

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE UN ACERO ASTM A335 P92 EN SALES
FUNDIDAS POR MEDIO DEL MÉTODO GRAVIMÉTRICO**

**JAVIER ALEJANDRO DURÁN SÁNCHEZ
CESAR AUGUSTO SARMIENTO LÓPEZ**

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

2009

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE UN ACERO ASTM A335 P92 EN SALES
FUNDIDAS POR MEDIO DEL MÉTODO GRAVIMÉTRICO**

**JAVIER ALEJANDRO DURÁN SÁNCHEZ
CESAR AUGUSTO SARMIENTO LÓPEZ**

Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Metalúrgico

Director

**DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS
Ingeniero Metalúrgico M.Sc, Ph.D**

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

2009

AGRADECIMIENTOS

A Darío Yesid Peña Ballesteros, Ing. Msc en Metalurgia, Ph.D en corrosión en alta temperatura, por habernos guiado y dirigido durante el tiempo de desarrollo de esta investigación.

A la empresa TENARIS por donarnos una parte de tubería ASTM A335 P92 para la realización de nuestro trabajo de grado.

Al profesor Custodio Vásquez Quintero, por su inmensa colaboración y asesoría durante el desarrollo de este trabajo.

A la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, a todos sus maestros y personal administrativo por todas las oportunidades brindadas y por permitirnos formar parte de esta gran Escuela.

Al Grupo de Investigación en Corrosión GIC, por la capacitación, asesoría y ayuda financiera brindada.

A los Ingenieros Metalúrgicos Orlando Aguirre, Jaime Gonzalez y Wilson Vesga, por la asesoría técnica y académica que siempre nos brindaron.

A Ambrosio Carrillo, Fermín Gómez, Javier Gaitán, Mario Navarrete, Daniel Garavito y Juan Domingo por su ayuda y disposición desinteresada e incondicional.

A nuestras familias por apoyarnos siempre y darnos la oportunidad de pertenecer a esta importante Universidad.

A nuestros compañeros y amigos de la Escuela que fueron siempre un apoyo incondicional durante este trayecto..

A mis padres Lubin Durán y Hélida Sánchez, mis hermanas Lyda, Mónica y Laura quienes me brindaron todo su apoyo, cariño, amor y compañía durante mi carrera.

A mi novia Laura Angélica Corzo por todo su amor, compañía y ayuda en gran parte de mi carrera.

A mi nonita Ofelia Sánchez por todo su cariño y compañía.

A mi cuñado Henry Ochoa quien me abrió las puertas para el inicio de mi carrera y me apoyó durante todo el desarrollo de esta.

A mis compañeros de estudio que estuvieron presente en mi desarrollo profesional y con los que compartí momentos de alegría.

Javier Alejandro Durán Sánchez

A mis padres Carlos Augusto Sarmiento, Yolanda López y mi hermano Luis Carlos, que me brindaron su apoyo siempre que los necesité

A mis tíos Néstor y Cecilia que me abrieron las puertas de su casa para el inicio y culminación de mi carrera.

A mis amigos y compañeros de la universidad que estuvieron durante todo el desarrollo de este gran sueño.

A mi novia Dora Lucia, quien me alentó y dio ganas en todo momento durante el desarrollo de este gran logro.

Cesar Augusto Sarmiento López

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. OBJETIVOS	3
1.1 OBJETIVO GENERAL	3
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	4
2.1 ACERO ASTM A335 P92	4
2.2 CORROSIÓN POR CENIZAS DE COMBUSTIBLES	5
2.2.1 Solubilidad de los óxidos..	9
2.2.2 Mezcla de sales de V_2O_5 - Na_2SO_4 .	10
2.2.3 Factores Críticos en la corrosión por sales fundidas.	12
2.2.4 Principios Termodinámicos.	13
2.3 TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y MEDICIÓN	15
2.3.1 Prueba de Crisol.	16
2.3.2 Limpieza de las probetas.	18
2.3.3 Determinación de la energía de activación.	20
3. PLAN DE TRABAJO	22
3.1 METODOLOGÍA	22
3.2 DETERMINACIÓN Y ANÁLISIS DE VARIABLES	23

3.2.1 Determinación de variables.	23
3.3 PREPARACIÓN DE MATERIALES Y ADECUACIÓN DE EQUIPOS	24
3.3.1 Preparación del metal.	24
3.3.2 Horno Rotatory Carbolite.	25
3.3.3 Preparación de la mezcla de sales.	26
3.3.4 Tiempo de exposición.	26
3.3.5 Limpieza de las probetas después del ensayo.	26
3.3.6 Mediciones.	27
3.4 DESARROLLO EXPERIMENTAL	28
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	29
4.1 DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN	31
4.2 ANÁLISIS DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN	36
4.3 CONDICIÓN METALOGRÁFICA	37
4.4 ANÁLISIS DE DUREZA	40
4.5 ANÁLISIS DE LAS SALES LUEGO DE LA EXPOSICIÓN	41
4.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN	43
4.7 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	49
5. CONCLUSIONES	53
6. RECOMENDACIONES	55
BIBLIOGRAFÍA	56
ANEXOS	59

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Composición química del acero ASTM A335 P92	4
Tabla 2. Puntos de fusión de los constituyentes de la ceniza ^[3] .	8
Tabla 3. Propiedades del combustible empleado en calderas ^[1.3.15] .	11
Tabla 4. Mecanismo de control según la energía de activación ^[4] .	20
Tabla 5. Mezcla de sales a emplear para la exposición del acero.	23
Tabla 6. Composición del acero ASTM A335 P92 empleado.	25
Tabla 7. Condiciones para ensayos de corrosión en alta temperatura*	29
Tabla 8. Evaluación de la pérdida de masa del acero ASTM A335 P92 en función del tiempo y la temperatura en una sal de composición 80% V ₂ O ₅ y 20% Na ₂ SO ₄	32
Tabla 9. Velocidad de corrosión a 100 ciclos y diferentes temperaturas.	33
Tabla 10. Variación de la dureza con la temperatura a 100 ciclos.	40
Tabla 11. Análisis cuantitativo de la sal a 650 °C durante 100 ciclos.	49
Tabla 12. Análisis cuantitativo de la sal a 700 °C durante 100 ciclos.	50

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Diagrama de fases del sistema V_2O_5-Na_2SO_4 ^[13].	7
Figura 2. Solubilidad de algunos óxidos en función de la actividad de la sal Na_2O ^[15].	10
Figura 3. Relación parabólica de la corrosión con el tiempo ^[3].	15
Figura 4. Pérdida de masa de las probetas corroídas en función del número de limpiezas ^[2].	19
Figura 5. Diagrama de flujo del plan de trabajo	22
Figura 6. Secuencia para la ejecución de ensayos.	28
Figura 7. Espectro de cada una de las capas presentes en el sistema a 650 °C por 150 horas.	46
Figura 8. Espectro de cada una de las capas presentes en el sistema a 700 °C por 150 horas.	48
Figura 9. Difractograma de la sal luego de la exposición a 650 °C por 100 ciclos.	50
Figura 10. Difractograma de la sal luego de la exposición a 650 °C por 100 ciclos.	51

LISTA DE GRÁFICOS

	pág.
Gráfica 1. Pérdida de masa Vs Temperatura (Tiempo de exposición constante)	34
Gráfica 2. Pérdida de masa Vs Tiempo (Temperatura de exposición constante)	34
Gráfica 3. Energía de activación del acero ASTM A335 P92 en contacto con una mezcla de sales fundidas.	36

LISTA DE FOTOGRAFÍAS

	pág.
Fotografía 1. Horno Rotatory Carbolite del G.I.C.	25
Fotografía 2. Montaje para la limpieza por decapado químico	27
Fotografía 3. Imagen probeta estado inicial.	29
Fotografía 4. Imagen de la distribución dentro del horno.	30
Fotografía 5. Depósito no adherente (550 °C, 100 Ciclos)	31
Fotografía 6. Depósito adherente (650 °C, 100 Ciclos)	31
Fotografía 7. Micrografía en estado de entrega del acero ASTM A335 P92. Ataque con nital. a) 1400x b) 2100x c) 3500x	38
Fotografía 8. Micrografía del acero ASTM A335 P92 sometida a 700 °C durante 150 horas. Ataque con nital. a) 1400x b) 2100x c) 3500x.	39
Fotografía 9. Estado de la sal luego de exposición a 550 °C durante 150 horas. a) Estado de salida del horno. b) Luego de descostrado manual.	41
Fotografía 10. Estado de la sal luego de exposición a 650 °C durante 150 horas.	42
Fotografía 11. Mapa de composición cada uno de los elementos presentes en las tres capas formadas a una temperatura de 650 °C durante 150 horas.	45
Fotografía 12. Análisis de cada una de las capas presentes en el sistema a 650 °C por 150 horas.	46
Fotografía 13. Mapa de composición de cada uno de los elementos presentes en las tres capas formadas a una temperatura de 700 °C durante 150 horas.	47

Fotografía 14. Análisis de cada una de las capas presentes en el sistema a 700 °C por 150 horas.

48

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A. INFORMACIÓN GENERAL DEL MATERIAL.	59
ANEXO B. Tabla de datos obtenidos durante los ensayos	65
ANEXO C. CÁLCULO DE LAS EXPRESIONES MATEMÁTICAS	67
ANEXO D. CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN.	70

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE UN ACERO ASTM A335 P92 EN SALES FUNDIDAS POR MEDIO DEL METODO GRAVIMETRÍCO.*

AUTORES JAVIER ALEJANDRO DURÁN SÁNCHEZ,
CESAR AUGUSTO SARMIENTO LÓPEZ**

PALABRAS CLAVES: Corrosión en caliente, corrosión por cenizas de combustible, acero ASTM A335 P92, gravimetría.

La corrosión en las tuberías de caldera se incrementa por el contacto entre el material y las sales fundidas, lo que genera un deterioro acelerado de la pieza en el medio, teniendo en cuenta que los combustibles fósiles utilizados en la generación de energía en la mayoría de sistemas de ingeniería presentan la formación de sulfato de sodio y pentóxido de vanadio que son los dos tipos de sales más comunes en estos depósitos. Es de gran importancia estudiar el comportamiento de los materiales en dichas sales.

En este trabajo se evaluó la velocidad de corrosión del acero ASTM A335 P92 en una mezcla de sales fundidas de V_2O_5 (80%) - Na_2SO_4 (20%) durante 150 horas, tomando muestras a las 15, 30, 60, 105 y 150 horas en un rango de temperatura de 500 – 700 °C a intervalos de 50 °C, determinando la velocidad de corrosión por medio de gravimetría. Se observó que la temperatura y el tiempo de exposición influyen en la velocidad de deterioro del acero luego que se sobrepasa los 600 °C que es la temperatura a la que la mezcla de sales empieza a fundir.

Del análisis realizado por medio de Microscopia Electrónica de Barrido, se demostró que el modelo sugerido por Seybolt y Wall ^[7], es el que define el mecanismo de deterioro del material en estudio, ya que se observan rastros de los elementos presentes en los compuestos formados en las etapas descritas en los estudios realizados por los citados autores. De la evaluación por Difracción de rayos X, se concluye que el responsable del deterioro del material es el Vanadyl Vanadato de sodio ($Na_2O-V_2O_4-5V_2O_5$), esto debido a que su temperatura de fusión es alrededor de las de ensayo y además es el compuesto estable en el sistema $V_2O_5-Na_2SO_4$ bajo las condiciones del estudio.

* Investigación

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Programa de ingeniería Metalúrgica. Ph.D. Darío Yesíd Peña Ballesteros.

ABSTRACT

TITLE: ASTM A335 P92 STEEL CORROSION EVALUATION INTO MOLTEN SALTS BY GRAVIMETRY METHOD.*

AUTHOR JAVIER ALEJANDRO DURÁN SÁNCHEZ,
CESAR AUGUSTO SARMIENTO LÓPEZ**

KEY WORDS: hot corrosión, oil ash corrosión, steel ASTM A335 P92, gravimetry.

DESCRIPTION

The corrosion in the boiler pipes is increased by the contact between the pipe and the molten salts, which produces a faster damage of the pipe in the medium, having in mind that fossil fuels used in energy generation in most of engineering systems present sodium sulphate and vanadium pentoxid formation, and these two are the most common salts on the deposit. It is really important to study the materials behavior into these salts.

In this work was evaluated the ASTM A335 P92 steel corrosion speed in a mixture of V_2O_5 (80%) - Na_2SO_4 (20%) molten salts during 150 hours, taking samples at 15, 30, 60, 105 and 150 hours in a temperature rank of 500-700 °C and intervals of 50 °C, determining the corrosion speed by gravimetry. It was observed that temperature and exposition time influenced the steel damage speed after 600 °C which is the temperature where salts mixture starts to melt.

From the analysis done by Electronic Sweeping Microscopy was demonstrated that the model suggested by Seybolt and Wall ^[7], is the one that defines the damage mechanism of the material, since traces of the present elements were observed on the formed compounds in the described steps in the studies done by the cited authors. From X ray diffraction evaluation, it is deduced that the responsible of the material damage is the Vanadyl Sodium Vanadat ($Na_2O-V_2O_4-5V_2O_5$), because its melting temperature is close to the experiment temperature and besides it is the stable compound in the $V_2O_5-Na_2SO_4$ system under the studied conditions.

* Investigation

** Faculty of Physic-Chemistry's. Engineering. Program of Metallurgical Engineering. Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros

INTRODUCCIÓN

Numerosos estudios muestran que los problemas de corrosión causan significativos costos en una nación. Las pérdidas económicas a causa de la corrosión en la industria petroquímica y de refinación alcanzan hasta el 5% del PIB del país, y el 50% de estas pérdidas se deben por corrosión a altas temperaturas. Los costos que esto abarca son: paradas de planta imprevistas, mano de obra, pérdida de producción, contaminación al ambiente, baja eficiencia en la transferencia de calor, contaminación de las sustancias ocasionadas por los productos de corrosión y sobrediseño para asegurar una vida de servicio razonable, todo esto conlleva a un gran desperdicio de recursos.

Entre las causas más comunes de las fallas en tuberías, se encuentra la aplicación de esfuerzos mayores a los de diseño, aunque la presión interna de estos elementos permanezca igual, la corrosión ocasiona una pérdida de espesor, que origina un aumento en los esfuerzos aplicados debido a la disminución de área que se produce.

La corrosión en las tuberías de caldera se incrementa por el contacto entre el material y las sales fundidas, lo que genera un deterioro acelerado de la pieza en el medio, teniendo en cuenta que los combustibles fósiles utilizados en la generación de energía en la mayoría de sistemas de ingeniería presentan la formación de sulfato de sodio y pentóxido de vanadio que son los dos tipos de sales más comunes en estos depósitos. Es de gran importancia estudiar el comportamiento de los materiales en dichas sales.

El sulfato de sodio (Na_2SO_4) y el pentóxido de vanadio (V_2O_5) provienen de combustibles que contienen azufre y vanadio en ambientes con cloruro de sodio;

donde el azufre es la principal impureza de los combustibles fósiles y el sodio es introducido dentro de la combustión por el cloruro de sodio que contiene el aire en ambientes marinos.

La industria generadora de energía termoeléctrica algunas veces utiliza aceite residual de petróleo, producto del crudo refinado. Debido al mejoramiento de las técnicas de refinación de crudo para producir más y mejores destilados, ha ocasionado una contaminación mayor en el fuel-oil residual, esto aumenta el riesgo de la corrosión al utilizar estos combustibles.

Este proyecto estudió el comportamiento de un acero ASTM A335 P92 en un medio de sales fundidas, permitiendo estimar la velocidad de corrosión de este material bajo condiciones de exposición similares a las de trabajo de las calderas en la industria petroquímica.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar la resistencia a la corrosión a diferentes temperaturas de un acero ASTM A335 P92 en sales fundidas (80% V_2O_5 – 20% Na_2SO_4) por medio del método gravimétrico.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar la velocidad de corrosión de un acero ASTM A335 P92 en sales fundidas a diferentes temperaturas por medio del método gravimétrico en una sal de 80% V_2O_5 – 20% Na_2SO_4 .

Determinar la energía de activación del acero ASTM A335 P92 en contacto con las sales fundidas.

Determinar la forma de corrosión del acero ASTM A335 P92, en contacto con la mezcla de sales fundidas (80% V_2O_5 – 20% Na_2SO_4), a altas temperaturas e identificar los productos de corrosión.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 ACERO ASTM A335 P92

Se utiliza principalmente en la industria de generación de energía eléctrica. El uso principal en las líneas de vapor (líneas que llevan el vapor de la caldera o de la turbina de vapor), a una de las cabeceras (grandes tubos que recogen el vapor calentado de los sobrecalentadores (SH) y recalentadores (RH) y lo llevan a las líneas de vapor). Básicamente es utilizado para el transporte de vapor en su temperatura más alta en las modernas centrales eléctricas. De hecho, es el mejor material disponible con un buen equilibrio entre la resistencia al creep y la resistencia a la oxidación.

La composición química se muestra en la tabla.

