

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN CALIENTE DE ALEACIONES, EN UN
ELECTROLITO DE 80% V₂O₅ – 20% Na₂SO₄ ENTRE 550°C Y 750°C POR
MEDIO DE METODOS ELECTROQUÍMICOS.**

ING. JOSÉ LUIS TRISTANCHO REYES.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER.
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO – QUÍMICAS.
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES.
BUCARAMANGA.
2004.**

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN CALIENTE DE ALEACIONES, EN UN
ELECTROLITO DE 80% V₂O₅ – 20% Na₂SO₄ ENTRE 550°C Y 750°C POR
MEDIO DE MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS.**

ING. JOSÉ LUIS TRISTANCHO REYES.

**Trabajo de Investigación, para optar al título de Magíster en Ingeniería
Metalúrgica.**

**Director.
Custodio Vásquez Quintero.
Ingeniero Metalúrgico Magíster.**

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

2004.

DEDICATORIA.

A Dios por permitirme culminar una etapa más de vida.

A mis padres Heriberto José y Sofía, a mi hermano Iván Dario, a mi esposa Nubia Edith, a mi hija María Camila y a todas aquellas personas y familiares que de una u otra manera ayudaron para llevar a feliz término mis estudios de postgrado.

A Heriberto Trisancho C y Heriberto José Trisancho R, quienes ya no están a mi lado y me enseñaron que la verdad, la sencillez, la humildad y la sinceridad son virtudes que hacen a un hombre grande. A ustedes dos especialmente donde quieran que estén. “DIOS LOS BENDIGA”

José Luis Trisancho Reyes.

AGRADECIMIENTOS.

El autor expresa sus más sinceros agradecimientos a:

- A COLCIENCIAS por apoyar la investigación en el país, financiando y haciendo posible el desarrollo de la presente investigación.
- Al Grupo de Investigaciones en Corrosión de la Universidad Industrial de Santander UIS, por facilitar sus instalaciones y equipos para desarrollar la presente investigación.
- Al Profesor Custodio Vásquez Quintero, director del Grupo de Investigaciones en Corrosión de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales de la Universidad Industrial de Santander y Director de la presente investigación, por su continuo e incondicional apoyo y por sus valiosas orientaciones durante el desarrollo de la misma.
- Al Profesor Darío Yesid Peña Ballesteros, Coordinador de los laboratorios del Grupo de Investigaciones en Corrosión, por su colaboración y orientación desinteresada que ayudaron sin duda alguna a llevar a feliz término la presente investigación.
- Al Doctor Anibal Serna, profesional que labora en ECOPETROL ICP, por prestar su desinteresada colaboración durante el desarrollo del presente trabajo.
- Al Ing. Wilson Vesga Rivera por prestar su desinteresada colaboración durante el desarrollo del presente trabajo.

CONTENIDO.

	pág.
INTRODUCCIÓN.	
1. CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA.	22
1.1. Principios básicos.	22
1.2. Presencia simultanea de sulfato – vanadato.	24
1.2.1. Sistema Na – V – S.	26
1.3. Disolución de los óxidos metálicos en la sal fundida.	27
1.3.1. Disolución del óxido y precipitación de sus compuestos.	29
1.3.2. Mecanismo de flujo.	31
1.4. Consecuencias de la química de la sal.	32
1.4.1. Corrosión sinérgica.	33
1.5. Diagrama de fases para los sistemas sulfato – vanadato.	34
1.5.1. Análisis termodinámico de las soluciones sulfato – vanadato.	34
1.5.2. Construcción del diagrama de estabilidad de fases del sistema Na – V – S – O.	36
1.6. Mecanismos de corrosión en caliente.	41
1.6.1. Deposición química.	41
1.6.2. Deposición física.	42
1.6.3. Corrosión en caliente tipo I.	42
1.6.4. Corrosión en caliente tipo II.	43
1.6.5. Sulfidación – Oxidación.	44
1.6.6. Compuestos volátiles.	44
1.6.7. Flujo.	45
2. ELECTROQUÍMICA DE LA CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA.	47
2.1. Comportamiento electroquímico de iones metálicos de transición.	49

2.2. Corrosión en ambientes que contienen reactantes mezclados.	54
2.3. Fisicoquímica de las sales fundidas y en cercanía al estado sólido.	55
2.4. Electroodos de referencia.	57
2.4.1. Características de los electroodos de referencia aire/platino.	58
2.4.2. Electroodos de óxido de zirconio.	59
2.4.3. Electroodo de sílice fundido (SiO ₂).	59
2.4.4. Interfase ZrO ₂ /Na ₂ SO ₄ .	60
2.5. Técnicas electroquímicas para la evaluación de velocidades de corrosión a alta temperatura.	65
2.5.1. Extrapolación de Tafel.	66
2.5.2. Resistencia a la polarización lineal.	66
2.5.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica.	68
2.5.3.1. Modelos de impedancia electroquímica para la corrosión por sales fundidas.	74
2.5.4. Ruido electroquímico.	75
2.5.4.1. Medición de ruido electroquímico.	79
2.5.4.2. Limitaciones en la interpretación de datos.	91
3. METODOLOGÍA.	95
3.1. Revisión bibliográfica.	95
3.2. Selección de materiales.	95
3.3. Fabricación de la celda electroquímica.	101
3.3.1. Diseño, construcción y puesta en funcionamiento del horno.	101
3.4. Calibración de electroodos, celda y equipos.	103
3.5. Definición de variables.	104
3.5.1. Tiempo.	104
3.5.2. Temperatura.	104
3.6. Selección de las condiciones de trabajo.	104
3.6.1. Temperatura.	104

3.6.2. Tiempo.	104
3.6.3. Medidas electroquímicas.	105
3.6.4. Preparación de la mezcla corrosiva.	105
3.6.5. Determinación de la atmósfera oxidante.	105
3.7. Pruebas experimentales.	106
3.8. Análisis de resultados.	106
3.9. Posibles aplicaciones de los resultados obtenidos a la prevención de la corrosión en caliente en equipos.	106
3.10. Conclusiones.	106
3.11. Difusión de resultados.	107
3.12. Presentación del informe final.	107
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.	108
4.1. Curvas de Polarización (Curvas Tafel).	108
4.2. Resistencia a la Polarización Lineal.	111
4.3. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.	118
4.4. Ruido Electroquímico.	128
4.5. Basicidad de la Sal.	142
4.6. Difracción de Rayos X.	147
4.7. Microscopia Electrónica de Barrido.	149
4.8. Posible Mecanismo de Daño.	154
5. CONCLUSIONES.	158
6. BIBLIOGRAFIA.	161
7. ANEXOS.	170

LISTA DE TABLAS.

	Pág.
Tabla 1. Puntos de fusión de algunos constituyentes de los depósitos de sales fundidas.	23
Tabla 2. Índices de difracción por rayos X para vanadatos de sodio.	27
Tabla 3. Compuestos identificados en la mezcla 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ entre 600°C y 1000°C.	34
Tabla 4. Energías libres de formación de los compuestos a temperaturas de 500°C a 1000°C.	37
Tabla 5. Constantes de equilibrio para las reacciones del sistema Na – V – S – O a temperaturas de 500°C a 1000°C.	40
Tabla 6. Análisis estadístico de datos de ECN.	82
Tabla 7. Composición química de las aleaciones seleccionadas.	98
Tabla 8. Propiedades mecánicas de las aleaciones seleccionadas.	98
Tabla 9. Descripción del normalizado realizado a las aleaciones seleccionadas.	98
Tabla 10. Constantes de Tafel anódica (β_a) y catódica (β_c). Constante de Stern – Geary (β), obtenidas a partir de las curvas de Tafel después de 3 horas de exposición en la sal 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ .	110
Tabla 11. Velocidades de corrosión, en el acero AISI304H en contacto con un electrolito de 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ , determinadas por resistencia a la polarización lineal (Rp).	115
Tabla 12. Velocidades de corrosión, para la aleación T22 en contacto con un electrolito de 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ , determinadas por resistencia a la polarización lineal (Rp).	116

Tabla 13.	Velocidades de corrosión, para la aleación T91 en contacto con un electrolito de 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ , determinadas por resistencia a la polarización lineal (Rp).	117
Tabla 14.	Velocidades de corrosión, en el acero AISI304H en contacto con un electrolito de 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ , halladas por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).	125
Tabla 15.	Velocidades de corrosión, en el acero T91 en contacto con un electrolito de 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ , halladas por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).	126
Tabla 16.	Velocidades de corrosión, en el acero T22 en contacto con un electrolito de 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ , halladas por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).	127
Tabla 17.	Velocidades de corrosión, en el acero AISI304H en contacto con un electrolito 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ , obtenidas por ruido electroquímico (EN).	139
Tabla 18.	Velocidades de corrosión, en el acero T91 en contacto con un electrolito 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ , obtenidas por ruido electroquímico (EN).	140
Tabla 19.	Velocidades de corrosión, en el acero T22 en contacto con un electrolito 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ , obtenidas por ruido electroquímico (EN).	141
Tabla 20.	Sensores de oxígeno y sodio a 700°C en contacto con la sal fundida 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ .	144
Tabla 21.	Valores de las diferencias de potencial (V.) para el acero T91 vs. Sensores de oxígeno y sodio a 700°C en contacto con la sal fundida 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ .	144
Tabla 22.	Valores de las diferencias de potencial (V.) para el acero T22 vs. Sensores de oxígeno y sodio a 700°C en contacto con la sal fundida 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ .	145

LISTA DE FIGURAS.

	Pág.
Figura 1. Diagrama de estabilidad de fases para el sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$.	26
Figura 2. Precipitación de óxidos MO porosos soportados por un gradiente de solubilidad negativo en la película de sal fundida.	28
Figura 3. Casos establecidos de corrosión en caliente de un metal puro.	29
Figura 4. Mecanismos de precipitación del óxido y sus compuestos en la sal fundida.	30
Figura 5. Recopilación de solubilidades medidas para varios óxidos en Na_2SO_4 puro fundido a 1200°K	32
Figura 6. Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na – V – S – O a 600°C .	40
Figura 7. Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na – V – S – O a 700°C .	41
Figura 8. Reducción catódica del SO_3 ó del oxígeno molecular.	48
Figura 9. Reacciones de reducción estándar para Na_2SO_4 puro a 900°C .	48
Figura 10. Diagrama de impedancia para Pt, en un ambiente gaseoso compuesto de $0.1\%\text{SO}_2 - 99.9\%\text{O}_2$ a 900°C , inmerso en $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ fundido.	52
Figura 11. Comparación de las curvas de polarización (Tafel) para un electrodo de trabajo de Pt, usando Na^+ ó O^{2-} como electrodos de referencia a 900°C .	52
Figura 12. Medida de la actividad de oxígeno para un electrodo de trabajo de Pt.	53

Figura 13.	Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na – S – O a 900°C.	57
Figura 14.	Electrodos de referencia experimentales (EC) para medir simultáneamente las actividades de sodio y oxígeno.	60
Figura 15.	Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na – Cr – S – O a 1200°K.	62
Figura 16.	Solubilidades medidas y calculadas de Cr ₂ O ₃ en fusión con Na ₂ SO ₄ a 1200°K para actividades de oxígeno severas.	63
Figura 17.	Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na – Fe – S – O a 1200°K.	63
Figura 18.	Solubilidades de óxidos medidas en fusión con Na ₂ SO ₄ a 1200°K y P _{O₂} = 1.01 * 10 ⁵ Pa.	64
Figura 19.	Modelo de circuito eléctrico equivalente de un electrodo simple sometido a corrosión.	69
Figura 20.	Gráfico de Nyquist para el circuito de la fig. 19.	71
Figura 21.	Gráfico de Bode típico para el modelo simple de la fig. 19.	72
Figura 22.	Gráfico de Bode típico para el modelo simple de la fig. 19.	72
Figura 23.	Diagrama esquemático de los metales en contacto con sales fundidas.	75
Figura 24.	Diagrama de medición de resistencia en ruido electroquímico.	77
Figura 25.	Ruido electroquímico de un acero en cloruro de sodio.	78
Figura 26.	Datos de dominios de tiempo y frecuencia en un acero expuesto durante 24 horas en solución de NaCl 0.5N.	87
Figura 27.	Fluctuaciones de potencial vs. Fluctuaciones de corriente para los datos mostrados en la fig. 26.	87
Figura 28.	Datos de ECN, después de remover linealmente la frecuencia para un acero dulce expuesto durante 24 horas en una solución 0.5N de NaCl.	89
Figura 29.	Gráfico de fluctuaciones de potencial vs. Fluctuaciones de	89

corriente después de remover linealmente los datos mostrados en la figura 28

Figura 30.	$R_{sn}(f)$, $R_n(f)$ y $ z $ de SS316L expuesto en solución ringer por 12 días.	92
Figura 31.	Diagrama de flujo de la metodología aplicada.	96
Figura 32.	Microestructura del acero T91 en estado de entrega.	99
Figura 33.	Microestructura del acero T91 normalizado.	99
Figura 34.	Microestructura del acero AISI304H en estado de entrega.	99
Figura 35.	Microestructura del acero AISI304H normalizado.	100
Figura 36.	Microestructura del acero T22 en estado de entrega.	100
Figura 37.	Microestructura del acero T22 normalizado.	100
Figura 38.	Celda electroquímica, diseñada y construida.	101
Figura 39.	Esquema de los electrodos de trabajo, referencia y contraelectrodo.	102
Figura 40.	Electrodos de trabajo, referencia y contraelectrodos, diseñados y construidos.	103
Figura 41.	Curva Tafel para el acero AISI304H expuesto a sales fundidas 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ en un ambiente oxidante de 99%O ₂ – 1%SO ₂ a 700°C después de 3 horas.	108
Figura 42.	Curva Tafel para el acero T22 (2¼Cr – 1Mo modificado) expuesto a sales fundidas 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ en un ambiente oxidante de 99%O ₂ – 1%SO ₂ a 700°C después de 3 horas.	109
Figura 43.	Curva Tafel para el acero T91 (9Cr – 1Mo) expuesto a sales fundidas 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ en un ambiente oxidante de 99%O ₂ – 1%SO ₂ a 700°C después de 3 horas.	109
Figura 44.	Diagrama de resistencia a la polarización del acero AISI304H expuesta a sales fundidas compuestas a	111

- 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a las 0 horas.
- Figura 45. Diagrama de resistencia a la polarización del acero AISI304H expuesta a sales fundidas compuestas a 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ después de 2 horas. 112
- Figura 46. Diagrama de resistencia a la polarización del acero T22 expuesta a sales fundidas compuestas a 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a las 0 horas. 112
- Figura 47. Diagrama de resistencia a la polarización del acero T22 expuesta a sales fundidas compuestas a 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ después de 2 horas. 113
- Figura 48. Diagrama de resistencia a la polarización del acero T91 expuesta a sales fundidas compuestas a 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a las 0 horas. 113
- Figura 49. Diagrama de resistencia a la polarización del acero T91 expuesta a sales fundidas compuestas a 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ después de 2 horas. 114
- Figura 50. Curvas de impedancia electroquímica del acero AISI304H expuesto a sales fundidas (80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄) en un intervalo de temperatura de 650°C a 750°C a cero horas. 119
- Figura 51. Curvas de impedancia electroquímica del acero AISI304H expuesto a sales fundidas (80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄) en un intervalo de temperatura de 650°C a 750°C y después de dos horas. 120
- Figura 52. Curvas de impedancia electroquímica del acero T22 expuesto a sales fundidas (80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄) en un intervalo de temperatura de 550°C a 750°C y cero horas. 120
- Figura 53. Curvas de impedancia electroquímica del acero T22 expuesto a sales fundidas (80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄) en un 121

intervalo de temperatura de 600°C a 700°C y después de dos horas.

- Figura 54. Curvas de impedancia electroquímica del acero T91 expuesto a sales fundidas (80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄) en un intervalo de temperatura de 550°C a 750°C y cero horas. 121
- Figura 55. Curvas de impedancia electroquímica del acero T91 expuesto a sales fundidas (80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄) en un intervalo de temperatura de 550°C a 750°C después de 2 horas. 122
- Figura 56. Circuito equivalente para los espectros de impedancia que muestran un solo domo. 122
- Figura 57. Circuito equivalente para metales activos sobre los que se forma una capa porosa. 123
- Figura 58. Circuito equivalente correspondiente a metales activos sobre los que se forma una capa protectora. 124
- Figura 59. Espectros de potencial – tiempo y corriente – tiempo, para un acero AISI304H en contacto con la sal fundida 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C a 0 H. 128
- Figura 60. Espectros de la transformada de Fourier para un acero AISI30H en contacto con la sal fundida 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C a 0 H. 129
- Figura 61. Espectros de máxima entropía para un acero AISI30H en contacto con la sal fundida 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C a 0 H. 129
- Figura 62. Espectros de potencial – tiempo y corriente – tiempo, para un acero AISI304H en contacto con la sal fundida 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C después de 2 H. 130
- Figura 63. Espectros de la transformada de Fourier para un acero AISI30H en contacto con la sal fundida 80%V₂O₅ – 130

	20%Na ₂ SO ₄ a 700°C después de 2 H.	
Figura 64.	Espectros de máxima entropía para un acero AISI30H en contacto con la sal fundida 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ a 700°C después de 2 H.	131
Figura 65.	Espectros de potencial – tiempo y corriente – tiempo, para un acero T91 en contacto con la sal fundida 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ a 700°C a 0 H.	131
Figura 66.	Espectros de la transformada de Fourier para un acero T91 en contacto con la sal fundida 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ a 700°C a 0 H.	132
Figura 67.	Espectros de máxima entropía para un acero T91 en contacto con la sal fundida 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ a 700°C a 0 H.	132
Figura 68.	Espectros de potencial – tiempo y corriente – tiempo, para un acero T91 en contacto con la sal fundida 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ a 700°C después de 2 H.	133
Figura 69.	Espectros de la transformada de Fourier para un acero T91 en contacto con la sal fundida 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ a 700°C después de 2 H.	133
Figura 70.	Espectros de máxima entropía para un acero T91 en contacto con la sal fundida 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ a 700°C después de 2 H.	134
Figura 71.	Espectros de potencial – tiempo y corriente – tiempo, para un acero T22 en contacto con la sal fundida 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ a 700°C a 0 H.	134
Figura 72.	Espectros de la transformada de Fourier para un acero T22 en contacto con la sal fundida 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ a 700°C a 0 H.	135
Figura 73.	Espectros de máxima entropía para un acero T22 en contacto con la sal fundida 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ a	135

	700°C a 0 H.	
Figura 74.	Espectros de potencial – tiempo y corriente – tiempo, para un acero T22 en contacto con la sal fundida 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ a 700°C después de 2 H.	136
Figura 75.	Espectros de la transformada de Fourier para un acero T22 en contacto con la sal fundida 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ a 700°C después de 2 H.	136
Figura 76.	Espectros de máxima entropía para un acero T22 en contacto con la sal fundida 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ a 700°C después de 2 H.	137
Figura 77.	Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-V-S-O a 700°C, identificando las zonas de trabajo del acero AISI304H.	145
Figura 78.	Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-V-S-O a 700°C, identificando las zonas de trabajo del acero AISI304H.	146
Figura 79.	Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-V-S-O a 700°C, identificando las zonas de trabajo del acero T22.	146
Figura 80.	Difracción de rayos X para la sal, 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ , a la que fue expuesto el acero AISI304H a 700°C	147
Figura 81.	Difracción de rayos X para la sal, 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ , a la que fue expuesto el acero AISI304H a 700°C	148
Figura 82.	Microfotografía de interfase metal – capa de óxido de un acero ISI304H, al estar en contacto con una sal fundida compuesta de 80%V ₂ O ₅ – 20%Na ₂ SO ₄ a 700°C después de 3 H, a 167X.	149
Figura 83.	EDX de la capa de óxido formada sobre la superficie metálica de un acero AISI304H al estar en contacto con	150

una sal fundida compuesta de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C después de 3H.

- Figura 84. EDX del sustrato metálico en un acero AISI304H al estar en contacto con una sal fundida compuesta de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C después de 3H. 150
- Figura 85. Microfotografía de interfase metal – capa de óxido de un acero T91, al estar en contacto con una sal fundida compuesta de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C después de 3 H, a 375X. 151
- Figura 86. EDX de la capa de óxido formada sobre la superficie metálica de un acero T91 al estar en contacto con una sal fundida compuesta de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C después de 3H. 151
- Figura 87. EDX del sustrato metálico en un acero T91 al estar en contacto con una sal fundida compuesta de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C después de 3H. 152
- Figura 88. Microfotografía de interfase metal – capa de óxido de un acero T22, al estar en contacto con una sal fundida compuesta de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C después de 3 H, a 62X. 152
- Figura 89. EDX de la capa de óxido formada sobre la superficie metálica de un acero T22 al estar en contacto con una sal fundida compuesta de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C después de 3H. 153
- Figura 90. EDX del sustrato metálico en un acero T22 al estar en contacto con una sal fundida compuesta de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C después de 3H. 153
- Figura 91. Posible mecanismo de daño a alta temperatura. 155
- Figura 92. Reprecipitación de óxidos metálicos porosos MO, soportados por el gradiente de solubilidad en una película 156

de sal fundida.

Figura 93. Ilustración esquemática del papel del cromo en la 157
inhibición del ataque por corrosión en caliente.

TITULO: EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN CALIENTE DE ALEACIONES, EN UN ELECTROLITO DE 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄, ENTRE 550°C Y 750°C POR MEDIO DE METODOS ELECTROQUÍMICOS.¹

Tristancho Reyes José Luis.**

Palabras Claves: Corrosión en Caliente, Sales Fundidas, Fluxing, Ruido Electroquímico (EN), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), Resistencia a la Polarización Lineal (RPL), Extrapolación de Tafel (MPE).

La corrosión en caliente es la oxidación acelerada de un material ocasionada por sales fundidas a elevadas temperaturas. Las técnicas electroquímicas son empleadas para evaluar las reacciones de corrosión sistemas acuosos, simulando condiciones reales. En la actualidad no existe un monitoreo en tiempo real del desgaste corrosivo por sales fundidas en los componentes de las calderas, por lo que se hace necesario investigar el uso de las técnicas electroquímicas en la evaluación de la corrosión por sales fundidas.

En esta investigación se evaluó el comportamiento a la corrosión de las aleaciones AISI 304H, T22 (2¼Cr – 1Mo) y T91 (9Cr – 1Mo modificado) al ser expuestas a un agente corrosivo compuesto de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ en un rango de temperatura comprendido entre 550°C y 750°C y en un ambiente oxidante de 99%O₂ – 1%SO₂. Las velocidades y el tipo de corrosión (general ó localizado) fueron halladas mediante las técnicas de Extrapolación de Tafel (MPE), Resistencia a la Polarización Lineal (RPL), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y Ruido Electroquímico (EN).

El análisis estadístico de los resultados obtenidos por la técnica de Ruido Electroquímico a través del tiempo proporcionó los valores de Skewness y Kurtosis (para definir el tipo de corrosión), Resistencia en Ruido y Velocidades de Corrosión. Los resultados obtenidos mostraron que el ataque corrosivo fue más severo a las temperaturas más elevadas.

¹ Trabajo de Investigación.

** Facultad de Ciencias Físicoquímicas, Maestría en Ingeniería Metalúrgica, Ing. Custodio Vásquez.

TITULO: EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN CALIENTE DE ALEACIONES, EN UN ELECTROLITO DE 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄, ENTRE 550°C Y 750°C POR MEDIO DE METODOS ELECTROQUÍMICOS.²

Tristancho Reyes José Luis.**

Key Words: hot corrosion, Molten Salts, Fluxing, Electrochemical Noise (EN), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Polarization Lineal Resistance (RPL), Tafel (MPE).

Hot Corrosion is the accelerated oxidation of material exposed to high temperature induced by a molten salt. Electrochemical techniques are used to evaluate corrosion reactions under simulated conditions. Nowadays, corrosion monitoring on real time is not available for boiling materials; therefore, is necessary to research about electrochemical techniques and its application on monitoring equipment.

In this research, the corrosion behavior of AISI 304H, T22 (2¼Cr – 1Mo) and T91 (9Cr – 1Mo it modified) alloys exposed to 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ salt a temperature range between 550°C and 750°C in 99%O₂ – 1%SO₂ gas environment was evaluated. The corrosion rate and corrosion type were found by using Tafel (MPE), Polarization Lineal Resistance (RPL), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Electrochemical Noise (EN).

Skewness, Kurtosis, corrosion rate and resistance noise were obtained from statistical analysis in time and the kurtosis and skewness data were good indicators of corrosion type. Besides, corrosion attack was more severe at higher temperatures.

² Trabajo de Investigación.

** Facultad de Ciencias Físicoquímicas, Maestría en Ingeniería Metalúrgica, Ing. Custodio Vásquez.

INTRODUCCIÓN.

La ingeniería de corrosión y protección ha jugado un papel muy importante para las economías desarrolladas, impulsando la actividad crucial de la industria de procesos en forma confiable y segura, aún a pesar de los numerosos productos químicos corrosivos muy difíciles de manejar. Lamentablemente, las estadísticas generadas a raíz de las fallas catastróficas presentadas en varios complejos industriales, enfatizan la necesidad de asegurar la calidad de operación de la planta. Es por esta razón que los estudios e investigaciones, fundamentales y dirigidos, en el área de ingeniería de corrosión y protección, son de interés significativo para el sector industrial de nuestro país.

Existe, hoy día, un gran interés en el desarrollo de materiales avanzados para ser utilizados a temperaturas por encima de los 1000°C. Estos materiales son utilizados en sistemas ingenieriles como turbinas de gas, generadores de vapor ó en sistemas de conversión de energía. Los nuevos materiales que están siendo estudiados son superaleaciones base Ni, Co, Cr y Mo, cerámicos para alta temperatura, materiales compuestos cerámico – cerámico, carburos, bromuros y refractarios – silicatos. Ahora bien, todos estos materiales deben poseer ciertas propiedades como lo son: alto esfuerzo, resistencia mecánica, resistencia a termofluencia, resistencia a la corrosión en alta temperatura y deben, además, poseer un costo efectivo adecuado. Por lo que el estudio de cada una de las formas de degradación es importante.

Estos sistemas ingenieriles que generalmente operan a altas temperaturas (650°C – 1100°C) involucran el contacto de los materiales metálicos o cerámicos con los gases producto de la combustión u otros gases oxidantes que contienen impurezas inorgánicas. Cuando los gases se enfrían algunos vapores se pueden condensar formando películas de sal fundida sobre la superficie de los materiales,

esta circunstancia genera una condición altamente corrosiva análoga en algunos aspectos a la corrosión atmosférica acuosa.

Por ejemplo, la corrosión por cenizas de carbón o “sales fundidas”, afecta comúnmente a supercalentadores y recalentadores en plantas que consumen carbón como combustible, el cual tiene un alto grado de impurezas como azufre, álcalis y metales pesados. Para producir el vapor (sobre 600°C) se requiere una planta en la que las paredes de los supercalentadores y recalentadores puedan operar a temperaturas cercanas a los 800°C, temperatura a la cual, la ceniza fundida puede ser altamente corrosiva conduciendo a una aceleración del desgaste de los materiales convencionales de los tubos.

Investigaciones realizadas sobre la corrosión presente en las paredes de horno en las calderas, que consumen carbón como combustible, han mostrado que se pueden medir los componentes resistivo y capacitivo de la reacción de corrosión, usando técnicas electroquímicas. Esto indica que las reacciones pueden tener involucrada la presencia de fases iónicas en la escama de óxido y en las capas de depósitos. Los cálculos de las velocidades de reacción usando estos datos, mostraron buena concordancia con las medidas de pérdida de metal por examen metalográfico de elementos de prueba analizados posteriormente.

La evolución electroquímica de procesos de corrosión seca depende del transporte iónico y másico en las capas de depósito y en la escama de óxido. Para la corrosión por cenizas de carbón sobre los tubos de los recalentadores y supercalentadores, el ataque es causado por películas de sal fundida; esta sal es un electrolito y la corriente fluye a través de la película o capa de la misma por movimiento de los iones. En la corrosión presente en la pared de los hornos se ha demostrado que la escama consta de óxidos de hierro y además, se han identificado inclusiones de sulfuro de hierro en las capas anteriores a la escama de óxido.

1. CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA.

1.1. Principios básicos.

Los estudios de corrosión son importantes por tres factores³. El primer factor de importancia es el económico, que incluye la pérdida de materiales que resultan por la corrosión de tuberías, componentes mecánicos y electrónicos de maquinaria, etc. El segundo factor es la seguridad de operación de equipos, ya que existen fallas por corrosión de consecuencias catastróficas, como fallas en recipientes a presión y en recipientes metálicos para materiales reactivos, etc. El tercer factor es la conservación, aplicado inicialmente a los recursos materiales, ya que las reservas mundiales son limitadas.

El deterioro de metales y aleaciones expuestas en aire u otras atmósferas oxidantes a elevadas temperaturas en presencia de depósitos de sales fundidas es un tipo específicos de oxidación denominada corrosión por sales fundidas (Hot Corrosion)⁴. Este tipo de corrosión es típico de las plantas industriales, que producen vapor para generar energía eléctrica o vapor para el proceso industrial, estas plantas operan a elevadas temperaturas consumiendo combustibles fósiles que son agresivos ya que presentan contenidos de azufre, vanadio, sodio y asfáltenos.

Una vez el depósito se ha formado sobre la superficie de la aleación⁵, la magnitud del daño, depende de sí el depósito se funde o no, de que tan adherente es y de la extensión de la superficie sobre la cual se encuentra. Para que el ataque sea severo, el depósito de sales debe ser líquido.

³ Martínez, A., Almeraya, F., Gaona, C., Neri, M., Bautista, R., La Corrosión en Alta Temperatura, CIENTITECH., 12, 2 – 11, 1998.

⁴ Almeraya, F., Ph.D. Tesis, Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados., 1998.

⁵ Birks, N and Meier, G., Introduction to High Temperature Oxidation of Metals. Ed. Edward Arnold, 1983

La tabla 1, muestra los puntos de fusión de algunos de los constituyentes de los depósitos de sales más relevantes en corrosión a alta temperatura.

Tabla 1. Puntos de fusión de algunos constituyentes de los depósitos de sales fundidas.

Compuestos.	T. F (°C).	Compuestos.	T. F (°C).
V_2O_3	1977	Na_2SO_4	884
V_2O_4	1547	Na_3VO_4	850
V_2O_5	690	$Na_4V_2O_7$	632
$V_2O_5 - NaVO_3$	565	$2Na_2O - 3V_2O_5$	620
$Na_2O - V_2O_5$	630	$NaVO_3$	630
$Na_2O - 3V_2O_5$	621	$Na_4V_2O_7 - NaVO_3$	643

Fuente: Martínez, A., Almeraya, F., Gaona, C., Neri, M., Bautista, R., La Corrosión en Alta Temperatura, CIENTITECH., 12, 2 – 11, 1998.

La corrosión por sales fundidas tiene básicamente dos etapas:

- Etapa de iniciación: puede durar desde unos segundos hasta miles de horas y depende de una gran número de variables que incluyen la composición y microestructura de la aleación, la composición de la sal, la atmósfera de trabajo, la temperatura del ciclo térmico, el espesor de la capa de sal, la geometría de la capa y la presencia o ausencia de condiciones corrosivas.

- Etapa de propagación: Es la penetración local de la sal a través de la capa y el subsiguiente avance a la largo de la interfase capa de óxido – aleación, en donde la sal alcanza los sitios de baja actividad de oxígeno con una aleación agotada en Al, Si ó Cr. Está etapa puede desarrollarse de varias formas, dependiendo de las condiciones de exposición y de la aleación.

La deposición de la ceniza es inevitable y se lleva a cabo por diferentes procesos dependiendo de la naturaleza química y del tamaño de la partícula: por difusión, por condensación y/o por impacto⁶. La degradación de los materiales en operación bajo condiciones severas de trabajo da como resultado el aumento de la velocidad de corrosión a alta temperatura, dependiente de los siguientes factores: la composición química del depósito, que es función del contenido de contaminantes en el combustible y de la calidad de combustión, el tipo de material, la temperatura de los gases de combustión y la temperatura de las superficies metálicas, que dependen del diseño específico del generador de vapor⁷.

La corrosión a alta temperatura es también el resultado de una acción electroquímica donde los gases de combustión y la escoria depositada sobre las superficies metálicas que forman una capa de electrolito sólido, da lugar a severos fenómenos de corrosión. Algunos elementos como el S, el Na y el V forman compuestos con puntos de fusión por debajo de los 600°C, ocasionando durante la operación normal de la caldera la formación de depósitos fundidos muy adherentes que permiten una mayor velocidad de difusión de los elementos nocivos, deteriorando el material de una manera acelerada⁸. Para un proceso activo de corrosión en caliente, se hace necesaria la presencia de un metal que se oxide y de un oxidante que consuma los electrones liberados por el metal oxidado⁹.

1.2. Presencia simultánea de sulfatos – vanadatos.

Los materiales metálicos pueden sufrir corrosión a alta temperatura cuando están en contacto con una película fina de sal fundida en un ambiente oxidante. Este tipo

⁶ Marulanda, J., M. Sc. Tesis, Universidad Industrial de Santander UIS., 2002.

⁷ Wang, A., Investigación sobre la Corrosividad a Alta Temperatura de Depósitos de Cenizas de Aceite Residual de Petróleo con altos contenidos de Na, S y V., Memorias X Conferencia Internacional en Materiales y Tecnología. 1989.

⁸ Martínez, A and Porcado, J., High Temperature Degradation and Protection of Ferritic and Austenitic Steel in Stern Generators. Journal Performance. 10, 42 – 48, 1998.

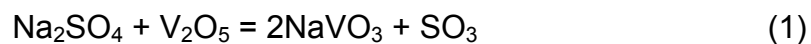
⁹ Rapp, R and Zhang, Y., Hot Corrosion of Materials: Fundamental Studies, J. Met. 36, 47 – 55. 1994.

de corrosión ocurre en los sobrecalentadores y recalentadores de los hornos y se debe a la formación de cenizas durante los procesos de combustión.

Las cenizas tienen una alta concentración de compuestos de vanadio, sodio y azufre, principalmente como complejos de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ y mezclas de sodio - vanadio¹⁰. La corrosión de estos sistemas de combustión, es el principal obstáculo en la eficiencia térmica de las plantas que queman combustibles fósiles. Durante la combustión del carbón o del aceite combustible, la mayoría de los compuestos inorgánicos no volátiles forman cenizas, las cuales están compuestas de mezclas de compuestos inorgánicos oxidados, de bajo punto de fusión.

Las impurezas más agresivas son el vanadio y el azufre; el vanadio del combustible se transforma durante el proceso de combustión en V_2O_5 y el azufre en la ceniza está en forma de sulfatos alcalinos. Esta clase de compuestos (Na_2SO_4 y V_2O_5) forman un sistema binario que sufre una reacción eutéctica a temperatura relativamente baja (menor de 600°C), la cual causa fusión, formando una capa estable de electrolito sobre la superficie del metal. Los compuestos de vanadio formados son muy corrosivos y estables bajo condiciones normales de operación en las calderas.

En aplicaciones industriales los depósitos de sal fundida pueden estar constituidos por una mezcla de sulfato y vanadato. Luthra y Spacil¹¹, han propuesto que la composición del depósito está predominantemente determinada por la reacción:



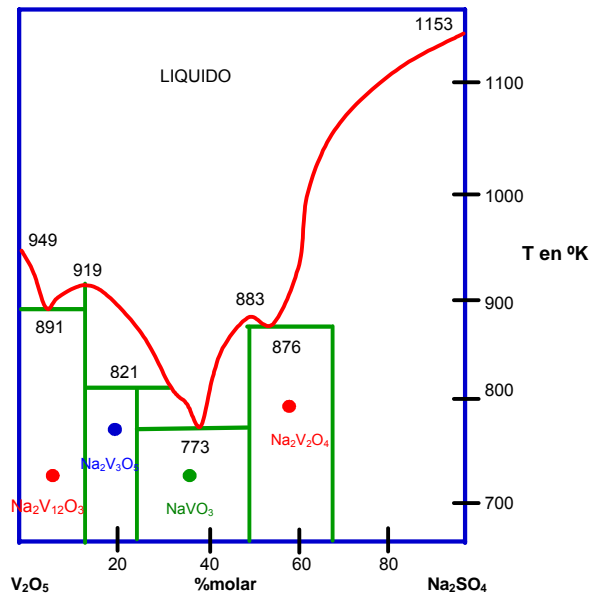
Y el desplazamiento de la reacción está determinado por la presión parcial de SO_3 en el ambiente gaseoso y las actividades de los componentes en el fundido. La

¹⁰ Cuevas, C., Uruchurtu, J., Porcayo, J., Izquierdo, G., Study of Molten Salt Corrosion of HK – 40m Alloy applying Linear Polarization Resistente and Conventional Weigh loss Techniques, Corrosion Science 46, 2664 – 2672, 2004.

reversibilidad de la reacción también ha sido estudiada por Jones y colaboradores¹²

1.2.1. Sistema Na – V – S: este sistema ha sido estudiado por diferentes investigadores¹³ El estudio del diagrama de equilibrio de fases para el sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$, mostrado en la Figura 1, deja ver que los compuestos formados son el $\text{NaVO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{Na}_3\text{V}_7\text{O}_{19}$) y el $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31}$). Los modelos de difracción de rayos X desarrollados para todos los compuestos se muestran en la tabla 2.

