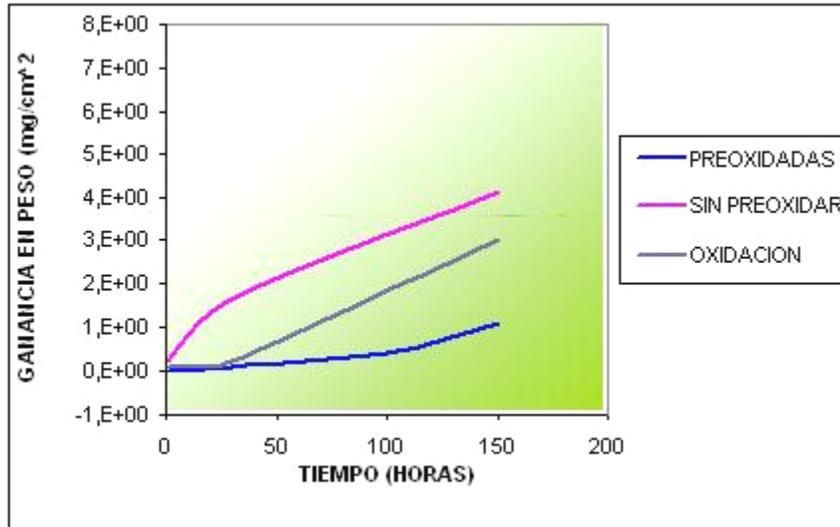
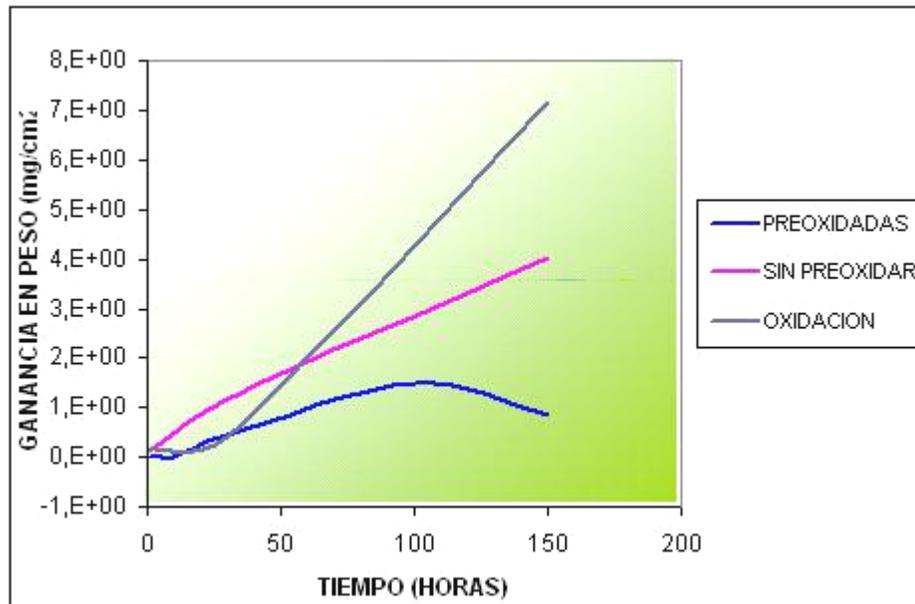


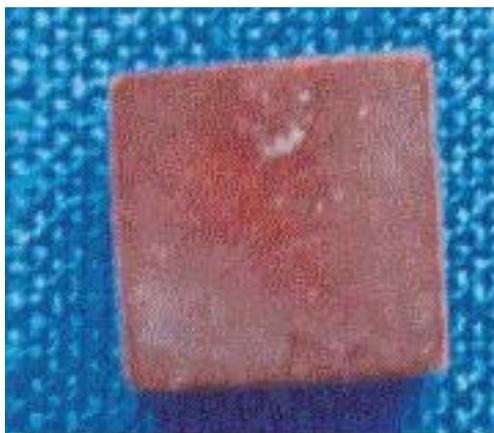
Figura 33. Curva de ganancia de peso del acero T91 preoxidado, a 650°C.



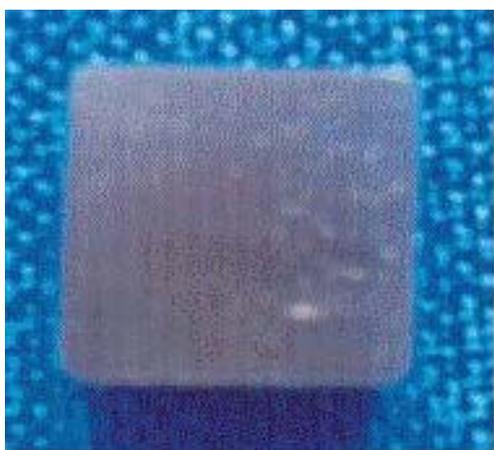
## ANEXO D

### FOTOGRAFÍAS DE PROBETAS UTILIZADAS EN PRUEBAS GRAVIMÉTRICAS

Fotografía 4. Probeta del acero 304H sin preoxidar y sin sal, a 600°C, obtenida a partir de los ensayos Gravimétricos después de 150 horas.



Fotografía 5. Probeta del acero T91 preoxidada, a 600°C, obtenida a partir de los ensayos Gravimétricos después de 150 horas, en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



Fotografía 6. Probeta del acero T22 sin preoxidación, a 600°C, obtenida a partir de los ensayos Gravimétricos después de 150 horas, en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