Tabla 1. Composición química del acero ASTM A335 P92

Elemento	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo
Porcentaje	0.115	0.454	0.220	0.013	0.0033	9.14	0.400
Elemento	Ni	Al	V	Nb	W	N	B
Porcentaje	0.119	0.011	0.165	0.055	1.979	0.039	0.0022

Fuente: Empresa Tenaris

La resistencia del acero a alta temperatura aumenta con la adición de elementos aleantes, haciéndolos más susceptibles a la fragilidad por revenido y agrietamiento por ciclos de calentamiento. En general los aceros con mayor

contenido de cromo son más resistentes a la corrosión por cenizas. Los aceros ferríticos empleados en tubos de caldera han dado mejores resultados que los austeníticos ^[10].

2.2 CORROSIÓN POR CENIZAS DE COMBUSTIBLES

Algunos de los tipos de degradación por corrosión a alta temperatura, son consecuencia del contacto entre el metal y atmósferas agresivas que lo rodean, estas atmósferas son generadas por los hidrocarburos y demás productos de combustión a temperaturas elevadas que se encuentran en el lado fuego de la tubería ^[1].

La corrosión por ceniza de combustóleo es un fenómeno de corrosión en fase líquida y a elevada temperatura que por lo general ocurre en donde las temperaturas del metal se encuentran en el rango de 593 a 816 °C. Se encuentra en las secciones del sobrecalentador y del recalentador de la caldera, en especial en las calderas para servicio público. Puede dañar los tubos, los cuales se enfrían, o bien, puede alterar el equipo de apoyo y sujeción, el cual opera a temperaturas superficiales más elevadas que en los tubos ^[13].

La corrosión a alta temperatura en calderas alimentadas con fuel-oil, se debe esencialmente a las cantidades de sodio, vanadio y azufre que contiene el combustible, los cuales producen depósitos de cenizas; lo que se denomina corrosión en caliente. La corrosión aparece cuando las capas protectoras de óxidos (Fe_2O_3 , Cr_2O_3), formadas sobre las superficies de los tubos durante la operación de la caldera, son eliminadas por los vanadatos de sodio fundidos ^[13].

Estos compuestos son buenos catalizadores de la oxidación y permiten que el oxígeno y otros agentes corrosivos presentes en la atmósfera de combustión difundan rápidamente hacia la superficie metálica ^[13].

La corrosión por ceniza de combustóleo se presenta cuando, sobre el tubo hay presencia de compuestos de vanadio en forma de escoria fundida, llevando la siguiente secuencia:

1. Los compuestos de vanadio y los de sodio presente en el combustible se oxidan en la llama para formar V_2O_5 y Na_2O .
2. Las partículas de ceniza se pegan a la superficie metálica en donde el Na_2O actúa como un agente ligante.
3. El $V_2O_5 + Na_2O$ reaccionan sobre la superficie metálica, formando un líquido eutéctico.
4. El Líquido formado fluidifica la magnetita, lo que expone el metal a la oxidación rápida ^[1,3,13,15].

Tan pronto como el metal es oxidado, el ciclo comienza de nuevo, produciendo altas velocidades de corrosión en el material. La rápida oxidación del metal disminuye el espesor de la pared del tubo, reduciendo el área que soporta la carga, lo cual incrementa los esfuerzos a través de la región adelgazada. Finalmente la influencia combinada del nivel de esfuerzos y de altas temperaturas del metal origina una falla por flujo plástico ^[17].

En la tabla 2, se observan los puntos de fusión de algunos compuestos del sistema $Na_2O-V_2O_5$. En la figura 1, se muestra el diagrama de fases de dicho sistema.

La formación de depósitos del lado fuego de un tubo, es un proceso complejo ya que depende de muchos factores, algunos de ellos interrelacionados ^[17]:

- La composición química del metal o aleación, del combustible y de las cenizas.
- Diseño de la caldera y de los quemadores.
- Factores operacionales tales como: La temperatura de superficie de los tubos intercambiadores de calor, la velocidad del flujo de los gases, la práctica de soplado del hollín y el lado de ensuciamiento de la caldera.

Las películas de sulfatos líquidos pueden ser depositadas sobre el metal a partir de la condensación de productos de combustión de los combustibles fósiles o del choque directo de gotas líquidas contenidas en la corriente del gas caliente.

Figura 1. Diagrama de fases del sistema $V_2O_5-Na_2SO_4$ [13].

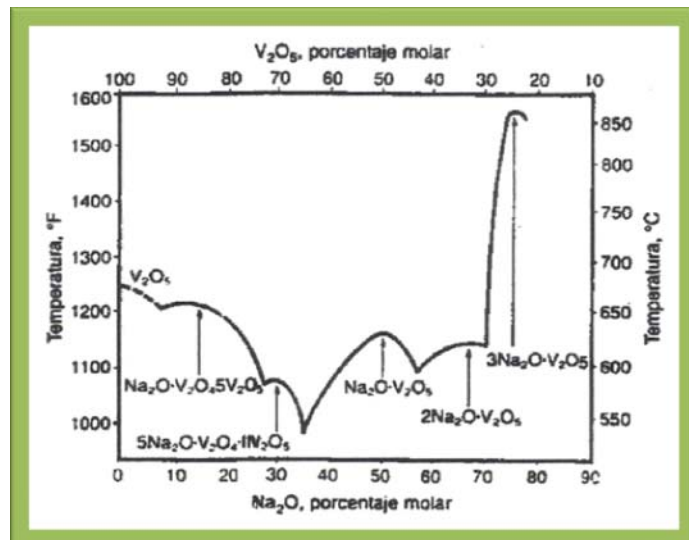


Tabla 2. Puntos de fusión de los constituyentes de la ceniza [3].

Compuestos	Punto de Fusión (°C)
Óxido de Aluminio Al_2O_3	1799
Sulfato de Aluminio $Al_2(SO_4)_3$	771
Óxido de Calcio CaO	2572
Sulfato de Calcio $CaSO_4$	1449
Óxido Férrico Fe_2O_3	1566
Sulfato Férrico $Fe_2(SO_4)_3$	480
Óxido de Níquel NiO	2091
Sulfato de Níquel $NiSO_4$	841
Dióxido de Silicio SiO_2	1721
Sulfato de Sodio Na_2SO_4	884
Pirosulfato de Sodio $Na_2S_2O_7$	399
Sulfato Férrico de Sodio $Na_3Fe(SO_4)_3$	538
Trióxido de Vanadio V_2O_3	1971
Tetróxido de Vanadio V_2O_4	1971
Pentóxido de Vanadio V_2O_5	691
Metavanadato de Sodio $Na_2O.V_2O_5$. ($NaVO_3$)	630
Pirovanadato de Sodio $2Na_2O.V_2O_5$	641
Ortovanadato de Sodio $3Na_2O.V_2O_5$	849
Vanadyl Vanadato de Sodio $Na_2O.V_2O_4.5V_2O_5$	627
$5Na_2O.V_2O_4.11(V_2O_5)$	535

Los métodos para prevenir o reducir el problema de corrosión a alta temperatura por cenizas fundidas se basan en:

- Modificaciones de diseño en las calderas.
- Combustión con bajo exceso de oxígeno.

- Remoción de depósitos
- Uso de aditivos químicos.
- Selección de combustible o empleo de inhibidores como el óxido de Magnesio [17].

2.2.1 Solubilidad de los óxidos. Los compuestos de metales y aleaciones en contacto con sales fundidas son oxidados para formar una delgada capa protectora de óxido, que depende de la estabilidad del óxido en la sal. Por ello la disolución de esta película o la formación de una película porosa traerán como consecuencia una velocidad de corrosión alta. Por este motivo es de gran importancia conocer la solubilidad de los óxidos en las sales fundidas para así evaluar la resistencia de materiales a la corrosión en caliente [15].

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



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



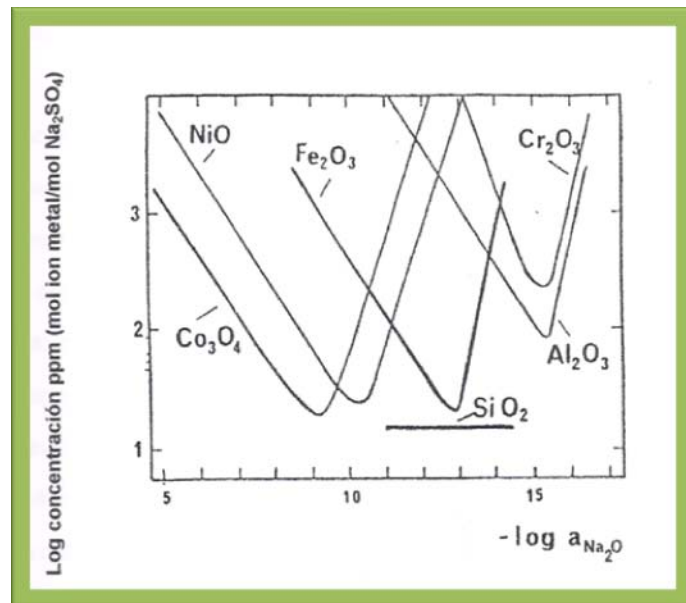
Y en el caso de disolución ácida la reacción es descrita por:



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

La figura 2, resume la solubilidad de los óxidos de NiO, Co_3O_4 , Fe_2O_3 y FeO_4 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 y SiO_2 en Na_2SO_4 fundido puro en función de la basicidad o actividad del Na_2O a 1000°K y 1 atmósfera de O_2 .

Figura 2. Solubilidad de algunos óxidos en función de la actividad de la sal Na_2O ^[15].



2.2.2 Mezcla de sales de V_2O_5 - Na_2SO_4 . En las plantas modernas el ataque por cenizas fundidas se concentra casi exclusivamente en las secciones SH y RH que transportan el vapor de mayor temperatura. Rara vez se encuentra en la pared del lado agua, aunque existen algunos casos reportados^[10]. El contenido de cenizas del fuel-oil es bajo ($\sim 0.1\%$), comparado con las del carbón (10-20%), de modo que generalmente no se observa deposición severa o taponamiento^[1].

Durante el proceso de destilación del crudo todos los compuestos metálicos y gran parte del azufre se concentran en el fue-oil residual, el cual se mezcla con otros productos de petróleo para disminuir la concentración de componentes indeseables y obtener combustibles de mejor calidad. Otras impurezas se pueden incorporar al fuel-oil durante su transporte y manipulación ^[1].

Entre las impurezas responsables de la corrosión por cenizas están el V, Na, S y Cl, siendo el vanadio la raíz del problema. La presencia de S y Cl aumentan este tipo de corrosión. El aumento en el contenido de Na torna más adherentes y menos friables los depósitos ^[17].

En la tabla 3, se muestra un ejemplo de la composición de las cenizas presentes en calderas de una empresa petrolera colombiana.

Tabla 3. Propiedades del combustible empleado en calderas ^[1.3.15].

Propiedad	Combustóleo de Refinería		
	Valor Max	Valor Min	Valor Promed
Gravedad Específica	1.0239	1.0209	1.0224
Gravedad API	7.1	6.7	6.9
Poder Calorífico (BTU/Lb)	18112	18015	18047
Viscosidad (SSS @ 122°F)	607	403	505
Carbón (% W)	87.7	82.96	86.41
Hidrógeno (% W)	10	9	9.5
Nitrógeno (% W)	0.72	0.68	0.7
Azufre (% W)	1.46	1.24	1.35
Agua (% W)	0	0	0
Cenizas (% W)	0.078	0.029	0.06
Sodio ppm	26	26	26

Níquel ppm	112	112	112
Vanadio ppm	148	148	148
Hierro ppm	20	20	20

Las principales categorías de mecanismos de falla por corrosión en el lado fuego de los tubos son: corrosión a baja temperatura y corrosión por cenizas de combustión.

La corrosión por cenizas de combustión se subdivide de acuerdo al tipo de combustible fósil utilizado en: corrosión por cenizas de carbón y corrosión por cenizas de fuel-oil. La corrosión por cenizas de fuel-oil es causada por la formación de compuestos de vanadio y de sodio en los depósitos de cenizas fundidas acumuladas sobre la superficie externa de los tubos. Aunque las cenizas se extraen periódicamente utilizando sopladores de hollín o por métodos mecánicos, algunos depósitos de ceniza se adhieren fuertemente a la superficie metálica y si la temperatura es lo suficientemente alta estas pueden fundirse y crear las condiciones para que se genere la corrosión localizada.

2.2.3 Factores Críticos en la corrosión por sales fundidas. Se puede desarrollar una escoria corrosiva cuando se usa combustóleo que contiene niveles elevados de V, Na o S, o una combinación de estos elementos; cuando se cuentan con cantidades excesivas de más aire del necesario para la formación de V_2O_5 , o cuando se alcanzan temperaturas mayores a $593^\circ C$. Conforme aumenta la temperatura, el rango de composiciones de $Na_2O.V_2O_5$ que forma líquidos se expande considerablemente, como se muestra en la figura 1 ^[13].

La temperatura de piel de los tubos tiende a incrementarse con el tiempo, debido al crecimiento del óxido del lado vapor. Así, una caldera puede operar

relativamente sin inconvenientes durante varios años y repentinamente experimentar un grave problema de corrosión por cenizas fundidas ^[3].

2.2.4 Principios Termodinámicos. La corrosión en caliente ocasionada por sales fundidas se presenta de dos formas, Tipo I que se observa cuando se alcanzan temperaturas entre 825-950 °C y el Tipo II que se observa cuando se tienen temperaturas entre 530-750 °C ^[3,14].

Estos dos tipos de corrosión en caliente comúnmente se presentan en dos etapas:

- Un período de incubación relacionado con la formación de la capa de óxido protector y que muestra bajas velocidades de corrosión.
- Un ataque de corrosión acelerado, donde la iniciación de ataque acelerado está relacionado con el rompimiento de la capa de óxido protectora ^[3,7].

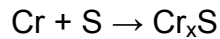
Muchos mecanismos se han propuesto para explicar el ataque acelerado de la corrosión, las primeras publicaciones sobre este problema mostraron un mecanismo de reacción que involucraba la sulfidación por sodio, con énfasis en la oxidación acelerada de un eutéctico con base en azufre; pero más tarde se modificó esta concepción afirmando, que en realidad lo que el sulfato de sodio causa es inducir la corrosión en caliente, seguida de una sulfidación preferencial interna del cromo. Por este mecanismo, la sulfidación fue considerada como un requisito para la ocurrencia de la corrosión acelerada, este fenómeno fue llamado sulfidación ^[1,3].

En las investigaciones realizadas por Seybolt y Wall ^[7], describieron un mecanismo de iniciación y propagación como posibles etapas en la corrosión por cenizas.

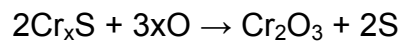
Iniciación:



Propagación:



Oxidación y Regeneración:



La etapa de iniciación ocurre cuando compuestos de V_2O_5 , Na_2SO_4 o compuestos de bajo punto de fusión como $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ se depositan en la superficie del metal disolviendo la capa de óxido protectora generando azufre libre.

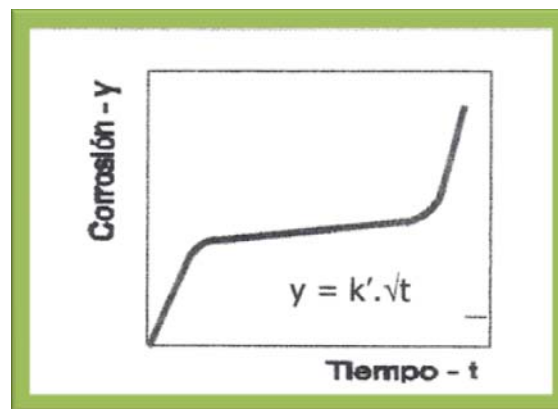
La etapa siguiente es la propagación; el azufre libre difunde hacia la matriz metálica, en un inicio dentro del límite de grano del metal, reaccionando con el cromo del material para formar sulfuros de cromo. En la etapa final, el oxígeno presente reacciona con el sulfuro de cromo para producir cromita (Cr_2O_3) y azufre libre. Lo más importante de la etapa final es que produce iones de azufre que son regenerados para continuar la propagación, ocasionando un rápido deterioro del material ^[7].

Teniendo en cuenta, que la velocidad de corrosión causada por cenizas aumenta con el incremento de la temperatura de los tubos, el espesor total de los óxidos presentes dependerá de la temperatura y del tiempo térmico experimentado. Se han determinado varias expresiones para calcular la velocidad de crecimiento y éstas han sido empleadas para construir diagramas, que por lo general asumen una relación de crecimiento parabólico ^[1,3].

Como las capas de óxido ocupan un volumen mayor al del metal original, se produce una deformación plástica de ellas, lo que puede causar la fractura y desprendimiento de las capas de óxido, especialmente en esquinas donde existen diferentes direcciones de deformación ^[3].

En la figura 3, se observa el comportamiento que describen los metales y aleaciones usadas a altas temperaturas.

Figura 3. Relación parabólica de la corrosión con el tiempo ^[3].



2.3 TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y MEDICIÓN

Las técnicas de análisis de corrosión a alta temperatura incluyen medidas de cambios de masa, análisis metalográfico y técnicas avanzadas de análisis como: análisis de difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido con microsonda (Scanning Electron Microscopy-SEM-EDAX); de donde se obtiene información de la estructura física y química de los productos de corrosión, que puede ser útil para aclarar los mecanismos de corrosión operantes ^[16].