Figura 1. Diagrama de estabilidad de fases para el sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$.



¹¹ Luthra, K and Spacil, S., J. Electrochem. Soc., 129, 649 - 657, 1982.

¹² Jones, R., Williams, C., Jones, S., J. Electrochem. Soc. 133., 227 - 235, 1986.

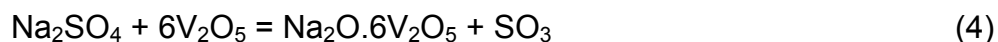
¹³ Tiwarj, S and Prakash, S., Magnesium oxide as inhibitor of hot oil ash corrosion, Materials Science and Technology, 14, 467 – 475, 1988.

Tabla 2. Índices de difracción por rayos X para vanadatos de sodio.

NaVO ₃		Na ₂ O.3V ₂ O ₅		Na ₂ O.3V ₂ O ₄ .3V ₂ O ₅	
d	I	d	I	D	I
6.86	M	7	MS	7.25	S
5	M				
4.77	W	4.73	W		
4.63	W				
3.6	MS			3.52	M
3.24	S				
3.14	MS	3.15	S		
3.09	W	3.04	W	3.1	MS
2.95	W	2.19	MS		
2.81	M				
2.78	MS				
2.6	W	2.65	MS		
		2.26	W	2.33	M
				2.24	M
				2.18	MS

d = espaciamiento interplanar (Å), I = intensidad, S = fuerte. MS = medio fuerte, M = medio, W = débil.

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



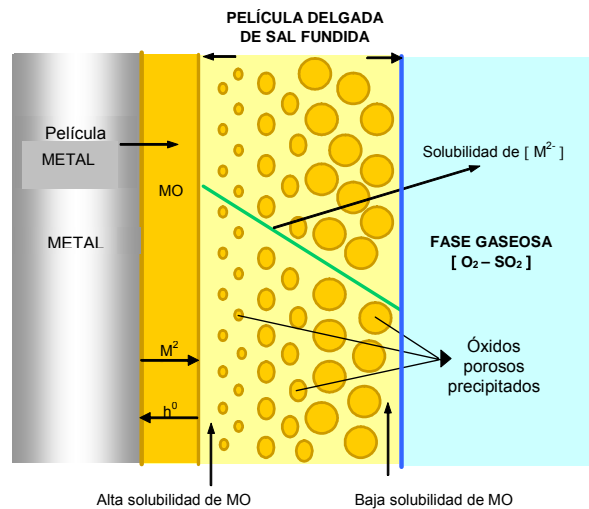
1.3. Disolución de los óxidos metálicos en la sal fundida.

El ataque corrosivo se acelera cuando los componentes del sistema alcanzan las temperaturas de fusión del depósito salino; la cual ejerce una acción fundente sobre el óxido protector, deteriorándolo por disolución y favoreciendo el transporte

de especies oxidantes hacia el metal y de iones metálicos hacia la sal, desatando así la etapa de propagación.¹⁴

Con base en la hipótesis de que la solubilidad del complejo de óxidos exhibe solutos con acidez y basicidad individual y con concentraciones dependientes de la basicidad del fundido y de la presión parcial de oxígeno, Rapp y Goto¹⁵ propusieron un gradiente de solubilidad negativo como un criterio general para la continuidad del ataque por corrosión en caliente, ver figura 2.

Figura 2. Precipitación de óxidos MO porosos soportado por un gradiente de solubilidad negativo en la película de sal fundida.

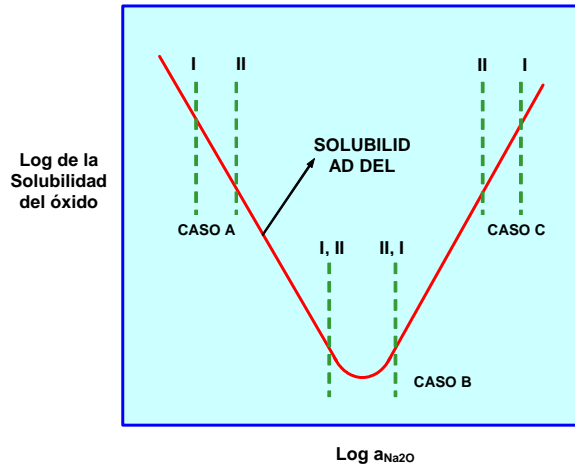


Tres ejemplos específicos, que satisfacen la condición del gradiente de solubilidad negativo, se ilustran en la Figura 3:

¹⁴ Rapp, R and Goto, S., Hot corrosion of metals by molten salts, molten salt 1., Electrochem. Soc., 2, 159 – 177, 1981.

¹⁵ Ibid., p.159.

Figura 3. Casos establecidos de corrosión en caliente de un metal puro (I es la interfase óxido-sal y II es la interfase sal-gas)



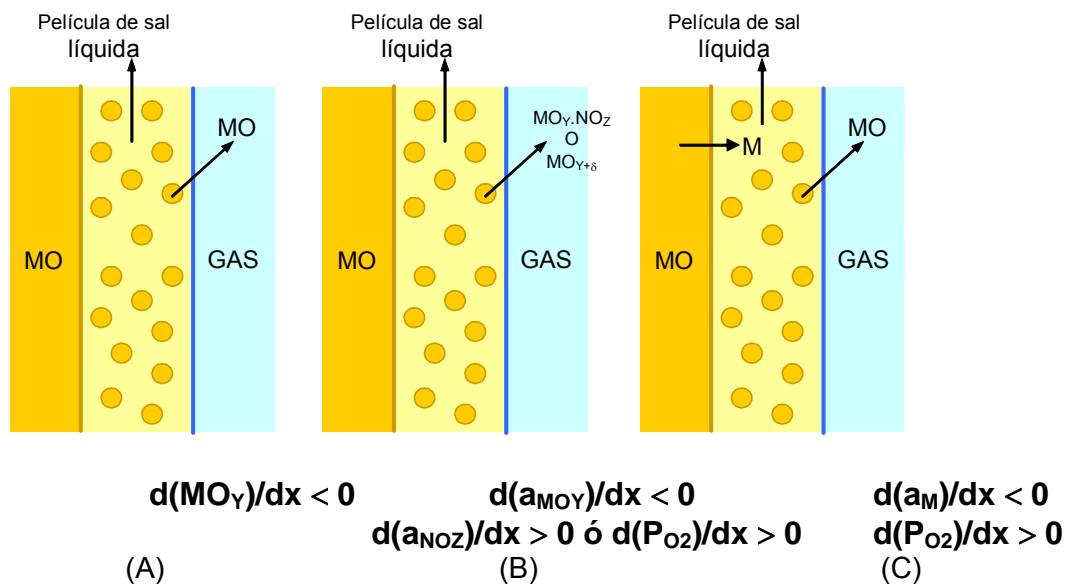
En el caso A, se favorece la disolución básica y la precipitación, debido a que un soluto básico dominante tiene una mayor solubilidad en la interfase óxido-sal que en la interfase sal-gas. En el caso C, un soluto ácido dominante tiene una mayor solubilidad en la interfase óxido-sal que en la interfase sal-gas. En el caso B, siempre se realiza un gradiente de solubilidad negativo, porque las condiciones locales y las correspondientes solubilidades giran sobre un mínimo.

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

Bajo ciertas condiciones el óxido puede disolverse en la interfaz escama-sal, precipitando en la interfase sal – gas como un doble óxido MO_YNO_Z o como su óxido más alto $\text{MO}_{Y+\delta}$. En la figura 4 se muestran las condiciones bajo las cuales un óxido MO_Y y sus compuestos pueden precipitarse en la fase MO_Y líquida, lejos de la interfase escama-sal. La fase precipitada de óxido es representada por

partículas esféricas, generalmente es un óxido poroso y continuo. El caso A, representa la disolución del MO_Y en la interfaz MO_Y -sal y su precipitación a cierta distancia de la interfaz sal-gas. El caso B, representa la disolución del MO_Y y la precipitación del doble óxido MO_YNO_Z o su óxido más alto $MO_{Y+\delta}$. El caso C, representa la disolución del metal base, en cualquiera de sus formas iónicas, y la precipitación del MO_Y .

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



Si el gradiente de solubilidad del óxido protector MO_Y en la película de sal, es negativo en la interfaz escama-sal, se tiene que:

$$\left[\frac{d(\text{solubilidad del óxido})}{dx} \right]_{x=0} < 0 \quad (5)$$

La capa de óxido se disolverá cuando llegue a su concentración de saturación en la interfaz óxido-sal, entonces el soluto difundirá debido a los gradientes de concentración en la sal fundida y se precipitarán los óxidos, como partículas no

protectoras, donde la solubilidad del óxido se excedió localmente. Para algunos óxidos la solubilidad depende de la basicidad de la sal y la actividad del oxígeno¹⁶

1.3.2. Mecanismos de flujo: las reacciones de flujo de la sal incluyen el flujo básico, en el cual el óxido reacciona con el Na₂O y se disuelve en la sal como especies aniónicas, y el flujo ácido, en el cual la escama reacciona con el SO₃ y se disuelve como una especie catiónica.

En un depósito líquido de sulfato de sodio que contiene el ión oxígeno o el Na₂O, la actividad está definida por los potenciales del dióxido de azufre y del oxígeno; en este mismo fundido, el ión sulfato se descompone de acuerdo a:



En el flujo ácido, la concentración del ión oxígeno en el fundido es baja comparada con el valor requerido para mantener el equilibrio en la reacción de disociación del óxido metálico, según la ecuación:



Si la actividad del ión oxígeno en el fundido es alta, comparada con la requerida para formar aniones complejos, estos se pueden formar de acuerdo al equilibrio:



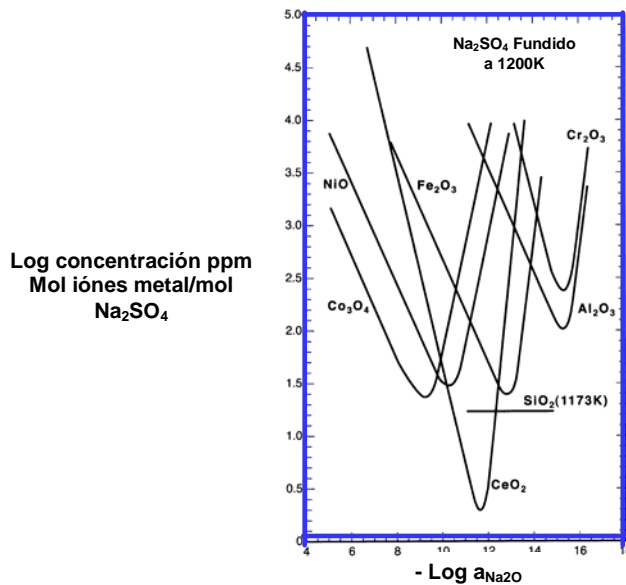
Y el óxido del metal se disuelve en el sulfato como un anión complejo, lo cual es conocido como flujo básico.

¹⁶ Rapp, R and Zhang, Y., Hot corrosion of materials: Fundamentals Studies., J. Met. 36, 47 – 55, 1994.

1.4. Consecuencias de la química de la sal sobre el ataque corrosivo.

Del criterio del gradiente de solubilidad negativo, considerando el modelo para la disolución y reprecipitación continua de la escama mostrado en la figura 4, podría preguntarse si una evidencia experimental específica ha soportado este mecanismo. En efecto durante la corrosión en caliente de Ni preoxidado por una película fundida de Na_2SO_4 , Otsuka y Rapp¹⁷, usaron pruebas potenciométricas para monitorear los cambios locales en P_{O_2} y $\text{Log } a_{\text{Na}_2\text{O}}$ como una función del tiempo de corrosión.

Figura 5. Recopilación de solubilidades medidas para varios óxidos en Na_2SO_4 puro fundido a 1200K.



Shores, et al¹⁸ estudiaron como una escama de óxido podría estar sujeta a sulfidación, cuando los gases, típicos producto de la combustión están lejos del

¹⁷ Otsuka, N and Rapp, R., J. Electrochemical. Soc., 137, 46 – 53, 1990.

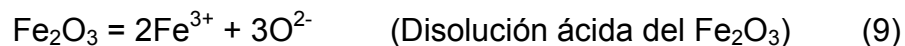
¹⁸ Shores, D and Rapp, R., High Temperature Corrosion, NACE 6, 493 – 503, 1983.

lado ácido. Los autores encontraron que para ciertas condiciones de preoxidación, el óxido fue rápidamente atacado por la película de sal.

1.4.1. Corrosión sinérgica: examinando de nuevo los gráficos de solubilidad para varios óxidos mostrados en la Figura 5, el gran desplazamiento para varios de ellos es evidente. Los metales base, para aleaciones en ingeniería Ni, Co y Fe, forman los óxidos más básicos (sujetos a disolución ácida) mientras los óxidos protectores más comunes, cromita y alúmina, son los óxidos más ácidos (Sujetos a disolución básica).

En consecuencia la oxidación de una aleación; conducirá a la presencia de ambos óxidos, ácido y básico, en la escama protectora. Esta situación representa un peligro potencial en presencia de una sal fundida con un valor de basicidad local entre la mínima solubilidad para los dos óxidos. Por lo que, el potencial para la “disolución sinérgica” de una escama protectora sobre una aleación Fe-Cr fue estudiada por Hwang y Rapp¹⁹

De acuerdo con las siguientes reacciones acopladas:



Los iones O^{2-} producidos en la disolución ácida del Fe_2O_3 servirían como un reactante para la disolución básica del Cr_2O_3 . Para una sal de Na_2SO_4 fundida con una basicidad de alrededor de -13.9 (Mínimo relevante en la Figura 6), se midió la cinética de disolución para polvos de Fe_2O_3 y Cr_2O_3 , individualmente y posteriormente mezclados. En cada caso, los óxidos se disolvieron, pero la mezcla

¹⁹ Hwang, Y and Rapp, R., J. Electrochemical. Soc., 137, 1276 – 1284, 1990.

disolvió mucho más rápido que los óxidos simples. Estos resultados mostraron que una escama protectora de óxidos mezclados puede estar sujeta a un ataque acelerado por una sal fundida.

1.5. Diagramas de fase para los sistemas sulfato – Vanadato.

En la tabla 3 se presentan los diferentes compuestos identificados para la mezcla corrosiva de V_2O_5 – Na_2SO_4 , a diferentes temperaturas.

Tabla 3. Compuestos identificados en la mezcla 80% V_2O_5 y 20% Na_2SO_4 , entre 600°C y 1000°C.

TEMPERATURA, EN °C,	COMPUESTOS IDENTIFICADOS.
600	$Na_2OV_2O_4.5V_2O_5$, NaV_6O_{15}
700	$Na_2OV_2O_4.5V_2O_5$, NaV_6O_{15} , NaV_3O_8 , $Na_8V_{24}O_{63}$
800	$Na_8V_{24}O_{63}$, NaV_3O_8 , NaV_6O_{15} , $Na_2OV_2O_4.5V_2O_5$
900	$Na_8V_{24}O_{63}$, NaV_3O_8 , NaV_6O_{15} , $Na_2OV_2O_4.5V_2O_5$, $5Na_2OV_2O_4.11V_2O_5$
1000	$Na_8V_{24}O_{63}$, NaV_3O_8 , NaV_6O_{15} , $Na_2OV_2O_4.5V_2O_5$, $5Na_2OV_2O_4.11V_2O_5$

1.5.1. Análisis termodinámico de las soluciones sulfato – vanadato: para que una reacción química se lleve a cabo debe estar termodinámicamente favorecida. Este favorecimiento se determina por la energía libre de Gibbs, ΔG , que relaciona las entalpías, ΔH y las entropías, ΔS , de la reacción a través de la ecuación de Gibbs – Helmholtz²⁰.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11)$$

En donde T es la Temperatura absoluta. Siendo una reacción termodinámicamente factible si ΔG es menor a cero, y está en equilibrio si $\Delta G = 0$,

²⁰ Jansson, S and Gulbransen, E., Evaluation of gas – metal reactions by means of thermochemical diagrams. Proc. of the Fourth Inter. Congress on Metallic Corrosion – NACE. 331 – 335, 1969.

si ΔG es mayor a cero entonces la reacción inversa es posible. La energía libre de una reacción está relacionada con la constante de acción de masas (K) por la ecuación:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (12)$$

La constante de acción de masas, K, es la relación de las actividades de cada mol de los productos de reacción y cada mol de los reactantes, por ejemplo, para la reacción:



Así

$$K = \frac{(a_C^c a_D^d)}{(a_A^a a_B^b)} \quad (14)$$

En algunos casos,

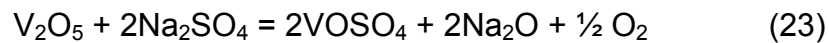
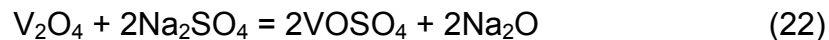
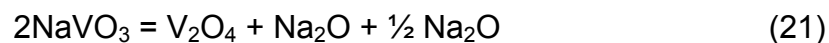
$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_p = -4.5757 T \log K \quad (15)$$

El valor de ΔG° para una reacción, se obtiene de los correspondientes valores de las reacciones de formación para los reactantes y productos por medio de la relación:

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G^\circ_{(\text{productos})} - \sum \Delta G^\circ_{(\text{reactantes})} \quad (16)$$

Una vez determinadas las constantes de equilibrio, se derivan las ecuaciones de dependencia con las cuales se construyen los diagramas de estabilidad de fase y se calculan las concentraciones de equilibrio.

1.5.2. Construcción del diagrama de estabilidad de fase del sistema Na – V – S – O: Se deben considerar los siguientes equilibrios químicos, en la construcción de los diagramas de estabilidad de fase para el sistema Na – V – S – O.



A partir de los datos termodinámicos de energía libre de formación, ΔG_f° , de las distintas especies, como se muestra en la tabla 4, se calculan las constantes de equilibrio de las reacciones anteriores.

A manera de ejemplo se hará el cálculo para 900°C, pero se reportarán los diagramas y los valores de log K en función de la temperatura desde 500 a 1000°C.

Para el caso de la reacción 17 a 900°C su constante de equilibrio será:

$$\text{Log } K_1 = \text{log } K_{\text{Na}_2\text{O}} + \text{log } K_{\text{SO}_3} - \text{log } K_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$$

$$\text{Log } K_1 = -17.7306 \quad (24)$$

Para el caso de la reacción 18 a 900°C su constante de equilibrio será:

$$\text{Log } K_2 = \text{log } K_{\text{Na}_2\text{O}} + \text{log } K_{\text{NaVO}_3} - \text{log } K_{\text{Na}_3\text{VO}_4}$$

Tabla 4. Energías libres de formación de los compuestos a temperaturas de 500°C a 1000°C.

ENERGÍAS LIBRES DE FORMACIÓN (cal/mol).							
Compuesto	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C	Fuente.
Na ₂ SO ₄	-259332	-248614	-237896	-227178	-216460	-205742	R.A. Robie et al ²¹
Na ₂ O	-69008	-66197	-63385	-60574	-57762	-54951	JANAF ²²
SO ₃	-78215	-74548	-70881	-67214	-63547	-59880	JANAF ²³
V ₂ O ₅	-290536	-281805	-273074	-264342	-255611	-246880	R.A. Robie et al ²⁴
V ₂ O ₄	-277886	-270516	-263147	-255777	-248407	-241038	A.D. Mah ²⁵
NaVO ₃	-222856	-217022	-211188	-205353	-199519	-193685	Luthra – Spacil ²⁶
Na ₃ VO ₄	-343525	-333635	-323746	-313856	-303966	-294077	A.D. Mah ²⁷
VOSO ₄	-225857	-215365	-204873	-194381	-183889	-173397	Kellogg ²⁸

$$\text{Log } K_2 = -8.69938 \quad (25)$$

Para el caso de la reacción 19a 900°C su constante de equilibrio será:

$$\text{Log } K_3 = \log K_{\text{Na}_2\text{O}} + \log K_{\text{V}_2\text{O}_5} - \log K_{\text{NaVO}_3}$$

$$\text{Log } K_3 = -15.963 \quad (26)$$

Para el caso de la reacción 20 a 900°C su constante de equilibrio será:

²¹ Robie, R., Hemingway, B and Fisher, J., Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15°K and bar (10⁵ pascals) pressure and higher temperatures. U.S. Geological Survey Bulletin 1452. 1978.

²² Still, D and Prophet, H., JANAF Thermochemical Tables. National Bureau of Standards. U.S. Department of Commerce. Second Edición. 1971.

²³ Ibid.

²⁴ Robie, R., Hemingway, B and Fisher, J., Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15°K and bar (10⁵ pascals) pressure and higher temperatures. U.S. Geological Survey Bulletin 1452. 1978.

²⁵ Mah, D., Thermodynamic properties of vanadium and its compound bureau of mines. Report of Investigation 6727. U. S. Department of the Interior. 1971.

²⁶ Luthra, K and Spacil, H., Impurity deposits in gas turbines from fuels containing sodium and vanadium. Journal Electrochemical Society.. 129. 649 – 656. 1982.

²⁷ Op. Cit.

²⁸ Kellogg, H., A critical review of sulfatation equilibrium. Transaction of the Metallurgical Society of AIME. 230. 1622 – 1634. 1964.

$$\text{Log } K_4 = \log K_{V_2O_4} + \frac{1}{2} \log K_{O_2} - \log K_{V_2O_5}$$

$$\text{Log } K_4 = -1.34241 \quad (27)$$

Para el caso de la reacción 21 a 900°C su constante de equilibrio será:

$$\text{Log } K_5 = \log K_{V_2O_5} + \log K_{Na_2O} + \frac{1}{2} \log K_{O_2} - 2 \log K_{NaVO_3}$$

$$\text{Log } K_5 = -17.3054 \quad (28)$$

Para el caso de la reacción 22 a 900°C su constante de equilibrio será:

$$\text{Log } K_6 = 2 \log K_{VOSO_4} + 2 \log K_{Na_2O} - \log K_{V_2O_4} - 2 \log K_{Na_2SO_4}$$

$$\text{Log } K_6 = -36.90039 \quad (29)$$

Para el caso de la reacción 23 a 900°C su constante de equilibrio será:

$$\text{Log } K_7 = 2 \log K_{VOSO_4} + 2 \log K_{Na_2O} + \frac{1}{2} \log K_{O_2} - \log K_{V_2O_5} - 2 \log K_{Na_2SO_4}$$

$$\text{Log } K_7 = -38.24279 \quad (30)$$

Ya calculadas las constantes de equilibrio; los límites de estabilidad de las distintas especies se calculan de la siguiente manera: considérese el equilibrio de la reacción representada por la ecuación 18.

$$\text{Log } K_2 = \log a_{Na_2O} + \log p_{NaVO_3} - \log p_{Na_3VO_4} \quad (31)$$

Suponiendo que la presión parcial de las especies condensadas es igual a uno, se tiene que:

$$-\log a_{\text{Na}_2\text{O}} = 8.69938 \quad (32)$$

Esto indica que el equilibrio de la reacción 18 es independiente de la presión parcial de oxígeno, y que a basicidades, definida como $-\log a_{\text{Na}_2\text{O}}$ de acuerdo a Rapp²⁹, mayores a 8.69938, la fase estable es NaVO_3 y a basicidades menores la fase estable es Na_3VO_4 ; por esto en el gráfico $\log p_{\text{O}_2}$ Vs $-\log a_{\text{Na}_2\text{O}}$ se traza una línea vertical en el punto $-\log a_{\text{Na}_2\text{O}} = 8.69938$.

De igual manera, para el equilibrio expresado por la ecuación 19 se tiene que:

$$-\log a_{\text{Na}_2\text{O}} = 15.963. \quad (33)$$

Indicando que a basicidades mayores a 15.963, la fase estable es el V_2O_5 , y a valores menores la fase estable es el NaVO_3 . Aparentemente este equilibrio es independiente de la presión parcial de oxígeno hasta el valor de equilibrio calculado de acuerdo a la ecuación 20, por lo tanto se traza una línea vertical en el punto $-\log a_{\text{Na}_2\text{O}} = 15.963$ hasta el valor de p_{O_2} donde el V_2O_5 es reducido a V_2O_4 . La reacción 20 determina la región de estabilidad entre el V_2O_5 y V_2O_4 de acuerdo a:

$$-\log p_{\text{O}_2} = -2.70876 \quad (34)$$

Lo cual establece que a 900°C a $\log p_{\text{O}_2}$ mayores a -2.70876 , el V_2O_4 se oxidará a V_2O_5 , y a valores menores el V_2O_5 se reducirá a V_2O_4 en el límite de la basicidad definido por la reacción 21.

$$-\log a_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{1}{2} \log p_{\text{O}_2} + 17.3054 \quad (35)$$

²⁹Hwang, Y and Rapp, R., J. Electrochemical Soc., 137, 1276 -1284, 1990.

Expresión válida a partir de valores iguales o menores a $\log p_{O_2} = -2.708$, definido por la reacción 20. De igual forma para las demás reacciones se obtiene sus respectivas ecuaciones de acuerdo a:

$$-\log a_{Na_2O} = 18.789565. \quad (36)$$

$$-\log a_{Na_2O} = \frac{1}{2} (38.24279 + \frac{1}{2} \log P_{O_2}) \quad (37)$$

Al graficar las expresiones 32 a 37 como $\log p_{O_2}$ Vs $\log a_{Na_2O}$, se obtiene el llamado diagrama de estabilidad de fases. Ver figuras 6 y 7.

La tabla 5, muestra las constantes de equilibrio para las temperaturas de trabajo.

Tabla 5. Constantes de equilibrio para las reacciones del sistema Na-V-S-O a temperaturas de 500°C a 1000°C.

Log de K EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA						
	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
Log K ₁	- 31.7008	-27.0079	-23.2799	-20.2466	-17.7306	-15.6098
Log K ₂	-14.608	-12.623	-11.0465	-9.76355	-8.69938	-7.8024
Log K ₃	-24.3655	-21.5429	-19.3008	-17.4762	-15.963	-14.6874
Log K ₄	-3.57701	-2.82651	-2.23005	-1.74476	-1.34241	-1.00309
Log K ₅	-27.9425	-24.3695	-21.5308	-19.2209	-17.3054	-15.6905
Log K ₆	-57.02119	-50.14203	-44.67755	-40.23101	-36.54298	-33.4342
Log K ₇	-60.59819	-52.96853	-46.9076	-41.97577	-37.88539	-34.4373

Figura 6. Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-V-S-O a 600°C.

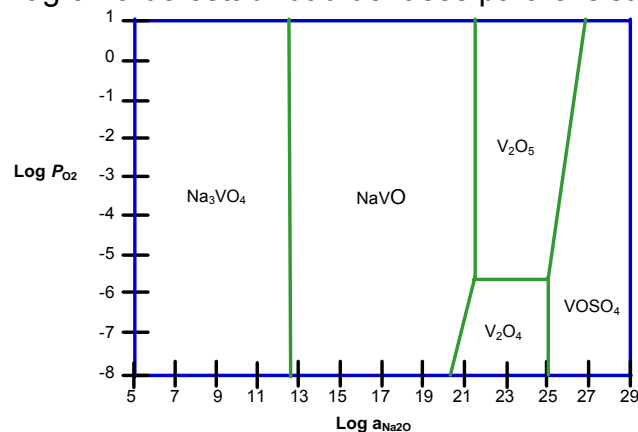
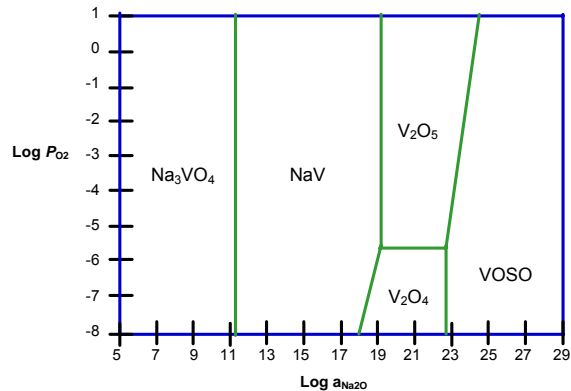


Figura 7. Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-V-S-O a 700°C



1.6. Mecanismos de corrosión en caliente.

A altas temperaturas suele suceder la oxidación directa sin necesidad de un electrolito, lo que se denomina como corrosión seca pero la presencia de sales fundidas puede modificar el mecanismo de reacción, haciéndolo de naturaleza electroquímica³⁰. El rango de temperaturas en el cual ocurre el ataque por corrosión en caliente se estima entre 800°C y 950°C, para el sulfato de sodio, donde la temperatura más baja se considera como el punto de fusión de la sal y la más alta, su punto de rocío³¹

La deposición de la película de líquido condensada sobre el sistema, puede resultar de uno de los dos procesos siguientes.

1.6.1. Deposición química: se presenta cuando la presión de vapor del Na_2SO_4 dentro de la fase gaseosa, a la temperatura del sustrato, excede su presión parcial de equilibrio³²

³⁰ Carrascos, J., Adeva, P and Aballe M. Oxidación y Corrosión a Alta Temperatura de Aleaciones Base Níquel. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas de Madrid. 20. 35-39. 1989.

³¹ Stringer J., High temperature corrosion problems in the electric power industry and their solutions, Electric Power Institute. Palo Alto. California 1980.

³² Rapp, R., Hot Corrosion of Materials: a Fluxing Mechanism?, Corrosion Science, 56, 210 – 218, 2000,

1.6.2. Deposición Física: se presenta cuando varias sales, sólidas o líquidas, pueden desprenderse de un componente corriente arriba; como por ejemplo, un filtro de aire, y adherirse al sustrato por impacto. Por consiguiente, en la corrosión en caliente, los sulfuros no son formados por reacción con compuestos de azufre de la fase gaseosa, sino por la interacción metal-sal³³.

Debido a que la corrosión, por películas electrolíticas delgadas, tiene características comunes con la “corrosión atmosférica” de una película acuosa a temperatura ambiente; el fenómeno ha sido denominado corrosión en caliente. Mientras la corrosión atmosférica acuosa es controlada por la difusión del oxígeno disuelto en la película de agua, numerosas mediciones han mostrado que en la sal fundida el oxidante soluble en el proceso de corrosión en caliente es el SO_3 ($\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$).^{34, 35, 36, 37}

1.6.3. Corrosión en caliente tipo I: Denominada HTHC, este mecanismo de corrosión se observó en el intervalo de temperatura comprendido entre 750°C y 950°C, cuando la película de sal condensada está completamente líquida y con una velocidad máxima de corrosión a 900°C, considerando que el punto de fusión del Na_2SO_4 es de 884°C^{38, 39, 40}

Una microestructura típica de la corrosión en caliente tipo I, muestra la formación de sulfuros y un agotamiento o disminución de los componentes activos en el sustrato metálico. La sulfidación interna de la aleación, debajo del sulfato fundido, podría desplazar la composición de la sal en dirección básica hacia la superficie del óxido, mientras el resto de la sal permanecería neutra; luego el óxido podría

³³ Rapp, R., Hot Corrosión of Materials: a Fluxing Mechanism?, Corrosión Science, 56, 210 – 218, 2000,

³⁴ Shores, D and Fang, W., J. Electrochem. Soc. 128, 346 – 352, 1981.

³⁵ Fang, W and Rapp, R., J. Electrochem. Soc. 130, 2335 – 2342, 1983.

³⁶ Numata, H., Nishikata, A and Haruyama, S., Proc. JIMIS-3, 303 – 311, 1983.

³⁷ Zheng, X and Rapp, R., J. Electrochem. Soc. 140, 2857 – 2865, 1993.

³⁸ Carrascos, J., Adeva, P and Aballe, M., Oxidación y Corrosión a Alta Temperatura de Aleaciones Base Níquel. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. Madrid. 20, 35-39, 1989.

³⁹ Rapp, R and Zhang, Y., Hot Corrosión of Materials: Fundamenta Studies. JOM, 36, 47-55.1994.

⁴⁰ Rapp, R., Hot Corrosión of Materials: a Fluxing Mechanism?, Corrosión Science, 56, 210 – 219, 2000.

ser disuelto por el flujo básico y precipitarse en la sal como una capa de óxido suelta, porosa y no protectora. Por otra parte la solubilidad de elementos como el molibdeno y el vanadio, provenientes del combustible, podrían desplazar la composición de la sal en dirección ácida, conduciendo al denominado, flujo ácido. La cinética y duración del proceso de corrosión se determina por la magnitud y el gradiente de la basicidad relativa de la sal con respecto a la solubilidad local de las fases en la capa de óxido, como lo cuantifica la solubilidad en los diagramas de fases.

1.6.4. Corrosión en caliente tipo II: Denominada LTHC, se ubica entre los 700°C y 750°C, donde la fase líquida de sal es formada únicamente por la disolución de varios productos de corrosión^{41, 42, 43}.

La LTHC ocurre por debajo del punto de fusión del Na₂SO₄ puro. Los estudios realizados para este tipo de corrosión en caliente demuestran que la morfología de los productos de reacción, se caracterizan por un ataque no uniforme en forma de huecos con una pequeña formación de sulfuros cerca de la interfaz metal-óxido y una disminución de Cr o Al en el sustrato de la aleación. La disolución de la película de óxido es de tipo ácido, sensible a la presión externa de SO₃, aquí la P_{SO_3} es alta, por lo tanto, el óxido es disuelto al igual que el acero expuesto⁴⁴

La máxima velocidad de corrosión de aleaciones Fe-Cr se observa cerca de los 700°C, resultado interpretado por el mecanismo de disolución precipitación. Los iones Fe³⁺ son reducidos en la interfaz óxido-sal formando iones Fe²⁺ y la contramigración de iones Fe³⁺, Fe²⁺, en la película de sal, lleva a la reacción de reducción del O₂ en la interfaz sal-gas, obteniéndose un gradiente de solubilidad negativo a través de la película de sal^{45, 46}

⁴¹Luthra, K and Shores, D., Electrochem. Soc. 127, 2202 – 2211, 1980.

⁴² Luthra, K., Metall. Trans. 13A, 1647 – 1656, 1982.

⁴³ Luthra, K., J. Electrochem. Soc. 132, 1293 – 1302, 1985.

⁴⁴ Rapp, R. And Zhang, Y., Hot Corrosión of Materials: Fundamenta Studies. JOM, 36, 47-55, 1994.

⁴⁵ Rapp, R. And Zhang, Y., Hot Corrosion of Materials: Fundamental Studies. JOM, 36, 47-55, 1994.

En sus últimas publicaciones, Luthra reportó la presencia de este mecanismo corrosivo en aleaciones Co - Cr, Co - Cr - Al y Co - Al y encontró que la disolución de los compuestos de cobalto previene la formación de una película de óxido protector de Cr_2O_3 ó Al_2O_3 ⁴⁷.

Actualmente se admite que el flujo ácido o básico del óxido, es la etapa inicial, predominante, de la corrosión en caliente. Se cree que el flujo básico predomina a alta temperatura, entre 825°C y 900°C, mientras que el flujo ácido, debido al SO_3 en la fase gaseosa, es una etapa inicial importante en la corrosión a baja temperatura, entre 600°C y 800°C⁴⁸.

1.6.5. Sulfidación-Oxidación: Este mecanismo describe como el azufre reacciona con el metal para formar sulfuros superficiales o internos. A medida que avanza el frente de oxidación en el metal, los sulfuros se oxidan en una película no protectora. La oxidación del sulfuro libera el azufre que puede migrar más lejos en el metal, sosteniendo por lo tanto la reacción. Sin embargo Bornstein y DeCrecente^{49,50} mostraron que no siempre se observa una cinética acelerada durante la oxidación de superaleaciones presulfidizadas y que la cinética acelerada puede ocurrir bajo recubrimientos de Na_2CO_3 o NaNO_3 en ausencia de azufre. El mecanismo de sulfidación-oxidación solamente es aplicable a la corrosión en caliente tipo uno, donde se forman sulfuros interiores.

1.6.6. Compuestos volátiles: pueden existir algunas condiciones, quizás en ambientes con halógenos, donde se pueden formar compuestos volátiles bajo la película de óxido. La migración de estos compuestos, hacia fuera, puede agrietar las escamas de óxido o su oxidación puede crear una escama porosa y no protectora.

⁴⁶ Rapp, R., Chemistry and Electrochemical of Hot Corrosion of Metal. Materials Science and Engineering, 319-327. 1987.

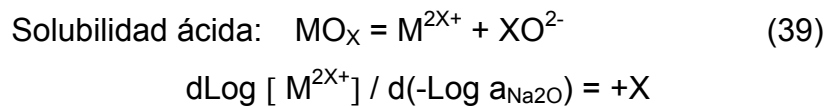
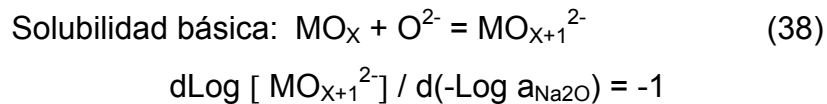
⁴⁷ Luthra, K., Hiht Temperature Corrosión. NACE. 1983.

⁴⁸ Rahmel, A., Electrochemical Aspects of Molten salts enhanced Corrosion. Material Science and Engineering, 87, 345-352, 1987.

⁴⁹ Bornstein, N and DeCrecente, M.,: Trans. AIME 245, 583 – 594, 1969.

1.6.7. Flujo: los primeros desarrollos del mecanismo de flujo son atribuidos a Bornstein y DeCrecente^{51,52}, Goebel y Pettit⁵³ y Goebel, Pettit y Goward⁵⁴. El mecanismo de flujo se basa en la disolución de óxidos en sales ácidas o básicas, luego el óxido se reprecipita en forma porosa y no protectora dentro de la sal fundida o en la interfase sal-gas.

Al observar la figura 6, para cada óxido, las curvas de solubilidad determinan, con las pendientes predichas, las contribuciones individuales de los solutos ácidos y básicos simples no complejados. Cada curva, excepto para el SiO₂, consta de una pendiente a la izquierda, que indica la solubilidad básica y otra a la derecha que indica la solubilidad ácida. Estas solubilidades se pueden describir de la siguiente forma:



Todas las curvas pueden describirse con precisión por estas interpretaciones simples; es decir, las curvas experimentales de solubilidad obedecen exactamente tales predicciones, aunque en la práctica, los óxidos Fe₂O₃ y Cr₂O₃ fueron fundidos para exhibir, cada uno, un soluto ácido y uno básico.

El rango en la basicidad medido entre el mínimo del óxido más básico, Co₃O₄ y el mínimo del óxido más ácido Al₂O₃ o Cr₂O₃, es de aproximadamente seis órdenes

⁵⁰ Bornstein, N and DeCrecente, M., Met. Trans. 2, 2875 - 2883, 1971.

⁵¹ Bornstein, N and DeCrecente, M.,: Trans. AIME 245, 583 – 594, 1969.

⁵² Ibid., p. 583.

⁵³ Goebel, J and Pettit, F., Met. Trans. 1, 1943 - 1954, 1970.

⁵⁴ Goebel, J., Pettit, F., Goward, G.,: Met. Trans. 4, 261 - 273, 1973.

de magnitud. Afortunadamente, en la operación de una turbina de gas frecuentemente son estabilizados a una P_{SO_3} en el rango donde los dos óxidos, Cr_2O_3 y Al_2O_3 , exhiben el mínimo en sus solubilidades. Las aleaciones que contienen Cr y Al son por consiguiente excelentes para componentes de turbinas, ya que forman recubrimientos protectores⁵⁵. En el caso del sulfato de sodio puro, cuyo punto de fusión es de 884°C, la disolución básica ocurre a temperaturas superiores a su punto de fusión y la ácida a temperaturas menores de este punto.

⁵⁵ Rapp, R., Hot Corrosión of Materials: a Fluxing Mechanisms?, Corrosion Science 56, 210 – 218, 2000.

2. ELECTROQUÍMICA DE LA CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA.

Tal como se muestra en el modelo representado esquemáticamente en la Figura 8, Rapp y Goto⁵⁶ supusieron que la reacción de reducción electroquímica para películas de Na₂SO₄ puro, generalmente ocurre en la interfase óxido metálico / sal donde los electrones están disponibles debido a la reacción de oxidación del metal. En un modelo químico en estado estacionario (ningún fracturamiento de la escama), la etapa limitante de velocidad sería la permeación a través de la delgada película de sal y la reducción del oxidante SO₃ o aún O₂ molecular o su derivado iónico de O₂.

De otro modo, en un fundido fuertemente reducido, o debajo de la delgada película de sal, el radical sulfato sufriría reducción. En la Figura 9 se grafica el potencial de electrodo estándar como una función de la basicidad del fundido a 900 °C, observándose que un gran número de reacciones de reducción parecen ser posible en Na₂SO₄ puro.

En la Figura 9 se puede comprobar que las reacciones de reducción operativas se esperarían que dependieran indudablemente de la basicidad local de la sal Na₂SO₄ pura. Para cada posible reacción de reducción, el potencial de media celda en circuito abierto se expresa de la siguiente manera:

$$E_4 = E_4^0 - \frac{RT}{NF} \ln(a_{red}/a_{oxid}) \quad (40)$$

Donde E₄⁰ es el potencial de electrodo estándar.

⁵⁶ Rapp, R and Goto, K., The hot corrosion of metals by molten salts, Electrochemical Soc., 2,159 – 177, 1981.

transición disueltos que exhibe dos estados de valencia. Naturalmente, la presencia de iones de metales de transición se espera que resulte de la disolución parcial de la capa producto de corrosión.

Dos mecanismos alternativos se consideran para el transporte de cargas a través de la película de sal contaminada:

1) La contradifusión de M^{2+} y M^{3+} que puede ocurrir más rápidamente que la difusión del oxidante de la Figura 8a.

2) Intercambio electrónico entre estos iones ($M^{2+} + M^{3+} - M^{3+} + M^{2+}$) lo cual es equivalente a la conducción electrónica a través del fundido, como se ha establecido por Engell y Vygen⁵⁷ para las escorias SiO_2 -CaO-FeO- Fe_2O_3 .

Si cualquiera de estos mecanismos cambia el sitio de la reducción a la interfaz sal-gas, entonces se espera que este sitio llegue a ser más básico en la película, opuesto a lo esperado, de acuerdo con lo que se presenta en la Figura 8a.

2.1. Comportamiento electroquímico de iones metálicos de transición:

En la discusión de la Figura 8b, se sugirió que un cambio de valencia para iones metálicos de transición multivalente disueltos en la película de electrolito de sal fundida podían proveer una reacción de reducción rápida en la interfase óxido/sal. Además, la contradifusión de las especies iónicas oxidadas y reducidas, o aún, los saltos de electrones entre estas especies pueden constituir transporte de carga a través de la película de electrolito y por lo tanto anular la necesidad para la difusión de las especies piro-sulfato u oxígeno.

⁵⁷ Engell, H and Vygen, P., Ber. Bunsenges. Electrochem., 72, 5 – 12, 1968.

Para evaluar estas sugerencias⁵⁸ Fang y Rapp⁵⁹ han estudiado los efectos individuales electroquímicos de adiciones de CoSO_4 y V_2O_5 a Na_2SO_4 fundido a 900°C . Estas dos adiciones exhibieron comportamiento similar aunque el soluto cobalto está presente como iones ácidos Co^{2+} y Co^{3+} , mientras que el vanadio existe como complejos básicos, VO_3^- y VO_3^{2-} y complejos múltiples de estos iones. Para estos sistemas se realizaron algunos estudios de voltametría cíclica, cronopotenciometría, e impedancia compleja de corriente alterna (C.A.). Como un ejemplo, en la Figura 10 se presenta un diagrama de impedancia de C.A. para un electrodo de Pt a 900°C con una atmósfera gaseosa de 0.1% SO_2 y el resto de O_2 en un electrolito de Na_2SO_4 fundido conteniendo varios porcentajes molares de adiciones

Los datos de la Figura 10 para varios fundidos de $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ muestran las siguientes características:

- Un fundido de Na_2SO_4 puro exhibe una etapa lenta de transferencia de electrones.
- Con la adición de 5% V_2O_5 o más alto, llega a ser posible una rápida reacción de intercambio de electrones, que posteriormente llega a ser limitada por una etapa de difusión.
- Con base en estas y otras medidas, incluyendo velocidades y cantidades de absorción de O_2 para varios fundidos de $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ y midiendo la celda galvánica en circuito abierto para varios fundidos se sugirió la siguiente reacción redox y su mecanismo:

⁵⁸ Rapp, R and Goto, K.; The hot corrosion of metals by molten salts, Electrochemical Soc., 2,159 – 177, 1981.

⁵⁹ Fang, W and Rapp, R., Unpublished research.

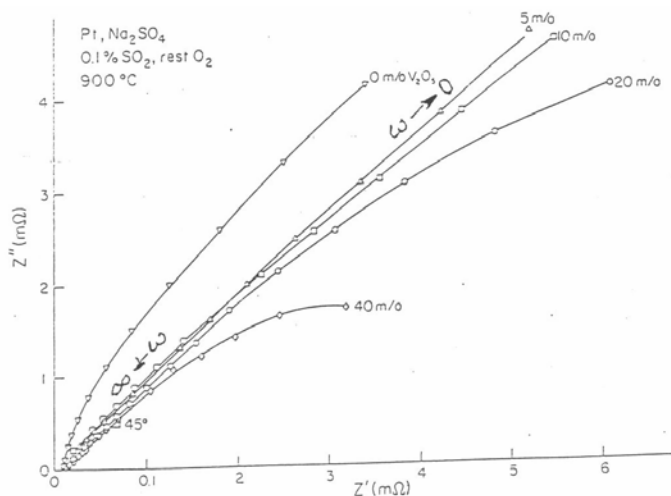
- ❖ **Las siguientes reacciones de electrodos son rápidas y por lo tanto reversibles:**



- ❖ A medida que se aumenta el contenido de V_2O_5 en el fundido $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$, la velocidad y cantidad de O_2 absorbido se incrementa, ilustrando como se aumenta marcadamente la habilidad de la película delgada de sal para aceptar y transportar el oxidante en corrosión en caliente.
- ❖ Por causa de que la celda galvánica formada exhibe poco cambio en el potencial en circuito abierto con las adiciones de V_2O_5 a Na_2SO_4 de 0 a 70% mol estas soluciones no muestran conducción electrónica significativa.
- ❖ Los fundidos de $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CoSO}_4$ mostraron un comportamiento electroquímico y eléctrico cualitativamente similar.
- ❖ Con base en todas estas medidas, la participación de los solutos metálicos de transición como cobalto y vanadio es posible que ocurra como se presenta en la Figura 8b; estos solutos proveen reacciones de intercambio de electrones rápida (al menos sobre Pt) y una contradifusión rápidas (conducción no electrónica).

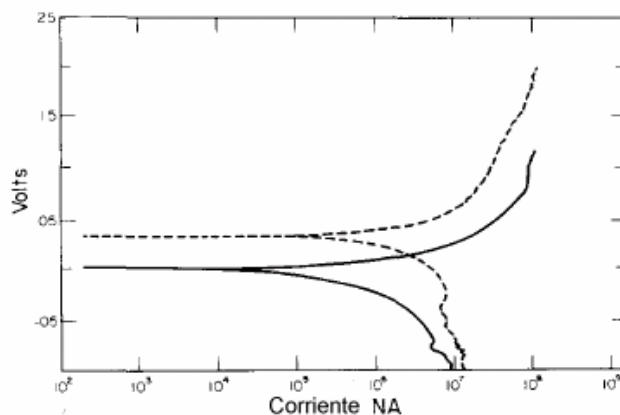
La Figura 11 muestra las curvas de polarización para un electrodo de trabajo de platino en Na_2SO_4 fundido para un gas en equilibrio $\text{SO}_3\text{-10% SO}_2\text{-O}_2$ a 900°C . Obviamente los dos gráficos de polarización son virtualmente idénticos excepto por un desplazamiento en el potencial correspondiente a una diferencia en el potencial de electrodo estándar.

Figura 10. Diagrama de impedancia para Pt, en un ambiente gaseoso compuesto de 0.1% SO₂ – 99.9%O₂ a 900°C, inmerso en Na₂SO₄ – V₂O₅ fundido.



De acuerdo con las explicaciones de Park y colaboradores⁶⁰ el electrodo de ZrO₂ puede considerarse también como un probador de la actividad del sodio en Na₂SO₄ de basicidad dada, y la diferencia entre los dos gráficos en la Figura 11 depende en una manera predecible de la basicidad del fundido.

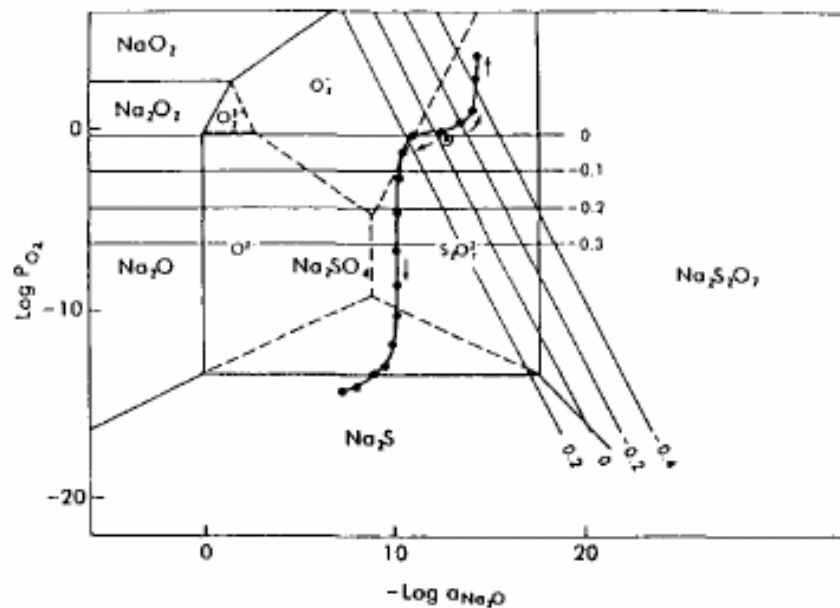
Figura 11. Comparación de las curvas de polarización (Tafel) para un electrodo de trabajo de Pt, usando Na⁺ o O²⁻ como electrodo de referencia a 900°C.



⁶⁰Park, C and Rapp, R., J. Electrochem. Soc., 133, 1636 – 1644, 1986.

El mismo resultado no se puede esperar para el Na_2SO_4 fundido, más estable y por lo tanto más "sensible". Park y colaboradores⁶¹ usaron electrodos auxiliares de sodio y oxígeno para seguir los potenciales químicos locales de O_2 y Na_2O durante la polarización de un electrodo de platino poroso. En la Figura 12 se muestra la actividad química local sobre platino en Na_2SO_4 puro durante la polarización. La etapa inicial de la polarización catódica (reacción de reducción) generada por una reducción en la acidez local como $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ fue reducida y agotada. Luego, el potencial oxidante cae bruscamente a medida que el O_2 disuelto limitado fue reducido.

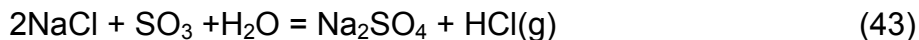
Figura. 12 Medida de la actividad de oxígeno para un electrodo de trabajo de Pt (Velocidad de barrido 1mV/s, en ambiente gaseoso 0.1% SO_2 – 99.9% O_2 , a 900°C).



⁶¹ Park, C., Geist, R and Rapp, R., Electrochemical studies in fused Na_2SO_4 at 1200 K, in R. Frankenthal and J. Kruger (eds.), Localized Corrosion; Equilibrium Diagrams, Electrochemical Society Symposium Series, Pennington, NJ, 1984.

2.2. Corrosión en ambientes que contienen reactantes mezclados.

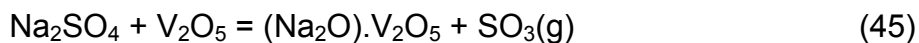
Tanto el carbón como el aceite combustible contiene cantidades variables de azufre, las cuales por la combustión producen SO_2 este a su vez, es parcialmente oxidado a SO_3 . A bajas temperaturas el SO_3 y el vapor del agua reacciona para formar ácido sulfúrico. El NaCl presente ya sea como impureza en el combustible o en el aire, reacciona con el SO_3 y H_2O a la temperatura de combustión para producir Na_2SO_4 . Esto puede ser descrito por la reacción global



El Na_2SO_4 puro tiene un punto de fusión de 884°C , pero con sales disueltas, por ejemplo NaCl u otros sulfatos metálicos, el punto de fusión disminuye. El Na_2SO_4 es depositado sobre superficies metálicas, y a temperaturas suficientemente altas estará presente como un fundido. A temperaturas más bajas el Na_2SO_4 puede además reaccionar con SO_3 para formar piro sulfato de sodio, $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_7$ con un punto de fusión de 401°C .



Otros compuestos y sales fundidas se pueden formar. Los aceites combustibles pueden contener pequeñas cantidades de vanadio como porfirinas. Por la combustión se forman óxidos de vanadio, por ejemplo, V_2O_3 , V_2O_4 , o V_2O_5 . Con exceso de oxígeno el producto es el V_2O_5 . Su punto de fusión es de 690°C . Sin embargo, el V_2O_5 puede también reaccionar con sales de sodio como Na_2SO_4 y formar vanadatos de sodio.



Los vanadatos fundidos de sodio pueden tener composiciones variables de Na_2O y V_2O_5 . Todos ellos tienen puntos de fusión en el rango $550 - 700^\circ\text{C}$.

Así, metales y aleaciones en contacto con gases de combustión pueden estar expuestos a varios agentes corrosivos dependiendo de la composición del combustible, la temperatura y las condiciones de reacción. Además del oxígeno, agentes corrosivos importantes son el SO_2 y el SO_3 sales fundidas tales como Na_2SO_4 o mezcla de sulfatos, vanadatos de sodio, NaCl etc., depositados sobre la superficie del metal. La utilización de los metales y aleaciones en procesos industriales puede conducir a mecanismos de corrosión extremadamente complejos. Si se quiere combatir la corrosión y desarrollar materiales satisfactorios para varias aplicaciones es necesario aclarar los diversos mecanismos de corrosión. A este respecto se debe como un punto de partida apropiado investigar el comportamiento de la corrosión bajo varias condiciones límite:

- Corrosión en azufre y gases conteniendo azufre tales como SO_2 y $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ y/o SO_3 .
- Corrosión inducida por sales fundidas por ejemplo, sulfatos vanadatos de sodio, NaCl fundidos etc.
- Corrosión en gases carbonáceos y mezcla de gases con bajas actividades de oxígeno.

2.3. Fisicoquímica de las sales fundidas y en cercanías del estado sólido.

Los metales y aleaciones pueden experimentar oxidación acelerada cuando sus superficies se recubren por una delgada película de sal fundida en un gas oxidante. Este modo de ataque usualmente es llamado “corrosión en caliente”, y la sal usualmente dominante es Na_2SO_4 debido a su alta estabilidad

termodinámica. La constante de equilibrio a 1200°K para la reacción de disociación:



Dando

$$\text{Log } a_{\text{Na}_2\text{O}} + \text{Log } P_{\text{SO}_3} = \Delta G_1^\circ / 2.303RT = -16.7 \quad (47)$$

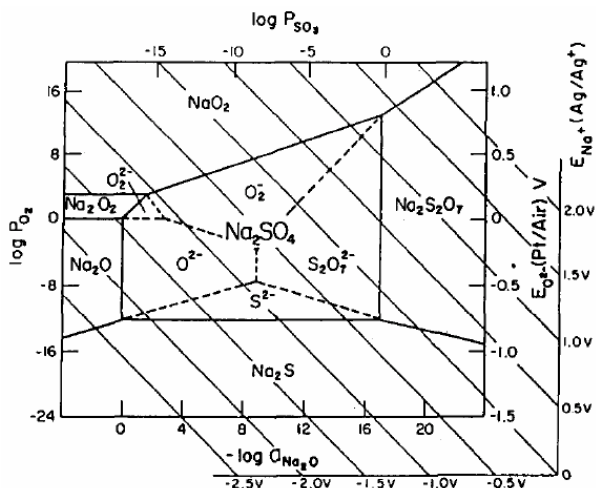
Esta estabilidad extrema de Na_2SO_4 con un valor de K_1 cercano a tres órdenes de magnitud más pequeño que el del agua a 298°K, implica que las reacciones químicas involucrando las especies Na_2O o SO_3 podrían fácilmente cambiar la química de un fundido de Na_2SO_4 puro.

Antes de hacer una discusión de los solutos de óxidos en Na_2SO_4 fundido, inicialmente se hace un examen de la estabilidad de fases en el sistema solvente Na-S-O, incluyendo la identificación de los regímenes de dominancia para los solutos minoritarios como se muestra en la Figura 13.

Como para los diagramas de Pourbaix Eh Vs pH para sistemas acuosos, las coordenadas en la Figura 13 corresponden al potencial oxidante y acidez del fundido. Las escalas auxiliares sobre el lado derecho proveen valores para los voltajes de celdas consistentes de un electrodo de trabajo en Na_2SO_4 fundido y ya sea un electrodo de referencia ZrO_2 (isopotenciales horizontales) o un electrodo de referencia conductor del ión Na^+ (escala pendiente). La indicación de los regímenes de predominancia para las especies iónicas en Na_2SO_4 proporciona una guía para la interpretación de posibles reacciones químicas y electroquímicas en Na_2SO_4 fundido. La reacción de especies no dominantes se espera que siempre forme soluto iónico dominante. Esta regla obvia enfatiza el interés y la necesidad de identificar las coordenadas en la Figura 13 para cualquier estudio de

Na_2SO_4 fundido. El problema se complica por la geometría de la película delgada de corrosión en caliente la cual puede tolerar gradientes significantes en potencial oxidante y basicidad. Los valores de basicidad y actividad del oxígeno pueden ser medidos por el uso de electrodos electroquímicos de referencia a alta temperatura

Figura 13. Diagrama de estabilidad de fases para el sistema N-S-O a 900°C .



2.4. Electrodo de referencia

El aire atmosférico y el oxígeno puro en conjunto con el platino, se han usado cada vez más como electrodos de referencia en estudios de caracterización termodinámica de óxidos metálicos binarios, óxidos ternarios, compuestos metal-sulfuro y algunas aleaciones⁶².

Kiukkola y Wagner⁶³ estudiaron el uso de calcio estabilizado con zirconio (CSZ) como electrolito sólido (SE) para la determinación de las propiedades termodinámicas de óxidos a altas temperaturas. Subsecuentemente a este trabajo prosperó una gran cantidad de estudios en celdas galvánicas que han sido

⁶² Mallika, C., Sreedharan, O and Subasri, R., Use of air/platinum as the reference electrode in solid oxide electrolyte e.m.f. measurements. Journal of European Ceramic Society, 20, 2297 – 2313, 2000.

⁶³ Kiukkola, K and Wagner, C., J Electrochem. Soc., 104, 308 – 378, 1957.

reportados en la literatura. La mayoría de estos estudios tienen en común un ambiente inerte, así se limita los electrodos de referencia al seno de la fase condensada metal – óxido metálico protector⁶⁴. Posteriormente, desarrollos en la fabricación de cerámicos mostraron la viabilidad de presentar tubos de zirconio (óxido de zirconio) estabilizada. Esto permite el uso de O₂ (101.3 Kpa)/Pt y aire/Pt como electrodos de referencia para determinar la energía estándar de formación de Gibbs, ΔG_f° de óxidos por medios absolutos, libre de incertidumbre de datos termodinámicos sobre las fases condensadas en los electrodos de referencia. Los primeros en trabajar en este campo fueron Tretyakov y Schmalzried⁶⁵ quienes reportaron valores de ΔG_f° para el Cu₂O, NiO, CaO, Fe_xO y el Cr₂O₃ usando como electrodo de referencia aire/Pt.

Shores y Rapp⁶⁶ desarrollaron análisis teóricos de sistemas bioelectrolíticos con límites de dominio muy bajos, en donde se presentaban electrolitos de igual espesor y se hacia uso de electrodos de referencia aire/platino. Kleitz⁶⁷ desarrolló un significativo arreglo para vencer la dirección de permeación de oxígeno recurriendo al uso de tres electrodos.

2.4.1. Características de los electrodos de referencia aire/platino: la dependencia entre el potencial de oxígeno y la temperatura debe ser muy pequeña y un rango de temperatura ancho de trabajo para el electrodo de referencia es muy aconsejable.

Durante varios años, los electrodos cerrados en estado sólido han sido usados para medir la actividad de oxígeno o la actividad de sodio en Na₂SO₄ fundido en equilibrio. Park y Colorados⁶⁸ han clasificado la interpretación de los voltajes de celda para fundidos conteniendo gradientes. Los electrodos de referencia usados

⁶⁴ Steele, B and Alcock, C., Trans. AIME. 233, 1359 – 1373, 1965.

⁶⁵ Tretyakov, Y and Schmalzried, H., Ber. Bunsenges Phys. Chem, 69, 396 -405, 1965.

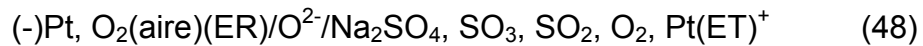
⁶⁶ Shores, D and Rapp, R., J. Electrochem. Soc. 118, 331 – 342, 1971.

⁶⁷ Kleitz, M., Ph.D. Thesis. Grenoble University. France.1968.

⁶⁸ Pankajavalli, R and Gnanamoorthy, J., J. Electrochem. Soc, 30, 457 – 465,1981.

para monitorear las actividades de Na y O₂ en términos de la actividad de Na₂O (a_{Na₂O}) y la presión de oxígeno (P_{O₂}), son descritos por la siguiente celda electroquímica (E_I, E_{II}, E_{III}):

2.4.2. Electrodo de óxido de zirconio: para el electrodo de zirconio utilizado para medir la actividad del oxígeno, la celda (Figura 14a), compuesta por un tubo de zirconio estabilizado con itrio (Y₂O₃), cerrado por su extremo, con un alambre de platino en contacto con el tubo en el extremo cerrado, esta descrito por:



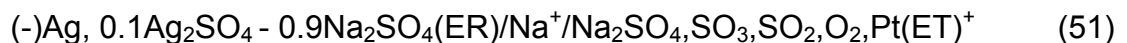
La reacción global de celda es



La ecuación de Nerst para la reacción anterior es

$$E(I) = RT/4F \ln P_{O_2}(\text{referencia})/P_{O_2}(ET) \quad (50)$$

2.4.3. Electrodo de sílice fundida (SiO₂). La actividad de sodio en el fundido puede ser medida con un electrodo de SiO₂ fundido. La celda (Figura 14b), constituida por un alambre de plata inmerso en una solución 0.1Ag₂SO₄ - 0.9Na₂SO₄, contenido en un tubo cerrado conductor de Na⁺ (mullita), se describe por medio de la siguiente representación:



La reacción de media celda es:

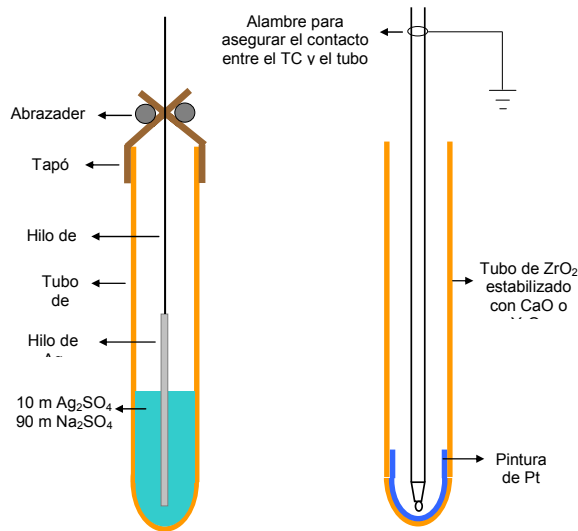


El tubo puede ser de sílice o de mullita, pero se comporta mejor el de sílice fundida, es más estable en Na_2SO_4 ácido y en la solución salina ácida $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaVO}_3$.

La ecuación de Nerst para la reacción anterior es

$$E(\text{II}) = -RT/F \ln a_{\text{Na}}(\text{ER}) \cdot P_{\text{O}_2}(\text{ET}) / a_{\text{Na}_2\text{O}}(\text{ET}) \quad (53)$$

Figura 14. Electrodo de referencia experimentales (EC) para medir simultáneamente las actividades de sodio y oxígeno.



a). Electrodo de Ag/Ag^+ b). Electrodo de ZrO_2

2.4.4. Interfase $\text{ZrO}_2/\text{Na}_2\text{SO}_4$: Un tercer voltaje de celda (E_{III}) indica directamente la actividad del Na_2O en la interfaz $\text{ZrO}_2/\text{Na}_2\text{SO}_4$ sustrayendo E_{I} de E_{II} .

$$E_{\text{III}} = E_{\text{II}} - E_{\text{I}} \quad (54)$$

A 1173°K el voltaje entre un electrodo de trabajo inerte (ER) en Na_2SO_4 y el electrodo de referencia de sodio, esta dado por:

$$E_{II} = 1.427 - RT/2F \ln[a_{Na_2O}(ET)/\{P_{O_2}(ET)\}^{1/2}] \quad (55)$$

Las líneas isopotenciales pendientes (a_{Na} constante), se muestran en la Figura 16. Simultáneamente, a 1173°K el voltaje de equilibrio entre un electrodo de trabajo en Na_2SO_4 fundido y el electrodo de zirconio es:

$$E_I = RT/2F \ln[a_{Na_2O}(ET) \cdot \{P_{O_2}(aire)\}^{1/2} / a_{Na_2O}(ZrO_2 - Na_2SO_4) \cdot \{P_{O_2}(ET)\}^{1/2}] \quad (56)$$

Para un fundido en equilibrio deficiente de algún gradiente de basicidad, los dos términos que involucran a_{Na_2O} se cancelan, así que las medidas con el electrodo de ZrO_2 miden solamente $P_{O_2}(ET)$, correspondiente a la escala de ordenadas auxiliares de la Figura 15. Sin embargo, si existen gradientes en el fundido, entonces se debe usar la Ec. (55) completa.

Sustrayendo E_{II} de E_I , por ejemplo, midiendo el voltaje entre los alambres internos de los dos electrodos de referencia, el voltaje E_{III} resultante indica la basicidad local en la interfaz $ZrO_2 - Na_2SO_4$.

$$E_{III} = E_I - E_{II} = 1.468 - 0.116 \text{ Log}\{a_{Na_2O}(ZrO_2 - Na_2SO_4)\} \quad (57)$$

Así, la combinación de un par de electrodos de referencia provee una medida de la basicidad del fundido, pero solamente en la interfaz $ZrO_2 - Na_2SO_4$. Para un fundido en equilibrio, esta limitación no presenta problema.

Estos electrodos de referencia han sido utilizados para la determinación de la dependencia de la basicidad de las solubilidades de los óxidos NiO , Co_3O_4 , Y_2O_3 , Al_2O_3 en Na_2SO_4 a 1200°K y a una presión de oxígeno de 1 atm⁶⁹. La basicidad dependiente de las solubilidades para solutos individuales ácidos y básicos de

⁶⁹ Gupta, D and Rapp, R., J. Electrochem. Soc., 127, 2194 – 2212, 1980.

estos óxidos ha sido usada para correlacionar con la teoría e identificar las especies soluto iónicas.

La medida e interpretación de la solubilidad de Cr_2O_3 en Na_2SO_4 fundido ofrece un reto especial debido a la posibilidad de formar 4 especies soluto diferentes, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, CrS , Na_2CrO_4 y NaCrO_2 , dependiendo de la basicidad y P_{O_2} , como indica el diagrama de estabilidad de la Figura 15. Las líneas a trazos en el campo de estabilidad de Cr_2O_3 indican las actividades para varios solutos. Zhang⁷⁰ midió la solubilidad de Cr_2O_3 a 1200°K como una función de la basicidad para dos actividades diferentes de oxígeno (1.01×10^5 y 3.19×10^{-9} Pa).

La Figura 16 muestra los valores medidos y calculados (extrapolados), de solubilidad de Cr_2O_3 en NaSO_4 a través de su rango de existencia como se indica en la Figura 15. Este valor de solubilidad es muy importante para la interpretación del mecanismo de flujo de la corrosión en caliente, especialmente un mecanismo que involucre gradientes en la película sal fundida.

Figura 15. Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-Cr-S-O a 1200°K.

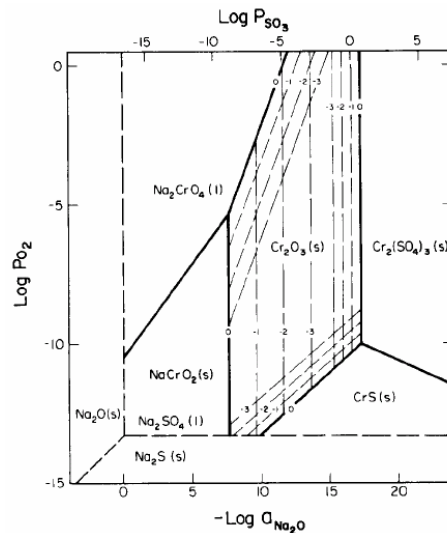


Figura 16. Solubilidades medidas y calculadas de Cr_2O_3 en fusión con Na_2SO_4 a 1200°K para actividades de oxígeno severas.

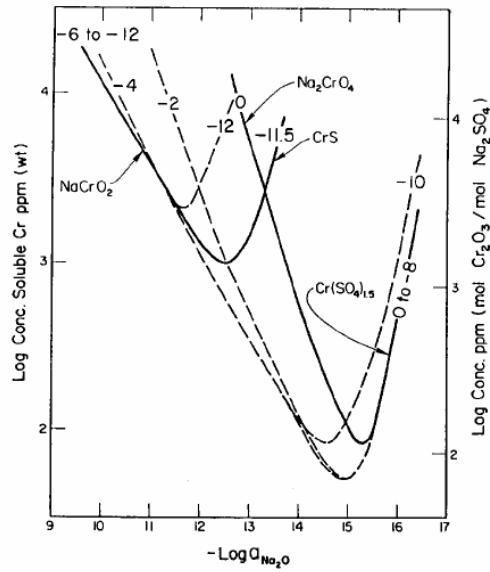
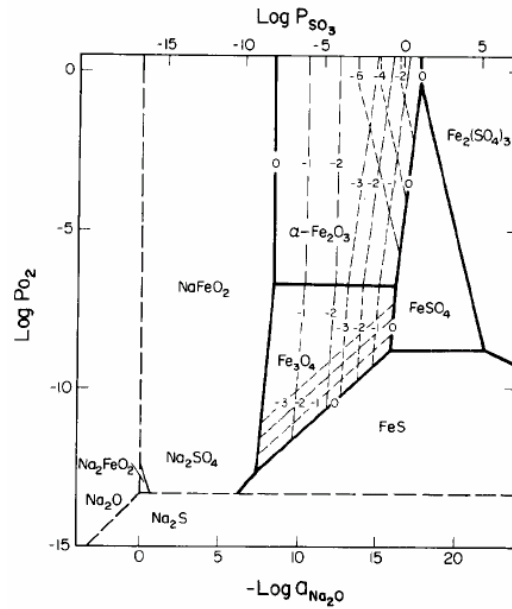


Figura 17. Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-Fe-S-O a 1200°K .