El análisis metalográfico se realiza para examinar la estructura inicial del material y compararla con la estructura final después del ensayo, para determinar la influencia del ciclo térmico sobre la formación de productos de corrosión, tipos de corrosión, cambios en el tamaño de grano, en las condiciones metalúrgicas de las probetas y en la formación de fases.

El análisis por difracción de rayos X (DRX) se realiza para la identificación de productos de corrosión. La estructura cristalina de los productos de corrosión desconocidos puede ser determinada por esta técnica ^[16].

La microscopía electrónica de barrido con microsonda (SEM-EDAX), es una técnica que permite estudiar la morfología de la corrosión, composición de capas formadas y fases presentes. Proporciona información de tipo cualitativo y semicuantitativo de un área seleccionada. Se pueden evaluar desde pequeñas secciones de capa adherida sobre la superficie metálica como porciones de capa que se desprenden de la misma. Complementa la información sobre composición química obtenida por DRX ^[16].

Los productos de corrosión de cada probeta para el análisis respectivo se extraen mediante limpieza, de acuerdo a lo establecido por la norma ASTM G1-90 ^[2].

2.3.1 Prueba de Crisol. La técnica de pérdida de peso o prueba de crisol es un ensayo de corrosión en el cual los especímenes metálicos son expuestos a altas temperaturas durante períodos preestablecidos de tiempo en un crisol que contiene los reactantes (mezclas de sales). Este tipo de pruebas representan un intento limitado para simular las condiciones corrosivas que pueden existir en una planta industrial operando a temperaturas elevadas ^[20].

Los resultados obtenidos a través de este tipo de pruebas pueden ser aplicados para:

- Establecer la resistencia relativa a la corrosión de un grupo de aleaciones, de modo que puedan ser clasificadas en un orden tentativo de mérito.
- La investigación sistemática del efecto de los elementos aleantes sobre la resistencia a la corrosión de un tipo específico de aleación.
- La comparación del potencial corrosivo de compuestos químicos encontrados en los depósitos de calderas.
- El estudio de los mecanismos involucrados en el proceso de corrosión.

El método consiste en colocar una muestra metálica de tamaño y forma adecuada en un crisol y cubrirla completamente con un medio potencialmente corrosivo. Este agente corrosivo puede ser un compuesto químico, una mezcla de estos o una muestra representativa de depósitos de caldera ^[8,20].

Cuando el crisol ya está cargado con la probeta y la mezcla corrosiva, se introduce en un horno que se encuentra a la temperatura de trabajo elegida. Una vez concluido el tiempo de la prueba, el crisol se extrae del horno y la probeta es descostrada y pesada nuevamente. La pérdida de peso de la probeta es una indicación de la severidad del ataque y es de gran utilidad graficar esta pérdida en función de la temperatura o bien del tiempo de prueba. El análisis metalográfico de las probetas corroídas puede proporcionar información sobre el mecanismo de ataque y debe ser realizado para completar los resultados de pérdida de peso ^[8,20].

Se recomienda utilizar probetas con una estructura metalúrgica idéntica al material utilizado bajo condiciones normales de servicio, para así establecer la resistencia a la corrosión de la aleación en servicio en una zona de la caldera, las probetas deben ser cortadas de tubería real del sobrecalentador y/o recalentador o cualquier otra parte de interés. La probeta debe ser de la forma de un paralelepípedo rectangular con tamaño adecuado al crisol en que será expuesta al agente corrosivo ^[2,8,20].

La preparación de las superficies de las probetas consiste en el desbastado con papel abrasivo (lijas de SiC) hasta grado 600, esto para hacer similar a un tubo acabado de fábrica. Luego de la preparación de las probetas deben ser medidas y pesadas con un precisión de 0.1mm y 0.0001g respectivamente ^[2,8,20].

Para el desarrollo de las pruebas el tiempo se debe establecer de acuerdo al tipo de calentamiento que se vaya a efectuar, ya sea continuo o cíclico, encontrándose estas especificaciones en las normas JIS Z 2281 y 2282 respectivamente. En cuanto a la temperatura de experimentación, esta debe ser representativa del metal de la tubería en la sección de la caldera de donde se tomó el depósito o en el caso de estudio de sustitución del material de la zona correspondiente donde se pretende hacer este ^[8].

2.3.2 Limpieza de las probetas. En la limpieza de las probetas los productos de corrosión son primero desprendidos manualmente hasta donde sea posible con la ayuda de una espátula plástica. Luego de esto las probetas son expuestas a un decapado químico utilizando soluciones recomendadas por la norma ASTM G1-90 donde se indica el procedimiento a seguir de acuerdo al tipo de material que se esté utilizando ^[1].

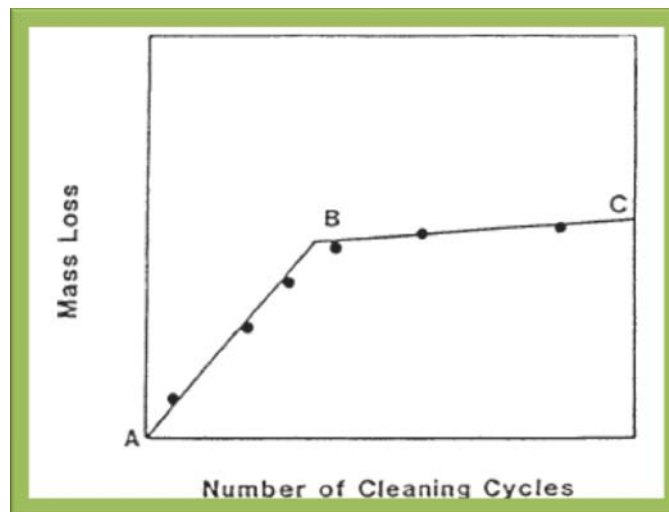
Se sugiere retirar los productos de corrosión únicamente por medio de decapado químico si se requiere un posterior análisis por rayos X de los productos de corrosión. Es de gran importancia controlar los tiempos de exposición en estos químicos, para así poder reducir la pérdida de metal que se disuelve junto con los productos de corrosión, sin embargo se debe tener en cuenta para el cálculo de la pérdida de peso total esta pérdida de material ^[1,2].

El procedimiento de decapado debe ser repetido o realizado por etapas teniendo en cuenta el peso inicial de las probetas, los datos obtenidos se tabulan hasta obtener un gráfico parecido al mostrado en la figura 4 ^[1,2].

La pérdida de masa se grafica como función del número de lavados, ahí se obtienen dos curvas (AB y BC), donde la pérdida de peso del metal luego de la remoción total de los productos de corrosión corresponde al punto B ^[1,2].

Luego de calculada la pérdida total de masa de las probetas, se calcula la cantidad de corrosión experimentada (ΔW) a partir de la relación peso perdido (ΔP) por unidad de área inicial (A) ^[1,2].

Figura 4. Pérdida de masa de las probetas corroídas en función del número de limpiezas ^[2].



Con la siguiente ecuación se calcula la pérdida de masa por unidad de área.

$$\Delta W = \frac{\Delta P}{A} \text{ (mg/cm}^2\text{)}$$

2.3.3 Determinación de la energía de activación. La temperatura juega un papel importante sobre la velocidad de reacción en un proceso de corrosión, el valor de la energía de activación del material en el medio de estudio da información sobre como es el control del proceso. La tabla 4 muestra según la energía de activación como es el control del proceso.

Tabla 4. Mecanismo de control según la energía de activación [4].

Energía de activación (Kcal/mol)	Control
1 - 5	Transferencia de masa
5 - 10	Mixto
>10	Reacción química

El valor de la energía de activación se puede calcular de acuerdo a la ecuación de Arrhenius [4]:

$$K = Ae^{-Ea/RT}$$

Al aplicar logaritmo natural a la ecuación de Arrhenius:

$$\ln K = -\frac{Ea}{R} * \frac{1}{T} + \ln A$$

Esta ecuación presenta la forma de una línea recta $Y = -mx + b$ con pendiente negativa. El término cinético K representará la velocidad de corrosión (Pérdida de masa) y ahora la ecuación se puede expresar de la siguiente forma:

$$\ln Vc = -\frac{Ea}{R} * \frac{1}{T} + \text{constante}$$

Teniendo en cuenta la ecuación de Arrhenius y graficando la pérdida de masa versus el inverso de la temperatura se puede calcular la energía de activación, de aquí se tiene que $m = -\frac{E_a}{R}$ [4].

3. PLAN DE TRABAJO

3.1 METODOLOGÍA

Para la realización de este proyecto se trabajó con la secuencia mostrada en la figura 5, dividiendo las actividades en 6 etapas principales las cuales se realizaron unas de manera consecutiva y otras en forma simultánea.

Figura 5. Diagrama de flujo del plan de trabajo



Fuente: El autor

3.2 DETERMINACIÓN Y ANÁLISIS DE VARIABLES

3.2.1 Determinación de variables. Las variables a tener en cuenta son la temperatura y el tiempo de exposición de las probetas. Para realizar las pruebas se emplearán temperaturas alrededor de 600 °C, debido a que esta temperatura está en el rango de trabajo de los tubos sobrecalentadores y recalentadores de las calderas ^[13].

Teniendo en cuenta la norma JIS Z 2281 se tomarán muestras a los 10, 20, 40, 70 y 100 ciclos de exposición, que serán suficientes para analizar los resultados, la norma determina que 100 ciclos equivalen a 150 horas.

Con base en estudios realizados anteriormente, se determinó que la composición de la mezcla 80% de V_2O_5 y 20% de Na_2SO_4 en peso era la más óptima para determinar la influencia de la concentración sobre la corrosión del material ^[1,2].

Tabla 5. Mezcla de sales a emplear para la exposición del acero.

Componente	V_2O_5	Na_2SO_4
% Peso	80	20

Fuente: El autor

Las temperaturas de trabajo fueron 5 (500, 550, 600, 650 y 700 °C), con cinco tiempos de exposición para cada temperatura, dando un total de 25 probetas, 2 probetas extras expuestas a la temperatura de 650 y 700 °C y el tiempo máximo (100 ciclos) para el análisis SEM de las probetas y DRX de las cenizas, para un global de 27 probetas.

3.3 PREPARACIÓN DE MATERIALES Y ADECUACIÓN DE EQUIPOS

Para la realización de los ensayos fue necesario contar con los siguientes materiales: Probetas de acero ASTM A335 P92, horno rotary carbolite, crisoles de 20 ml, lijas de SiC, V_2O_5 , Na_2SO_4 , mortero, calibrador, balanza analítica, pinzas, vidrio reloj, vaso de precipitado de 50 ml, plancha de calentamiento, cepillo de cerdas plásticas suaves, espátula plástica, termocupla, equipo de baño ultrasónico, agua regia, Zn granulado, NaOH, frascos para almacenamiento de residuos, alcohol, acetona, cámara extractora, guantes de látex, guantes y pechera de asbesto, careta, desecador, termómetro, espátula pesasustancias, bolsas herméticas para almacenamiento, además se requieren equipos para análisis como espectrómetro de emisión óptica, microscopio metalográfico y electrónico de barrido, difractor de rayos X.

3.3.1 Preparación del metal. Se cortaron secciones de un tubo comercial de acero ASTM A335 P92, en forma de paralelepípedos rectangulares de dimensiones 20*15*2 mm. Luego las probetas son preparadas con lijas de carburo de silicio grado 320, 400 y 600.

Se registraron las dimensiones de cada una de las probetas con una precisión de 0.01 cm, obteniendo así el área inicial. Se desengrasaron en un baño ultrasónico con acetona y se pesaron con una precisión de 0.0001g. Luego de medir y pesar las probetas se almacenaron en un desecador para evitar su oxidación.

La composición del acero fue suministrada por la empresa Tenaris, esta información se muestra en la tabla 6.

Tabla 6. Composición del acero ASTM A335 P92 empleado.

Elemento	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo
Porcentaje	0.115	0.454	0.220	0.013	0.0033	9.14	0.400
Elemento	Ni	Al	V	Nb	W	N	B
Porcentaje	0.119	0.011	0.165	0.055	1.979	0.039	0.0022

Fuente: El autor

Para poder tener un punto de comparación con la microestructura luego de la exposición a la sal fundida, se preparó metalográficamente una probeta en las condiciones de entrega del material.

3.3.2 Horno Rotatory Carbolite. Este horno está construido por un acero recubierto con zinc y epoxi estufado y tiene un rango de operación de 100-1000 °C; cuenta con un controlador eléctrico de temperatura cuya precisión es de ± 5 °C si es previamente calibrado con una termocupla. Para proteger las paredes y resistencias del horno del ataque agresivo de las mezclas a utilizar, se introduce en el horno una caja metálica elaborada en acero inoxidable, rodeada de material refractario.

En la fotografía 1 se muestra el horno utilizado en las pruebas.

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



Fuente: El autor

3.3.3 Preparación de la mezcla de sales. De acuerdo a estudios realizados en el área de corrosión por cenizas de combustible, se determinó que la cantidad de sal para cubrir totalmente la probeta es de 500 mg/cm^2 ^[1,3,6]; como el área promedio de las probetas utilizadas es de 6.9724 cm^2 y en total son 27 probetas se debe preparar aproximadamente 100g de solución (80% V_2O_5 + 20% Na_2SO_4).

Se pesaron 80g de V_2O_5 y 20g de Na_2SO_4 , mezclando estos componentes y macerando hasta lograr una contextura de polvo fino, se agitó para obtener una mezcla homogénea.

3.3.4 Tiempo de exposición. Para realizar los ensayos de esta tesis se empleó la Norma Industrial Japonesa JIS Z 2281 de 1996 “Métodos de oxidación continua, prueba a elevada temperatura para materiales metálicos” ^[8].

3.3.5 Limpieza de las probetas después del ensayo. Para la limpieza de las probetas se siguió la Norma ASTM G1-90 que indica el procedimiento para la eliminación de los productos de corrosión ^[2].

Los depósitos adheridos a la probeta se retiran manualmente con un cepillo de cerdas suaves hasta donde sea posible; el resto de los productos de corrosión son eliminados por decapado químico en una solución de agua regia que contiene 30% de HNO_3 y 70% de HCl , a la cual se le agrega 50g de NaOH y 200g de Zn . Para iniciar la limpieza de la probeta la solución preparada debe estar a una temperatura de 80-90 °C ^[2].

En la fotografía 2, se muestra el montaje de la limpieza por decapado químico.

Fotografía 2. Montaje para la limpieza por decapado químico



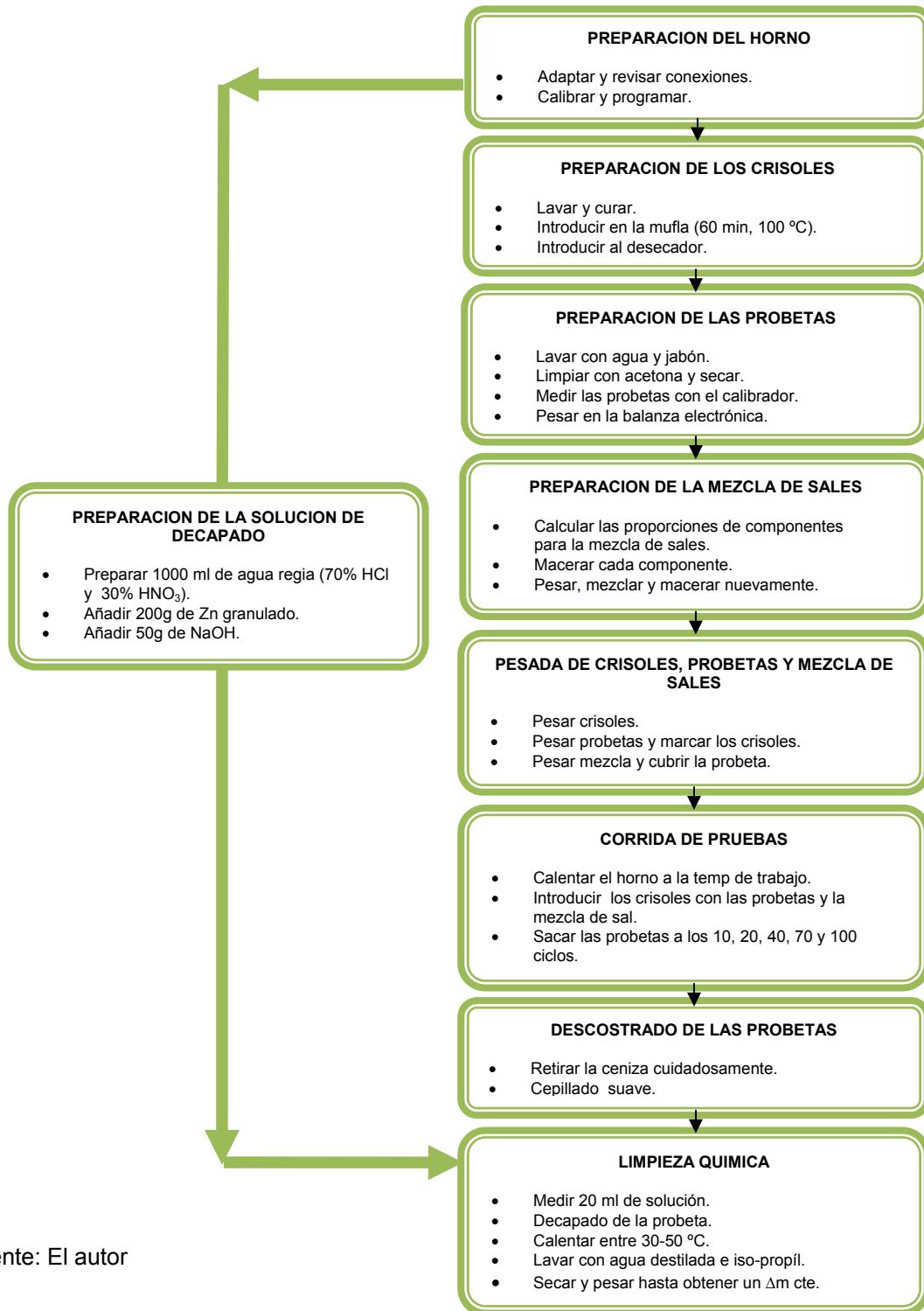
Fuente: El autor

3.3.6 Mediciones. Se utilizó el método gravimétrico o prueba de crisol para determinar la cantidad de corrosión experimentada, determinando el grado de corrosión como el peso perdido por unidad de área inicial de la probeta ^[20], para esto se utilizó la ecuación especificada en la norma ASTM G1-90.