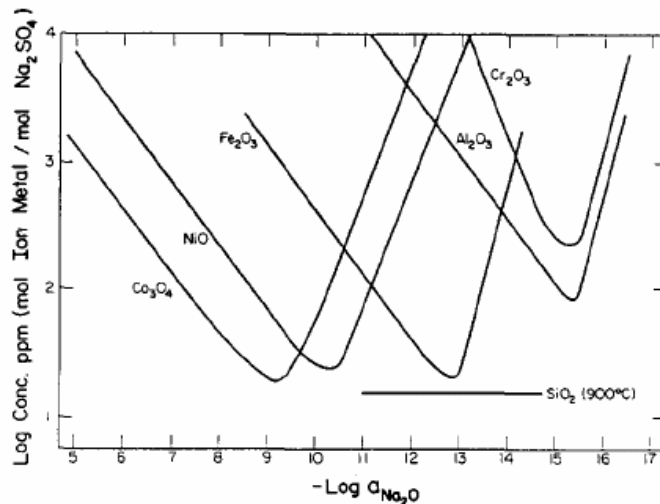


⁷⁰ Zhang, Y., J. Electrochem. Soc., 133, 665 – 673, 1986.

Como se puede observar en la Figura 17, el comportamiento de la solubilidad de los óxidos de hierro en Na_2SO_4 fundido es complicado por la existencia de 4 solutos y dos fases óxido (Fe_2O_3 y Fe_3O_4).

La Figura 18, presenta una compilación de solubilidades en O_2 a 1 atm de presión, de los óxidos de mayor interés en corrosión en caliente de aleaciones de ingeniería en Na_2SO_4 fundido. La diferencia de sus ordenes de magnitud en basicidad entre el mínimo para el más básico Co_3O_4 a los ácidos SiO_2 , Cr_2O_3 y Al_2O_3 es impresionante y es consistente con generalizaciones conocidas importantes acerca de aleaciones y recubrimientos en corrosión en caliente. Las aleaciones de cobalto están más sujetas a flujo ácido que las aleaciones base níquel. En particular, el Cr_2O_3 es resistente al flujo ácido debido a que el mínimo en su curva de solubilidad corresponde aproximadamente a la acidez en ambientes de turbina a gas.

Figura 18. Solubilidades de óxidos medidas en fusión con Na_2SO_4 a 1200°K y $P_{\text{O}_2} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$.



La Figura 16 indica que los solutos de Cr_2O_3 pueden ser capaces de soportar un acción amortiguadora y resistir grandes cambios en la basicidad de la película de

sal fundida por el cambio de las relaciones de concentraciones para los varios solutos de Cr_2O_3 . (Aditivos de cromato al combustible son efectivos para combatir la corrosión en caliente). Debido a que la solubilidad del Cr_2O_3 es tan alta como el Na_2CrO_4 (interfaz externa), y tan alta como el CrO_4 (interfaz interna), la disolución y reprecipitación de Cr_2O_3 en la película de sal no pueden ocurrir. Finalmente aunque no evidentes de los valores de solubilidad del óxido, las escamas protectoras de Cr_2O_3 son preferibles a Al_2O_3 probablemente debido a su más rápida velocidad de crecimiento lo que permite la protección de las aleaciones en un estado estacionario o una recuperación más rápida de la protección después de una falla de la escama.

2.5. Técnicas electroquímicas para la evaluación de velocidades de corrosión a alta temperatura.

Las técnicas electroquímicas se pueden utilizar para monitorear los procesos de corrosión a alta temperatura. Estas técnicas se dividen en corriente directa y corriente alterna, las cuales suministran información necesaria para entender con mayor precisión el fenómeno de corrosión^{71,72}. Estas técnicas incluyen curvas de Resistencia a la Polarización, Extrapolación de Tafel, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y Ruido Electroquímico. Su principal característica es que se pueden utilizar para monitorear el proceso en línea y proveer información instantánea acerca de lo siguiente:

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

⁷¹ Gonzáles, J., "Control de la Corrosión, Estudio y medida por técnicas Electroquímicas", 2001.

⁷² Estudios electroquímicos de corrosión en la industria petrolera. primer congreso NACE región latinoamericana memorias 1994 intevp s. a.

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

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

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

2.5.2. Resistencia a la polarización Lineal: un método más exacto para encontrar la corriente de corrosión es usar la técnica de Resistencia a la Polarización Lineal (LPR), junto con los datos de las pendientes de Tafel anódica y catódica. La LRP, se define como la tangente de la curva de polarización (E Vs I) en el potencial de corrosión, basándose en que las curvas de polarización son prácticamente rectas en un pequeño entorno del potencial de corrosión, E_{corr} .

$$R_p = (dE/di)_{E=E_{corr}} \quad (58)$$

Este método tiene la ventaja de requerir solo la aplicación de polarizaciones pequeñas, que en la mayoría de los casos no alteran la superficie del electrodo de trabajo o material de prueba. Consiste en aplicar mediante un potenciostato un potencial de $\pm 20\text{mV}$ alrededor del potencial de reposo y obtener una respuesta de corriente lineal con el voltaje⁷³. Con la resistencia a la polarización (R_p) y las pendientes de Tafel a partir de las curvas de polarización, la densidad de corriente de corrosión se puede hallar por la ecuación de Stern-Geary⁷⁴:

$$i_{corr} = 10^6 \cdot B / R_p \quad (59)$$

y

$$B = B_a \cdot B_c / 2.303 \cdot (B_a + B_c) \quad (60)$$

Donde:

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

B_a = Pendiente de Tafel anódica [V]

B_c = Pendiente de Tafel catódica [V]

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

La velocidad de corrosión está dada por:

$$V_{corr} = 3.27 \cdot 10^{-3} \cdot (i_{corr} \text{ PE} / \rho) \quad (61)$$

Donde:

V_{corr} = Velocidad de corrosión [mpy]

PE = Peso equivalente del material [g]

⁷³ ASTM G102-89 (Reapproved 1999), Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.

ρ = Densidad del material [g/cm³]

Cuevas-Arteaga y colaboradores⁷⁵, estudiaron la corrosión en caliente de la aleación 800 utilizando medidas de LPR y pérdida de peso, entre 700°C y 900°C, en un electrolito compuesto por 80%Na₂SO₄ y 20%V₂O₅. La degradación de la aleación fue discutida en términos de la disolución de la capa externa de Cr₂O₃ con la posterior oxidación y sulfidación de la aleación. Los resultados de LPR y pérdida de peso mostraron un valor ligeramente más alto a 900°C que a 700°C. Al inicio de los experimentos, las velocidades de corrosión obtenidas por las dos técnicas aumentó a ambas temperaturas, pero posteriormente disminuyó hasta alcanzar valores estables.

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

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

⁷⁴ ASTM G59-97, Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.

⁷⁵Cuevas, C and Porcayo, J., Study of Hot Corrosion of Alloy 800 Using Linear Polarization Resistance and Weight Loss Measurement. Materials Science and Technology, 25, 880-885, 2001.

Mediante la técnica de EIS se pueden determinar los valores de resistencia a la transferencia de carga, que se puede sustituir en la ecuación de Stern-Geary, al igual que en la técnica de resistencia a la polarización lineal, y obtener un valor de la velocidad de corrosión. Para el registro de los datos de EIS, se utilizan los gráficos de Nyquist, Bode y formatos de Admitancia⁷⁶. A continuación se discutirán para un sistema de electrodo simple modelado por un circuito eléctrico equivalente como el mostrado en la Figura 19. Aquí la impedancia se define como:

$$Z = Z' + jZ'' \quad (62)$$

Donde:

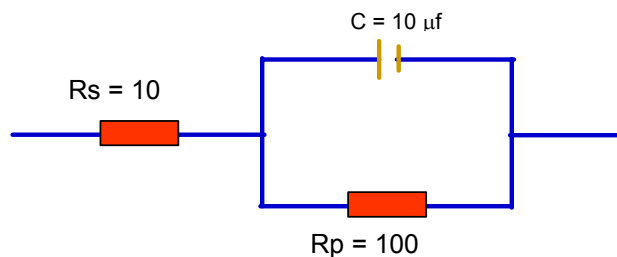
Z' = Componente de impedancia real o en fase

Z'' = Componente de impedancia imaginaria o fuera de fase

$$j^2 = -1$$

La magnitud de la impedancia o modulo como $|Z|^2 = (Z')^2 + (Z'')^2$ y el componente imaginario de la impedancia es:

Figura 19. Modelo de circuito eléctrico equivalente de un electrodo simple sometido a corrosión



$$Z'' = -1 / (2\pi fC) \quad (63)$$

⁷⁶ ASTM G3-89 (Reapproved 1999), Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.

Donde:

f = Frecuencia en ciclos por segundo (hertz, Hz, donde 1Hz es igual a 2π radianes/segundo y $\omega = 2\pi f$, las unidades para ω son radianes/segundo), C = Capacitancia en faradios

El ángulo de fase, ϕ , es definido como:

$$\phi = \arctan (Z''/ Z') \quad (64)$$

La admitancia Y está dada por:

$$Y = 1/Z = Y' + jY'' \quad (65)$$

Donde

Y' = Componente de admitancia real o en fase

Y'' = Componente de admitancia imaginario o fuera de fase

En el formato de Nyquist, que se grafica en el plano complejo o cole-cole, el componente real de impedancia se grafica sobre la abscisa y el negativo del componente imaginario se grafica sobre la ordenada; Los valores positivos del componente real de la impedancia se registra a la derecha del origen paralelos al eje x y los valores negativos del componente imaginario de la impedancia se registran paralelos al eje y⁷⁷.

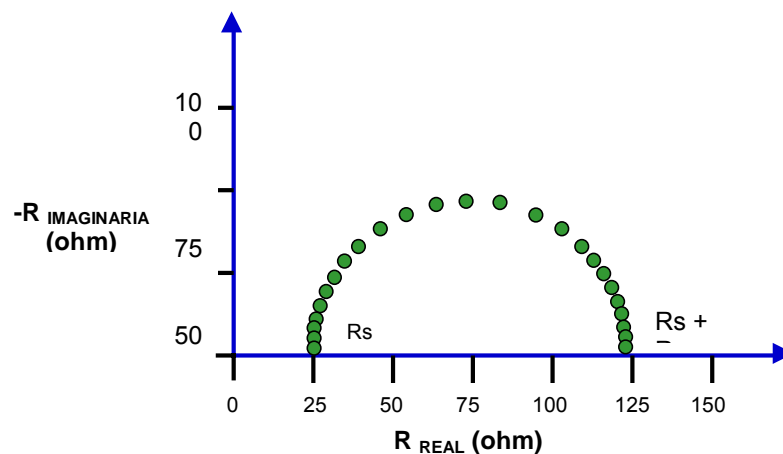
La Figura 20 muestra un gráfico de Nyquist correspondiente al circuito equivalente de la Figura 19, donde la frecuencia de los datos no se muestra explícitamente. La

⁷⁷ASTM G3-89 (Reapproved 1999), Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosión Testing.

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

De los datos de impedancia mostrados en la Figura 20, la distancia desde el origen hasta el primer intercepto con la abscisa corresponde a la resistencia de la solución, R_s y la distancia entre el primer y segundo intercepto con la abscisa corresponde a la resistencia a la polarización, R_p .

Figura 20. Gráfico de Nyquist para el circuito de la Figura 19



Los datos de impedancia electroquímica, también pueden ser reportados en dos tipos de gráficos de Bode. En el primer caso, el logaritmo en base 10 de la magnitud de la impedancia o módulo $|Z|$ se registra sobre el eje y, y el incremento en la frecuencia se registra a la derecha del origen, paralelo al eje x. La Figura 21 muestra un gráfico típico; la magnitud de la impedancia a alta frecuencia corresponde a la R_s y la diferencia en magnitud entre la alta y baja frecuencia, denominada región de frecuencia independiente de la magnitud de la impedancia, corresponde a la R_p . Estas resistencias son idénticas a las

encontradas en el formato de Nyquist⁷⁸. En el segundo tipo de gráficos de Bode, Figura 22, el negativo del ángulo de fase, $-\phi$, se registra sobre la ordenada y el logaritmo en base 10 de la frecuencia se grafica sobre la abscisa.

Figura 21. Gráfico de Bode típico para el modelo del circuito de la figura 19.

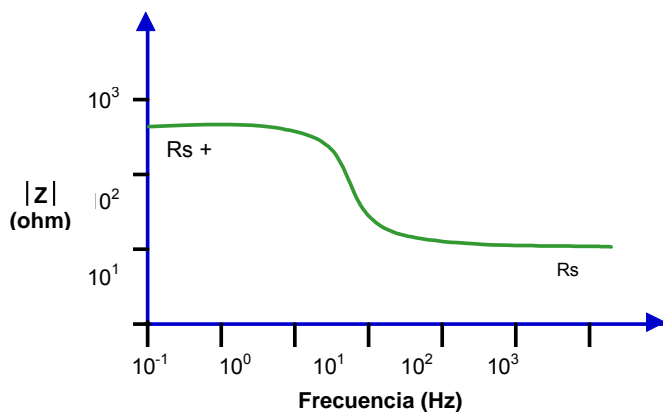
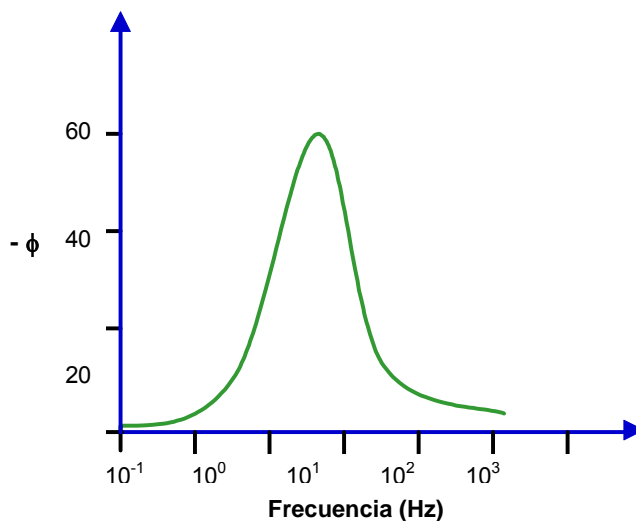


Figura 22. Gráfico de Bode típico para el modelo del circuito de la figura 19.



C. L. Zeng y T. Zhang⁷⁹, propusieron un modelo para explicar el comportamiento de la aleación; el circuito equivalente consistió de la resistencia del electrolito en

⁷⁸ ASTM G3-89 (Reapproved 1999), Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.

serie con un circuito en paralelo de la capacitancia de la doble capa y la resistencia a la transferencia de carga.

Estos investigadores ratificaron que la EIS es una técnica efectiva para el estudio de la cinética y los mecanismos de reacción y la obtención de mayor información en los procesos de corrosión. Esta técnica ha sido ampliamente utilizada en el estudio de los procesos de corrosión acuosa, sin embargo su aplicación en sistemas de sal fundida es limitada.

La etapa controlante de la velocidad de corrosión en la mayoría de los sistemas sal fundida-metal es la difusión del ión en el seno de la solución y no la transferencia de carga de la reacción, que es típica en los sistemas acuosos. La aplicación con éxito de EIS requiere de modelos convenientes para el ajuste de los datos, sin embargo, existen discrepancias sobre el establecimiento de los modelos de impedancia. Farrel y Colaboradores⁸⁰, observaron que el espectro de impedancia corresponde al de una reacción controlada por difusión. Gao y colaboradores⁸¹, también observaron una reacción controlada por difusión en sus estudios de corrosión en caliente. Fang y Rapp⁸², estudiaron por EIS las reacciones de reducción electroquímica de gas SO₃ y encontraron que la velocidad de transferencia de carga aumentaba con el aumento de la cantidad de SO₂ en O₂. Los tres estudios anteriores no tratan modelos para el ajuste de las impedancias.

Utilizando la técnica de EIS, Wu y Rapp⁸³ estudiaron la corrosión en caliente de Ni preoxidado en una película delgada de Na₂SO₄ fundido a 1200K en una mezcla de gas catalizada de 0.1% SO₂ – O₂; variando la pureza del material y las condiciones de preoxidación. Los autores observaron tres características diferentes de

⁷⁹ Zeng, C and Zhang, T., Electrochemical Impedance Study of Corrosion of B-1900 Alloy in the Presence of a Solid Na₂SO₄ and a Liquid 25 wt.% NaCl-75 wt.75% Na₂SO₄ Film at 800°C in Air, *Electrochemical Acta* 49, 149-153, 2004.

⁸⁰ Farrel, D., Cox, W and Stott, F., *High Temperature* 3, 15 - 26, 1985.

⁸¹ Gao, G., Stott, H and Dawson, J., *Oxid. Met.* 33, 79 - 90, 1990.

⁸² Fang, W and Rapp, R., *J. Electrochem. Soc.* 130, 2335 - 2347, 1983.

corrosión en caliente, (Pasiva, pseudo-pasiva y activa), y propusieron algunos modelos para explicar el espectro de impedancia.

Wu⁸⁴, midió la capacitancia de la doble capa de la interfaz Ni preoxidado - Na₂SO₄ fundido. Rouquette y colaboradores⁸⁵, estudiaron el proceso de corrosión y pasivación en una mezcla fundida de 2HF – KF por EIS y propusieron que la trayectoria de reacción involucraba las etapas de oxidación, desorción, difusión y precipitación y establecieron modelos de impedancia.

En el año 2000 los profesores C. L. Zeng, W. Wang y W. T. Wu⁸⁶ propusieron algunos modelos donde se tiene en cuenta la estabilidad química y las características de la capa de los metales, cuatro modelos de impedancia fueron diseñados para representar sus respuestas de impedancia electroquímica en sistemas de sales fundidas, principalmente en sales fundidas profundas.

2.5.3.1. Modelos de impedancia electroquímica para la corrosión por sales fundidas: electroquímicamente, la corrosión por sales fundidas es muy similar a la corrosión acuosa. No obstante, comparada con la corrosión en solución acuosa, la corrosión en sales fundidas es más rápida y usualmente puede producir una capa densa. Luego, el transporte de iones en la escama es igualmente, un proceso importante considerado en la corrosión por sales fundidas; además la difusión de oxidantes y la transferencia de carga a través de la capacitancia de la doble capa son típicas de sistemas acuosos.

Además, los sistemas de sal fundida operan a temperaturas más altas que los sistemas acuosos, por consiguiente la corrosión por sales fundidas puede tomar diferentes formas, por ejemplo, la corrosión uniforme, la corrosión localizada y la

⁸³ Wu, Y and Rapp, R., J. Electrochem. Soc. 138, 2683 - 2701, 1991.

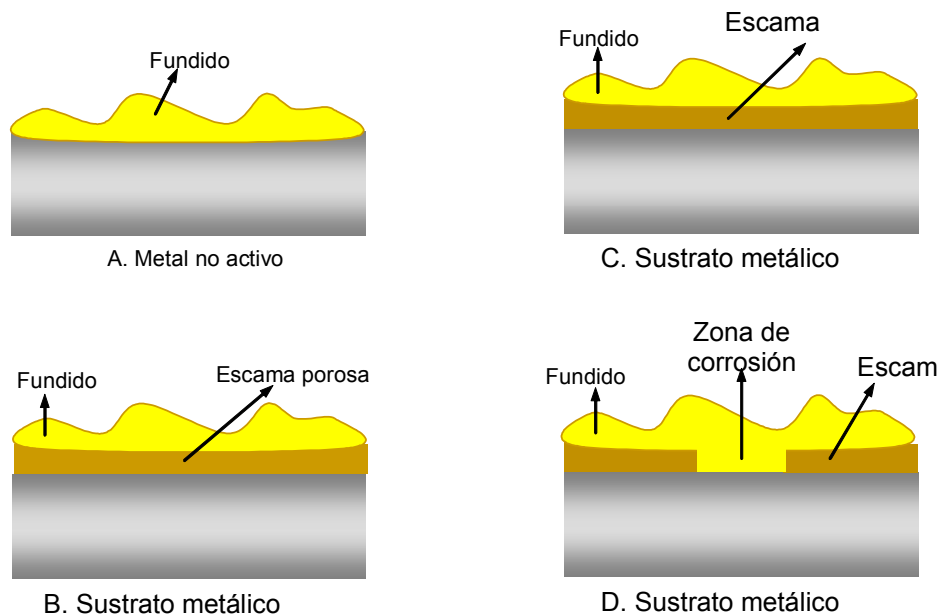
⁸⁴ Wu, Y., J. Electrochem. Soc. 138, 2342 - 2353, 1991.

⁸⁵ Rouquette, S., Ferry, D and Picard, G., J. Electrochem. Soc. 136, 3229 - 3242, 1989.

⁸⁶ Zeng, C., Wang, W and Wu, W., Electrochemical Impedance Models for Molten Salt Corrosion, Corrosion Science, 790-796, 2000.

corrosión interna. Teniendo en cuenta la estabilidad química de diferentes metales en sales fundidas, los metales pueden ser divididos en dos grupos, metales no activos y metales activos. Los metales activos pueden sufrir corrosión por sales fundidas, formando una capa que puede ser porosa o protectora. Basado en las consideraciones anteriores, estos modelos, es decir de metales no activos y metales activos, sufriendo corrosión uniforme (Formando una capa porosa o una protectora) y ataque localizado, respectivamente, pueden ser usados para describir situaciones generales de los metales en sistemas de sales fundidas, como se muestra en la Figura 23.

Figura 23. Diagrama esquemático de los metales en contacto con sales fundidas. (A) Metal no activo, (B) Formando una escama porosa, (C) Formando una escama protectora y (D) Corrosión localizada



2.5.4. Ruido electroquímico: existe un gran número de diferentes técnicas para medir la corrosión presente en los equipos industriales. La más simple de ellas, es el uso de cupones metálicos que significa la parada del proceso y por consiguiente la necesidad de mayor potencial humano; además de requerir un tiempo adecuado

para conseguir la conformación de la corrosión. Las técnicas de resistencia eléctrica se usan a menudo, pero su respuesta es muy sensible a la temperatura haciéndose imposible la diferenciación entre corrosión general y corrosión localizada. Las técnicas electroquímicas como la resistencia a la polarización, ruido electroquímico, espectroscopia de impedancia electroquímica, análisis de distorsión de armónicos y modulación de frecuencia electroquímica tienen la capacidad de resolver la mayor parte de estos inconvenientes.

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

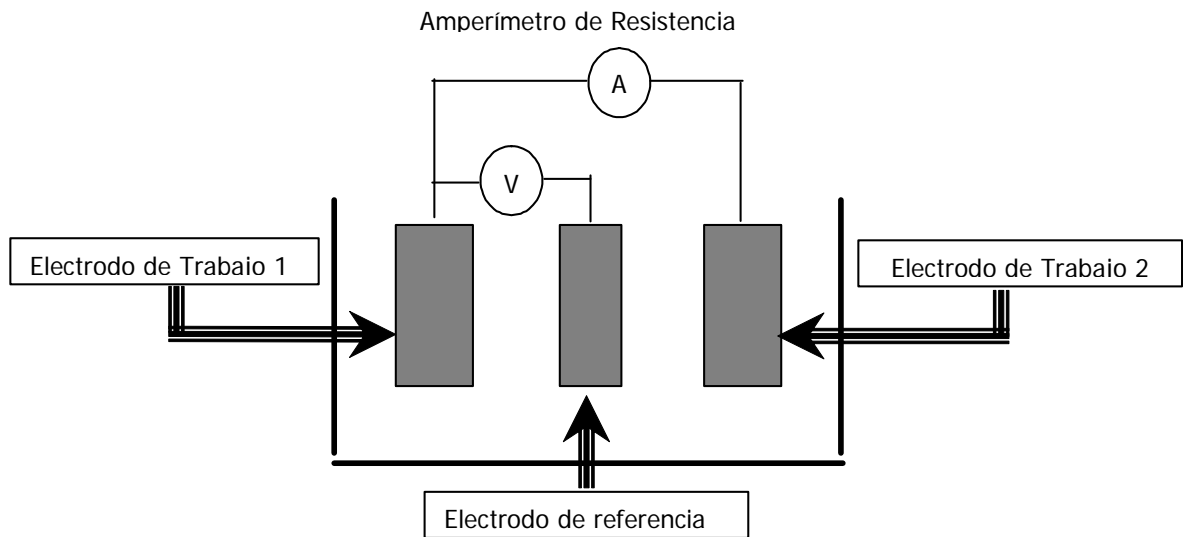
El ruido es un término común que significa sonido no deseado, en términos científicos es aquello que no puede ser explicado con relación a la variabilidad de las mediciones obtenidas en un experimento⁸⁷.

En el estudio de ruido electroquímico no se trata con señales audibles, sino con oscilaciones en el potencial y la corriente electroquímica. El ruido electroquímico en potencial se define como las oscilaciones estocásticas del potencial electroquímico de un electrodo respecto a un electrodo de referencia, mientras que el ruido electroquímico en corriente es la oscilación estocástica de una corriente electroquímica. La idea es que eventos electroquímicos aleatorios sobre la superficie de un metal en corrosión, generan ruido en las señales de potencial y de corriente. Cada tipo de corrosión, por ejemplo, corrosión general, corrosión por picadura, corrosión por rendijas, corrosión bajo esfuerzos, tendrán una “huella” ó

⁸⁷ Uruchurtu, J and Malo, J., Electrochemical Noise as a Powerful Electrochemical Technique for Corrosion Studies. Research Trends, Trends in Corrosion Research, 2, 49 – 60, 1997.

“firma” en la señal de ruido. Esta “huella” se puede utilizar para predecir el tipo y la severidad de ataque corrosivo que se está presentando⁸⁸. En la Figura 24 se muestra el diagrama de la celda para la toma de ruido electroquímico.

Figura 24. Diagrama de Medición de la Resistencia de Ruido Electroquímico.



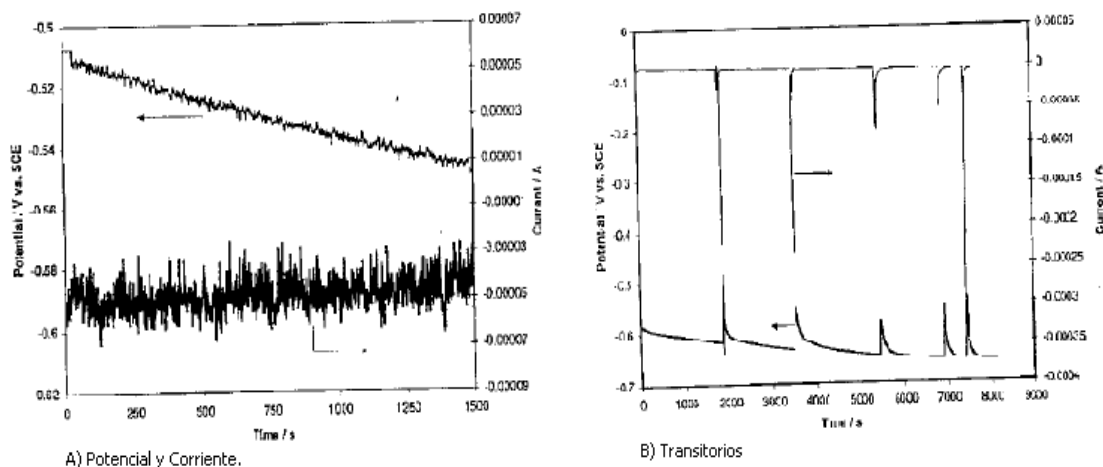
Las características del ruido electroquímico varían con el tiempo, debido a esto la señal de ruido electroquímico se considera una señal no estacionaria. La mayor información se obtiene de las oscilaciones a baja frecuencia (menores a 10 Hz). La amplitud de las oscilaciones es pequeña, presentando una desviación estándar del orden de μV a mV para ruido electroquímico en potencial y de ηA a μA para ruido electroquímico en corriente. El límite inferior de sensibilidad está determinado por el ruido del instrumento⁸⁹.

La Figura 25 presenta el registro de la variación de potencial y corriente respecto al tiempo, del acero inmerso en cloruro de sodio que se conocen como series de potencial/corriente-tiempo o simplemente series de tiempo. Se puede observar

⁸⁸ Cottis, R and Turgoose, S., Electrochemical Impedance and Noise. Corrosion Testing Made Easy Series. Ed. B. Syrett. NACE.1999.

que el comportamiento registrado y presente en las series de tiempo se divide por lo menos en dos partes. La primera parte es el comportamiento para período largo que consiste en un decaimiento transitorio o corrimiento de la señal de potencial, a medida que se desarrolla el producto de corrosión o película sobre la superficie la cual suministra una barrera creciente al oxígeno. La segunda parte o característica de la serie de tiempo presenta oscilaciones a una escala de tiempo menor en su estructura. Ciertamente la primera parte contiene información acerca del proceso de corrosión, pero debe tenerse cuidado al utilizar muchos de los métodos de análisis estadísticos que suponen que las propiedades del sistema son constantes en el tiempo, lo cual no es el caso para un comportamiento transitorio⁹⁰.

Figura 25. Ruido Electroquímico de un acero en cloruro de sodio.



Las oscilaciones de potencial y corriente para períodos más cortos de tiempo, conforman el verdadero ruido electroquímico, pero aún así las propiedades del ruido cambiarán con el paso del tiempo cuando la película de productos de corrosión se desarrolle⁹¹.

⁸⁹ Cottis, R., Interpretation of Electrochemical Noise Data. Corrosion. 57, 265 – 279, 2001.

⁹⁰ Eden, D., Electrochemical Noise – The First Two Octaves. NACE Corrosion 98, paper 386, 1998.

⁹¹ Gabrielli, C., Huet, F and Keddam, M., Investigations of Metallic Corrosion by Electrochemical Noise Techniques. Electrochemical and Optical Techniques for the Study and Monitoring of Metallic Corrosion. Kluger Academic Pub. Vienna do Costelo, 135 – 143, 1989.

En el caso del acero en solución salina no existe una estructura definida en el ruido, ni información sobre que procesos físicos lo están produciendo⁹². Mientras la reacción de corrosión en este caso la controla el transporte de oxígeno a la superficie metálica, las causas probables del ruido observado se pueden asociar con fluctuaciones en el transporte de oxígeno. Se puede observar esto, si se rasga la superficie de uno de los electrodos con un instrumento punzante (Figura 25b). Se debe notar que las escalas en la gráfica son muy diferentes que a las de la Figura 25a, que es por lo que el ruido electroquímico de fondo parece diferente.

Así como se demuestra el posible papel que juega el transporte de oxígeno en la generación de ruido electroquímico, también ejemplifica que es muy sencillo que influencias externas produzcan efectos en la señal de ruido registrada. Esto hace muy difícil separar estos efectos de la señal de ruido electroquímico después de realizada la medida, siendo necesario tener cuidado para evitarlas en la etapa de medición. Si esto no es posible se requiere los métodos de análisis de la señal que se verán más adelante.

2.5.4.1. Medición del ruido electroquímico (ECN): los datos de ECN usualmente se determinan midiendo las fluctuaciones de corriente ΔI entre dos electrodos del mismo material que se encuentran conectados entre sí por un amperímetro de resistencia cero y las fluctuaciones de potencial se mide entre dos electrodos acoplados y un electrodo de referencia estable⁹³. Para el monitoreo de la corrosión el electrodo de referencia puede ser reemplazado por un tercer electrodo del mismo material (Figura 54). El ancho de banda $\Delta f = f_{\max} - f_{\min}$ de la medida de ECN (ECNM) esta dado por la frecuencia de muestreo f_s que determina la máxima frecuencia f_{\max} y el tiempo medido T que determina la mínima frecuencia f_{\min} . En el laboratorio comúnmente se usa una frecuencia de muestreo de 2 puntos/seg. y T

⁹² Gabrielli, C., Huet, F and Keddam, M., Review of Applications of Impedance and Noise Analysis to Uniform and Localized Corrosion. Corrosion. 48, 794 – 809. 1992.

⁹³ Eden, D., Hladky, K., John, D. and Dawson, J., Corrosion – 86, paper No. 274, 1986.

= 1024s^{94,95}. El ancho de banda para ECNM está limitado a altas frecuencias por el ruido de la instrumentación, mientras que el tiempo necesario para la toma de datos de ECN a muy bajas frecuencias lo limita la f_{\min} .

El análisis de ruido electroquímico (ENA) consiste en el análisis de los datos ECN en el dominio de tiempo y frecuencia. Los parámetros determinados por el análisis estadístico en el dominio de tiempo incluyen el valor medio de potencial del par de electrodos E_{par} , el valor rms de las fluctuaciones de corriente I_{rms} , las desviaciones estándar de las fluctuaciones de corriente (σI) y potencial (σV), la resistencia de ruido $R_n = \sigma V / \sigma I$, la asimetría (skewness) de corriente (I_{skew}) y las fluctuaciones de potencial (E_{skew}), y los correspondientes valores de kurtosis E_{kurt} e I_{kurt} son mostrados en la tabla 6. El análisis de las señales de ECN se puede clasificar en una variedad de métodos: visual, independiente de la secuencia, dependiente de la secuencia. El examen visual de la hoja registrada en el tiempo puede dar indicación del tipo de proceso corrosivo que está ocurriendo. El análisis estadístico de las señales de ruido, indica que los datos de ruido generados durante la corrosión general tienen una distribución relativamente Gaussiana normal y mostrará pocos transitorios rápidos. En contraste, el proceso de corrosión localizada tal como el picado y la corrosión bajo esfuerzos tiene transitorios en el trazado registrado en el tiempo y tiene características que ayudan a distinguirse entre ellos. La corrosión localizada conduce a la desviación de una distribución normal (distribución de Poisson) y puede ser determinada por la asimetría (skewness) y la kurtosis de las señales. Otros medios de identificar la corrosión localizada involucra el uso del índice de localización (L.I).

El análisis estadístico que trata los datos sin tener en cuenta el orden en que estos datos fueron recolectados es denominado “independiente de la secuencia” y es mostrado en la tabla 6.

⁹⁴ Mansfeld, F and Sun, Z., Corrosion 55, 915 - 927. 1999

⁹⁵ Mansfeld, F., Han, L., Lee, C., Chen, C., Zhang, G and Xiao, H., Corrosion Science 39, 225 – 238, 1997.

El análisis estadístico que toma en cuenta el orden en que los datos fueron recolectados es llamado “dependiente de la secuencia”. Estos métodos retienen más información en los datos que los métodos “independientes de la secuencia”, pero son mucho más difíciles de analizar en términos de requerimientos computacionales y en propagación de error

Una descripción de cada uno de los métodos dependientes de la secuencia es:

- **Función Autocorrelación:** la Función Autocorrelación (ACF) es valor esperado del producto de las series de tiempo, a un tiempo y a ciertos tiempos más tarde. Por ejemplo, con ruido blanco gaussiano (típico de corrosión general), donde cada lectura es dependiente de otra y de una distribución normal, el ACF es cero⁹⁶.

- **Espectro en Potencia:** la estimación de la potencia presente a varias frecuencias genera un gráfico de la densidad espectro de potencia (PSD) como una función de la frecuencia. Las unidades de PSD para potencial y corriente son V^2/Hz . y A^2/Hz respectivamente. Hay dos métodos principales usados en el campo de la corrosión: Transformada de Fourier y máxima entropía; el primero produce un espectro ruidoso mientras que el segundo produce un espectro más liso, siendo ambos equivalentes.

Tabla 6. Análisis estadístico de datos de ECN.

ESTADÍSTICO	FORMULA	COMENTARIO
Media, \bar{X}	$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$	La corriente media indica la corriente del par galvánico ó el potencial medio vs. Un electrodo de referencia. Indica el tipo de reacción.
Varianza, m_2	$m_2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2$	Indica la potencia en la señal de ruido.
Tercer Momento, m_3	$m_3 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^3$	Una medida de asimetría de los datos alrededor de la media.
Sesgo, g_1	$g_1 = \frac{m_3}{m_2^{3/2}}$	Una distribución normal tendrá un $g_1 = 0$ Una distribución con más de una cola en la dirección positiva tendrá un g_1 positivo una con más de una cola en la dirección negativa tendrá un g_1 negativo.
Cuarto momento, m_4	$m_4 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^4$	Una medida de asimetría de los datos alrededor de la media.
Kurtosis normalizada, g_2	$g_2 = \frac{m_4}{m_2^2} - 3$	Una distribución normal tendrá un $g_2 = 0$. Un g_2 positivo refleja una distribución más puntiaguda y un g_2 negativo una distribución menos puntiaguda. Un $g_2 \geq 2$ es típico para corrosión localizada.
Desviación Estándar, σ	$\sigma = \sqrt{m_2}$	Una medida de la dispersión de los datos que relaciona la componente del ancho de banda de la señal.
Coficiente de Varianza, $C de v$	$C de v = \frac{\sigma}{x}$	Mide la distribución de los datos alrededor de a media. Significado similar a LI.
Raíz Cuadrada Media, rms	$rms = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i^2}$	Una medida de asimetría de los datos alrededor de la media.
Índice de Localización, LI	$LI = \frac{\sigma_i}{I_{rms}}$	Mide la distribución de la corriente alrededor de rms. LI toma valores de 0 a 1. cuando LI esta cerca

⁹⁶ Cottis, R., Corrosión 57, 265 - 278, 2001

Resistencia de Ruido R_n	$R_n = \frac{\sigma V}{\sigma I}$	Se asemeja a la resistencia reportada por las técnicas convencionales como resistencia a la polarización y EIS.
-------------------------------	-----------------------------------	---

Para aplicar este tipo de análisis, se requiere que la señal sea estacionaria (con una media que tiende a cero) lo cual no siempre es cierto en sistemas de corrosión, especialmente al inicio de las exposiciones lo que da problemas con la estimación espectral. Por esto, se utiliza un artificio matemático que es la remoción de la tendencia o corrimiento en DC, usualmente en la forma de una substracción de los datos mediante una regresión lineal. Posteriormente se aplica una función ventana para escoger secciones de la serie de tiempo (suponiéndola infinita) que quiere analizarse. La ventana reduce la extensión de las frecuencias a lo largo del espectro. Una vez realizado esto se aplica el algoritmo transformada rápida de Fourier (FFT) o de máxima entropía (MEM) para obtener el espectro (equivalente a la varianza). El espectro que se obtiene es el de un comportamiento $1/f$ en el ancho de banda de bajas frecuencias considerado, presente en muchos procesos de la naturaleza incluyendo el de corrosión.

Si se derivan los espectros de potencia de potencial y corriente, se dividen para cada frecuencia para obtener el espectro de potencia de la impedancia y obteniendo la raíz cuadrada se deriva la densidad espectral o espectro de la impedancia de ruido electroquímico (Z_n), comparable a la impedancia electroquímica convencional para bajas frecuencias (menores a 1 Hz). Z_n mide el módulo de la impedancia electroquímica del sistema a muy bajas frecuencias, aunque el ángulo de fase no es posible estimarlo.

Las características de los espectros incluyen una meseta a bajas frecuencias seguida de una pendiente y posiblemente una segunda meseta para más altas frecuencias. Se han utilizado las modificaciones de la pendiente para caracterizar los tipos de corrosión. La meseta en bajas frecuencias parece estar asociados a fenómenos de transporte mientras que la meseta en altas frecuencias puede

confundirse con el nivel de ruido del instrumento y el efecto producido por los datos redundantes (aliasing).

El método de transformada de Fourier computa la combinación de las ondas seno, siendo necesaria para obtener la señal. El algoritmo de la transformada rápida de Fourier (FFT) se usa cuando el PSD es determinado como amplitud cuadrada de las ondas seno, dividida por la frecuencia de separación. Para minimizar el ruido artificial en el espectro, se aplica la remoción de la tendencia al registro del tiempo antes de computar el espectro y los resultados de varios espectros promediados.

El método de la máxima entropía (MEM) ajusta funciones a la ACF y luego usa una transformada de Fourier para obtener la PSD. Este procedimiento actúa para alisar el espectro de potencia. El MEM computa un número de coeficientes que describen el ACF; el número de coeficientes es conocido como el orden de la MEM y es un parámetro ajustable. Un MEM de bajo orden resulta en un PSD muy liso, mientras que un MEM de alto orden resulta en un PSD muy ruidoso⁹⁷.

Existen métodos de alto orden, independientes de la secuencia, similares a la estadística de alto orden y métodos de alto orden dependientes de la secuencia, en donde los resultados obtenidos son muy difíciles de interpretar y no se conoce todavía como se extrae la información relevante contenida dentro del espectro.

Actualmente, se está estudiando la posibilidad de aplicar otros métodos al estudio del ECN: Método Wavelet, que usa una variante de la transformada de Fourier donde utilizan transitorios con una duración finita (wavelets) en lugar de ondas seno para obtener una señal. El uso de la “teoría del caos” ha sido estudiado por varios autores, pero los resultados son aún teóricos.

⁹⁷ Cottis, R., Corrosión 57, 265 – 278, 2001.

El análisis de ruido electroquímico (ENA) en el dominio de frecuencia se plasma en gráficos PSD de potencial (V) y corriente (I), las fluctuaciones pueden estar definidas por:

$$\log PSD_i = m_i \log f + b_i \quad (66)$$

Donde:

$i = V$ ó I y b es el intercepto del gráfico $\log PSD - \log f$ a la frecuencia $f = 1\text{Hz}$.

La transformada rápida de Fourier (FFT) ha sido usada para convertir datos de ECN del dominio de tiempo al dominio de frecuencias. El gráfico de ruido espectral ó ruido de impedancias $R_{sn}(f)$ está definido como la relación de las funciones FFT de las fluctuaciones de potencial y corriente^{98,99} ó la raíz cuadrada de los correspondientes gráficos PSD.^{100,101} Se ha mostrado que para diferentes sistemas los gráficos de ruido espectral son idénticos a los gráficos de impedancia.^{102,103,104}

La dependencia de la frecuencia en los gráficos de ruido espectral está dada por:

$$\log R_{sn} = m_{rsn} \log f + b_{rsn} \quad (67)$$

La resistencia de ruido espectral R_{sn} se define como el límite DC (corriente directa) en el gráfico de ruido espectral.

Asumiendo que se obtienen espectros idénticos de datos ECN y medidas de impedancia, una relación entre m_V y m_I respectivamente y m_{rsn} se puede dar de la siguiente forma:

⁹⁸ Eden, D., paper No. 386, Corrosión/98, 1998.

⁹⁹ Xiao, H., Han, L., Lee, C and Mansfeld, F., Corrosion 53, 1025 – 1039, 1997.

¹⁰⁰ Bertocci, U., Gabrielli, C., Huet, F and Keddarn, M., J. Electrochem. Soc., 144, 31 – 47, 1997.

¹⁰¹ Bertocci, U., Gabrielli, C., Huet, F., Keddarn, M and Rousseau, P., J. Electrochem. Soc. 144, 37 – 51, 1997.

¹⁰² Mansfeld, F., Sun, Z and Hsu, C., Electrochem. Acta 46, 3651 – 3663, 2001.

¹⁰³ Mansfeld, F., Sun, Z., Hsu, C and Nagiub, A., Corrosion Science 43, 341 – 350, 2001.

¹⁰⁴ Mansfeld, F., Han, L., Lee, C., Chen, C., Zhang, G and Xiao, H., Corrosion Science 39, 225 – 243, 1997.

$$m_{rsn} = 0.5(m_v - m_l) = m_z \quad (68)$$

Donde m_z es la pendiente del gráfico de Bode. Para un espectro de impedancia para el cual el límite DC ocurre f_s se tiene que $m_v = m_l$ de acuerdo con la ecuación (116), mientras que para un espectro que es capacitivo dentro de Δf , $m_v - m_l = -2$. La relación $R_n = R_{sn} = R_p$ será válida solamente para pendientes iguales en los gráficos PSD. Para todos los casos R_n dependerá de f .^{105,106}

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

Tendencia: un análisis teórico y experimental de los efectos de las tendencias en las fluctuaciones de ruido de potencia y ruido de corriente sobre las pendientes de los gráficos PSD así como de algunos otros parámetros listados en la tabla 6 ha sido reportado por Mansfeld y sus colaboradores.¹⁰⁷ Este análisis también fue discutido recientemente por Bertocci y sus colaboradores¹⁰⁸ quien evaluó varios métodos de relación de las tendencias.

Mansfeld ha discutido los efectos de las tendencias sobre el análisis de ECN para acero dulce expuesto a NaCl 0.5N (abierto al aire). La Figura 26 muestra los datos experimentales ECN en el dominio de tiempo (Figura 26a y 26b) y el dominio de frecuencia (Figura 26c, 26d y 26e). Debido al rumbo o tendencia de los datos durante la medida, las pendientes de los gráficos PSD presentaron un valor

¹⁰⁵ Mansfeld, F., Han, L., Lee, C and Zhang, G., *Electrochem. Acta* 43, 2933 -2951, 1998.

¹⁰⁶ Mansfeld, F and Lee, C., *J. Electrochem. Soc* 144, 2068 – 2083, 1997.

¹⁰⁷ Mansfeld, F., Sun, Z., Hsu, C and Nagiub, A., *Corrosion Science* 43, 341- 350, 2001.

¹⁰⁸ Bertocci, U., Huet, F., Nogueira, R and Rousseau, P., *Corrosion* 58, 337 – 351, 2002.

de -2 como lo predijo Bertocci.¹⁰⁹ Las tendencias en los datos experimentales fueron removidas asumiendo una expresión lineal de la siguiente forma:

$$V = V_0 + at \quad (69)$$

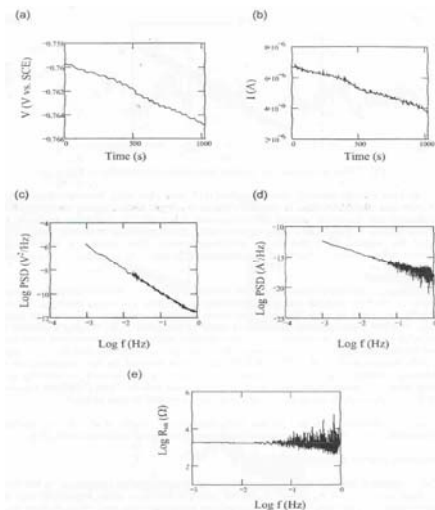
$$I = I_0 + bt \quad (70)$$

De las anteriores ecuaciones resulta que una gráfica de fluctuaciones de potenciales vs. fluctuaciones de corriente será una línea recta:

$$V = V_0 + a(I - I_0) / b \quad (71)$$

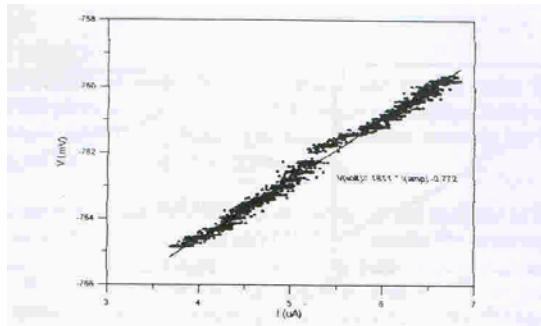
si $I = 0$ se tendrá que $V = V_0 - aI_0/b$ (72)

Figura 26. Datos de dominios de tiempo y frecuencia para un acero dulce expuesto durante 24 horas en solución de NaCl 0.5N.



¹⁰⁹ Bertocci, U., Frydman, J., Gabrielli, C., Huet, F and Keddam, M., J. Electrochem. Soc. 145, 2780 – 2793, 1998

Figura 27. Fluctuaciones de potencial vs. fluctuaciones de corriente para los datos mostrados en la Figura 26.



La Figura 27. Es un gráfico de las fluctuaciones de potencial vs. fluctuaciones de corriente para los datos ECN de una manera tosca, obtenidos después de 24 horas. Como lo predice la ecuación (71) se observa una línea recta con una pendiente de 1811 ohmios, el valor de esta pendiente esta muy cerca del valor de $R_n = 1821$ ohmios. Sin embargo, este resultado es una coincidencia y la pendiente observada en la Figura 27. es igual a $a/b = 1825$ ohmios de acuerdo con la ecuación (71) calculada de las ecuaciones lineales utilizadas para remover la tendencia, donde $a = -5.27 * 10^{-6}$ V y $b = -2.89 * 10^{-9}$ A. Según la ecuación (72), $I = 0$ ocurre a -0.771 V en concordancia con la ecuación ajustada en la Figura 57. ($V_0 = -0.759$ V y $I_0 = 6.59 * 10^{-6}$ A).

La Figura 28 muestra los datos ECN en el dominio de tiempo (Figura 28a y 28b) y en el dominio de frecuencia (Figuras 28c, 28d y 28e) después de remover la tendencia usando las ecuaciones 69 y 70, por comparación de los análisis de los datos ECN y después de remover la tendencia por el método lineal se observó que los valores de E_{par} e I_{par} llegaron a ser muy pequeños ya que la tendencia DC fue removida. Los valores de σV , σI y I_{rms} fueron también cambiados por remoción de la tendencia, sin embargo, se observó muy poco cambio para R_n

Los cambios de los valores del sesgo y de la kurtosis en el potencial y en la corriente sugieren que los datos ECN “sin tendencia” siguen una distribución normal. Una gráfica similar a la mostrada en la Figura 27 de los datos de ECN

después de remover la tendencia muestra una distribución aleatoria de los datos de potencial y corriente (Figura 29). Es interesante notar que m_V permanece cerca de -2 , mientras que m_I cambia a valores cercanos a -1 resultando un $m_{r_{sn}} = -0.54$ para 24 horas de exposición, en concordancia con la pendiente del diagrama de Bode en el ancho de banda de los datos de ECNM.

Nagiub y Mansfeld encontraron para latón expuesto en NaCl o agua de mar artificial, conteniendo además benzotriazole que la remoción de la tendencia no cambió a $m_V = -2$, pero redujo m_I desde -2 a -1 .

Figura 28. Datos de ECN, después de remover linealmente la tendencia en los dominios del tiempo y de la frecuencia para un acero dulce expuesto durante 24Horas en una solución 0.5N de NaCl.

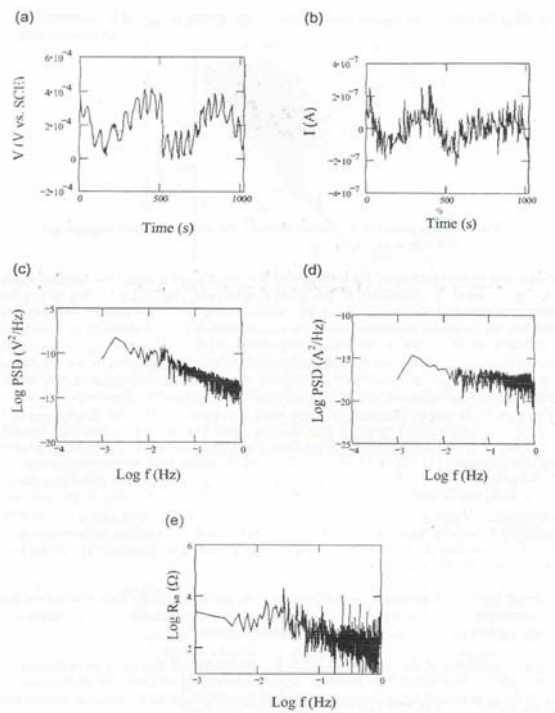
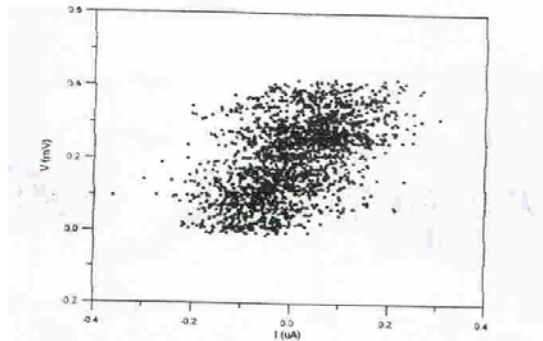


Figura 29. Gráfico de fluctuaciones de potencial vs. fluctuaciones de corriente después de remover linealmente los datos mostrados en la Figura 28.



Se utilizó también el método de remoción promedio móvil de Tan (MAR),¹¹⁰ sin embargo las gráficas resultantes de PSD tuvieron pendientes positivas. Una evaluación detallada de este método utilizando datos de ECN teóricos mostró que el método MAR no remueve una línea recta de acuerdo con la ecuación 66, pero en vez de ello remueve una línea recta con pequeñas etapas de potencial y corriente superpuestas que cambian los datos de ECN originados de una manera errónea. Por lo tanto este método no es recomendado para remover las tendencias de los datos de ECN experimentales. Bertocci y sus colaboradores¹¹¹ están de acuerdo con esta conclusión.

Asimetría: la aproximación experimental descrita anteriormente para ECN asume el comportamiento idéntico de los dos electrodos apareados. Sin embargo puede ocurrir asimetría durante un ECNM especialmente para casos de muy bajas velocidades de corrosión como corrosión localizada y metales recubiertos con polímeros. El último caso ha sido discutido en detalle por Mansfeld y sus colaboradores¹¹² quienes evaluaron el efecto de la asimetría de los electrodos sobre el análisis de los datos de impedancia y ruido electroquímico.

Cuando el recubrimiento polimérico desarrolla defectos sobre un electrodo, mientras el recubrimiento sobre el otro electrodo permanece perfecto, los datos de ECN y EIS son dominados por la impedancia del recubrimiento no dañado. Esta situación plantea problemas severos en el monitoreo de la corrosión ya que el

¹¹⁰ Tan, Y., Bailey, S and Kinsella, B., Corrosion Science 38, 1681 – 1702, 1996.

¹¹¹ Bertocci, U., Huet, F., Nogueira, R and Rousseau, P., Corrosion 58, 337 – 346, 2002.

¹¹² Mansfeld, F., Chen, C., Lee, C and Xiao, H., Corrosion Science 38, 497 – 510, 1996.

recubrimiento dañado no se puede detectar. Bautista y sus colaboradores¹¹³ así como Cottis¹¹⁴ han discutido la influencia de la asimetría del electrodo sobre la interpretación de los datos ECN.

La utilización de celdas asimétricas en ENA ha sido discutida por Aballe y sus colaboradores¹¹⁵ quien demostró que en ciertos casos las medidas ECNM sobre celdas asimétricas pueden ser analizadas y entendidas.

2.5.4.2. Limitaciones de interpretación de datos: en cuanto a la relación entre la resistencia de ruido y la resistencia de polarización; muy a menudo se ha asumido que R_n es igual a R_p para todos los casos; se ha mostrado repetidamente que esta igualdad solamente existe para aquellos sistemas para los cuales la impedancia ha alcanzado su límite DC en el rango Δf usado para la ECNM. Intentos como los de Bierwagen¹¹⁶ por derivar una relación teórica entre R_n y R_p para sistemas simples ha sido desechada debido a suposiciones incompletas y derivaciones dudosas.

Mansfeld y sus colaboradores¹¹⁷ ha llevado a cabo ENA para varios sistemas activos y pasivos en medio de cloruro de sodio. La Figura 30 muestra una comparación de la gráfica de ruido espectral ($\log R_{sn}(f)$ vs $\log f$) y la gráfica de impedancia ($\log |Z|$ vs. $\log f$) para el sistema pasivo SS316L en solución ringer. Además se ilustra la dependencia de la frecuencia de $R_n(f)$. $R_n(f)$ se obtuvo por eliminación sucesiva de datos de ECN a las frecuencias más altas resultando valores más bajos de f_{max} . Mientras f_{min} se mantiene.

Es obvio que estos datos de R_n no tienen relación con las propiedades de impedancia del sistema SS316L/solución ringer. En general una concordancia de

¹¹³ Bautista, A., Bertocci, U and Huet, F., J. Electrochem. Soc. 148, B412, 2001.

¹¹⁴ Cottis, R., Corrosión 57, 265 – 278, 2001.

¹¹⁵ Aballe, A., Bautista, A., Bertocci, U and Huet, F., Corrosión 57, 35 – 52, 2001.

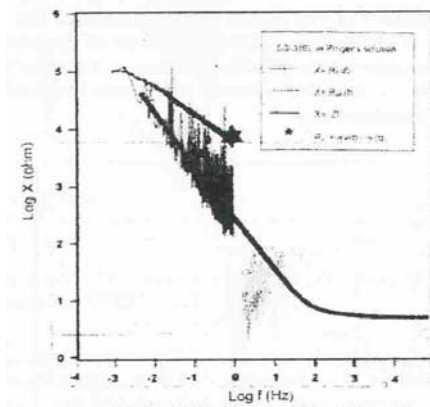
¹¹⁶ Bierwagen, G., J. Electrochem. Soc. 141, L155, 1994.

¹¹⁷ Mansfeld, F., Sun, Z and Hsu, C., Electrochem. Acta 46, 3651 - 3663, 2001.

R_n y R_p solamente se puede esperar para el caso donde f_{max} es más baja que la frecuencia del punto del rompimiento f_b , la cual se define como la frecuencia para la cual el ángulo de fase θ es igual -45° . Para los datos en la Figura 30 f_b tiene un valor alrededor de 0.2mHz lo que hace que sea muy difícil, sino imposible, obtener datos de ECN para valores en donde $R_n = R_p$. Problemás similares se encontraron para muestras de acero recubiertas con polímero, expuestas a agua de mar artificial. Mansfeld y Lee¹¹⁸ han discutido la dependencia de la frecuencia de R_n para metales recubiertos con polímeros. Para recubrimientos poliméricos muy protectores con espectros capacitivos dentro de Δf , R_n se encontró dependiente de f y por lo tanto no se puede esperar una relación definida para algún recubrimiento en particular o para algún acero. Por otra parte, para recubrimientos severamente degradados para los cuales la impedancia ha alcanzado su límite de dc dentro de Δf , R_n fue igual a R_p con el significado que estos parámetros dependen del circuito equivalente apropiado para un sistema metal / recubrimiento dado.

Aballe y sus colaboradores¹¹⁹ han discutido la relación de R_n y R_p en detalle. Ellos señalan que para celdas asimétricas el significado de R_n es dudoso. En la mayoría de los casos se espera que produzca valores cercanos a R_p en el electrodo con menos ruido.

Figura 30. $R_{sn}(f)$, $R_n(f)$ y $|Z|$ de SS316L expuesto en solución ringer por 12 días.



¹¹⁸ Mansfeld, F and Lee, C., J. Electrochem. Soc. 144, 2068, 1997.

¹¹⁹ Aballe, A., Bautista, A., Bertocci, U and Huet, F., Corrosión 57, 35 – 52, 2001.

El significado del índice de localización LI: Mansfeld y Sun¹²⁰ han evaluado el significado de LI obtenido de las medidas de ECNM. El valor experimental de LI para acero dulce expuesto a una solución 0.5M de NaCl durante 24 horas fue de 0.07 y para una exposición de 48 horas fue de 0.03, mientras que para otra prueba los valores de LI fueron de 0,16 y 0.17 respectivamente. Para la aleación Ti-6Al-4V expuesta en una solución ringer durante 24 horas, el valor de LI fue de 0.94, para Al2024 expuesto en una solución de NaCl 0.5M el valor de LI fue de 0.79 después de 2 horas y cambio a 0.16 después de 48 horas, mientras que para Al6016 el valor de LI después de 2 horas fue de 0.99 y después de 48 horas cambio a 0.07. La variación del valor de LI en el sistema acero dulce/ NaCl se debe a que ocurre corrosión uniforme en este sistema y la aleación Ti es pasiva en la solución de ringer, surge la pregunta de porqué LI tiene un valor cercano a 0 y 1 respectivamente para cada uno de estos sistemas. También se observó picado para cada una de las dos aleaciones de Al después de 48 horas, pero el valor de LI fue cercano a 0.

La respuesta a la pregunta proveniente de la observación experimental resumida anteriormente se puede encontrar por inspección de la definición de LI dado en la tabla 6, la cual muestra que un LI = 1 se observaría para sistemas ideales en los cuales los dos electrodos del mismo material tienen idéntica genética de corrosión, por ejemplo $\bar{x} = 0$. esta situación aparentemente ocurrió para la aleación de Ti donde justamente grandes fluctuaciones de corriente ocurrieron alrededor del valor medio I_{par} , el cual fue muy pequeño para el acero dulce, los datos individuales mostraron solo pequeñas fluctuaciones alrededor de I_{par} , la cual fue muy grande. Para las aleaciones de aluminio es completamente probable que la asimetría de los dos electrodos desarrollada con el aumento del tiempo de exposición produzca grandes valores de I_{par} . Con base en los resultados discutidos

anteriormente se ha concluido que LI sería considerado como una medida de la desviación de un sistema de comportamiento ideal para el cual LI es igual a 1 y no como un indicador del mecanismo de corrosión.¹²¹

El significado de las pendientes de las gráficas PSD en 1988 Searson y Dawson basados en las medidas de ECNM para un acero dulce expuesto en una solución de H₂SO₄ 0.5N sugieren que la pendiente de la gráfica de potencial PSD es indicativo del mecanismo de corrosión siendo característico para la corrosión por picado una pendiente de -1, mientras que una pendiente de -2 se supuso para la corrosión uniforme.¹²² Desde entonces este concepto ha sido a menudo aplicado hacia la interpretación de datos de ECN a pesar de la falta de una derivación teórica.

Debido al que en ECNM el ancho de banda es limitado, solamente una pequeña porción del espectro de impedancia se puede comparar con la gráfica de ruido espectral calculada de las gráficas PSD de potencial y corriente. Para metales pasivos la gráfica de ruido espectral caerá en la región capacitiva, donde $m_z = -1$, lo cual significa que $m_v = 2$ y $m_l = 0$ como se observó para el sistema SS316L/solución ringer, (Figura 30). Para el sistema acero dulce/NaCl, la gráfica de ruido espectral se localizó en la región de transición de la gráfica de bode con $m_{rsn} = -0.46$ (Figura 28). Para el sistema latón/NaCl+ BTA se obtuvieron resultados similares con $m_{rsn} = -0.60$ (Figura 26). Para el sistema Al₂O₃/NaCl la gráfica de ruido de impedancia fue localizada en la región de línea de transición de la gráfica de Bode, lo cual es característico de corrosión localizada (picado) (Figura 27). La pendiente de esta gráfica es cercana a -0.5, lo cual es también la pendiente que se observó para los procesos de difusión. Es claro que no es posible determinar que en este caso ha ocurrido corrosión localizada basada solamente en la información proporcionada por la gráfica de ruido de impedancia.

¹²⁰ Mansfeld, F and Sun, Z., Corrosión 55, 915 - 940, 1999.

¹²¹ Mansfeld, F., Sun, Z., Hsu, C and Naguib, A., Corrosión Science 43, 341 - 358, 2001.

¹¹⁹ Dawson, J., J. Electrochem. Soc., 135, 1908 - 1919, 1988.

3. METODOLOGÍA.

La metodología empleada en esta investigación fue enfocada a la evaluación de la corrosión en caliente de las aleaciones AISI304H, T22 (2¼ Cr – 1 Mo) y T91 (9 Cr – 1 Mo modificado), generada por productos de combustión, mediante el uso de métodos electroquímicos (Resistencia a la Polarización Lineal, Impedancia Electroquímica, Extrapolación de Tafel y Ruido Electroquímico). Los resultados obtenidos, servirán para adquirir un mayor conocimiento de la problemática que se presenta en el campo de la corrosión a alta temperatura, en ambientes que contienen cenizas fundidas. Esta investigación se realizó siguiendo las etapas descritas en la figura 31 y una breve descripción de cada una de las etapas desarrolladas se hace a continuación:

3.1. Revisión Bibliográfica.

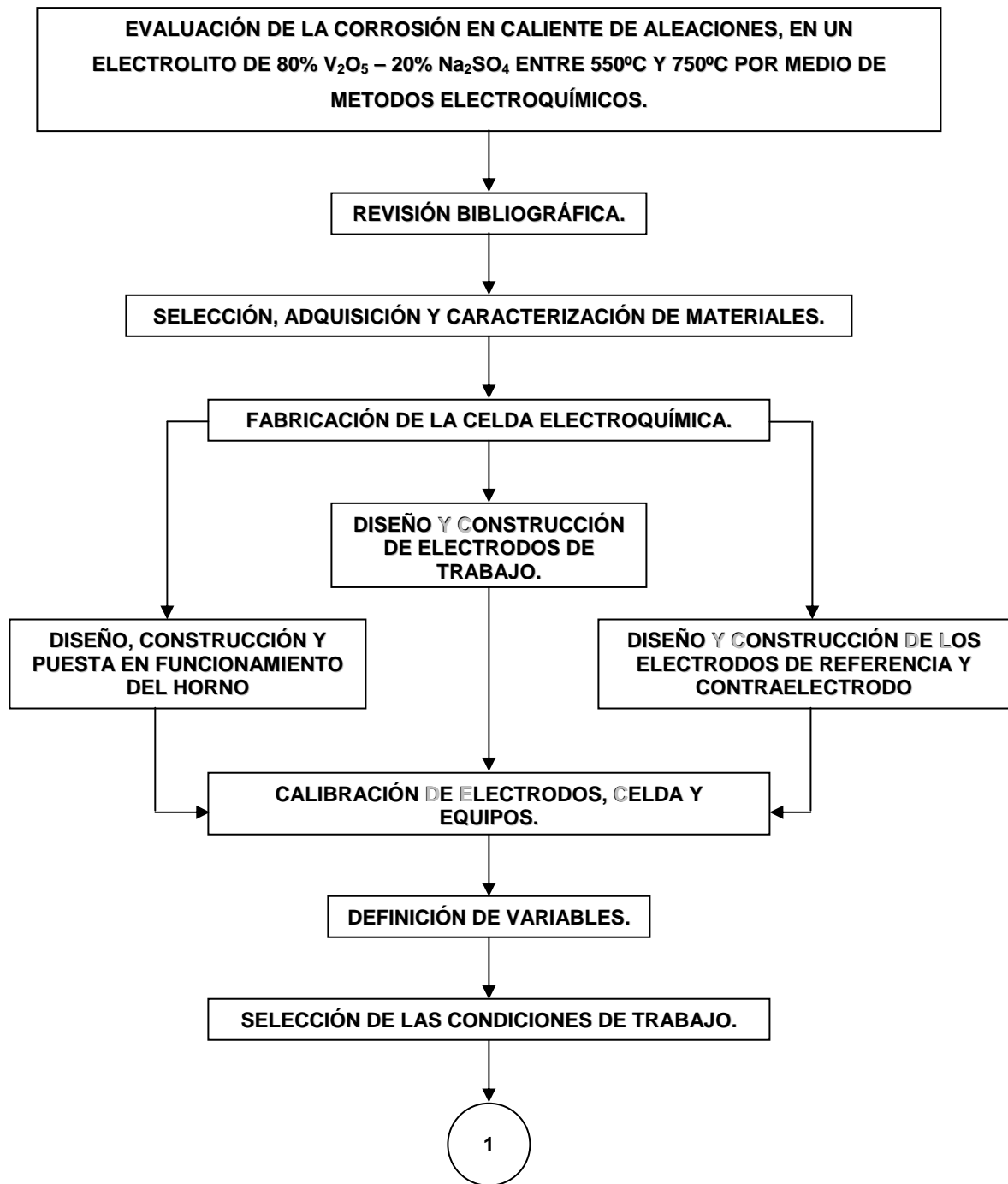
Primera etapa de la investigación, se realizó una revisión del estado del arte, en lo que respecta al fenómeno corrosión en caliente, consultando libros, revistas, Internet, memorias de congresos nacionales e internacionales y contactando a investigadores de otros centros de investigación.

3.2. Selección, Adquisición y Caracterización de Materiales.

Se seleccionaron y adquirieron los materiales de trabajo. Además, se realizó la caracterización química y mecánica, de las aleaciones seleccionadas, en el laboratorio de tecnología y caracterización de materiales de ECOPETROL ICP. Los valores obtenidos en el laboratorio son presentados en las tablas 7 y 8.

En la tabla 9 se aprecia la descripción del ataque realizado a las probetas de las aleaciones seleccionadas.

Figura 31. Diagrama de flujo de la metodología aplicada en esta investigación.



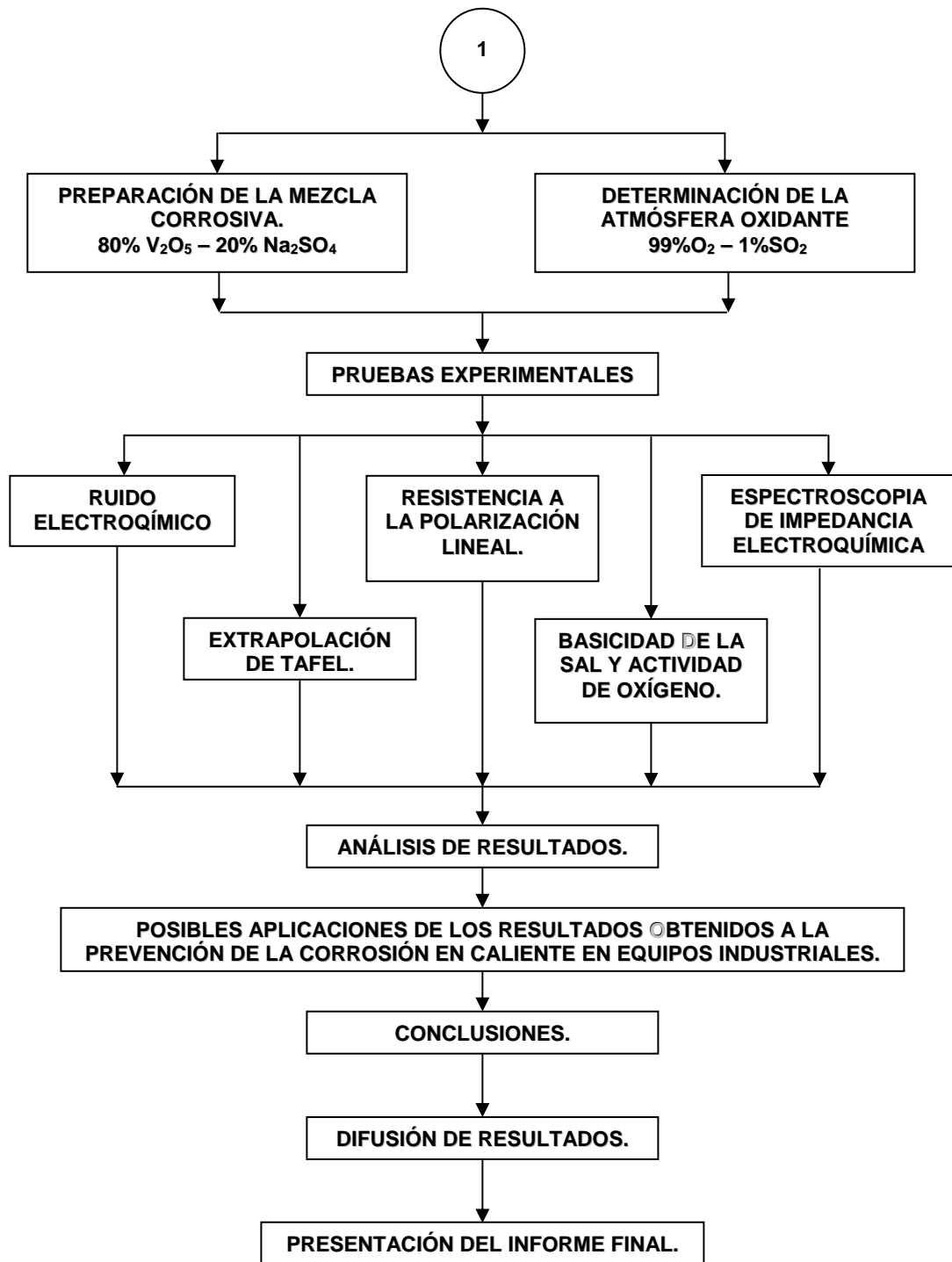


Tabla 7. Composición química de las aleaciones seleccionadas.

COMPOSICIÓN QUÍMICA	AISI 304H	T22	T91
%C	0.045	0.09	0.094
%Mn	1.475	0.49	0.431
%P	0.013	0.015	0.016
%S	0.003	0.01	0.006
%Si	0.457	0.31	0.37
%Cu	0.494	0.02
%Ni	8.333	0.077
%Cr	18.06	2.19	8.618
%Mo	0.456	0.91	0.965
%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

Tabla 8. Propiedades mecánicas de las aleaciones seleccionadas.

PROPIEDADES MECÁNICAS	AISI 304H	T22	T91
RESISTENCIA ÚLTIMA (Mpa)	631.85	543.9	671.04
ESFUERZO DE FLUENCIA (Mpa)	277.715	339.8	489.75
%e	69.24	30.74	25.56
DUREZA (HB)	162	215	219

Tabla 9. Descripción del normalizado realizado a las aleaciones seleccionadas.

ALEACIÓN	TEMPERATURA	TIEMPO
AISI304H	1100°C	2h
T91	850°C	2h
T22	850°C	2h

En las figuras 32 a la 37, se muestran las microfotografías de los aceros seleccionados para estudio.

Figura 32. Microestructura del acero T91 en estado de entrega, atacado con villeda. a) 20X, b) 50X, c) 100X.