Para cumplir con la caracterización de los óxidos es necesario realizar a las probetas luego de la exposición microscopía electrónica de barrido con microsonda (SEM-EDAX) y análisis de difracción de rayos X (DRX) a las cenizas resultantes del proceso.

3.4 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Figura 6. Secuencia para la ejecución de ensayos.




Fuente: El autor


4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En los cuadros y gráficos siguientes se encuentran los resultados obtenidos durante la realización de los ensayos.

La tabla 7, muestra las condiciones para los ensayos de corrosión a alta temperatura que se llevaron a cabo en este trabajo.

Tabla 7. Condiciones para ensayos de corrosión en alta temperatura*

CONDICIONES OPERACIONALES							
Título del Proyecto	Evaluación de la corrosión de un acero ASTM A335 P92 en sales fundidas por medio de gravimetría						
Nombre del ensayo	Gravimetría						
Equipo de ensayo	Horno Rotary Carbolite						
MATERIAL DE ENSAYO							
Nombre y especificación	Acero Martensítico ASTM A335 P92						
Composición Química	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo
	0.115	0.454	0.220	0.013	0.0033	9.14	0.400
	Ni	Al	V	Nb	W	N	B
	0.119	0.011	0.165	0.055	1.979	0.039	0.0022
Condición Metalúrgica	Matriz de martensita revenida homogénea						
PROBETAS DE ENSAYO							
Número de Probetas	27						
Dimensiones y Área Superficial	20*15*10 mm Área Superficial de 7,4 cm ²						
Condición Superficial	Acabado lija 600						
Fotografía General	 <p>Fotografía 3. Imagen probeta estado inicial.</p>						

Forma de Limpieza Inicial	Desengrase con acetona
Atmósfera de Ensayo	Aire estático
DEPÓSITOS	
Composición del Deposito	Mezcla de sales con 80% V ₂ O ₅ y 20 Na ₂ SO ₄
Método de Retiro del Producto	Cepillado suave (limpieza con espátula y cepillo plásticos) y limpieza química
TEMPERATURA DE ENSAYOS	
Temperatura Máxima y Mínima	Máxima 700 °C ; Mínima 500 °C
Velocidad de Calentamiento	30 °C/ min
Velocidad de Enfriamiento	5 °C/ min
DURACIÓN TOTAL	
Tiempo de Inicio y Finalización	500 °C: Inicio 14/05/2009 2:00 am; Final 20/05/2009 8:00 am 550 °C: Inicio 21/05/2009 2:00 am; Final 27/05/2009 8:00 am 600 °C: Inicio 28/05/2009 2:00 am; Final 03/06/2009 8:00 am 650 °C: Inicio 18/06/2009 2:00 am; Final 24/06/2009 8:00 am 700 °C: Inicio 25/06/2009 2:00 am; Final 01/07/2009 8:00 am
Pasos Intermedios	Toma de muestras cada 10, 20, 40, 70 y 100 ciclos
MATERIAL DE ENSAYO	
Tratamiento Térmico	Temple y revenido
Propiedades Mecánicas a Temperatura Ambiente	Dureza Vickers 253 Límite Elástico 666 MPa Resistencia a la Tracción 805 MPa Resiliencia 118 J a 20 °C.
ATMÓSFERA DE ENSAYO	
Esquema del Dispositivo de Ensayo	 <p>Fotografía 4. Imagen de la distribución dentro del horno.</p>
Tiempo de Estabilización de la Temperatura	10 minutos

RESULTADOS OBTENIDOS		
Fotografía General	 <p>Fotografía 5. Depósito no adherente (550 °C, 100 Ciclos)</p>	 <p>Fotografía 6. Depósito adherente (650 °C, 100 Ciclos)</p>

Fuente: Laboratorio de corrosión a alta temperatura. PICAT. Piedecuesta: ICP-ECOPETROL.

4.1 DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Para determinar la velocidad de corrosión del acero en estudio, se siguió lo planteado en la norma ASTM G1-90, calculando primero la pérdida de masa por unidad de área de las probetas y luego pasando estos resultados a unidades de velocidad de corrosión, utilizando las ecuaciones enunciadas en la norma.

Para calcular la pérdida de masa se tuvo en cuenta la ecuación^[2]:

$$\Delta W = \frac{\Delta P}{A} \text{ (mg/cm}^2\text{)}$$

La ecuación utilizada para la determinación de la velocidad de corrosión, luego de calculada la pérdida de masa por unidad de área fue^[2]:

$$\text{velocidad de corrosión mpy} = \frac{K * W}{A * T * D}$$

Donde:

K : Constante ($8.76 * 10^4$ para velocidad de corrosión en mm/y)^[2]

W : Pérdida de masa en gramos

A: Área en cm^2

T: Tiempo de exposición en horas

D: Densidad del material (7.86 g/cm^3) [2]

Los valores obtenidos para la pérdida de masa y la velocidad de corrosión se muestran en las tablas 8 y 9 respectivamente, la velocidad de corrosión se calculó para el tiempo de exposición mayor como lo indica la norma [2].

Tabla 8. Evaluación de la pérdida de masa del acero ASTM A335 P92 en función del tiempo y la temperatura en una sal de composición 80% V_2O_5 y 20% Na_2SO_4

Temperatura de Exposición ($^{\circ}\text{C}$)	Número de Ciclos	Área Superficial (cm^2)	ΔP (mg)	ΔW (mg/cm^2)
500	10	6,51	220	16,74
	20	6,44	237,4	19,81
	40	6,59	245,9	20,26
	70	6,69	300,6	27,84
	100	6,45	287	27,41
550	10	6,72	232,3	17,52
	20	6,37	230,2	19,10
	40	6,59	245,8	20,22
	70	6,62	293,3	27,25
	100	6,75	325,5	31,18
600	10	7,03	244,1	17,64
	20	6,95	251,9	19,16
	40	7,11	263,7	20,01
	70	6,85	319,1	29,51
	100	6,91	299,1	26,21
650	10	7,31	283,1	21,91
	20	7,28	381,3	35,20
	40	7,27	556,9	59,62
	70	7,36	766,2	87,86
	100	7,38	940,2	111,85
700	10	7,26	576,6	62,31
	20	7,29	615,1	67,25
	40	7,26	764,3	88,18
	70	7,30	829	96,46
	100	7,29	904,6	106,97

Fuente: El Autor

Tabla 9. Velocidad de corrosión a 100 ciclos y diferentes temperaturas.

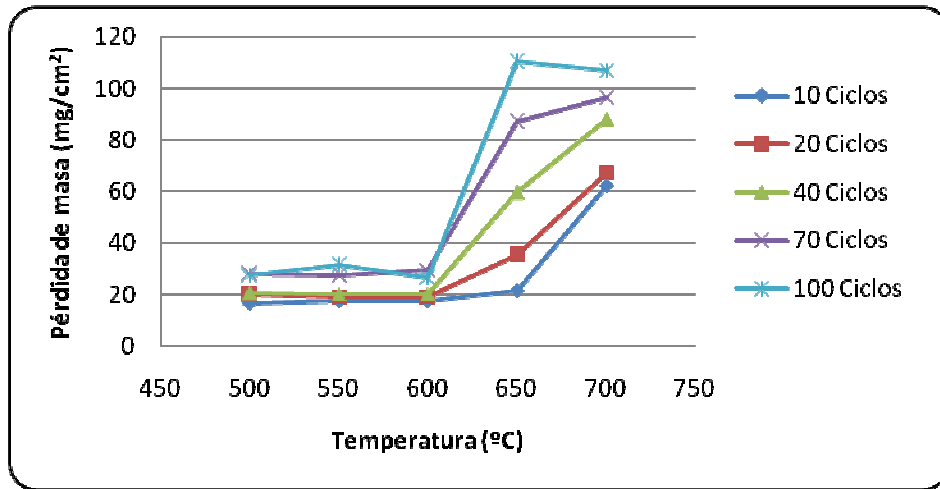
Tiempo de exposición (Nº ciclos)	Temperatura de exposición (°C)	Área Superficial (cm²)	ΔP (mg)	Velocidad de corrosión (mm/y)
100	500	6,45	0,29	2,03
	550	6,75	0,32	2,32
	600	6,91	0,30	1,95
	650	7,38	0,94	8,21
	700	7,29	0,90	7,96

Fuente: El Autor

Se observa claramente que a medida que se aumenta la temperatura también se incrementa la velocidad de corrosión, esto es debido a la falta de fusión de la sal en las temperaturas inferiores a 600 °C, luego de los 600 C° se incrementa de manera considerable la velocidad de corrosión, ya que después de este punto se encuentran dos factores muy importantes, primero la sal se encuentra totalmente fundida y como segunda medida se ha alcanzado la temperatura máxima de trabajo del acero que es de aproximadamente 650 °C. Considerando lo anterior, el estudio de la pérdida de masa del acero se puede dividir en dos partes, a bajas temperaturas con $T < 600^{\circ}\text{C}$ y altas temperaturas donde $T > 600^{\circ}\text{C}$.

Se confirma el buen comportamiento del acero bajo las condiciones de exposición ya que los valores obtenidos para la velocidad de corrosión se encuentran dentro de los límites aceptados por las normas. Además la temperatura de trabajo del material es de 600 °C y en este punto se presentó la menor velocidad de corrosión.

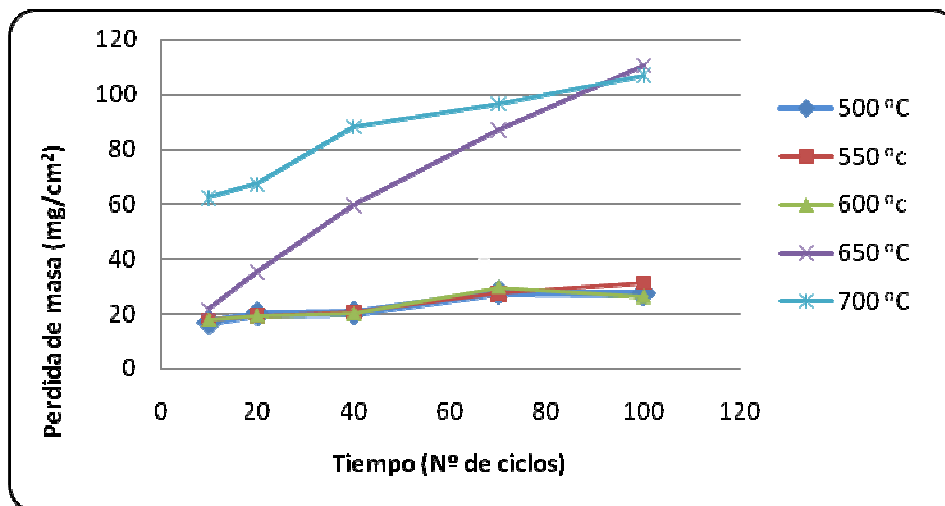
Gráfica 1. Pérdida de masa Vs Temperatura (Tiempo de exposición constante)



Fuente: El Autor

En las gráficas 1 y 2, se muestra el comportamiento de la pérdida de masa contra la temperatura y tiempo de exposición respectivamente.

Gráfica 2. Pérdida de masa Vs Tiempo (Temperatura de exposición constante)



Fuente: El Autor

De la gráfica 2, se deduce que el comportamiento del acero con el tiempo de exposición es polinómico; a los 500, 550 y 600 °C es de orden 3, a 650 y 700 °C es de orden 2. Las ecuaciones que se deducen para la pérdida de masa del acero ASTM A335 P92 en función del tiempo de exposición en ciclos (100 ciclos=150 horas) son las siguientes (ver anexo C):

$$500\text{ °C: } \Delta W = -5E^{-5}t^3 + 0.006t^2 - 0.108t + 18$$

$$550\text{ °C: } \Delta W = -3E^{-5}t^3 + 0.005t^2 - 0.117t + 18.59$$

$$600\text{ °C: } \Delta W = -1E^{-4}t^3 + 0.014t^2 - 0.440t + 21.39$$

$$650\text{ °C: } \Delta W = -0.004t^2 - 1.418t + 8.327$$

$$700\text{ °C: } \Delta W = -0.004t^2 - 0.974t + 52.25$$

Luego de analizar la gráfica 1, se observa claramente que el comportamiento con la temperatura es muy similar para todos los tiempos de exposición y que hay un punto de inflexión a partir de 600°C.

De la gráfica 2, se observa que el comportamiento es idéntico a los 500, 550 y 600°C ya que prácticamente estas curvas se superponen una con la otra, este fenómeno es causado porque a estas temperaturas la mezcla de sales no ha fundido y ocurre oxidación simple.

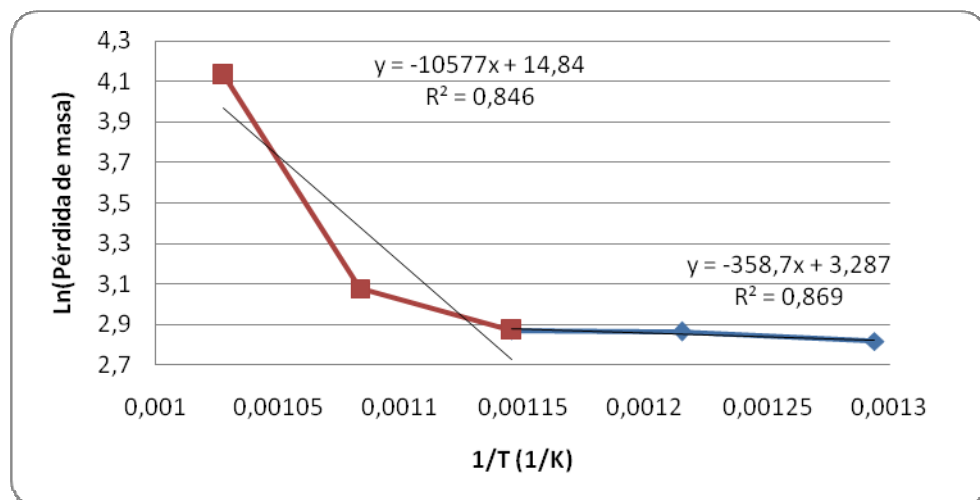
El comportamiento de la pérdida de masa con el tiempo a 650 °C es muy diferente. Se nota claramente las etapas descritas para el proceso de corrosión a alta temperatura (inicio, disolución de la capa de óxido, propagación de la corrosión) enunciadas en las investigaciones de Seybolt y Wall ^[7]. Hasta los 10 ciclos se presenta una capa de óxido protectora fuertemente adherida y todavía no disuelta, esto se observa debido a la baja pérdida de masa que presenta el material. Luego de los 10 ciclos se observa un incremento notable de la pérdida de masa, debido a

que la sal ya fundida disuelve la capa de óxido protectora dejando el metal expuesto no solo a la oxidación sino que también a los agentes agresivos presentes en la sal. A esta temperatura y a los 100 ciclos de exposición se alcanzó la mayor pérdida de masa experimentada por el material. La curva que se observa a los 700 ° C presenta una forma similar a las de bajas temperaturas, la gran diferencia son los altos valores de pérdida de masa observados en el acero, esto es ocasionado ya que a esta temperatura la sal funde rápidamente y alcanza mayor fluidez, facilitando así la disolución de la capa de óxido protectora.

4.2 ANÁLISIS DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

De la gráfica 3, se obtienen las pendientes de las gráficas, que de acuerdo con la ecuación de Arrhenius representan $(-E_a/R)$, donde E_a es la energía de activación y R la constante universal de los gases (1.98Kcal/mol) ^[4]. Los datos para la realización de la gráfica se encuentran en el anexo D.

Gráfica 3. Energía de activación del acero ASTM A335 P92 en contacto con una mezcla de sales fundidas.