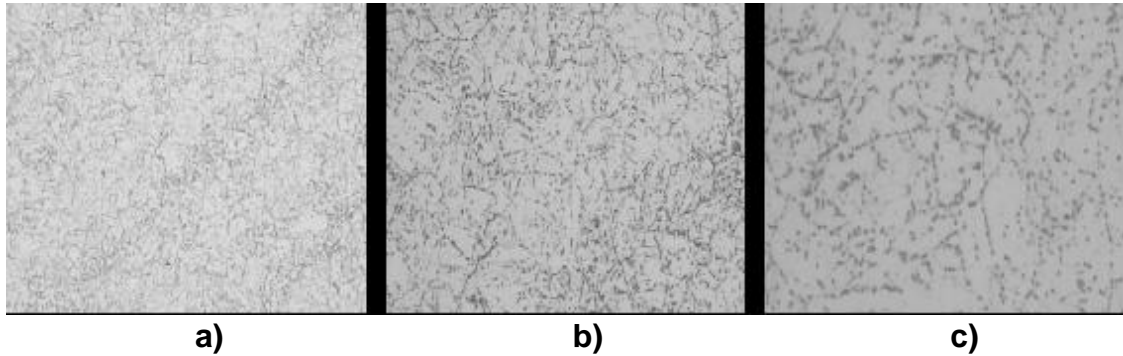


Figura 33. Microestructura del acero T91 normalizado, atacado con villeda. a) 20X, b) 50X, c) 100X.

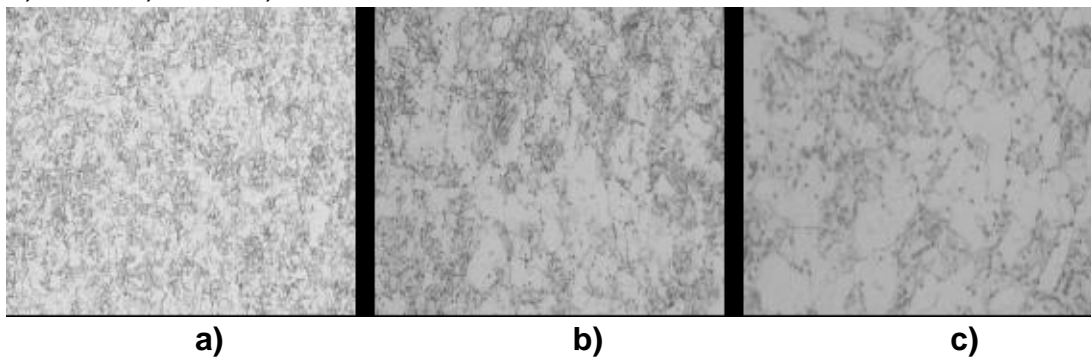


Figura 34. Microestructura del acero AISI304H, en estado de entrega, atacado con ácido oxálico. a) 20X, b) 50X, c) 100X

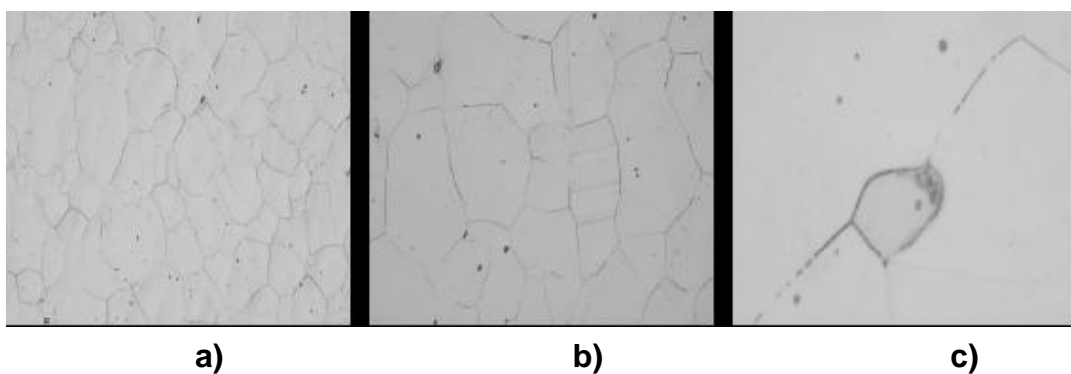


Figura 35. Microestructura del acero AISI304H normalizado, atacado con ácido oxálico. a) 20X, b)50X, c)100X.

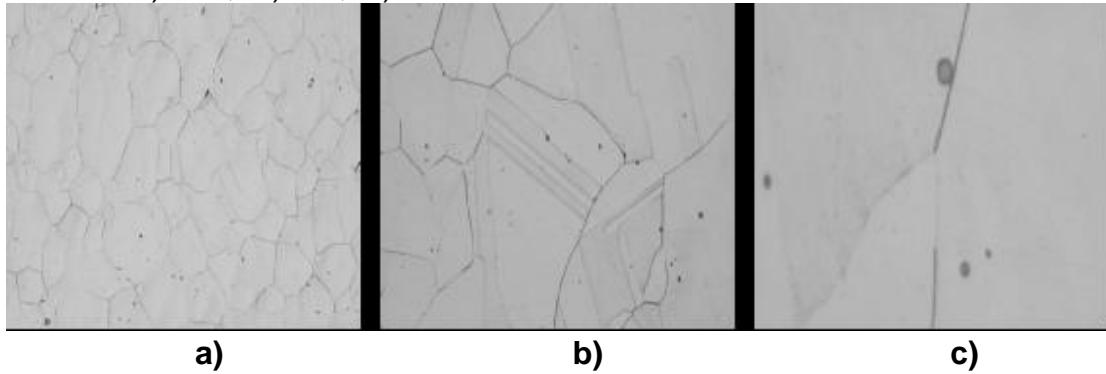


Figura 36. Microestructura del acero T22, en estado de entrega, atacado con vellela, a) 20X, b)50X, c)100X .

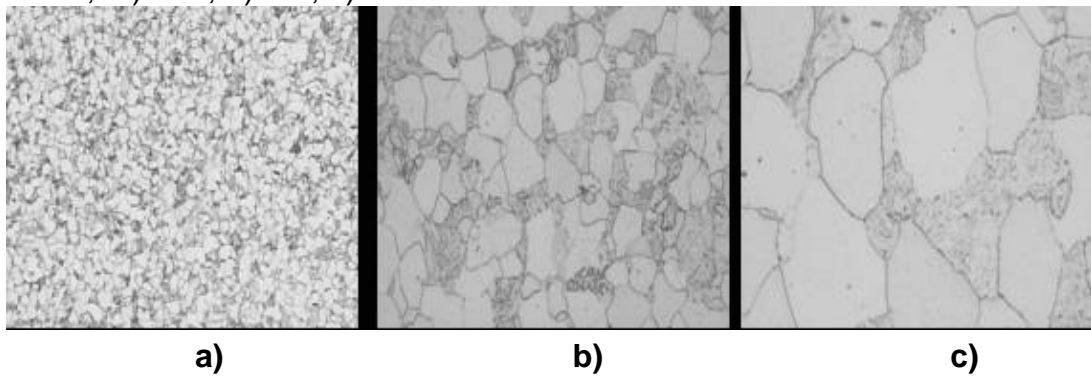
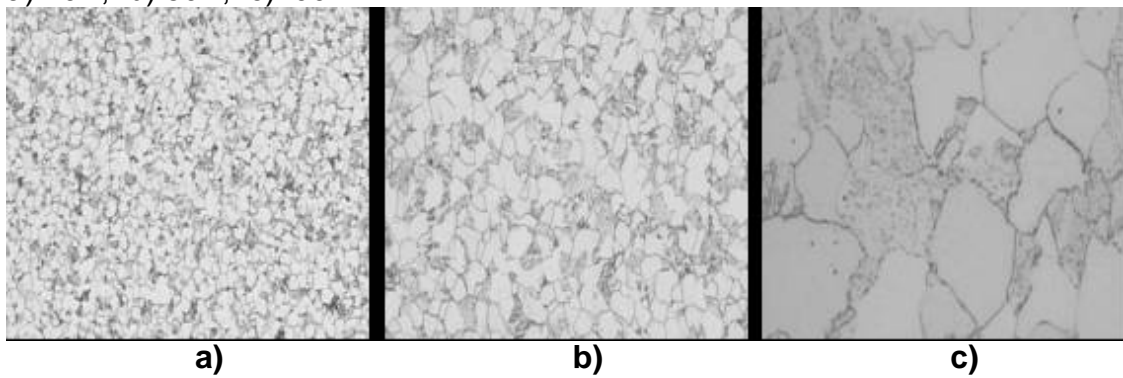


Figura 37. Microestructura del acero T22 normalizado, atacado con vellela. a) 20X, b) 50X, c)100X.



3.3. Fabricación de la celda electroquímica.

En la fabricación de la celda para ensayos electroquímicos se tuvieron en cuenta las siguientes etapas:

3.3.1. Diseño, construcción y puesta en funcionamiento del horno: se diseñó un horno circular montado verticalmente, con tapa en la parte superior, cuya longitud de calentamiento fue de 16 cm. y con un diámetro de 9 cm. El horno tiene un revestimiento en acero inoxidable, con aislamiento en fibra cerámica y elementos de calentamiento en porcelana con resistencias embebidas. La temperatura máxima de trabajo 1250°C. El horno diseñado, se muestra en la figura 38.

Figura 38. Celda, diseñada y construida, para el desarrollo de ensayos electroquímicos.



3.3.2. Diseño y construcción de electrodos de trabajo: las aleaciones utilizadas para este fin fueron el acero inoxidable austenítico AISI304H y los aceros inoxidables ferríticos 9Cr – 1 Mo modificado (T91) y 2¼Cr – 1Mo (T22). Las probetas se maquinaron a dimensiones de 9x9x3 mm y se pulieron hasta lija 600.

Los bordes de las muestras se suavizaron para asegurar una distribución homogénea del óxido sobre la superficie y evitar la generación de corrosión localizada, un esquema de estos electrodos se presenta en las figuras 39 y 40.

3.3.3. Diseño y construcción de los electrodos de referencia y contraelectrodo: un esquema de los electrodos de referencia y contraelectrodo diseñados es mostrados en las Figuras 39 y 40, se fabricaron con tubos de mullita, en cuyo interior llevan un alambre de platino de alta pureza, cuya función era llevar la respectiva señal al potenciostato y que estaba fijado con un cemento cerámico resistente a altas temperaturas.

Figura 39. Esquema de los Eléctrodos de trabajo, referencia y contraelectrodo

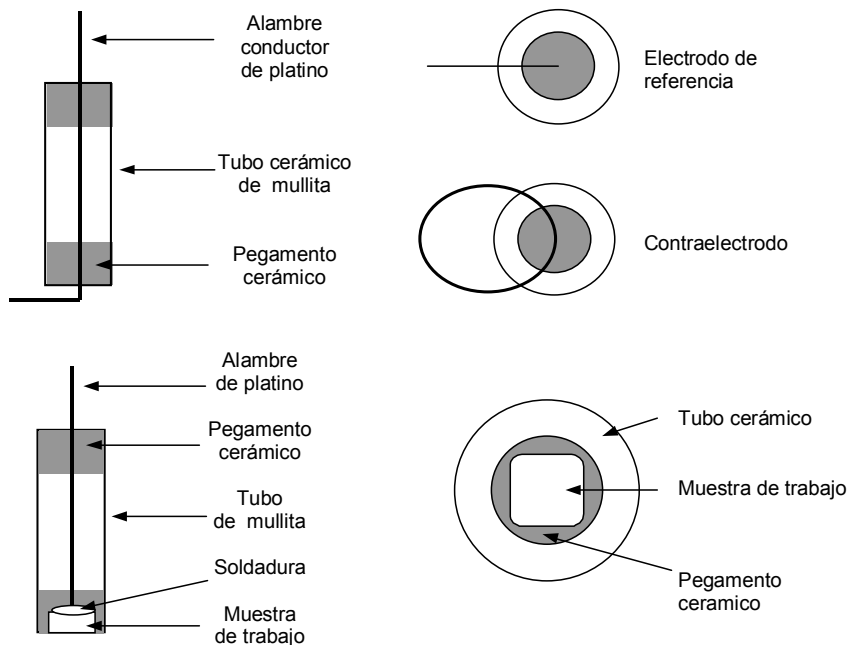
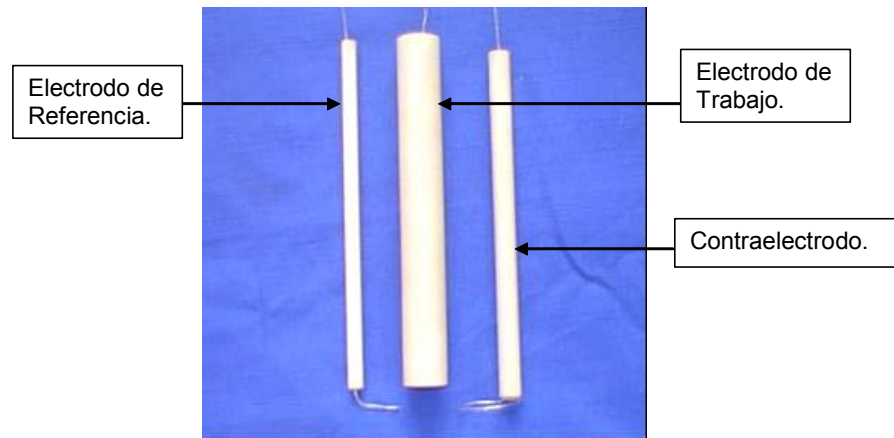


Figura 40. Electrodo de trabajo, referencia y contraelectrodo, diseñados y contruidos para los ensayos.



3.4. Calibración de electrodos, celda y equipos.

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

El potencióstato GAMRY se calibró bajo norma ASTM – G5, y los valores reportados durante la calibración estaban dentro del rango permitido por la norma.

La calibración de la celda electroquímica, consistió en el diseño, adecuación y puesta en funcionamiento de los accesorios que se requerían para el desarrollo de cada ensayo: tapa del reactor, termopozo, con su respectiva termocupla, sistema de enfriamiento de la tapa, sistema de entrada y salida de gas, electrodo de trabajo, electrodo de referencia y contraelectrodo. El diseño de la celda electroquímica puede verse en la figura 38.

3.5. Definición de variables.

Las variables que se tuvieron en cuenta para el desarrollo de la investigación fueron las siguientes:

3.5.1. Tiempo: se observó que el deterioro de las probetas a través del tiempo, es un factor importante. Pruebas preliminares mostraron que 5 (cinco) horas de exposición de las probetas en las sales fundidas, era suficiente para consumirlas totalmente.

3.5.2. Temperatura: se tuvo en cuenta la temperatura real de trabajo, en caldera, de las aleaciones seleccionadas.

3.6. Selección de las condiciones de trabajo.

Teniendo en cuenta lo reportado en la revisión bibliográfica y lo observado en las visitas realizadas a las termoeléctricas se optó por definir las siguientes condiciones de trabajo en laboratorio:

3.6.1. Temperatura: se determinó un rango de temperatura comprendido entre 550°C y 750°C para los aceros 2¼Cr – 1Mo modificado (T22) y 9Cr – 1Mo (T91), para el acero AISI304H, el rango de temperatura estaba comprendido entre 550°C y 700°C.

3.6.2. Tiempo: se determinó llevar los ensayos a 3 (tres) horas, realizando medidas electroquímicas desde el momento en que el horno alcanza la temperatura de ensayo y después de una, dos y tres horas de ensayo.

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

3.6.4. Preparación de la mezcla corrosiva: el electrolito utilizado en el desarrollo de esta investigación es una mezcla de sales compuesta por 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ en peso, cuya preparación fue la siguiente, para un total de 100g. de sal.

- Se pesaron 800 g. de pentóxido de vanadio (V₂O₅) y 200 g. de sulfato de sodio (Na₂SO₄), de carácter analítico.
- Se maceraron, durante 45 min. en un mortero, para eliminar los grumos presentes en la sal.
- Se mezclaron durante 30 min. con el fin homogenizar completamente la mezcla.
- Se guardó la mezcla en un recipiente adecuado y se introdujo en un desecador para evitar adsorbiera humedad.

3.6.5. Determinación de la atmósfera oxidante: para garantizar una atmósfera similar a la de una caldera, se determinó utilizar una mezcla gaseosa compuesta por 99%SO₂ – 1%O₂ y así garantizar una atmósfera oxidante en el momento de realizar las pruebas electroquímicas. El flujo de la mezcla gaseosa a través del reactor fue aproximadamente 10 c.c./min.

3.7. Pruebas experimentales.

Una vez preparado el agente corrosivo y conociendo todos los aspectos que influyen en el desarrollo de la investigación se realizaron los ensayos experimentales, aplicando las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización lineal, extrapolación de Taffel, espectroscopia de impedancia electroquímica y ruido electroquímico. Además de lo anterior, se determinó la basicidad de la sal y la actividad de oxígeno, con el fin de determinar el mecanismo de corrosión en la interfase óxido – sal – metal.

3.8. Análisis de resultados.

Los resultados obtenidos durante el desarrollo de la presente investigación fueron analizados minuciosamente y un completo análisis de estos es mostrado en el capítulo de resultados y análisis de resultados.

3.9. Posibles aplicaciones de los resultados obtenidos a la prevención de la corrosión en caliente en equipos.

Se sugieren unas posibles aplicaciones de la metodología propuesta en la presente investigación para monitorear la corrosión por sales fundidas que se presenta en las calderas de las termoeléctricas, además se sugiere que se continúe la investigación con la implantación de sensores remotos para monitorear el ataque corrosivo a alta temperatura en los materiales de dichos equipos.

3.10. Conclusiones.

Con base en los resultados obtenidos durante el desarrollo de la investigación se redactaron las conclusiones pertinentes para cada caso.

3.11. Difusión de resultados.

Se publicaron dos artículos, La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) aplicada al estudio del mecanismo de la corrosión en caliente por sales fundidas y Aplicación de la técnica de ruido electroquímico para la evaluación de la corrosión en caliente por sales fundidas, en la revista DYNA, N° 144, ISSN 0012 – 7353, noviembre 2004.

Además de lo anterior se realizó una ponencia en la I Conferencia Colombiana de Tribología y Fenómenos de Superficie, realizada en la ciudad de Medellín en Octubre 27, 28 y 29 del 2004.

3.12. Presentación del informe final.

El marco teórico desarrollado, el estado del arte consultado, los resultados obtenidos y las conclusiones obtenidas en esta investigación serán compilados en un informe final.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

En este capítulo se mostraran los resultados de mayor relevancia obtenidos durante el desarrollo de la presente investigación.

4.1. CURVAS DE POLARIZACIÓN (CURVAS TAFEL).

En las figuras 41, 42 y 43 se muestran las curvas de polarización (Tafel), para las aleaciones AISI304H, T22 (2¼Cr – 1Mo modificado) y T91 (9Cr – 1Mo) expuestas a sales fundidas compuestas de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ en un ambiente oxidante de 99%O₂ – 1%SO₂ a 700°C. De estas gráficas se obtuvieron las respectivas pendientes anódicas y catódicas, mostradas en la tabla 10, que en conjunto con la resistencia hallada por las técnicas de resistencia a la polarización lineal, espectroscopia de impedancia electroquímica y ruido electroquímico determinaron las velocidades de corrosión para cada una de las aleaciones seleccionadas y el comportamiento electroquímico de las diferentes interfases.

Figura 41. Curvas Tafel para el acero AISI304H expuesto a sales fundidas 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ en un ambiente oxidante de 99%O₂ – 1%SO₂ a 650°C, 700°C y 750°C después de 3 horas.

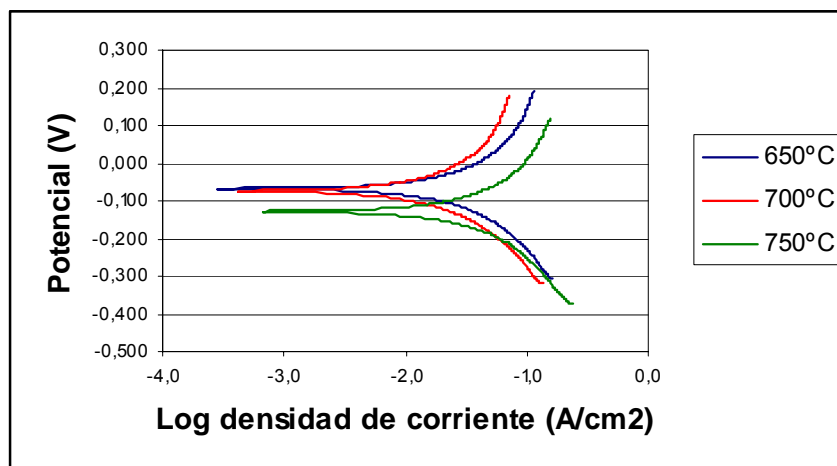


Figura 42. Curvas Tafel para el acero T22 (2¼Cr – 1Mo) expuesto a sales fundidas 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ en un ambiente oxidante de 99%O₂ – 1%SO₂ a 550°C, 600°C, 650°C y 700°C después de 3 horas.

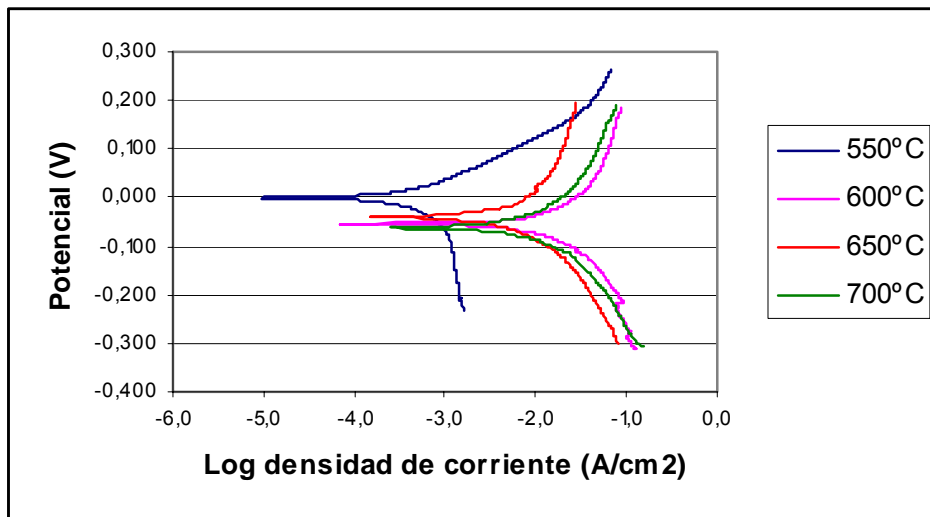
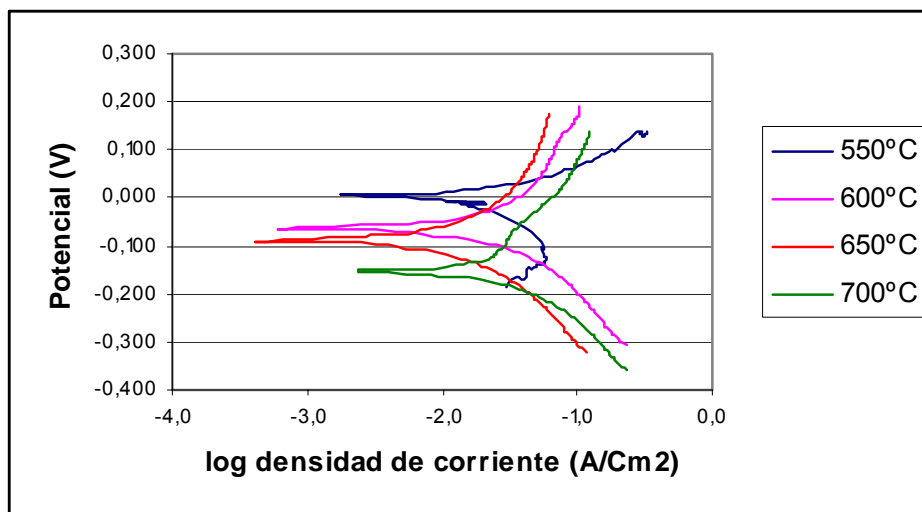


Figura 43. Curvas Tafel para el acero T91 (9Cr – 1Mo modificado) expuesto a sales fundidas 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ en un ambiente oxidante de 99%O₂ – 1%SO₂ a 550°C, 600°C, 650°C y 700°C después de 3 horas.



Se observó que para las aleaciones AISI304H y T22 al aumentar la temperatura, las curvas se desplazan hacia la derecha lo que indica un aumento en la corriente de corrosión y por ende un aumento en la velocidad de corrosión, también se observó que para la aleación T91, la corriente de corrosión y por tanto la velocidad de corrosión disminuyeron hasta los 650°C, incrementándose notoriamente por encima de esta temperatura.

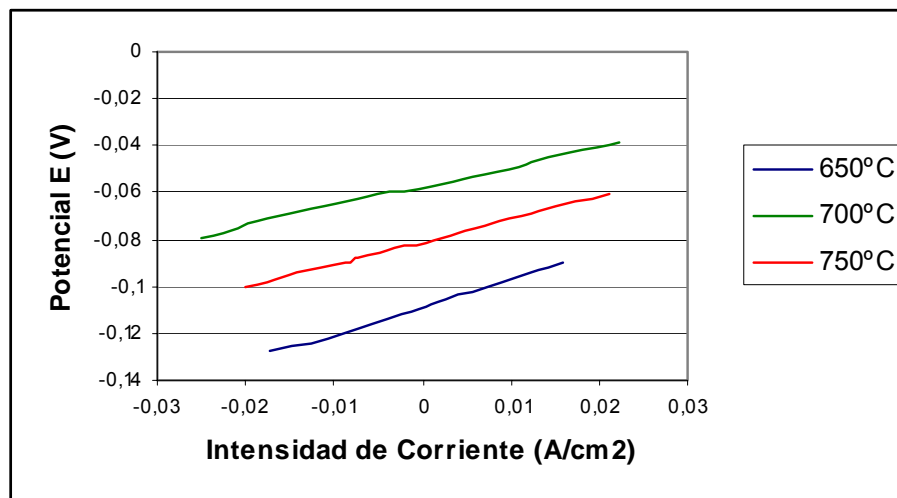
Tabla 10. Constantes de Tafel anódica (β_a) y catódica (β_c). Constante de Stern – Geary (β), obtenidas a partir de las curvas de Tafel después de 3 horas de exposición en la sal 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄.

ACERO	T(°C)	β_a	β_c	β
304H	550	0.393571	0.198162	0.057229999
	600	0.203741	0.149385	0.037424998
	650	0.197898	0.195807	0.042737070
	700	0.158931	0.182753	0.036910892
	750	0.173758	0.179328	0.038319380
T91	550	0.213247	0.098321	0.029220149
	600	0.160981	0.173328	0.036241097
	650	0.214437	0.183223	0.042901637
	700	0.169958	0.133808	0.032508025
T22	550	0.20036	0.094124	0.027807103
	600	0.151179	0.163192	0.034076416
	650	0.186282	0.200787	0.041958905
	700	0.142507	0.179522	0.034495699

4.2. RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL.

En las figuras 44, 45, 46, 47, 48 y 49 muestran las gráficas de resistencia a la polarización lineal para las aleaciones AISI304H, T22 (2¼Cr – 1Mo) y T91 (9Cr – 1Mo modificado), en contacto con un electrolito compuesto de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a temperaturas de 650°C a 750°C, para la aleación AISI304H y 550°C a 700°C para los otros dos aceros, a 0 horas (momento en que el horno alcanza la temperatura de trabajo) y 2 horas después. Las gráficas correspondientes a los tiempos de 1 hora y 3 horas se podrán observar en el anexo A.

Figura 44. Diagrama de resistencia a la polarización del acero AISI304H expuesta a sales fundidas compuestas a 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a las 0 horas.



Los valores de resistencia a la polarización, R_p , (pendiente de la curva) determinados a partir de las gráficas de resistencia a la polarización lineal, corriente de corrosión y velocidades de corrosión se presentan en las tablas 11, 12 y 13

Figura 45. Diagrama de resistencia a la polarización del acero AISI304H expuesta a sales fundidas compuestas a 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ después de 2 horas.

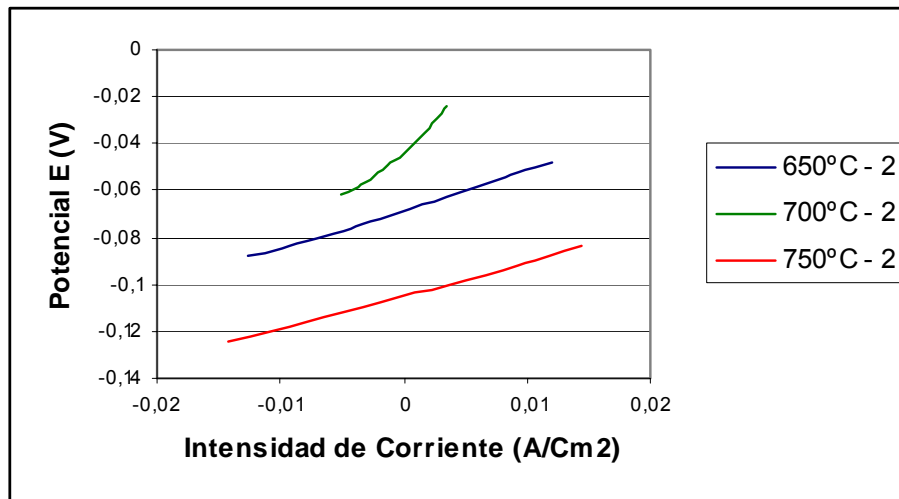


Figura 46. Diagrama de resistencia a la polarización del acero T22 expuesta a sales fundidas compuestas a 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a las 0 horas.

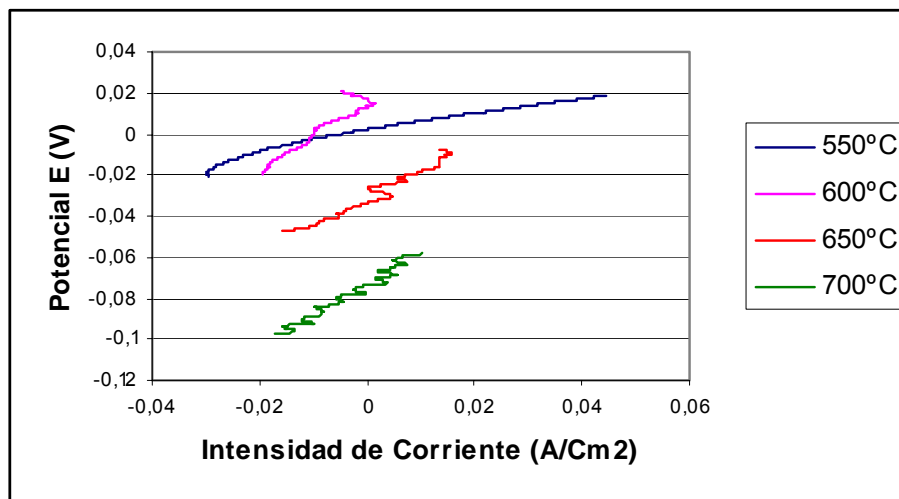


Figura 47. Diagrama de resistencia a la polarización del acero T22 expuesta a sales fundidas compuestas a 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ después de 2 horas.

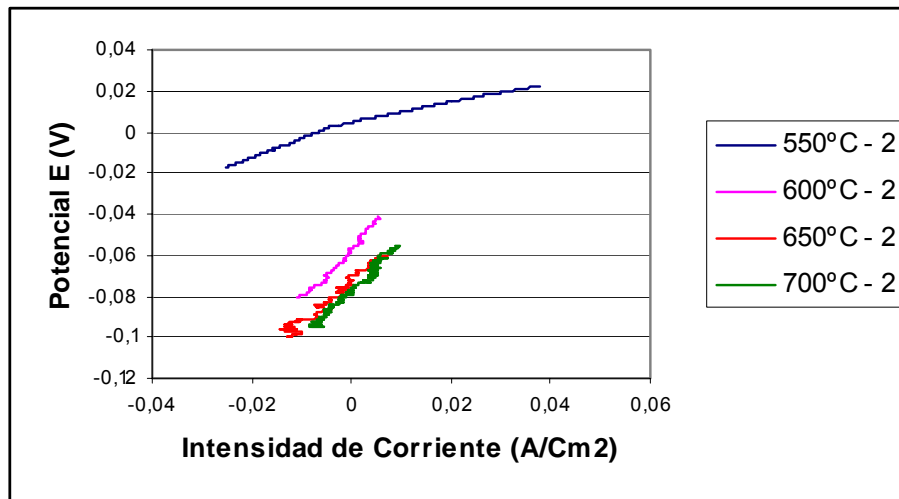


Figura 48. Diagrama de resistencia a la polarización del acero T91 expuesta a sales fundidas compuestas a 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a las 0 horas.

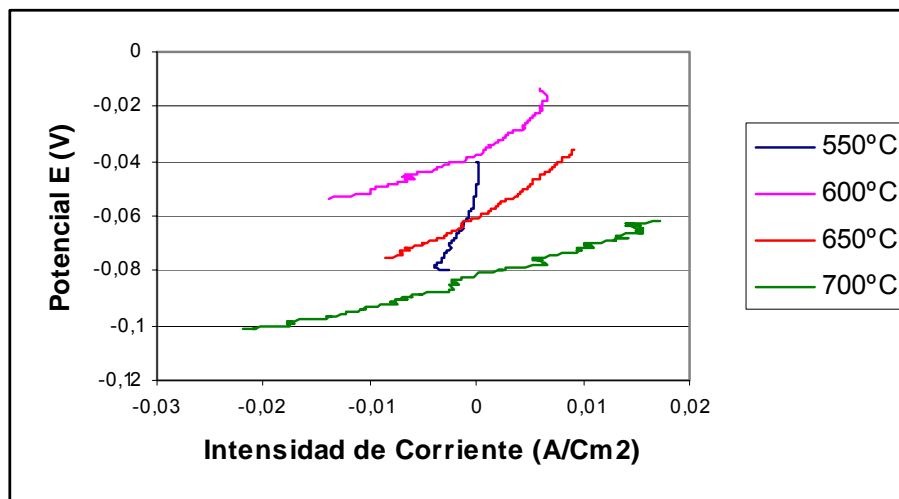
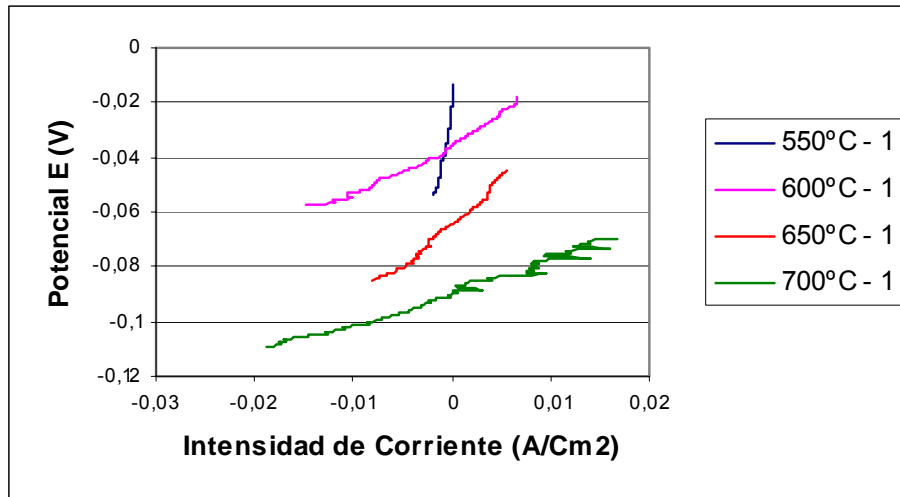


Figura 49. Diagrama de resistencia a la polarización del acero T91 expuesta a sales fundidas compuestas a 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ después de 2 horas.



En las tablas 11, 12 y 13 se pueden observar las corrientes de corrosión (I_{CORR}) y las velocidades de corrosión halladas por la técnica de resistencia a la polarización lineal.

De los resultados obtenidos se observó que la aleación AISI304H presentó las mayores velocidades de corrosión, por lo tanto se puede afirmar que es esta la que menor resistencia opone al ataque corrosivo por sales fundidas (80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄) en ambientes oxidantes a elevadas temperaturas.

Se observó, también, que para la aleación AISI304H las mayores velocidades de corrosión para todas las temperaturas se presenta a las cero horas (instante en que el horno alcanza la temperatura de trabajo) comparadas con las reportadas después de una, dos y tres horas de iniciado el ensayo, indicando que en ese momento la fina película de óxido protector formada por acción del ambiente oxidante (99%O₂ – 1%SO₂) era atacada y destruida por el depósito de sales fundidas (80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄).

Tabla 11. Velocidades de corrosión, en el acero AISI304H en contacto con un electrolito de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄, determinadas por resistencia a la polarización lineal (Rp).

Temperatura °C	Tiempo (hrs)	Resistencia a la Polarización (Rp).		
		Rp	Icorr (μA/Cm ²)	Vcorr (mpy).
550	0	1.0793	53025.1	560.1
	1	1.7273	33132.6	350
	2	1.1631	49208.9	519.8
	3	1.5571	36754.2	388.3
600	0	1.3022	28739.8	303.6
	1	4.2401	8826.4	93.2
	2	5.5529	6739.7	71.2
	3	19.879	1882.6	19.88
650	0	1.2335	34646.9	365.9
	1	1.4675	29122.3	307.6
	2	1.7643	24223.3	255.8
	3	2.1561	19821.5	209.4
700	0	0.7636	48337.9	510.6
	1	2.2301	16551.2	174.8
	2	4.8943	7541.6	79.7
	3	2.0672	17855.5	188.6
750	0	0.9961	38473.3	406.5
	1	0.8864	43230.4	456.7
	2	2.3829	27709.4	292.7
	3	1.4892	25731.5	271.8

Tabla 12. Velocidades de corrosión, para la aleación T22 en contacto con un electrolito de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄, determinadas por resistencia a la polarización lineal (Rp).

Temperatura °C	Tiempo (hrs)	Resistencia a la Polarización (Rp).		
		Rp	Icorr (μA/Cm ²)	Vcorr (mpy).
550	0	0.829	33542.9	353.9
	1	0.3643	76330.2	805.5
	2	0.5295	52515.8	554.1
	3	2.9293	9492.8	30632.9
600	0	0.6744	50528.5	533.2
	1	1.84	18816.4	198.5
	2	2.2022	15473.8	163.3
	3	2.4177	14094.6	148.7
650	0	1.296	32375.7	341.6
	1	1.7439	24060.4	253.9
	2	1.6646	25206.6	265.9
	3	1.7612	23824	251.4
700	0	1.2127	28445.4	300.2
	1	2.7865	12379.6	130.6
	2	1.9495	17694.6	186.7
	3	2.7209	12678	133.8

Para la aleación T22, se observó, que a 550°C la mayor velocidad de corrosión se presentó después de tres horas de alcanzar la temperatura de trabajo, esto debido al rompimiento de la capa de óxido protector formada con anterioridad permitiendo que el depósito de sales fundidas ataquen nuevamente, en forma más agresiva, la superficie metálica.

Por otra parte se observa que, para la aleación T22, las menores velocidades de corrosión se presentaron a 700°C, siendo esto un indicativo de que es a esta temperatura a la cual se presenta un mejor comportamiento de la aleación T22 ante el ataque corrosivo por sales fundidas a altas temperaturas.

Tabla 13. Velocidades de corrosión, para la aleación T91 en contacto con un electrolito de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄, determinadas por resistencia a la polarización lineal (Rp).

Temperatura °C	Tiempo (hrs)	Resistencia a la Polarización (Rp).		
		Rp	Icorr (μA/Cm ²)	Vcorr (mpy).
550	0	7.6799	3804.76	43.23
	1	16.912	1727.77	19.63
	2	3.027	9653.17	109.68
	3	9.921	2945.28	33.47
600	0	2.1135	17147.43	194.84
	1	1.5365	23586.78	268
	2	1.9946	18169.61	206.45
	3	2.056	17626.99	200.29
650	0	2.3391	18341.08	208.40
	1	2.7804	15430.02	175.33
	2	2.9588	14499.68	164.75
	3	2.9466	14559.71	165.44
700	0	1.0742	30262.54	343.86
	1	1.1849	27435.25	311.74
	2	1.1615	27987.97	318
	3	1.366	23797.97	270.41

Los resultados obtenidos por la técnica de resistencia a la polarización lineal muestran, en general, que la aleación T91 presentó menores velocidades de

corrosión, bajo las condiciones de trabajo previamente establecidas, es decir que está aleación fue la que mayor resistencia presento al ataque corrosivo por sales fundidas ($80\%V_2O_5 - 20\%Na_2SO_4$) en una atmósfera oxidante compuesta de $99\%O_2 - 1\%SO_2$ a elevadas temperaturas.

Se debe anotar que la técnica de resistencia a la polarización lineal, no presentó una respuesta adecuada en la determinación de la velocidad de corrosión en las aleaciones AISI304H, T22, T91 cuando son expuestas al ataque corrosivo por sales fundidas, debido a que la película de óxido protector formado sobre el sustrato metálico es disuelto en el depósito salino y por consiguiente cambia la conductividad del depósito de conductor iónico a conductor electrónico. Este cambio se sustenta en la teoría propuesta por Farrel, et. al.¹²³.

4.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

Mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica se determinaron los valores de resistencia a la transferencia de carga, que pueden ser sustituidos en la ecuación de Stern – Geary para obtener velocidades de corrosión.

El intercepto a alta frecuencia ofrece una medida ofrece la resistencia iónica de la solución o la resistencia electrónica de la escama R_s , mientras que las medidas a bajas frecuencias corresponde a un estimado de la resistencia combinada de la solución y la transferencia de carga ($R_s + R_{tc}$). La diferencia entre las lecturas corresponde a un estimado de la R_{tc} , la cual se puede usar para calcular la velocidad de corrosión en transferencia de carga ó, indirectamente, reacciones controladas por difusión mediante la siguiente relación¹²⁴.

¹²³ Farrel, D., Stack, M and Hladky, K., Electrochemical aspects of high temperature corrosion reactions, Interim Progress Report (CAPCIS), 44 – 48, 1990.

¹²⁴ ASTM G3 – 89 (Reapproved 1999), Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing.

$$I_{CORR} = \frac{1}{2.3} \times \frac{ba \times bc}{ba + bc} \times \frac{1}{Rtc} = \frac{\beta}{Rtc}$$

Donde I_{corr} es la corriente de corrosión (A); ba , bc son las constantes de Tafel; Rtc es la resistencia a la transferencia de carga (Ω) y β es la constante de Stern – Geary.

En las figuras 50, 51, 52, 53, 54 y 55 se muestran los gráficos de espectroscopia de impedancia electroquímica para las aleaciones AISI304H, T22 y T91 expuestas a ataque corrosivo por sales fundidas ($80\%V_2O_5 - 20\%Na_2SO_4$) en un ambiente oxidante compuesto por $99\%O_2 - 1\%SO_2$ durante un tiempo de cero (momento en que se alcanza la temperatura de trabajo) y dos horas, las gráficas correspondientes a los tiempos de 1 y 3 horas podrán ser observados en el anexo B.

Figura 50. Curvas de impedancia electroquímica del acero AISI304H expuesto a sales fundidas ($80\%V_2O_5 - 20\%Na_2SO_4$) en un intervalo de temperatura de $650^\circ C$ a $750^\circ C$ a cero horas.

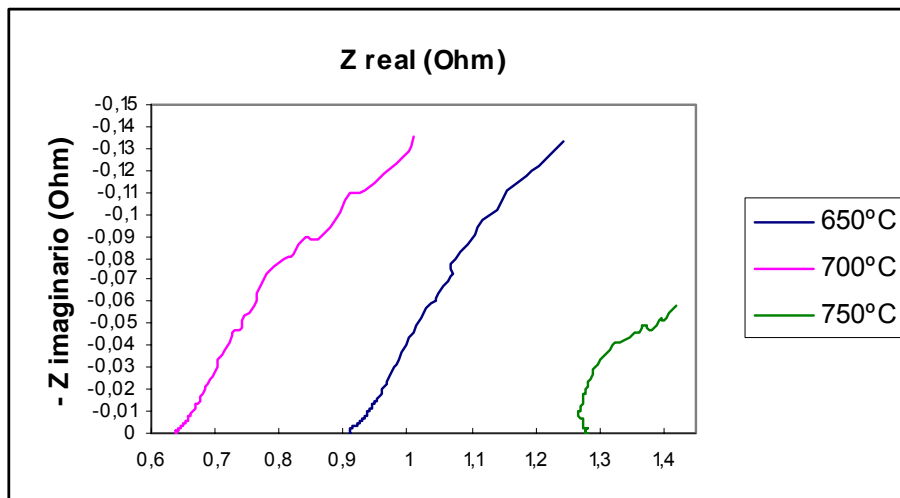


Figura 51. Curvas de impedancia electroquímica del acero AISI304H expuesto a sales fundidas (80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄) en un intervalo de temperatura de 650°C a 750°C y después de dos horas.

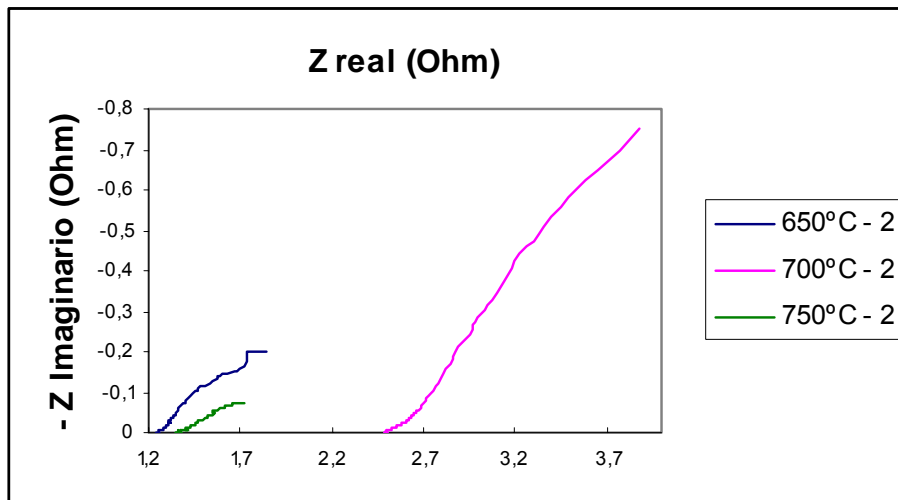


Figura 52. Curvas de impedancia electroquímica del acero T22 expuesto a sales fundidas (80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄) en un intervalo de temperatura de 550°C a 750°C y cero horas.

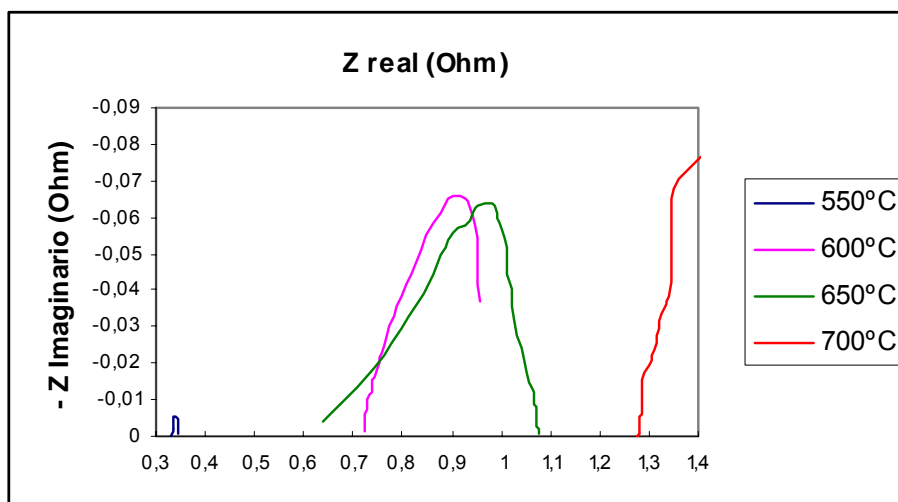


Figura 53. Curvas de impedancia electroquímica del acero T22 expuesto a sales fundidas (80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄) en un intervalo de temperatura de 600°C a 700°C y después de dos horas.

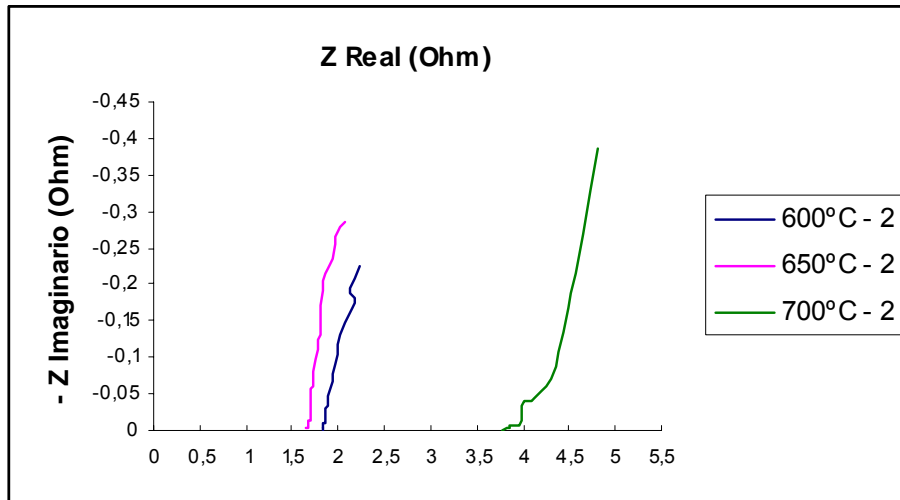


Figura 54. Curvas de impedancia electroquímica del acero T91 expuesto a sales fundidas (80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄) en un intervalo de temperatura de 550°C a 750°C y cero horas.

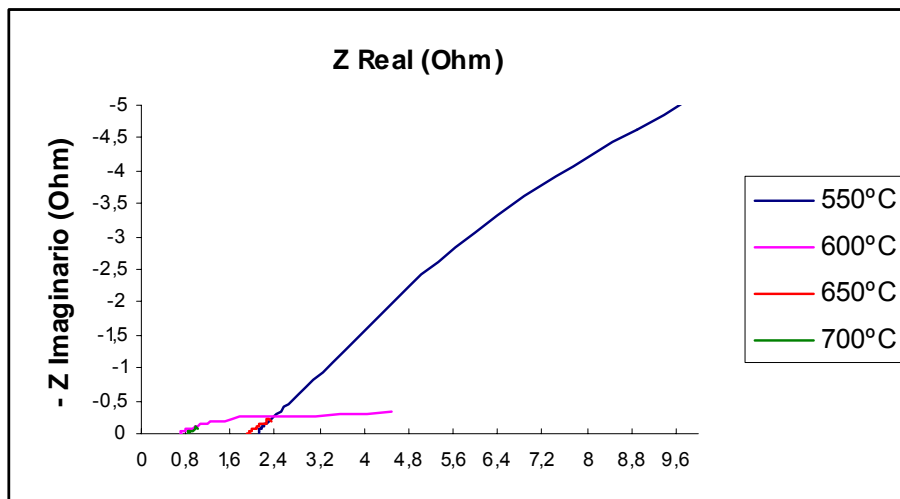
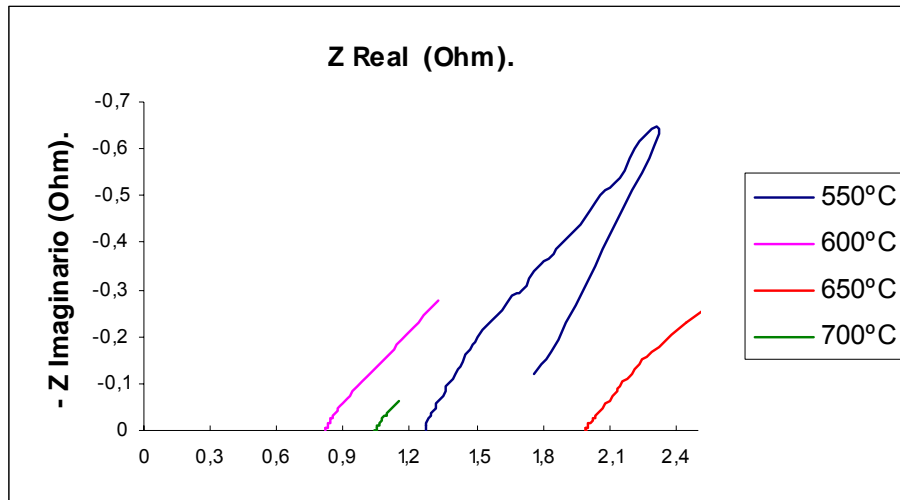
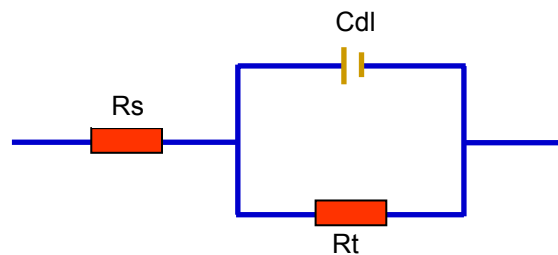


Figura 55. Curvas de impedancia electroquímica del acero T91 expuesto a sales fundidas (80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄) en un intervalo de temperatura de 550°C a 750°C después de 2 horas.



En algunos de los ensayos realizados, las aleaciones estudiadas se comportaron como metales no activos, presentándose un solo domo en el espectro de impedancia. Bajo estas condiciones de trabajo las aleaciones presentaron gran estabilidad química y se puede considerar que la transferencia de carga a través de la doble capa no se da fácilmente debido a la alta resistencia de la misma, así, la transferencia de carga electroquímica es el factor limitante del sistema.

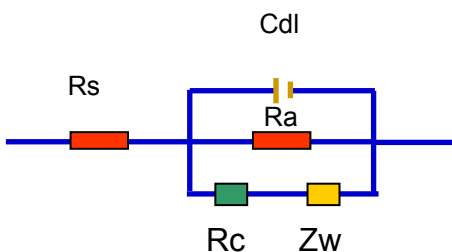
Figura 56. Circuito equivalente para los espectros de impedancia que muestran un solo domo.



En donde R_s representa la resistencia de la sal fundida, C_{dl} la capacitancia de la doble capa en la interfaz metal – sal fundida y R_t la resistencia a la transferencia de carga. Este tipo de respuesta está de acuerdo con los resultados obtenidos por Schmid¹²⁵ y por Iseki, et al¹²⁶.

Se presentaron, también, algunos espectros de impedancia, como los mostrados en la figura 50, espectros correspondientes a 650°C y 700°C, en donde las aleaciones analizadas se comportan como metales activos sobre los que se forma una capa porosa, en donde la reacción de transferencia de carga puede ocurrir fácilmente siendo en este caso el transporte de iones en la capa de óxido y la difusión de oxidantes en la sal fundida los factores limitantes del proceso. La figura 57 muestra el circuito equivalente para este comportamiento.

Figura 57. Circuito equivalente para metales activos sobre los que se forma una capa porosa.



En donde R_s representa la resistencia de la sal fundida, R_a es resistencia a la transferencia de carga anódica, R_c es la resistencia a la transferencia de carga catódica, Z_w indica la resistencia de Warburg y C_{dl} la capacitancia de la doble capa en la interfaz metal – sal fundida.

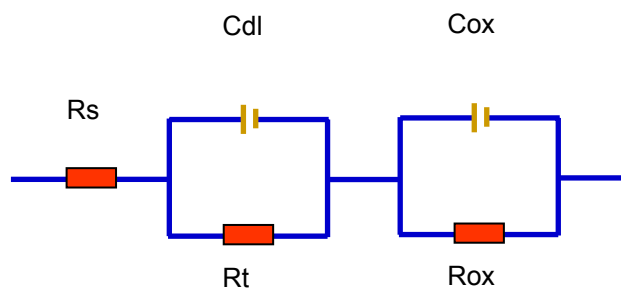
Otro comportamiento que se presentó, es mostrado en las figuras 51, espectro correspondiente a 700°C y 54, espectros para 600°C y 650°C, en donde el

¹²⁵ Schmid, G. *Electrochem. Acta*, 15, 65 – 72, 1970.

¹²⁶ Iseki, S., Ohashi, K and Nagaura, S., *Electrochem. Acta*, 17, 2249 – 2255, 1972.

comportamiento de las aleaciones estudiadas corresponde a metales activos sobre los que se forma una capa protectora, en donde el transporte de iones a través de la capa es el factor limitante del proceso, la velocidad de corrosión puede presentar una notable disminución. En la figura 58 muestra el circuito equivalente correspondiente a este fenómeno.

Figura 58. Circuito equivalente correspondiente a metales activos sobre los que se forma una capa protectora.



En donde R_s corresponde a la resistencia del depósito de sal fundida, R_t representa la resistencia a la transferencia de carga, R_{ox} es la resistencia a la transferencia de iones en la capa de óxido, C_{dl} capacitancia de la doble capa y C_{ox} representa la capacitancia en la capa de óxido.

En las tablas 14, 15 y 16 se muestran las velocidades de corrosión obtenidas por espectroscopia de impedancia electroquímica, para las aleaciones AISI304H, T22 y T91 a diferentes tiempos y temperaturas de exposición.

Tabla 14. Velocidades de corrosión, en el acero AISI304H en contacto con un electrolito de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄, halladas por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Temperatura °C	Tiempo (hrs)	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).		
		Rp	Icorr (μA/Cm ²)	Vcorr (mpy).
550	0	0.036234	1579455.7	16684.8
	1	0.014328	3994276.9	42194.2
	2	0.049823	1148666.3	12134.1
	3	0.032840	1742691.8	18409.2
600	0	0.035493	1054433.2	11138.7
	1	0.026243	1426094.5	15064.8
	2	0.078162	478813.2	5058
	3	0.335480	111556.6	1171.3
650	0	0.037382	1143252.7	12076.9
	1	0.011241	3801892.2	40161.9
	2	0.054831	779432.6	8233.7
	3	0.034440	1240913.8	13108.6
700	0	0.036624	1007833.5	10646.4
	1	0.373487	98827.8	1043.9
	2	0.017146	2113543.8	22326.8
	3	0.085588	431262.5	4555.7
750	0	0.020506	1868691.2	19740.2
	1	0.020048	1911381.7	20191.2
	2	0.053718	713343.4	7535.5
	3	0.097080	394719.6	4169.7

Tabla 15. Velocidades de corrosión, en el acero T91 en contacto con un electrolito de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄, halladas por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Temperatura °C	Tiempo (hrs)	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).		
		Rp	Icorr (μA/Cm ²)	Vcorr (mpy).
550	0	0.267112	109392.87	1242.99
	1	0.327791	89142.62	1012.89
	2	0.187139	156141.42	1774.18
	3	0.214019	136530.63	1551.35
600	0	0.021305	1701060.66	19328.53
	1	0.054402	666172.15	7569.47
	2	0.014628	2477515.55	28151.1
	3	0.017349	2088944.46	23735.9
650	0	0.007773	5519315.23	62713.95
	1	0.018808	2281031.33	25918.52
	2	0.012302	3487370.94	39625.71
	3	0.009218	4654115.56	52883
700	0	0.028268	1149993.83	13066.96
	1	0.006164	5273852.28	59924.84
	2	0.003732	8710617.75	98975.55
	3	0.0293756	1106636.58	12574.27

Tabla 16 Velocidades de corrosión, en el acero T22 en contacto con un electrolito de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄, halladas por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Temperatura °C	Tiempo (hrs)	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).		
		Rp	Icorr (μA/Cm ²)	Vcorr (mpy).
550	0	0.384799	72263.9	762.5
	1	0.099476	279535.8	2949.7
	2	0.018251	1523593.4	16077.3
	3	0.022816	1218754.5	12860.6
600	0	0.025542	1334132.7	14078
	1	0.052635	647409.8	6831.6
	2	0.012940	2633417	27788.5
	3	0.008030	4243638.4	44779.9
650	0	0.007739	5421747.7	57211.6
	1	0.032666	1284482.5	13554.2
	2	0.029161	1438870.6	15183.3
	3	0.087759	478115.1	5045.2
700	0	0.034336	1004651	10601.3
	1	0.010629	3245432.2	34246.6
	2	0.013151	2623047.6	27679
	3	0.009783	3526086	37208.1

4.4. RUIDO ELECTROQUÍMICO.

A pesar de que en los últimos años se ha hecho un gran esfuerzo por mejorar la relación entre la resistencia de ruido R_n , la resistencia de ruido espectral R_{sn} , la resistencia a la polarización R_p obtenida por las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica y la resistencia a la polarización R_p obtenida por corriente directa, aún existe diferencia tanto en el valor como en su interpretación, siendo más crítica esta diferencia cuando se utiliza en sales fundidas. La resistencia a la polarización se puede utilizar para determinar velocidades de corrosión instantáneas.

En las figuras 59 a la 76 se muestran los resultados obtenidos por la técnica de ruido electroquímico cuando las aleaciones AISI304H, T91 y T22 fueron expuestas a un agente corrosivo compuesto por 80% V_2O_5 – 20% Na_2SO_4 en un ambiente oxidante de 99.99% O_2 – 0.1% SO_2 a 700°C durante 0 horas (momento en que el horno alcanza la temperatura de ensayo) y 2 horas.

Figura 59. Espectros de potencial – tiempo y corriente – tiempo, para un acero AISI304H en contacto con la sal fundida 80% V_2O_5 – 20% Na_2SO_4 a 700°C a 0 H.

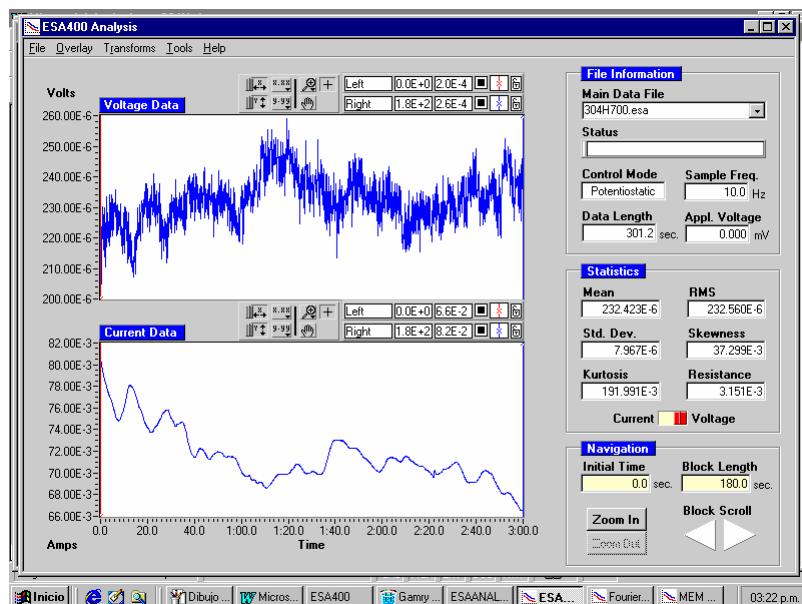


Figura 60. Espectros de la transformada de Fourier para un acero AISI30H en contacto con la sal fundida $80\%V_2O_5 - 20\%Na_2SO_4$ a $700^\circ C$ a 0 H.

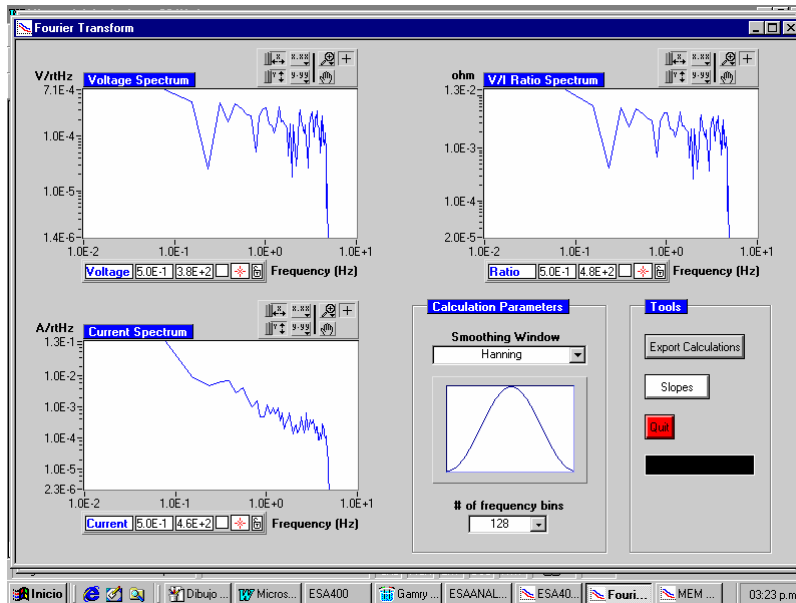


Figura 61. Espectros de máxima entropía para un acero AISI30H en contacto con la sal fundida $80\%V_2O_5 - 20\%Na_2SO_4$ a $700^\circ C$ a 0 H.

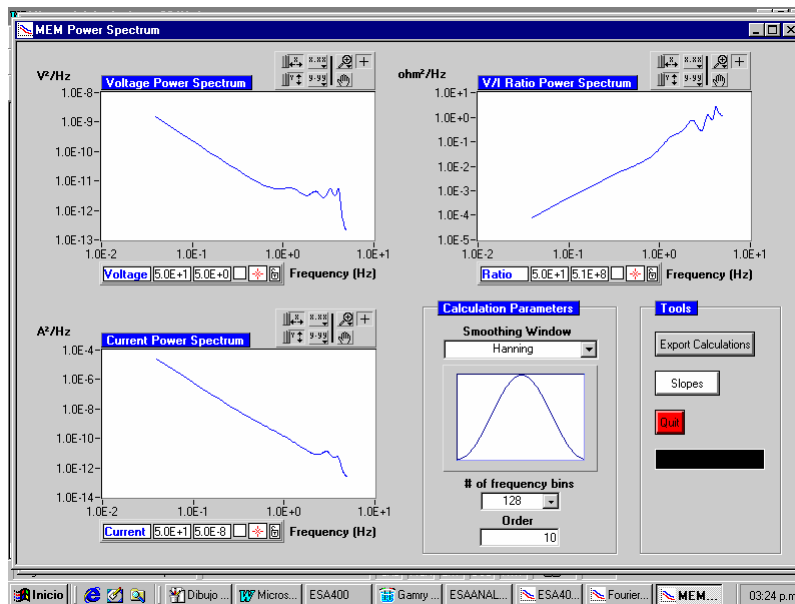


Figura 62. Espectros de potencial – tiempo y corriente – tiempo, para un acero AISI304H en contacto con la sal fundida 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C después de 2 H.

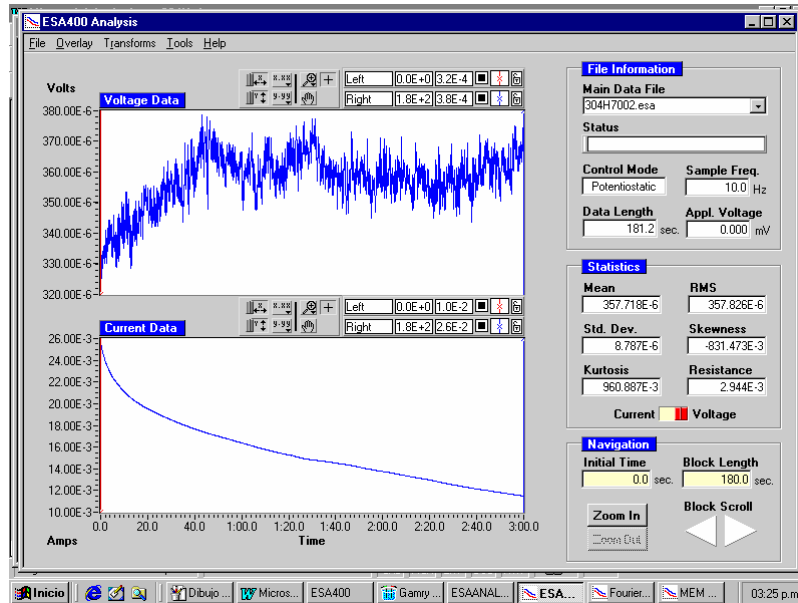


Figura 63. Espectros de la transformada de Fourier para un acero AISI30H en contacto con la sal fundida 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C después de 2 H.

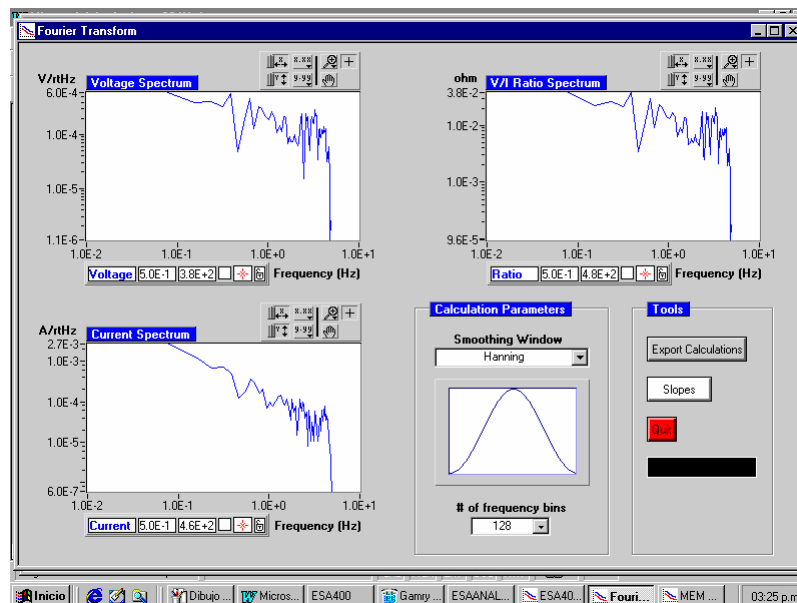


Figura 64. Espectros de máxima entropía para un acero AISI30H en contacto con la sal fundida 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C después de 2 H.

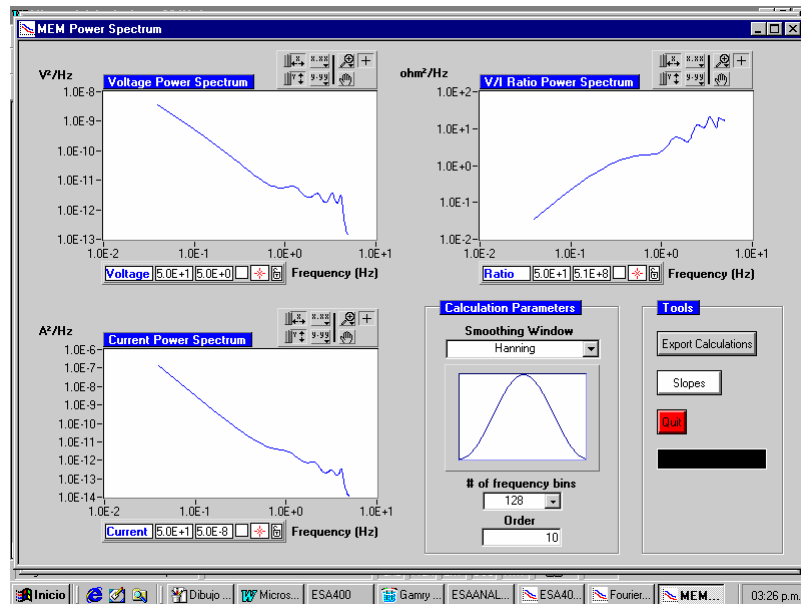


Figura 65. Espectros de potencial – tiempo y corriente – tiempo, para un acero T91 en contacto con la sal fundida 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C a 0 H.

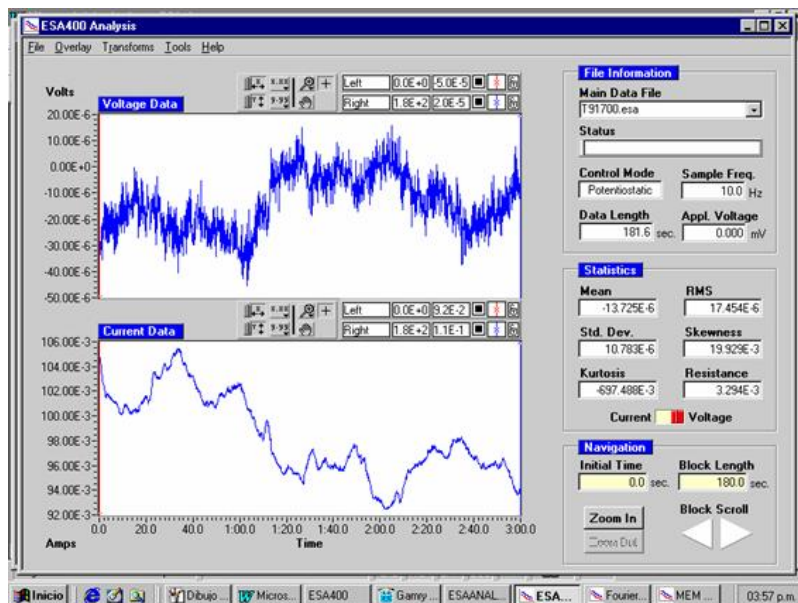


Figura 66. Espectros de la transformada de Fourier para un acero T91 en contacto con la sal fundida $80\%V_2O_5 - 20\%Na_2SO_4$ a $700^\circ C$ a 0 H.