Fuente: El Autor

El valor de la pendiente para $T < 600^{\circ}\text{C}$ es $m = -358,7$ y para $T > 600^{\circ}\text{C}$ fue $m = -10577$. Con estos valores se obtuvo la energía activación: Menor a 600°C : $E_a = 0,71$ Kcal/mol, Mayor a 600°C : $E_a = 20,94$ Kcal/mol. La linealización de estos datos arrojan una desviación de 10%.

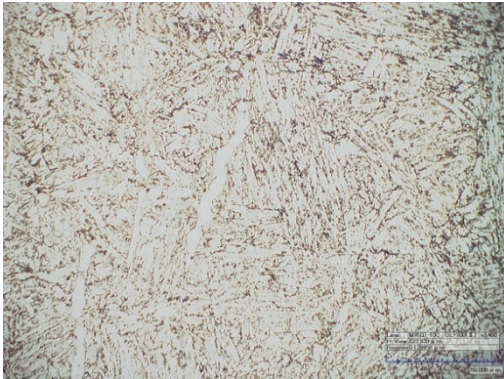
Teniendo en cuenta la tabla 4, se determina que el control a temperaturas menores de 600°C es por transferencia de masa y a las temperaturas superiores de 600°C es por reacción química. Del valor obtenido para la energía de activación, se encuentra que a bajas temperaturas es más lenta la difusión de oxígeno en la superficie del material y para altas temperaturas es más lenta la reacción química de disolución de la capa de óxido protectora, por este motivo se escoge como fenómeno de control cada uno de los dos mecanismos enunciados para el sistema.

4.3 CONDICIÓN METALGRÁFICA

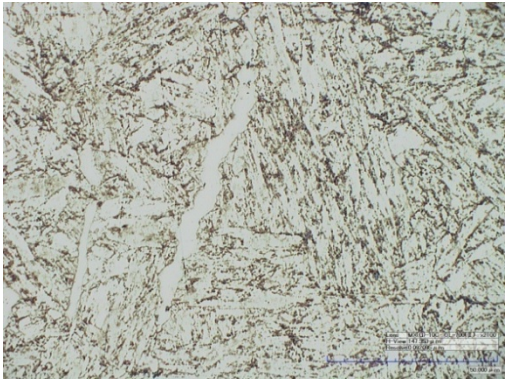
Se realizó un ensayo metalográfico de las muestras en estado de entrega para corroborar la información suministrada por la empresa Tenaris, además para poder determinar cualquier cambio microestructural luego de la exposición a las sales fundidas. En la fotografía 7, se observa que el acero en su estado de entrega está compuesto por una matriz de martensita revenida homogénea.

En la fotografía 8, se observa la misma matriz de martensita revenida homogénea encontrada en el acero sin exponer a las sales, con la diferencia de que los bordes de grano se encuentran bien definidos, esto debido a la precipitación de algunos carburos de niobio, tungsteno y cromo.

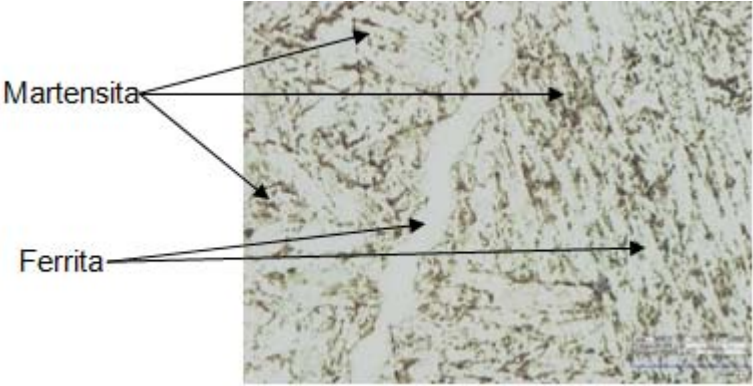
Fotografía 7. Micrografía en estado de entrega del acero ASTM A335 P92. Ataque con nital. a) 1400x b) 2100x c) 3500x



a)



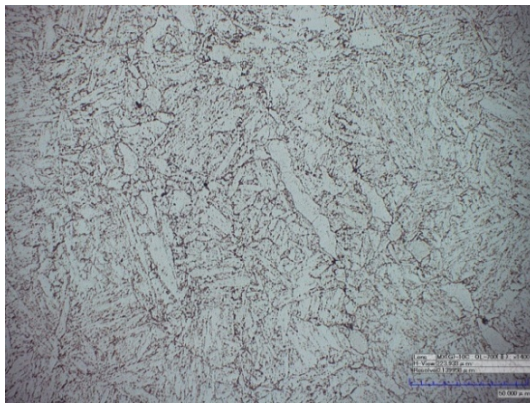
b)



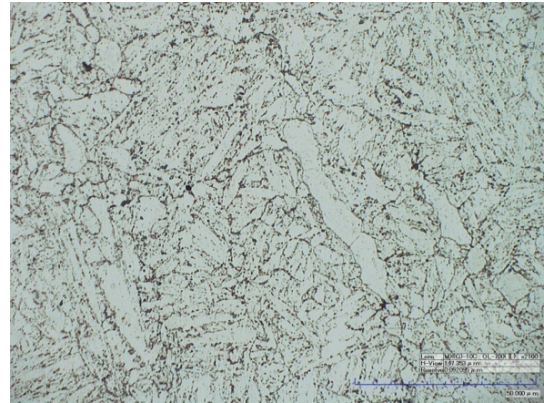
c)

Fuente: El Autor

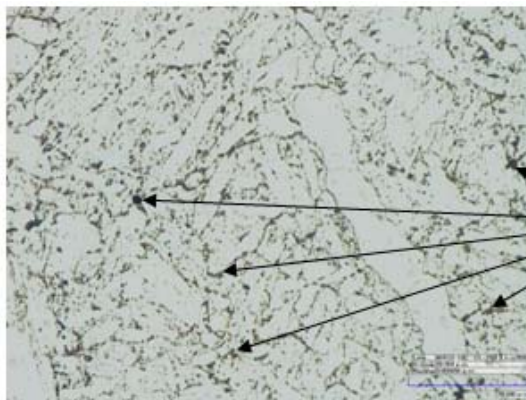
Fotografía 8. Micrografía del acero ASTM A335 P92 sometida a 700 °C durante 150 horas. Ataque con nital. a) 1400x b) 2100x c) 3500x.



a)



b)



Presencia de picado

c)

Fuente: El Autor

En la fotografía 8 se observó presencia de picado luego de la exposición, esto concuerda con la teoría consultada antes del desarrollo de los ensayos [10,15].

De las fotografías 7 y 8, se concluye que el material ensayado no sufre mayores cambios en su estructura metalográfica, pues se observa la misma matriz de martensita revenida con presencia de ferrita en forma acicular.

4.4 ANÁLISIS DE DUREZA

Si se compara el valor inicial de dureza de la muestra, es decir en el estado de entrega, con los valores obtenidos luego de la exposición se podrá deducir si el acero sufrió algún cambio en su microestructura y también en sus propiedades mecánicas.

La dureza del acero en estado de entrega suministrado por la empresa Tenaris es de 253 Vickers. En la tabla 10, se muestra la dureza medida luego de someter las probetas a la exposición en las sales durante 150 horas a las diferentes temperaturas.

Tabla 10. Variación de la dureza con la temperatura a 100 ciclos.

Temperatura (°C)	Dureza (HRc) (DE:±0.5)	Dureza (Vickers)
500	24	260
550	22,3	249,8
600	21	243
650	20	238
700	22	254

Fuente: El Autor

De acuerdo a los resultados mostrados en la tabla 10, se presenta una pequeña variación de la dureza con el aumento de la temperatura, esta variación por no ser tan significativa, nos corrobora lo concluido del análisis metalográfico. De esta forma, se concluye con mayor certeza y seguridad que el material no sufrió ningún cambio microestructural.

4.5 ANÁLISIS DE LAS SALES LUEGO DE LA EXPOSICIÓN

El estado de las sales, según lo observado durante el ensayo depende claramente de la temperatura y el tiempo de exposición. Se observó que a temperaturas inferiores a 600 °C, las sales prácticamente no se adhieren al metal y el grado de corrosión experimentado por este es simplemente causado por oxidación, esto es debido a que la sal todavía no está totalmente fundida, por lo tanto la capa de óxido protectora del acero no es removida.

Al trabajar a temperaturas superiores a los 600 °C, la velocidad de corrosión del acero aumentó considerablemente, pues a estas temperaturas la sal ya era totalmente líquida, adhiriéndose más a la superficie del metal y disolviendo así la capa de óxido protectora.

Fotografía 9. Estado de la sal luego de exposición a 550 °C durante 150 horas. a) Estado de salida del horno. b) Luego de descostrado manual.



a)



b)

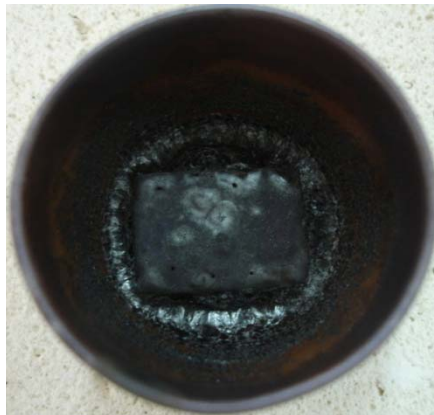
Fuente: El Autor

En la fotografía 9 y 10, se observa el estado de las sales luego de una exposición de 150 horas a 550 y 650 °C respectivamente. Se observó, que la sal se calcinó

tomando la apariencia de cenizas, pero la adherencia con el metal es pobre pues su remoción fue fácil y se realizó simplemente con espátula plástica y cepillo de cerdas plásticas, obteniendo luego del decapado químico una pérdida de masa relativamente baja.

De la fotografía 9b, se observa la capa de fácil remoción que formó la sal alrededor de la probeta, como observación cabe anotar que prácticamente copió la forma de la muestra.

Fotografía 10. Estado de la sal luego de exposición a 650 °C durante 150 horas.



Fuente: El Autor

De la fotografía 10, se observa que bajo estas condiciones la sal alcanza a fundirse totalmente, con una gran adherencia sobre la superficie del acero. Para la posterior limpieza manual de la probeta se requirió dar unos golpes suaves y partir el crisol para poder sacar la probeta y separarla de la sal ya solidificada. Esta condición de la sal ocasionó aumentos considerables en la velocidad de corrosión del acero, puesto que cuando la sal funde se alcanza a solubilizar los óxidos

formados sobre el acero dejándolo sin protección ante los ataques de los agentes agresivos presentes en la sal.

4.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN

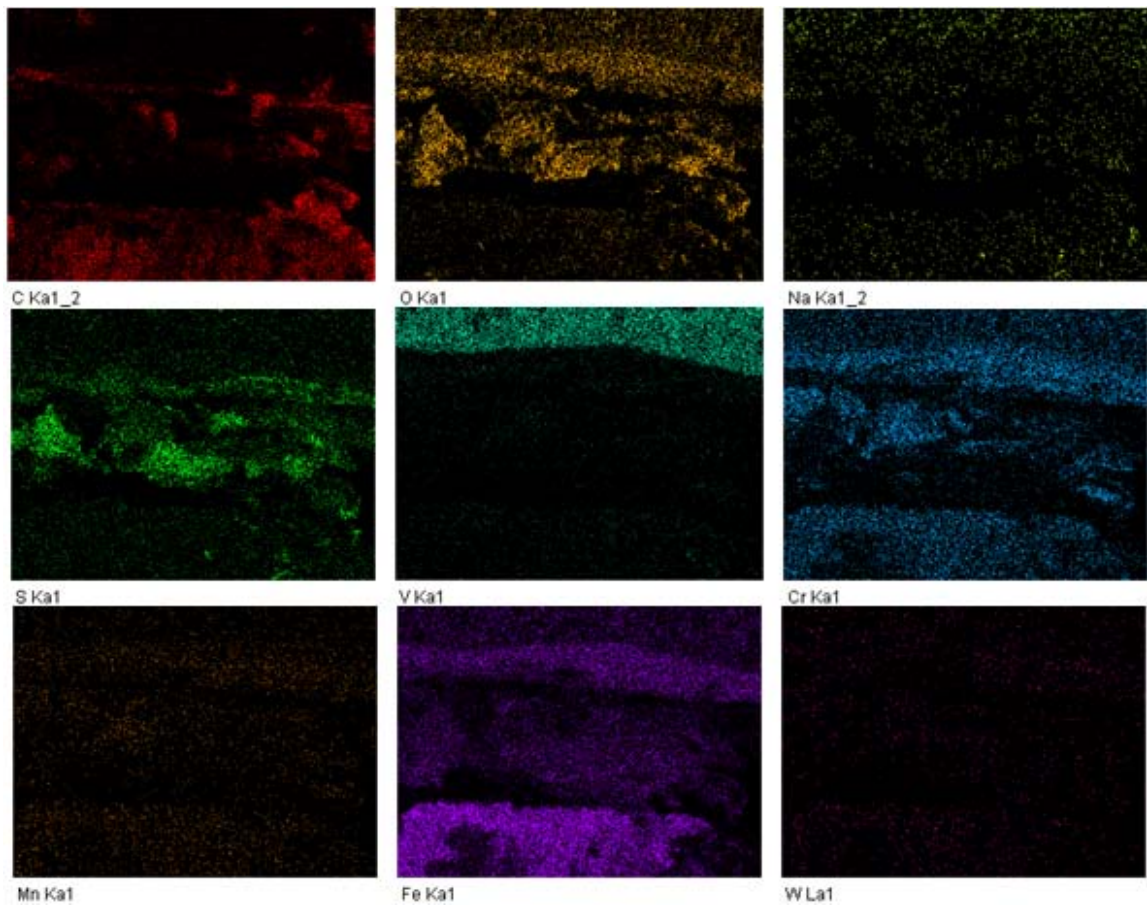
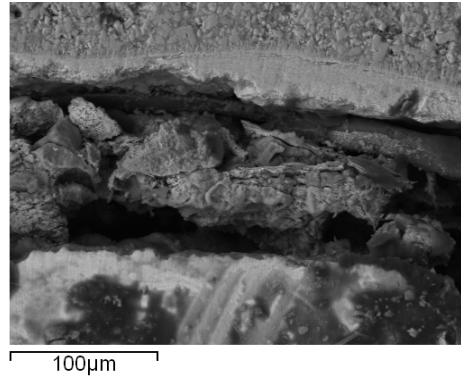
Se realizó un análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía por rayos X (EDAX), con el fin de determinar la morfología y composición aproximada de las capas presentes en el sistema metal-sal. Se analizó por separado la capa externa formada por la sal luego de la exposición, la capa intermedia en donde se encuentran los óxidos y compuestos formados por la interacción sal-metal y por último se analizó el metal base. En cada una de las capas mencionadas anteriormente se hizo énfasis en los compuestos de vanadio y demás elementos que componen el acero, para observar la distribución de estos luego de someter el metal a las sales fundidas por un tiempo determinado.

Este análisis se realizó en las muestras que fueron sometidas a 650 y 700 °C por 150 horas, que de acuerdo con las velocidades de corrosión encontradas es donde se espera encontrar mayores cambios en la morfología y composición del acero. En las figuras 7 y 8, se pueden encontrar los espectros de las diferentes capas formadas en el sistema durante 150 horas a 650 y 700 °C respectivamente.

En las fotografías 11 y 13, se pueden observar las tres capas presentes en un acero luego de este tipo de ataque. La capa de las cenizas (sales luego de fundir) o capa externa, la capa intermedia conformada por los óxidos presentes y por último el metal base o capa interna. En la capa externa, se encuentra como componente principal el vanadio, presencia de oxígeno como segundo elemento en cantidad, sodio sin reaccionar presente en la sal inicial y unas pequeñas partes de cromo, hierro y otros elementos que migraron desde el acero. En la capa

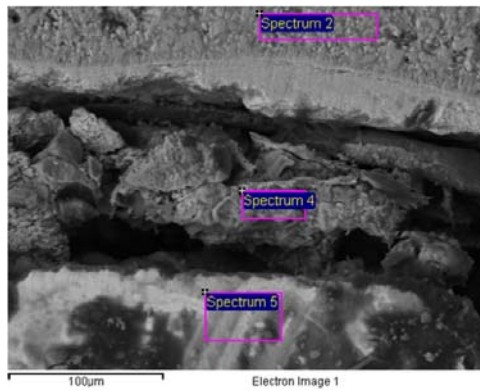
intermedia se encuentra el oxígeno como elemento principal, azufre, hierro y cromo, elementos importantes en la formación de los compuestos presentes en los óxidos. En la capa interna, se encontró la presencia de hierro, cromo, carbono y partes de los demás elementos que componen el material.

Fotografía 11. Mapa de composición cada uno de los elementos presentes en las tres capas formadas a una temperatura de 650 °C durante 150 horas.



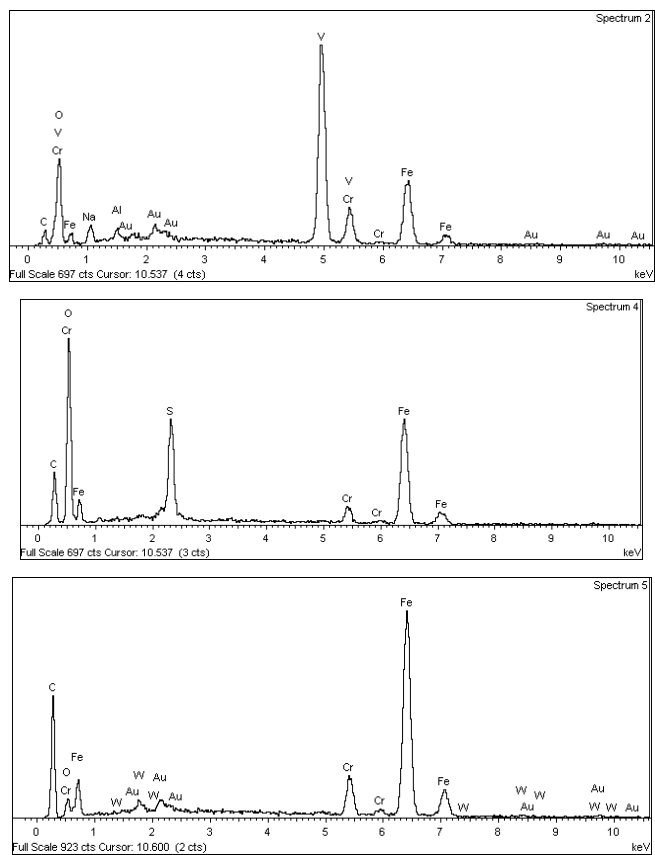
Fuente: El Autor

Fotografía 12. Análisis de cada una de las capas presentes en el sistema a 650 °C por 150 horas.



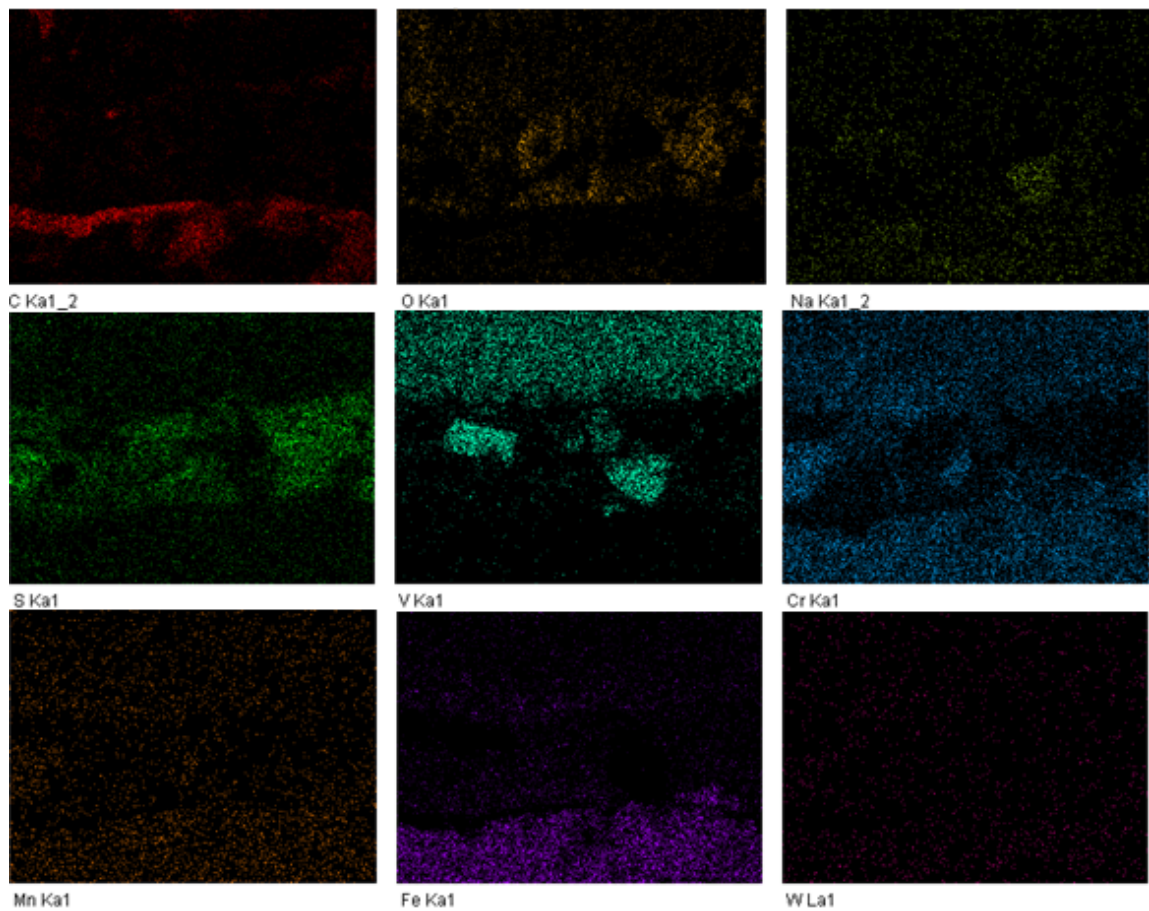
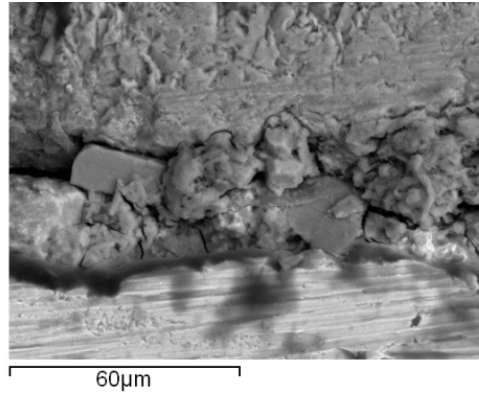
Fuente: El Autor

Figura 7. Espectro de cada una de las capas presentes en el sistema a 650 °C por 150 horas.



Fuente: El Autor

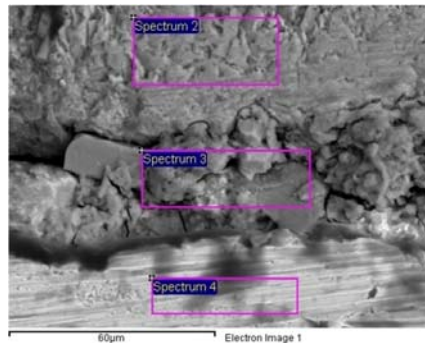
Fotografía 13. Mapa de composición de cada uno de los elementos presentes en las tres capas formadas a una temperatura de 700 °C durante 150 horas.



Fuente: El Autor

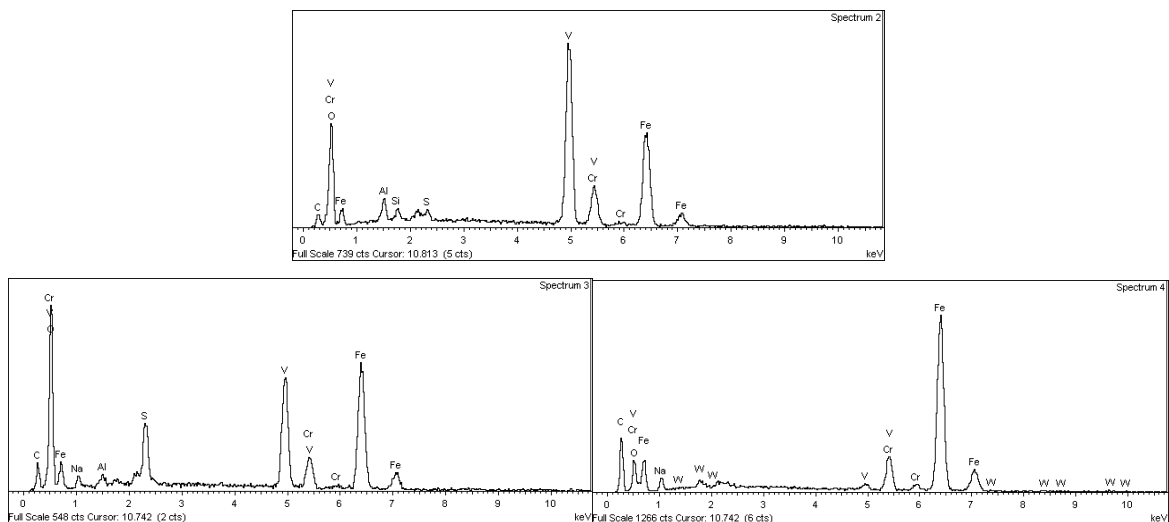
Con ayuda de las figuras 7 y 8, se corrobora la información obtenida de las fotografías 11 y 13, ya que en estos espectros se muestran los mismos elementos presentes en las capas que componen el sistema.

Fotografía 14. Análisis de cada una de las capas presentes en el sistema a 700 °C por 150 horas.



Fuente: El Autor

Figura 8. Espectro de cada una de las capas presentes en el sistema a 700 °C por 150 horas.



Fuente: El Autor

4.7 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Por medio de un análisis por difracción de rayos X, se determinó la composición de las sales luego de la exposición, para establecer cuál es el compuesto que determina la velocidad de deterioro del material en estudio. Además con estos resultados se corroboró lo obtenido por el análisis SEM, determinando así con mayor precisión los compuestos presentes en estas sales luego de la exposición.

Este análisis se le realizó a las sales luego de una exposición de 650 y 700 °C durante 150 horas, obteniendo de aquí información valiosa para el conocimiento del mecanismo predominante durante el deterioro del material.

En las tablas 11 y 12, se muestran los compuestos identificados por difracción de rayos X y sus cantidades presentes en la sal.

Tabla 11. Análisis cuantitativo de la sal a 650 °C durante 100 ciclos.

FASE		NOMBRE	CUANTITATIVO
Cristalinos	NaV ₆ O ₁₅	Bannermanita	64.6 % (D.E = 0.4)
	FeS	Pirrotita	N.D
	Na ₂ SO ₄	Tenardita	4.4 % (D.E = 0.1)
	Na ₂ SO ₄	Sulfato de sodio	5.4 % (D.E = 0.2)
	Na _{1.1} V ₃ O _{7.9}	Óxido de sodio vanadio	1.4 % (D.E = 0.1)
Total Cristalinos			75.8 %
Amorfos y otros			24.2 %

Fuente: El Autor

Tabla 12. Análisis cuantitativo de la sal a 700 °C durante 100 ciclos.

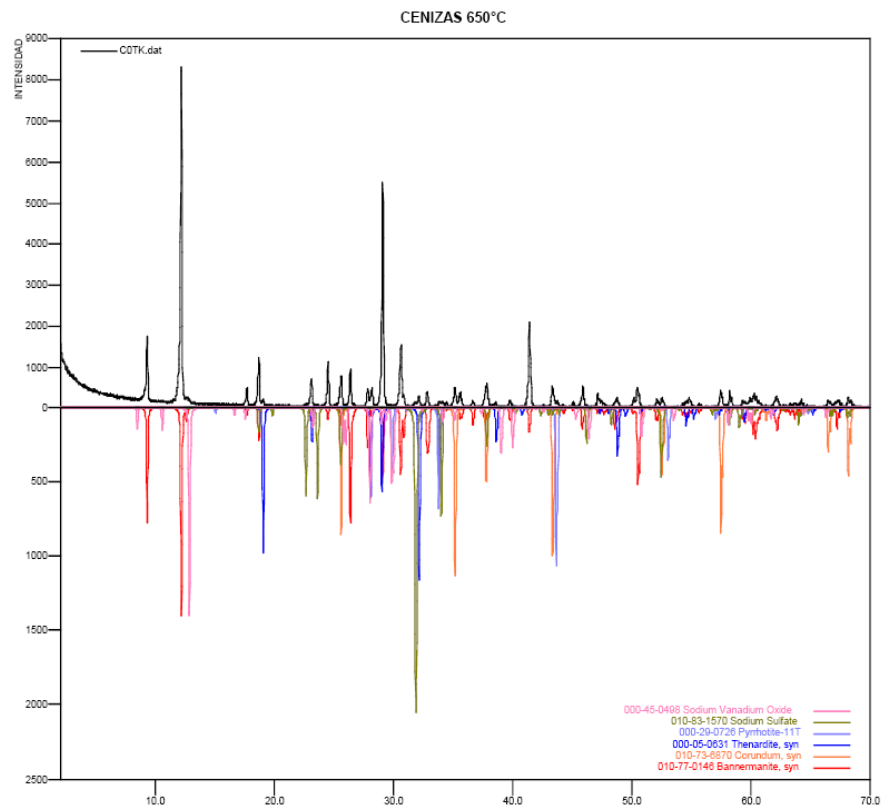
FASE		NOMBRE	CUANTITATIVO
Cristalinos	$\text{NaV}_6\text{O}_{15}$	Bannermanita	50.1 % (D.E = 0.4)
	$\text{Fe}_{0.95}\text{S}_{1.05}$	Pirrotita	0.3 % (D.E = 0.1)
	$\text{Na}_{1.1}\text{V}_3\text{O}_{7.9}$	Óxido de sodio vanadio	19.5 % (D.E = 0.3)
	$\text{V}_2\text{O}_2(\text{OH})_3$	Haggita	1.5 % (D.E = 0.1)
Total Cristalinos			71.4 %
Amorfos y otros			28.6 %

ND: No detectable.

DE: Desviación estándar

Fuente: El Autor

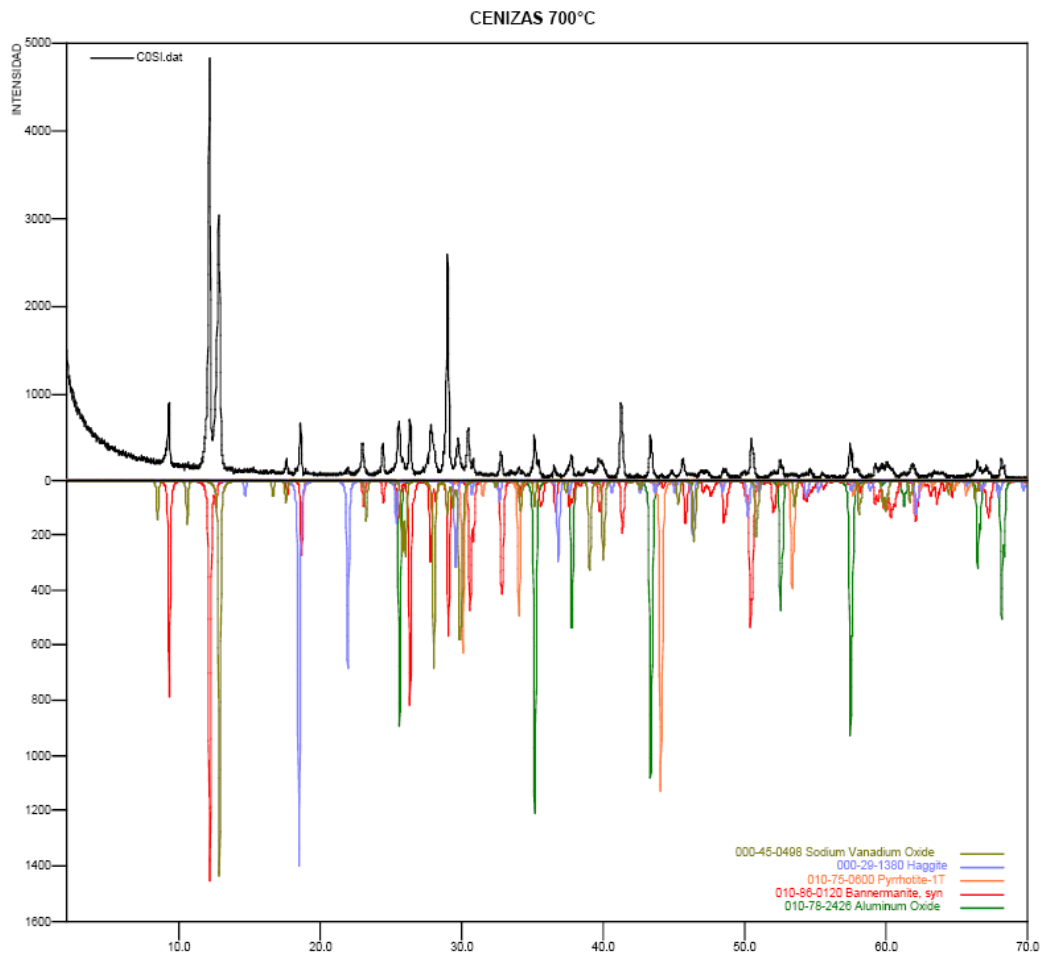
Figura 9. Difractograma de la sal luego de la exposición a 650 °C por 100 ciclos.



Fuente: El Autor

De los difractogramas obtenidos por rayos X, se observa que el compuesto con mayor presencia en la sal es el Vanadyl Vanadato de Sodio ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ o $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$), esto contrasta con lo esperado del diagrama de fases ($\text{V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$) (ver Figura 1), ya que a las temperaturas y composiciones trabajadas este es el compuesto que se espera se forme y por lo tanto controle la velocidad de deterioro del material.

Figura 10. Difractograma de la sal luego de la exposición a 650 °C por 100 ciclos.



Fuente: El Autor

También se pudo comprobar que el mecanismo termodinámico sugerido para la corrosión del material sigue los parámetros enunciados por los autores Seybolt y Wall^[7], donde el compuesto Vanadyl Vanadato de Sodio y partes sin reaccionar de las sales iniciales presentes, disuelven la capa de óxido protectora del metal (Cr_2O_3) dejando azufre libre, que luego migran hasta el interior de la matriz del material y reaccionan con el cromo dentro del límite de grano formando sulfuros de cromo y hierro, estos sulfuros luego reaccionan con el oxígeno presente para regenerar la capa protectora de Cr_2O_3 dejando iones de sulfuro libres que continúan con la propagación de la corrosión.

Todo lo enunciado anteriormente, sirvió para concluir de acuerdo con los análisis SEM y DR-X, de la presencia de los compuestos Vanadyl Vanadato de Sodio, sulfuros de hierro y cantidades de cromo en la sales comprueban que el mecanismo termodinámico que rige este fenómeno de corrosión, es el proceso de crecimiento y propagación sugerido por los autores Seybolt y Wall^[7]..

5. CONCLUSIONES

- Se estimó la velocidad de corrosión para el acero ASTM A335 P92 en un medio de sales fundidas (80% V_2O_5 – 20% Na_2SO_4) por medio del método gravimétrico a diferentes temperaturas y tiempos de exposición.
- Se determinó que el material trabaja con dos mecanismos de control establecidos, debido a que el medio corrosivo sufre un cambio de estado con el incremento de la temperatura, por esto se calcularon dos energías de activación a partir de los 600 °C, obteniendo un valor cercano a 1, el cual indica que el control es por transferencia de masa para las temperaturas menores a 600 °C y control por reacción química para las temperaturas superiores a los 600 °C.
- De las micrografías obtenidas se observó que el tipo de corrosión que presentó el acero en medio de las sales fundidas, fue por picado, esto debido al empobrecimiento del cromo en los bordes de grano que causa un ataque localizado en estas zonas.
- El compuesto responsable del deterioro del acero en presencia de sales fundidas en calderas, es el Vanadyl Vanadato de Sodio, cuyo punto de fusión es del orden de la temperatura de trabajo de las calderas generadoras de energía.
- El acero ASTM A335 P92, presenta un buen comportamiento frente al ataque de la mezcla de Na_2SO_4 - V_2O_5 , ya que las velocidades de corrosión experimentadas son relativamente bajas.

- Para las temperaturas inferiores a los 600 °C el tiempo de permanencia no es de gran importancia, puesto que los valores de pérdida de masa por unidad de área obtenidos para los 500, 550 y 600 °C fueron muy similares a todos los tiempos de exposición.
- Este estudio aporta información muy útil para la generación de bancos de datos sobre el comportamiento de los materiales utilizados en las calderas generadoras de energía a partir del fuel-oil.

6. RECOMENDACIONES

- Es de gran importancia poder contar con datos obtenidos sobre el comportamiento del acero ASTM A335 P92 en otros medios agresivos para así poder establecer de una mejor manera sus posibles usos, esto teniendo en cuenta la relativa corta vida que este material lleva en la industria.
- Para efectos de corroborar lo dicho para la formación de los productos de corrosión, sería de gran utilidad desarrollar prácticas en las que se estudien todos los cambios presentes en cada una de las probetas utilizadas, esto por medio de SEM-EDAX y DR-X para así entender de mejor manera el mecanismo que predomina durante el deterioro del material.
- Realizar estudios de oxidación, para así poder estimar el incremento de los niveles de corrosión experimentado por el material cuando se expone al tipo de sales V_2O_5 y Na_2SO_4 .

BIBLIOGRAFÍA

1. ARDILA. N, PEDRAZA. S. Comportamiento corrosivo de mezclas de V_2O_5 - Na_2SO_4 en un acero ferrítico ASTM A-178 Grado A, a altas temperaturas. UIS. Bucaramanga, Colombia. UIS-PICAT. Abril 2001. p. 13-29.
2. American Society for Testing and Materials. ASTM G1-90 Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens, Philadelphia, 1990.
3. BONILLA J, RIZO O. Estudio del comportamiento de la corrosión a altas temperaturas del acero Fe-1¼Cr-½Mo expuesto a sales fundidas de V_2O_5 – Na_2SO_4 . UIS. Bucaramanga, Colombia. 2001. p. 3-12, 14-17.
4. CÁCERES JIMENEZ A., CAMARGO HERNÁNDEZ N. A., Corrosión a alta temperatura de un acero 2.25Cr-1Mo en contacto con una mezcla de K_2SO_4 -NaCl. UIS. Bucaramanga, Colombia. 2004. p. 22-23, 45-46.
5. CARBOLITE, Operating & Maintenance instruction, Imperial College of Science and Technology, London, Serial 12/98/2826, 1998.
6. DIETER, George E. Mechanical Metallurgy. Third Edition. London. Mc Graw Hill, 1986.
7. HENDRIX, D.E. High Temperature Wrought Alloys. Process Industries Corrosion. Houston, p. 445-460.
8. JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD. JIS Z-2281, Test Method for continuous oxidation test at elevated temperatures for metallic materials.

9. LAI, George B. High temperature corrosion of engineering alloys, Chapter 8, Ash/Salt Deposit Corrosion, p. 145-167.
10. LIZCANO José Martín, ZABALA Eduardo. Evaluación de integridad y vida residual de calderas industriales. Fase O, Fundamentación. Piedecuesta: ICP-ECOPETROL, 1998.
11. PAUL, L.D. and RIR SELEY. Oil Ash Corrosion. A review of Utility Boiler experience. Corrosion, Vol. 47, Nº 2, February 1991.
12. PORCAYO CALDERÓN J. Protección contra la corrosión a alta temperatura por medio de recubrimientos en base silicio aplicados por proyección térmica, Capítulo IV. Prueba de crisol. IIE.
13. PORT Robert. HERRO Harvey. Guía Nalco para el análisis de fallas en calderas. México. Editorial Mc Graw Hill, 1997, Capítulo 9.
14. RAPP Robert A, ZHANG y S. J.M., Hot corrosion of materials: Fundamental Studies December 1994. p. 45-47
15. RINCÓN. S, RUÍZ. J. Corrosión a alta temperatura de un acero inoxidable 304H en presencia de sales fundidas de vanadatos y sulfatos. UIS. Bucaramanga, Colombia. UIS-PICAT. Noviembre 2001. p. 2-4, 8-14, 16-17.
16. SERNA GIL, José Aníbal, AFANADOR, Wilson, Laboratorio de corrosión a alta temperatura. PICAT. Piedecuesta: ICP-ECOPETROL. 2000.
17. SUAREZ Baldo R.A., SALINAS D.R., SAIDMAN Y BESSONE J.B., Corrosión por cenizas de fuel-oil en calderas. Argentina: Instituto de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur. 1994, p 1-13.

18. TRISTANCHO. J, VÁSQUÉZ. C, PEÑA. D, Estudio de la corrosión en caliente de la aleación AISI-SAE 304H, mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). UIS. Bucaramanga, Colombia. 2006.
19. VALENCIA A, ARROYAVE C, La corrosión mayor consumidora de metal, Colombia: Carta Metalúrgica, Fedemetal, No. 394, II Trimestre de 1996, p. 32-37.
20. -----, HUERTA R. María del Carmen. Determinación de la corrosividad de depósitos mediante prueba de crisol, Cuernavaca, 1985, p. 1-8.
21. -----, MARIACA L., PEDRAZA G. Alejandro. Caracterización del potencial corrosivo de mezclas $V_2O_5-Na_2SO_4$ sobre un acero 304H, Cuernavaca: Instituto de Investigaciones Eléctricas. Departamento de combustibles fósiles. 1987, p. 334-338.

ANEXOS

ANEXO A. INFORMACIÓN GENERAL DEL MATERIAL.



Laboratorio prove tecnologiche ed analisi

SMT s.r.l. - Via del Lavoro, 7 - 20060 Pozzo d'Adda (MI) Italy - tel. 02.90957142 - fax. 02.90988237 - e-mail: lab@smt.it

Rapporto di Prova N° RP-24107 Test Report N°	Pagina 1 di 6 Page of	Data 06-02-2007 Date
--	--------------------------	-------------------------

Spett. Ansaldo Caldaie S.p.A. Via Milano Km 1,600 Gioia del Colle (BA) Italy		
Descrizione: Description:	Test performed on sample taken from Pipe	
Dimensioni: Dimensions:	Ø 219 x Thk 31,75 mm	
Materiale: Material:	ASTM A 335 P92	
Data ricevimento Materiale: Receiving Material date:	12-01-2007	Data inizio prove: Test starting date: 06-02-2007
		Data fine prove: Test final date: 06-02-2007
Saggio Laboratorio N° Laboratory Sample N°	0302	Numerazione Cliente: Customer number: 1010169-1
Metodo di campionamento: Sampling method:	N.A.	Eseguito da: Performed by: N.A.
Luogo campionamento: Sampling place:	N.A.	Alla presenza di: Witnessed by: N.A.
Norme di riferimento: Reference Standard:	ASTM A 335-05a ; Customer Specification	
Note: Note:	Heat N° 101745	

Contenuti del rapporto di prova:	
Pagina N°	Pagina N°
2 Tensile Test	
3 Impact Test	
4 Hardness Test	
5 Flattening Test	
6 Chemical Analysis	

Condizioni Generali:
 1. I risultati ottenuti nelle prove eseguite si riferiscono esclusivamente ai campioni sottoposti a prova.
 2. I Campioni saranno conservati per 30 gg dalla data di fine esecuzione delle prove, salvo diverse indicazioni da parte del committente.
 3. Se non specificato le prove sono eseguite sul materiale nelle condizioni di come ricevuto.
 4. Il Committente accetta le condizioni generali ed i prezzi fissati dal laboratorio.

Responsabile del Laboratorio Laboratory Manager	 G. Orlandi	Presentato da: Witnessed by	 QUALITY DEPT. <input checked="" type="checkbox"/> WITNESSED <input type="checkbox"/> REVIEWED A. Bianchi 06-02-07
--	-----------------------	--------------------------------	---

Non è ammessa la riproduzione parziale del rapporto di prova salvo autorizzazione scritta di SMT s.r.l.

Prueba de Tracción.



Laboratorio prove tecnologiche ed analisi

SMT s.r.l. - Via del Lavoro, 7 - 20060 Pozzo d'Adda (MI) Italy - tel. 02.90967142 - fax. 02.90968237 - e-mail: lab@smtar.it

Rapporto di Prova N° RP-24107 Test Report N°	Pagina 2 di 6 Page of	Data 06-02-2007 Date
--	--	--------------------------------

PROVA DI TRAZIONE <i>Tensile test</i>							Metodo di Prova: ASTM E8M: 2004 Test Method:						
Tensile test							Procedura Interna: / Internal Procedure:						
PROVINO N° Test N°	DIREZIONE Direction	POSIZIONE Position	TIPO PROVINO Specimen Type	DIMENSIONI Dimensions		AREA Area	TEMP. Temp.	SNERVAM Yield Strength 0.2% Offset ≥ 440 MPa	SNERVAM Yield Strength 0.5% EUL MPa	ROTTURA Tensile Strength ≥ 620 MPa	ALLUNG. Elongation G = 400 ≥ 20 %	STRIZIONE Reduction of Area %	Yield Point Elongation %
				SPES. Thickness mm	LARGH. Width Diameter mm								
0302	Long.	1/2 Thk.	ASTM A 370 Cilindric	---	∅ 12,65	123,7	Room	666	---	805	23,0	---	---
Note: Remark: <p style="text-align: center;">Test Result: Conform to reference Standard.</p>													

Laboratory Department
P. Fumagalli

Responsabile del Laboratorio
Laboratory Manager

Laboratory Department
G. Orlandi

Presenziato da:
Witnessed by

ANSALDO CALDAIE s.p.a.
QUALITY DEPT.
 WITNESSED REVIEWED
A. Bianchi
06-02-07

Non è ammessa la riproduzione parziale del rapporto prove salvo autorizzazione scritta di SMT s.r.l.

Prueba de Resiliencia.



Laboratorio prove tecnologiche ed analisi

SMT s.r.l. - Via del Lavoro, 7 - 20060 Pozzo d'Adda (MI) Italy - tel. 02.90967142 - fax. 02.90968237 - e-mail: lab@smtsr.it

Rapporto di Prova N° RP-24107 Test Report N°	Pagina 3 di 6 Page of	Data 06-02-2007 Date
--	--------------------------	-------------------------

PROVA DI RESILIENZA Impact test										Metodo di Prova: ASTM E23-05 Test Method: Procedura Interna: / Internal Procedure:										
PROVINO N° Test N°	DIREZIONE Direction			POSIZIONE Position	PRELIEVO Location	TIPO PROVINO Specimen Type	DIMENSIONI Dimensions		TEMP. Temp. °C	VALORI Values				MEDIA Average	AREA DUTILE Shear Area			ESPANSIONE LATERALE Lateral Expansion		
	N°	I	II				SPESSE Thick. mm	LARGH Width mm		I	II	III	Info. [Joules]		Info. [J]	%	I	II	III	I
0302	1	2	3	Long.	---	½ Thk.	Charpy V	10	10	+20	121	117	115	118	---	---	---	---	---	---
0302	4	5	6	Long.	---	½ Thk.	Charpy V	10	10	+0	67	46	76	63	---	---	---	---	---	---
0302	7	8	9	Long.	---	¾ Thk.	Charpy V	10	10	-20	16	26	15	19	---	---	---	---	---	---

Macchina utilizzata: Hayton N° di serie 3917, capacità 450,0 J - Questa macchina soddisfa i requisiti della verifica indiretta in accordo alla ASTM Standard E23.
Equipment: Hayton Machine Serial No 3917, capacity 450,0 J. - This Machine Satisfies the indirect verification requirements of the current ASTM Standard E 23.

Note: /
Remarks:



Laboratory Department Responsabile del Laboratorio
Laboratory Manager
P. Fumagalli



Laboratory Department
E. Orlandi

Presenziato da /
Witnessed by



QUALITY DEPT.
 WITNESSED REVIEWED
A. Bianchin

06-02-07

Non è ammessa la riproduzione parziale del rapporto di prova salvo autorizzazione scritta di SMT s.r.l.

Prueba de Dureza.



Laboratorio prove tecnologiche ed analisi

SMT s.r.l. - Via del Lavoro, 7 - 20060 Pozzo d'Adda (MI) Italy - tel. 02.90967142 - fax. 02.90968237 - e-mail: lab@smtari.it

Rapporto di Prova N° RP-24107 Test Report N°	Pagina 4 di 6 Page of	Data 06-02-2007 Date
--	--------------------------	-------------------------

PROVA DI DUREZZA <i>Hardness Test</i>		Metodo di Prova: ASTM E92: 1982 (2003) Test Method:		
		Procedura Interna: / Internal Procedure:		
Provino N° Test N°	0302			
Tipo Durezza: Hardness Type:	Vickers HV 10			
Richiesto: Required:	≤ 265			
		VALORI Values		
Posizione Impronta Indentation Position	1	2	3	
Outer Surface	252	255	252	
Middle Thk.	253	250	251	
Inner Surface	253	253	252	
Note: Remarks:	Test Result: Conform to reference Standard.			

Laboratory Department
P. Fumagalli

Responsabile del Laboratorio
Laboratory Manager

Laboratory Department
G. Orlandi

Presenziato da/
Witnessed by

ANSALDO
CALDAIE S.p.A.
QUALITY DEPT.
WITNESSED REVIEWED
A.A. Bianchini
N. 174-26-07-07

Non è ammessa la riproduzione parziale del rapporto di prova salvo autorizzazione scritta di SMT s.r.l.

Prueba de Ensanchamiento.



Laboratorio prove tecnologiche ed analisi

SMT s.r.l. - Via del Lavoro, 7 - 20060 Pozzo d'Adda (MI) Italy - tel. 02.90967142 - fax. 02.90966237 - e-mail: lab@smt.it

Rapporto di Prova N° RP-24107 Test Report N°	Pagina 5 di 6 Page of	Data 06-02-2007 Date
--	--------------------------	-------------------------

PROVA DI SCHIACCIAMENTO <i>Flattening test</i>			Metodo di Prova: ASTM A370-05 Test Method:		
			Procedura Interna: / Internal Procedure:		
PROVINO N° Test N°	DIMENSIONI (Larghezza Anello) Dimensions (Width Ring) mm	PRIMA FASE (H) First Step (H) mm	SECONDA FASE Second Step	RISULTATO Result	
0302	63	147	---	Absence of cracks on the specimen after first step	
Note: Remarks: Test Result: Conform to reference Standard.					

 Laboratory Department P. Fumagalli	Responsabile del Laboratorio Laboratory Manager	 Laboratory Department G. Orlandi	Presenziato da Witnessed by	<table border="1"> <tr> <td colspan="2">ANSALDO CALDAIE SpA</td> </tr> <tr> <td colspan="2">QUALITY DEPT.</td> </tr> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/> WITNESSED</td> <td><input type="checkbox"/> REVIEWED</td> </tr> <tr> <td colspan="2"> <i>A. Blanchi</i> <i>06-02-07</i> </td> </tr> </table>	ANSALDO CALDAIE SpA		QUALITY DEPT.		<input checked="" type="checkbox"/> WITNESSED	<input type="checkbox"/> REVIEWED	<i>A. Blanchi</i> <i>06-02-07</i>	
ANSALDO CALDAIE SpA												
QUALITY DEPT.												
<input checked="" type="checkbox"/> WITNESSED	<input type="checkbox"/> REVIEWED											
<i>A. Blanchi</i> <i>06-02-07</i>												

Non è ammessa la riproduzione parziale del rapporto di prova salvo autorizzazione scritta di SMT s.r.l.

Analisis Químico



Laboratorio prove tecnologiche ed analisi

SMT s.r.l. - Via del Lavoro, 7 - 20060 Pozzo d'Adda (MI) Italy - tel. 02.90967142 - fax. 02.90968237 - e-mail: lab@smtar.it

Rapporto di Prova N° RP-24107 Test Report N°	Pagina 6 di 6 Page of	Data 06-02-2007 Date
--	--	--------------------------------

ANALISI CHIMICA Chemical analysis		Metodo di Prova: ASTM E 1086-94 (2005) Test Method: Procedura Interna: / Internal Procedure:											
Provino N° 0302 Test N°													
Posizione : / Position:													
C%	Mn%	Si%	P%	S%	Cr%	Mo%	Ni%	Al%	V%	Nb%	W%	N%	B%
0,07 + 0,13	0,30 + 0,60	0,50 Max.	0,020 Max.	0,010 Max.	8,50 + 9,50	0,30 + 0,80	0,40 Max.	0,040 Max.	0,15 + 0,25	0,04 + 0,09	1,50 + 2,00	0,03 + 0,07	0,001 + 0,005
0,115	0,454	0,220	0,013	0,0033	9,14	0,400	0,119	0,011	0,165	0,055	1,979	0,039	0,0022
Note: Remarks: Test Result: Conform to reference Standard.													



Chemical Department <i>P. Certini</i>	Responsabile del Laboratorio Laboratory Manager	Laboratory Department <i>G. Orlandi</i>	Presenziato da: Witnessed by	 QUALITY DEPT. <input checked="" type="checkbox"/> WITNESSED <input type="checkbox"/> REVIEWED <i>A. Bianchi</i> <i>06-02-07</i>
--	--	--	---------------------------------	--

Non è ammessa la riproduzione parziale del rapporto di prova salvo autorizzazione scritta di SMT s.r.l.

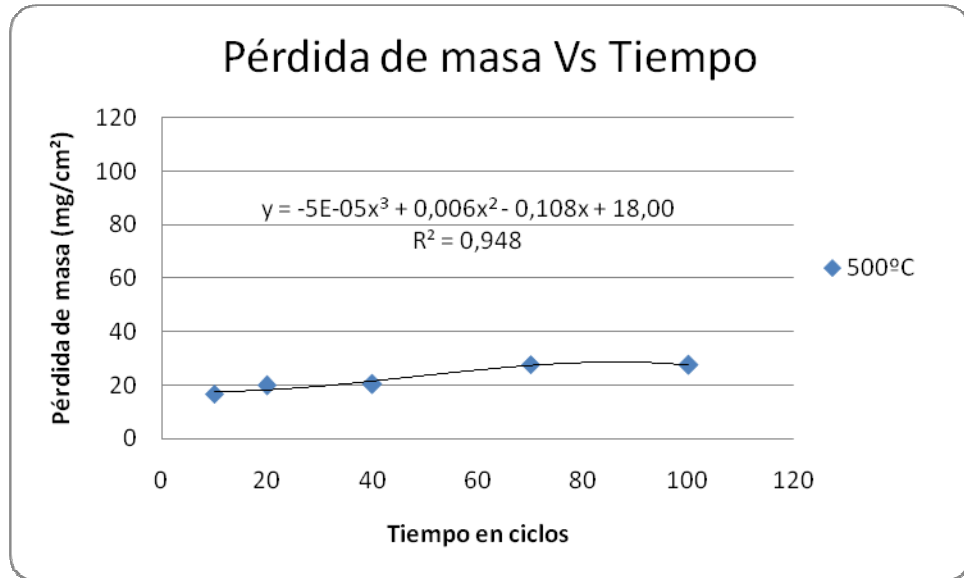
ANEXO B. Tabla de datos obtenidos durante los ensayos

Temperatura	Nº Ciclos	Espesor (mm)	Ancho (mm)	Largo (mm)	Área mm ²	Pi (g)	Pf (g)	Pi - Pf (mg)	Wp
500 °C	10	1,85	13,2	20	650,84	3,6701	3,4501	220	16,7422
	20	1,9	13	19,95	643,91	3,6796	3,4422	237,4	19,8083
	40	1,95	13,55	19,55	658,895	3,8449	3,5990	245,9	20,2615
	70	1,9	13,55	20	669,49	3,872	3,5714	300,6	27,8396
	100	1,9	13	20	645,4	3,84	3,5530	287	27,4083
550 °C	10	1,9	13,6	20	671,68	3,8533	3,6210	232,3	17,5247
	20	1,8	12,95	20	636,62	3,4617	3,2315	230,2	19,0995
	40	1,9	13,25	20,1	659,38	3,8116	3,5658	245,8	20,2172
	70	1,95	13,3	20	661,87	3,8879	3,5946	293,3	27,2536
	100	1,9	13,6	20,1	674,78	3,8333	3,5078	325,5	31,1777
600 °C	10	1,9	14,25	20,1	703,38	4,082	3,8379	244,1	17,6436
	20	1,8	14,3	20	695,48	3,9846	3,7327	251,9	19,1594
	40	1,84	14,6	20	711,328	4,171	3,9073	263,7	20,0113
	70	1,85	13,95	20,05	685,195	4,0182	3,6991	319,1	29,5104
	100	1,85	14,05	20,1	691,165	4,0215	3,7224	299,1	26,2145
650 °C	10	1,96	14,96	19,86	730,7056	4,6134	4,3303	283,1	21,9072
	20	1,9	14,96	19,92	728,5504	4,3814	4,0001	381,3	35,2029
	40	1,91	14,98	19,83	727,081	4,3905	3,8336	556,9	59,62009
	70	1,92	15,01	20,05	736,5314	4,5474	3,7812	766,2	87,8657

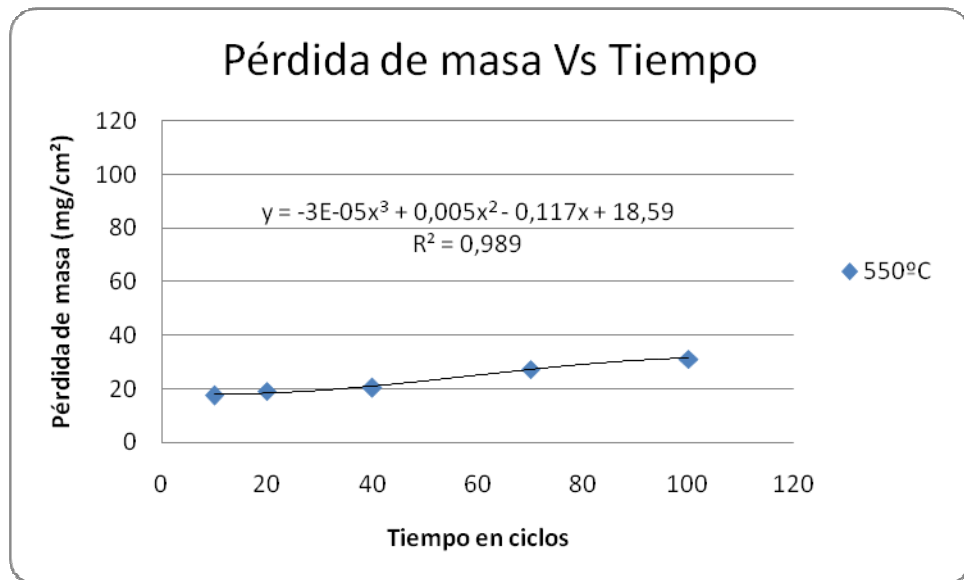
	100	1,99	14,95	20,03	738,1174	4,66	3,7198	940,2	111,8496
700 °C	10	1,99	14,94	19,7	726,5032	4,6069	4,0303	576,6	62,3062
	20	1,92	14,89	20	729,5776	4,4659	3,8508	615,1	67,2488
	40	1,99	14,88	19,77	726,2622	4,598	3,8337	764,3	88,1772
	70	1,89	15,03	19,9	730,2294	4,3756	3,5466	829	96,4658
	100	1,91	14,97	19,91	729,347	4,4414	3,5368	904,6	106,9685
Pi: Peso inicial de la probeta Pf: Peso final de la probeta luego de limpieza química Pi - Pf: Pérdida de peso de la probeta Wp: Pérdida de peso por unidad de área (se tuvo en cuenta un blanco de 17,0602 mg/cm ²)									

Fuente: El autor

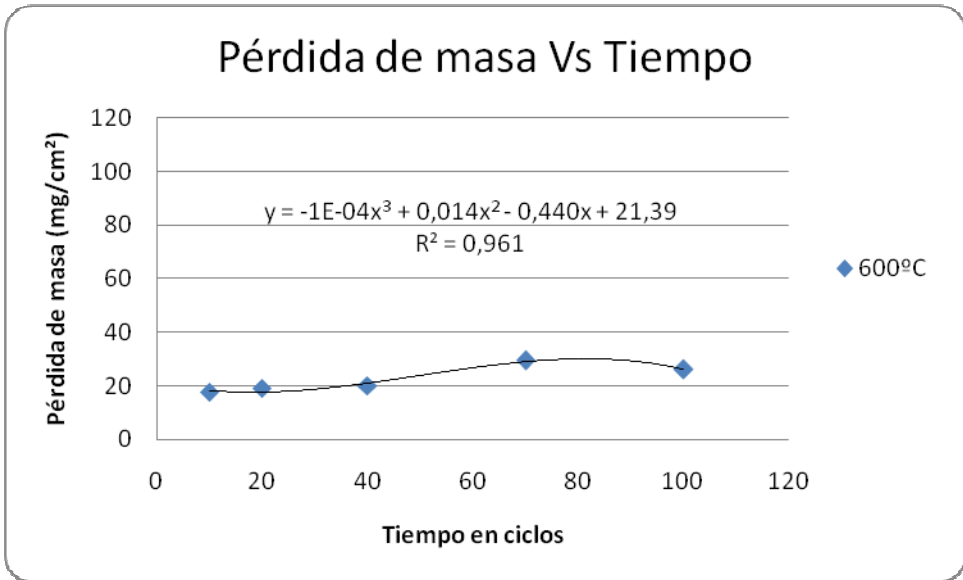
ANEXO C. CÁLCULO DE LAS EXPRESIONES MATEMÁTICAS



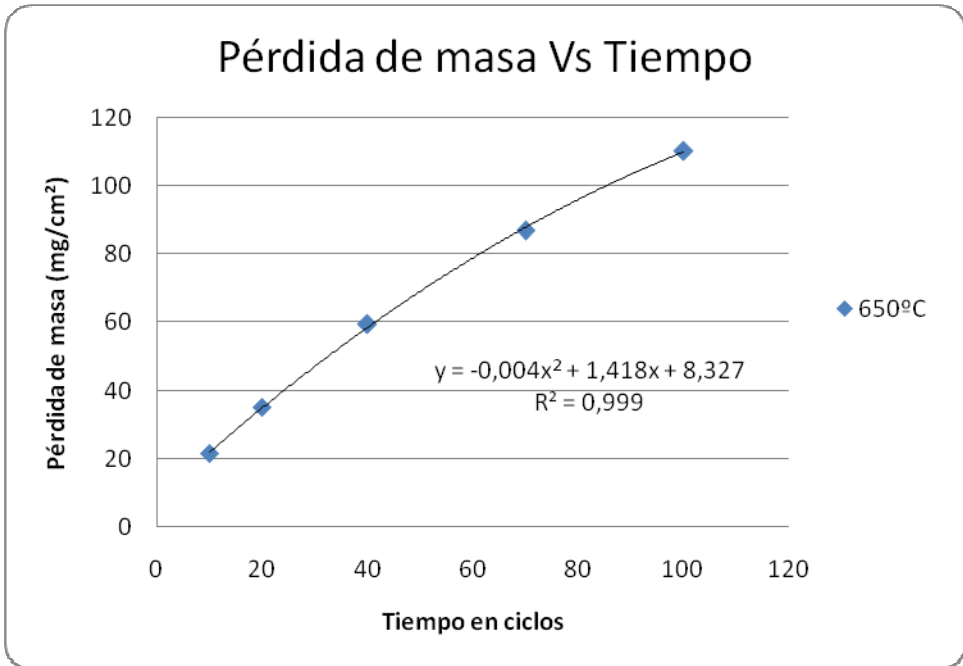
Fuente: El autor



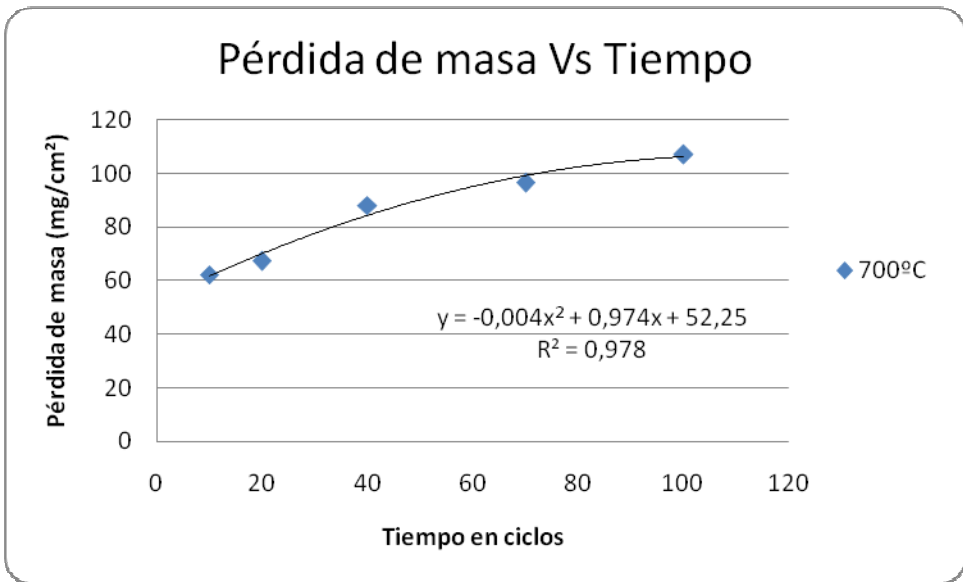
Fuente: El autor



Fuente: El autor



Fuente: El autor

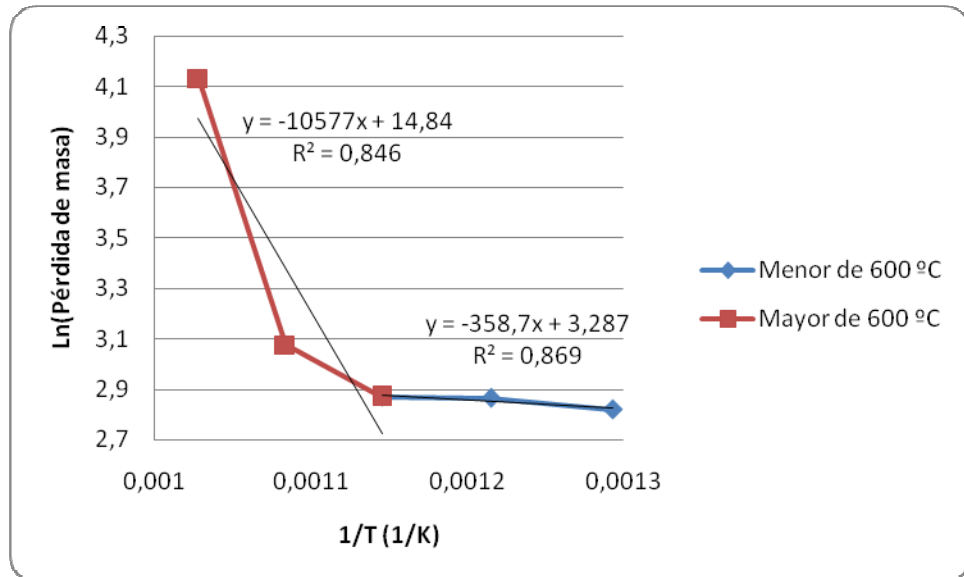


Fuente: El autor

ANEXO D. CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN.

Temperatura °K	1/T	(mg/cm ²)	Ln (mg/cm ²)
773	0,00129366	16,7422674	2,8179365
823	0,00121507	17,5247181	2,86361235
873	0,00114548	17,6436552	2,87037624
923	0,00108342	21,6831702	3,07653639
973	0,00102775	62,3062744	4,13206213

Fuente: El autor



Fuente: El autor