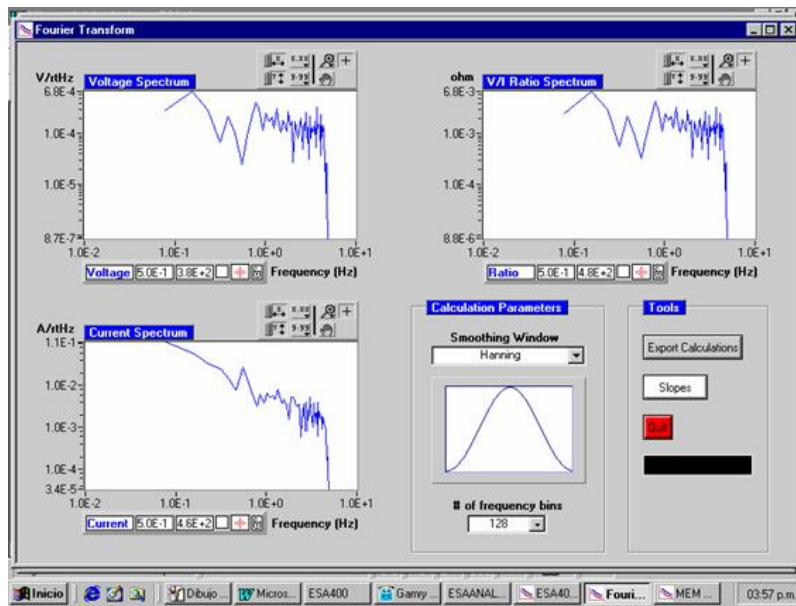


Figura 67 Espectros de máxima entropía para un acero T91 en contacto con la sal fundida $80\%V_2O_5 - 20\%Na_2SO_4$ a $700^\circ C$ a 0 H.

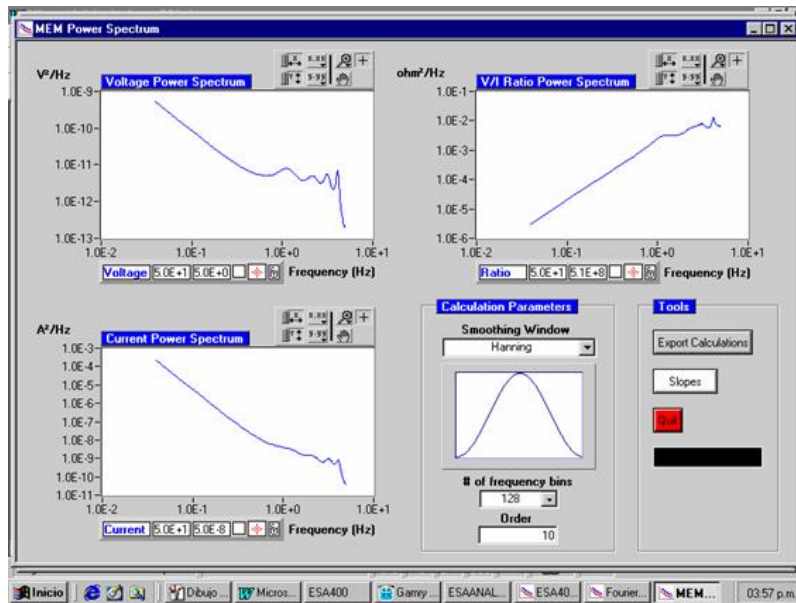


Figura 68. Espectros de potencial – tiempo y corriente – tiempo, para un acero T91 en contacto con la sal fundida 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C después de 2 H.

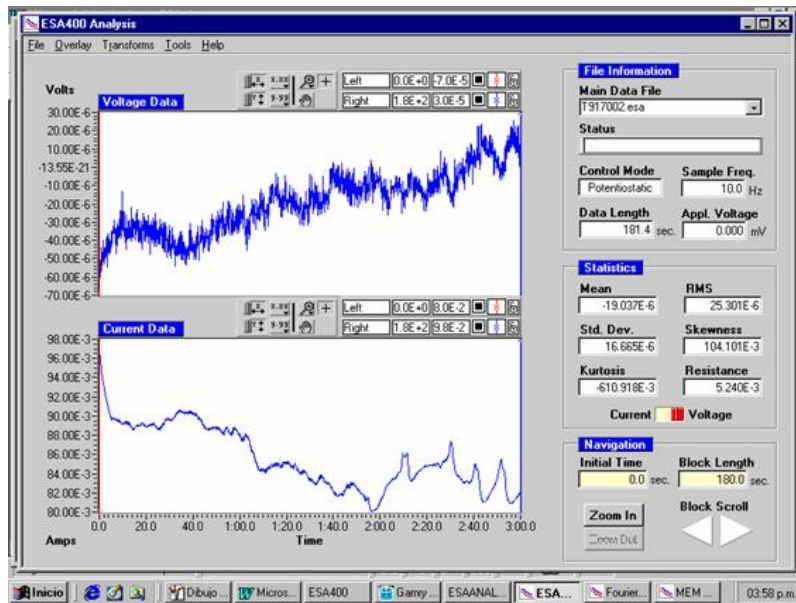


Figura 69. Espectros de la transformada de Fourier para un acero T91 en contacto con la sal fundida 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C después de 2 H.

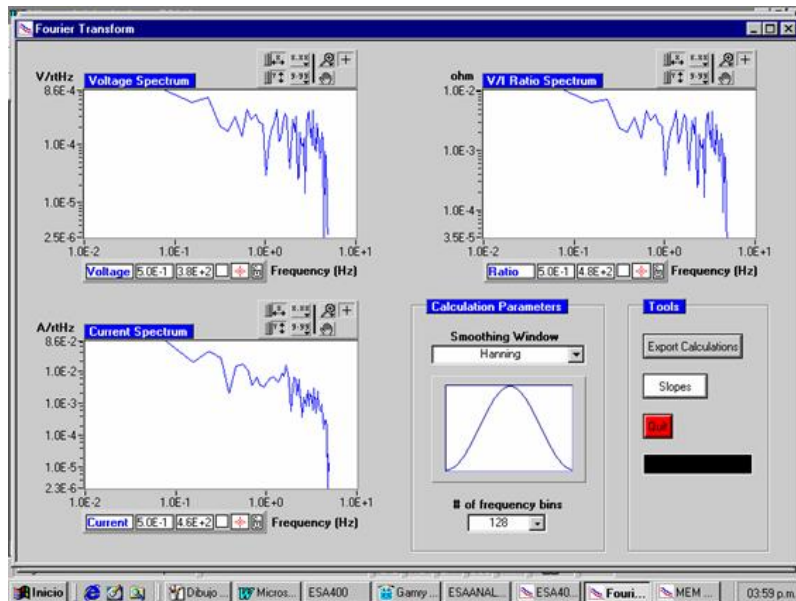


Figura 70 Espectros de máxima entropía para un acero T91 en contacto con la sal fundida $80\%V_2O_5 - 20\%Na_2SO_4$ a $700^\circ C$ después de 2 H.

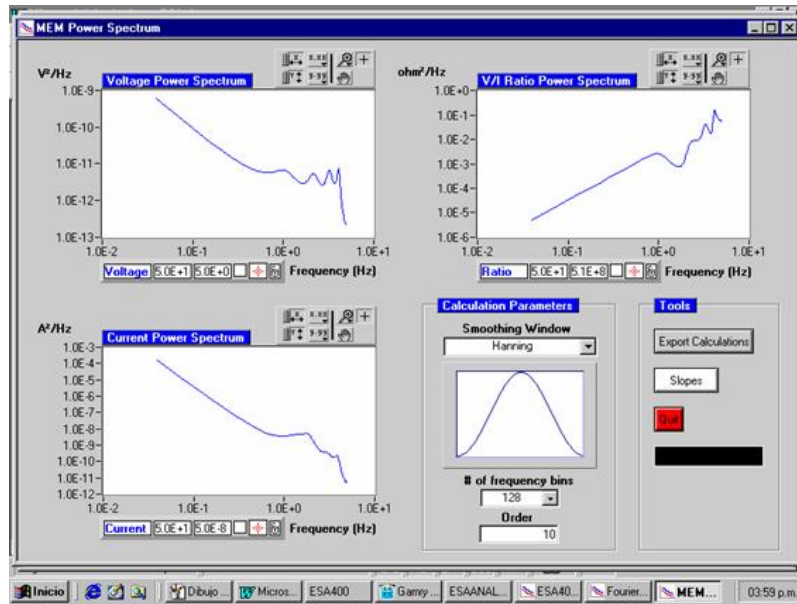


Figura 71. Espectros de potencial – tiempo y corriente – tiempo, para un acero T22 en contacto con la sal fundida $80\%V_2O_5 - 20\%Na_2SO_4$ a $700^\circ C$ a 0 H.

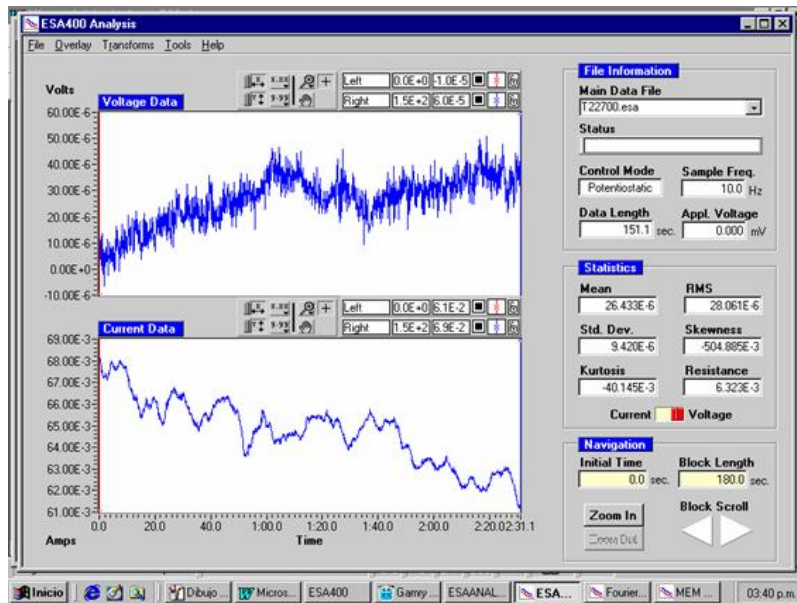


Figura 72. Espectros de la transformada de Fourier para un acero T22 en contacto con la sal fundida 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C a 0 H.

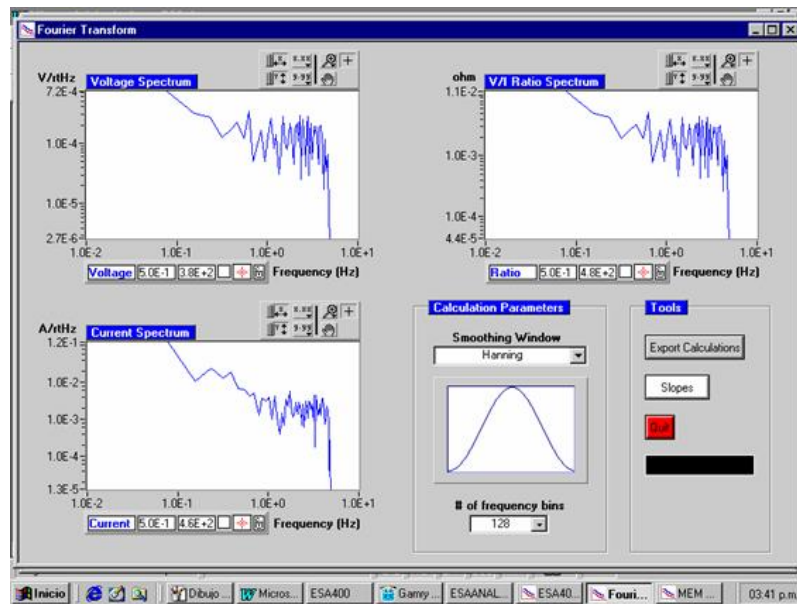


Figura 73 Espectros de máxima entropía para un acero T22 en contacto con la sal fundida 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C a 0 H.

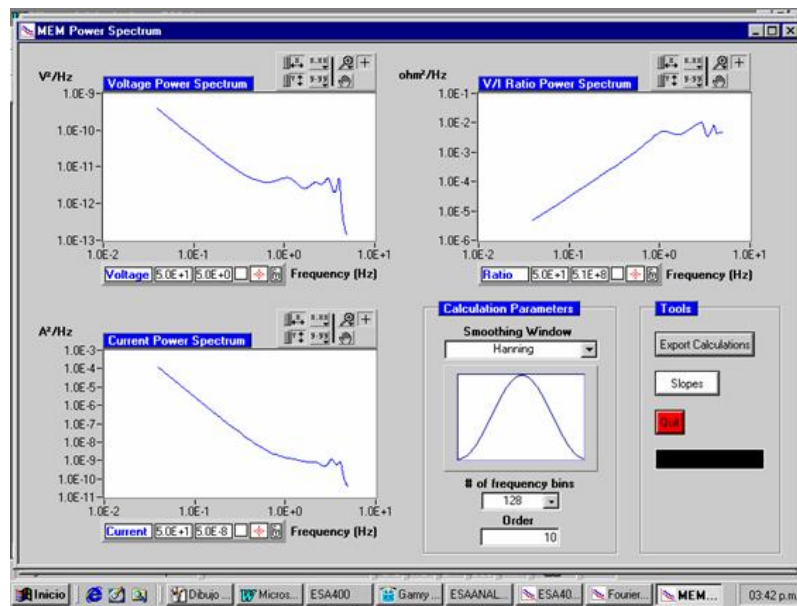


Figura 74. Espectros de potencial – tiempo y corriente – tiempo, para un acero T22 en contacto con la sal fundida 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C después de 2 H.

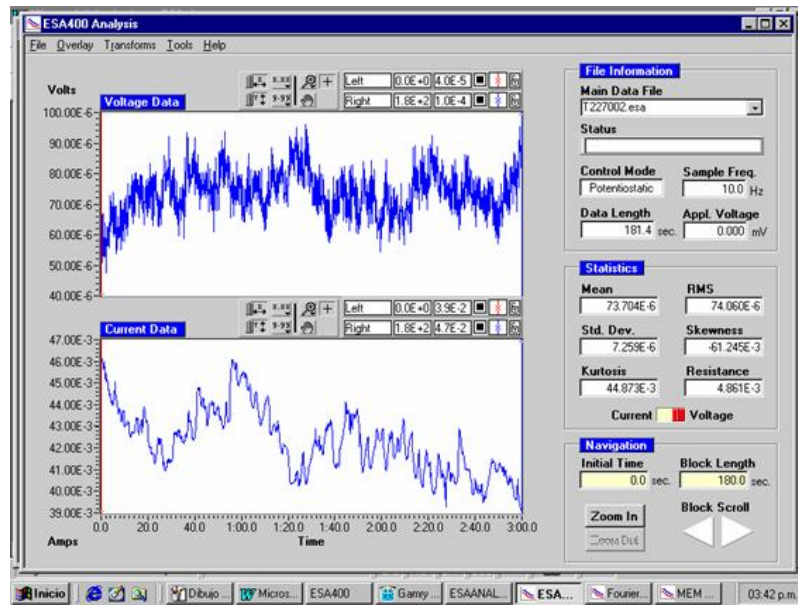


Figura 75. Espectros de la transformada de Fourier para un acero T22 en contacto con la sal fundida 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C después de 2 H.

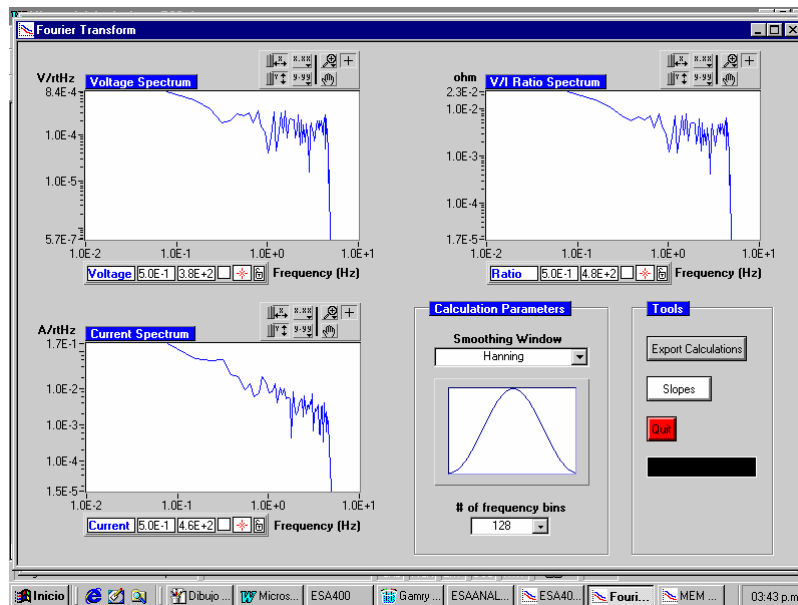
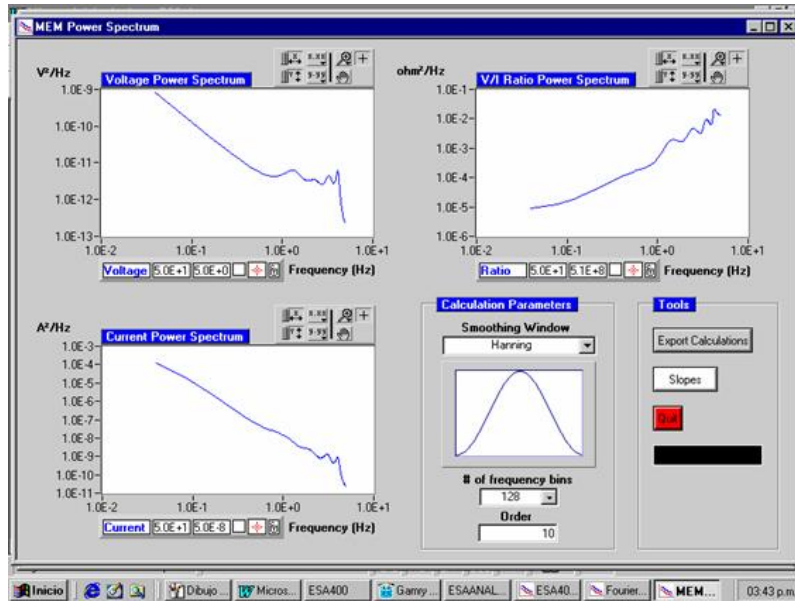


Figura 76. Espectros de máxima entropía para un acero T22 en contacto con la sal fundida 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C después de 2 H.



Las figuras 59, 60, 61, 62, 63 y 64 muestran las series de ruido de potencial y corriente, la transformada de Fourier y los espectros de máxima entropía para 0 y 2 horas de exposición para el acero AISI304H.

Las series de ruido en potencial – tiempo mostraron oscilaciones estocásticas de alta amplitud y frecuencia para los dos tiempos, figuras 59 y 62, siendo brevemente mayor el ruido en potencial al tiempo de 2 horas. Se observaron algunos transitorios de alta amplitud con oscilaciones aleatorias las cuales se pueden correlacionar con eventos de corrosión localizados que rápidamente son cubiertos por la película.

Las series de ruido en corriente – tiempo mostraron oscilaciones de baja amplitud y frecuencia para los dos tiempos. En el tiempo cero se observan, ver figuras 59 y 62, mayores oscilaciones aleatorias que a dos horas después. La tendencia fue hacia un ruido en corriente menor con el aumento del tiempo en el espectro, esto

ocasionado posiblemente por la reprecipitación del óxido (mecanismo de fluxing). No se observó en el espectro el fenómeno del picado, características que se reflejan con un agudo aumento en la corriente con una correspondiente caída en el potencial.

De la transformada de Fourier y del espectro V/I , se puede observar en las figuras 60 y 63 se observa que para bajas frecuencias tiende a un valor promedio constante, que se computa de manera aleatoria para los tiempos y las temperaturas de ensayo. Las gráficas de Fourier tienen un comportamiento similar, sugiriendo el mismo mecanismo de corrosión al tiempo inicial y 2 horas después.

En las gráficas de espectro de potencia (método de la máxima entropía), figuras 61 y 64, se observaron pendientes negativas de aproximadamente -2, indicando un mecanismo de corrosión uniforme. La densidad espectral a bajas frecuencias fue mayor, 2 horas después de iniciar el ensayo, indicando un proceso de transferencia de carga sobre la superficie del electrodo.

Para el acero T91, figuras 65, 66, 67, 68, 69 y 70 muestran las series de ruido en potencial y corriente vs tiempo, transformada de Fourier y método de máxima entropía a temperatura de 700°C a las 0 y 2 horas. El análisis de los resultados mostró un comportamiento similar al del acero AISI304H. La principal diferencia se presentó en las series de corriente – tiempo debido a que el comportamiento de la corriente tiende a un valor constante.

Para la aleación T22, figuras 71, 72, 73, 74, 75 y 76, se observó un comportamiento similar al mostrado por las aleaciones anteriores, mostrando diferencia en la serie de corriente – tiempo donde presentó oscilaciones con alta frecuencia y amplitud.

Las tablas 17.18 y 19 muestran los resultados de resistencia en ruido, corriente de corrosión (I_{corr}) y velocidad de corrosión (V_{corr}), determinados por la técnica de ruido electroquímico para los aceros AISI304H, T91 y T22 expuestas al ataque corrosivo por sales fundidas en un ambiente oxidante de 99.99% O_2 – 0.1% SO_2 .

Tabla 17. Velocidades de corrosión, en el acero AISI304H en contacto con un electrolito 80% V_2O_5 – 20% Na_2SO_4 , obtenidas por ruido electroquímico (EN).

Temperatura °C	Tiempo (hrs)	Ruido Electroquímico (EN).		
		R_p	I_{corr} ($\mu A/Cm^2$)	V_{corr} (mpy).
550	0	39.906E-3	1434120.2	15149.6
	1	14.554E-3	3932252.2	41538.9
	2	48.316E-3	1183391.6	12500.9
	3	31.919E-3	1792975.9	18940.4
600	0	30.162E-3	1240799.6	13107.4
	1	28.522E-3	1312144.9	13861.1
	2	87.378E-3	428311.5	4524.5
	3	313.21E-3	119486.9	1262.2
650	0	38.014E-3	1124245.6	11876.2
	1	10.711E-3	3990016.2	42149.2
	2	57.032E-3	749352.5	7915.9
	3	27.189E-3	1571851.5	16604.5
700	0	31.152E-3	118486.4	12516.7
	1	236.43E-3	156111.7	1629.8
	2	16.331E-3	2260173.5	23875.7
	3	85.863E-3	429881.3	4541.2
750	0	20.830E-3	1839624.6	19433.2
	1	15.141E-3	2530835.5	26734.9
	2	37.215E-3	1029675.7	10877.1
	3	97.830E-3	391693.6	4137.8

Tabla 18. Velocidades de corrosión, en el acero T91 en contacto con un electrolito 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄, obtenidas por ruido electroquímico (EN).

Temperatura °C	Tiempo (hrs)	Ruido Electroquímico (EN).		
		Rp	Icorr (μA/Cm ²)	Vcorr (mpy).
550	0	29.344E-3	995779.3	11314.7
	1	31.088E-3	939917.3	10679.9
	2	181.770E-3	160753.4	1826.6
	3	215.421E-3	135642.1	1541.3
600	0	21.617E-3	167509.1	19049.6
	1	53.397E-3	678710.4	7711.9
	2	14.039E-3	2581458.6	29332.2
	3	16.971E-3	2135472.1	24264.6
650	0	7.120E-3	6025510.9	68465.7
	1	18.485E-3	2320889.2	26371.4
	2	12.545E-3	3419819.7	38858.2
	3	9.027E-3	4752590.8	54001.9
700	0	27.772E-3	1170532.4	13300.3
	1	6.421E-3	5062766.8	57526.4
	2	3.19E-3	10190603.6	115792.1
	3	29.462E-3	1103388.3	12537.4

Tabla 19. Velocidades de corrosión, en el acero T22 en contacto con un electrolito 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄, obtenidas por ruido electroquímico (EN).

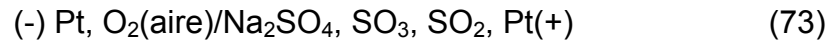
Temperatura °C	Tiempo (hrs)	Ruido Electroquímico (EN).		
		Rp	Icorr (μA/Cm ²)	Vcorr (mpy).
550	0	482.28E-3	57656.5	608.4
	1	177.87E-3	156327.7	1649.6
	2	23.552E-3	1180668.5	12458.7
	3	25.659E-3	1083717.4	11435.7
600	0	27.565E-3	1236220.4	13044.9
	1	40.520E-3	840977.7	8874.2
	2	16.994E-3	2005202.8	21159.4
	3	4.97E-3	6856421.8	72350.6
650	0	5.815E-3	7215632.9	76141.1
	1	25.775E-3	1627891.6	17177.9
	2	12.545E-3	3344671.6	35293.8
	3	80.918E-3	518536.1	5471.7
700	0	32.894E-3	1048692.8	11066
	1	9.186E-3	3755247	39626.3
	2	15.402E-3	2239689.6	23633.8
	3	8.482E-3	4066929.9	42915.2

Se observan velocidades de corrosión de gran magnitud, reportadas por EIS y Ruido electroquímico, debido a que las resistencias utilizadas en la ecuación de Stern- Geary son muy bajas, esto se confirmó con la inspección visual de las probetas después de realizado los ensayos; observando un ataque altamente agresivo que conduce a un daño catastrófico. Algunos ensayos de pérdida de peso confirman la afirmación anterior.

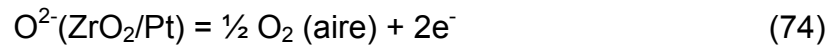
4.5. BASICIDAD DE LA SAL.

Con el fin de identificar en que zona del diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-V-S-O a 700°C se ubicaban los ensayos de laboratorio, conociendo con exactitud los compuestos que se presentaban en el agente corrosivo compuesto de, 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄, se determinaron experimentalmente los valores de la actividad de Na y la Presión de O₂, mediante el uso de sensores de oxígeno y sodio, que fueron fabricados para tal efecto teniendo en cuenta el siguiente desarrollo.

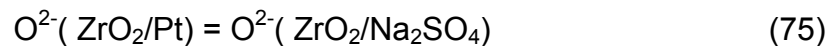
Es el electrodo de óxido de zirconio activado con itrio el usado para determinar la actividad de oxígeno en el fundido (80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄) a 700°C, siendo el arreglo de celda el siguiente¹²⁷:



La reacción de celda involucra una interfase en la que se presentan tres fases, aire, Pt en contacto con el extremo cerrado del electrodo de óxido de zirconio.

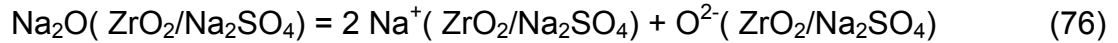


Como únicamente los iones O²⁻ pueden ser transportados desde la interfase ZrO₂/Pt hasta la interfase ZrO₂/Na₂SO₄, se tiene que:



Si se asume un equilibrio local entre el Na₂O, Na⁺ y el O²⁻ en la interfase ZrO₂/Na₂SO₄, se tiene que:

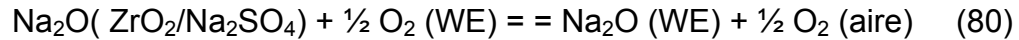
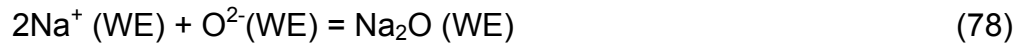
¹²⁷ O. Chang and R. Rapp., Electrochemical Reactions in Molten Na₂SO₄ at 900°C, J. Electrochem. Soc. Vol 133, No. 8, 1986. p 1636 – 1641.



Debido a que los iones Na^+ son conducidos en el Na_2SO_4 fundido, los iones Na^+ migraran desde el electrodo de trabajo hasta interfase $\text{ZrO}_2/\text{Na}_2\text{SO}_4$.



Para el equilibrio local en el electrodo de trabajo se tiene que:



La ecuación de Nernst para la ecuación 80 es la siguiente y que describe la racción 73 es:

$$E_T = \frac{RT}{2F} \ln \left(P_{\text{O}_2}^{1/2} \right) \times a_{\text{Na}_2\text{O}}(\text{WE}) / P_{\text{O}_2}^{1/2}(\text{WE}) \times a_{\text{Na}_2\text{O}}(\text{ZrO}_2/\text{Na}_2\text{SO}_4) \quad (81)$$

Para el equilibrio a 700°C se tiene que:

$$E_I = (0.0394) + (0.0582 \log P_{\text{O}_2}(\text{WE})) \quad (82)$$

y

$$E_{II} = (-2.748) - (0.233 \log a_{\text{Na}})(\text{WE}) \quad (83)$$

En las tablas 20, 21 y 22 se muestran las diferencias de potencial de cada una de las aleaciones con respecto a los sensores de oxígeno y de sodio y los correspondientes valores de $\log P_{\text{O}_2}$ y $\log a_{\text{Na}}$.

Tabla 20. Sensores de oxígeno y sodio a 700°C en contacto con la sal fundida 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄.

Tiempo (min.)	E vs. S _{O2} (V.)	Log P _{O2}	E vs. S _{Na} (V.)	Log a _{Na}
10	0.0855	0.79	0.2023	-12.7
20	0.0606	0.36	0.1645	-12.5
30	0.0425	0.05	0.1482	-12.4
40	0.0378	-0.03	0.1459	-12.4
50	0.0385	-0.02	0.1461	-12.4
60	0.0334	-0.10	0.1458	-12.4
70	0.0304	-0.15	0.1457	-12.4

Tabla 21. Valores de las diferencias de potencial (V.) para el acero T91 vs. Sensores de oxígeno y sodio a 700°C en contacto con la sal fundida 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄.

Tiempo (min.)	E vs. S _{O2} (V.)	Log P _{O2}	E vs. S _{Na} (V.)	Log a _{Na}
10	0.0198	-0.34	0.0673	-12.08
20	0.0587	0.33	0.0989	-12.2
30	0.0556	0.28	0.0968	-12.2
40	0.0559	0.28	0.1047	-12.2
50	0.0549	0.27	0.1096	-12.3
60	0.0547	0.26	0.1181	-12.3
70	0.0547	0.26	0.1183	-12.3

Tabla 22. Valores de las diferencias de potencial (V.) para el acero T22 vs. Sensores de oxígeno y sodio a 700°C en contacto con la sal fundida 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄.

Tiempo (min.)	E vs. S _{O2} (V.)	Log P _{O2}	E vs. S _{Na} (V.)	- Log a _{Na}
10	0.0205	-0.33	0.0643	-12.07
20	0.0629	0.40	0.0997	-12.22
30	0.0541	0.25	0.0971	-12.21
40	0.0568	0.30	0.1059	-12.25
50	0.0556	0.28	0.1104	-12.29
60	0.0556	0.28	0.1165	-12.29
70	0.0565	0.29	0.1187	-12.30

Figura 77. Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-V-S-O a 700°C, identificando las zonas de trabajo del acero AISI304H.

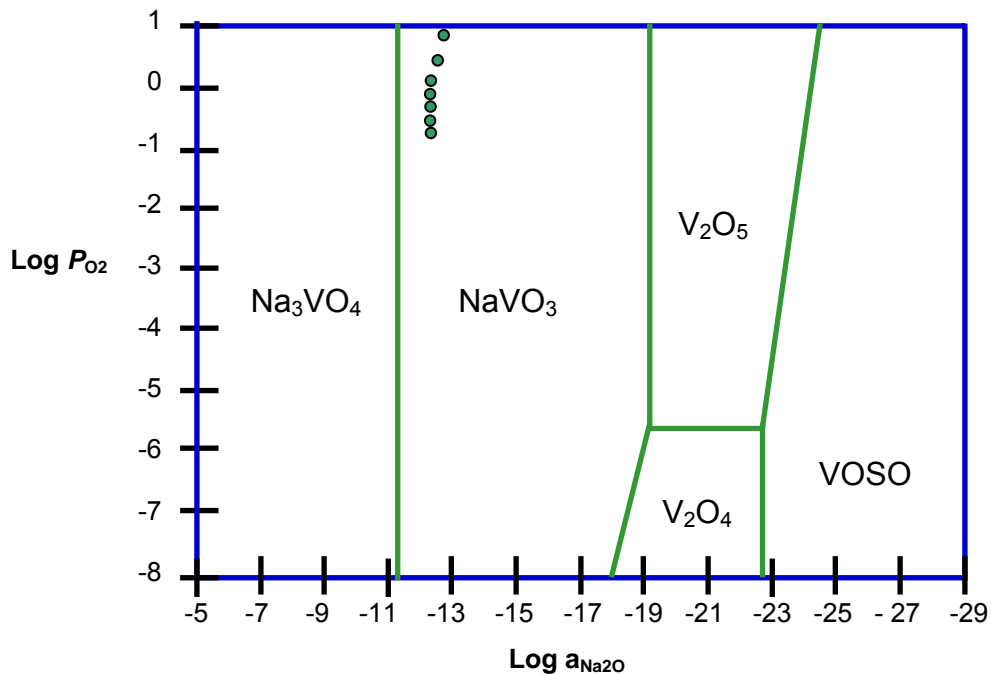


Figura 78. Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-V-S-O a 700°C, identificando las zonas de trabajo del acero AISI304H..

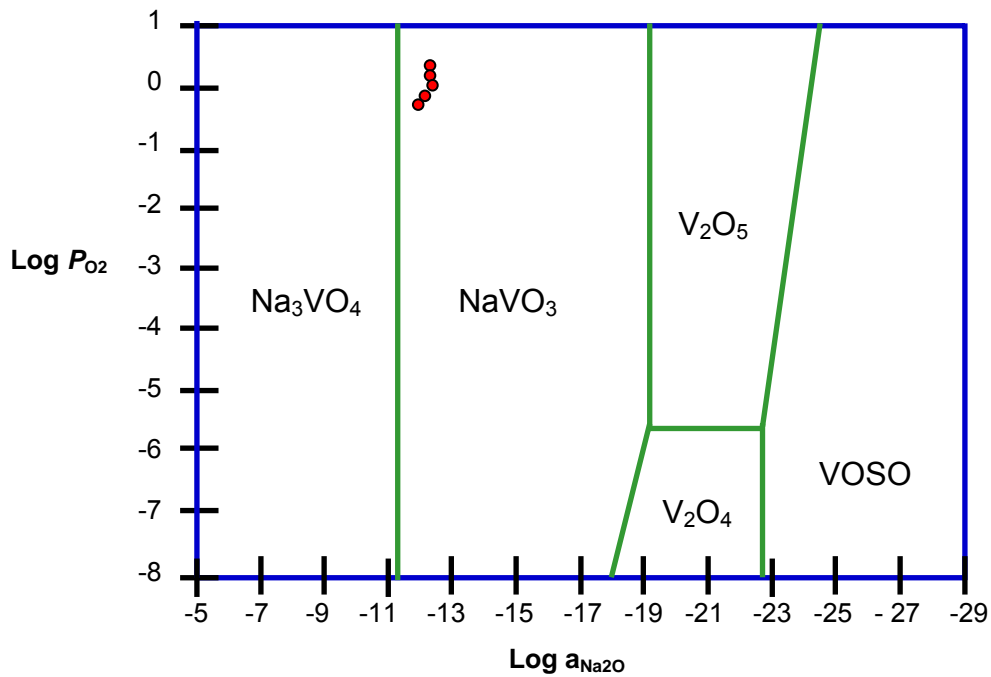
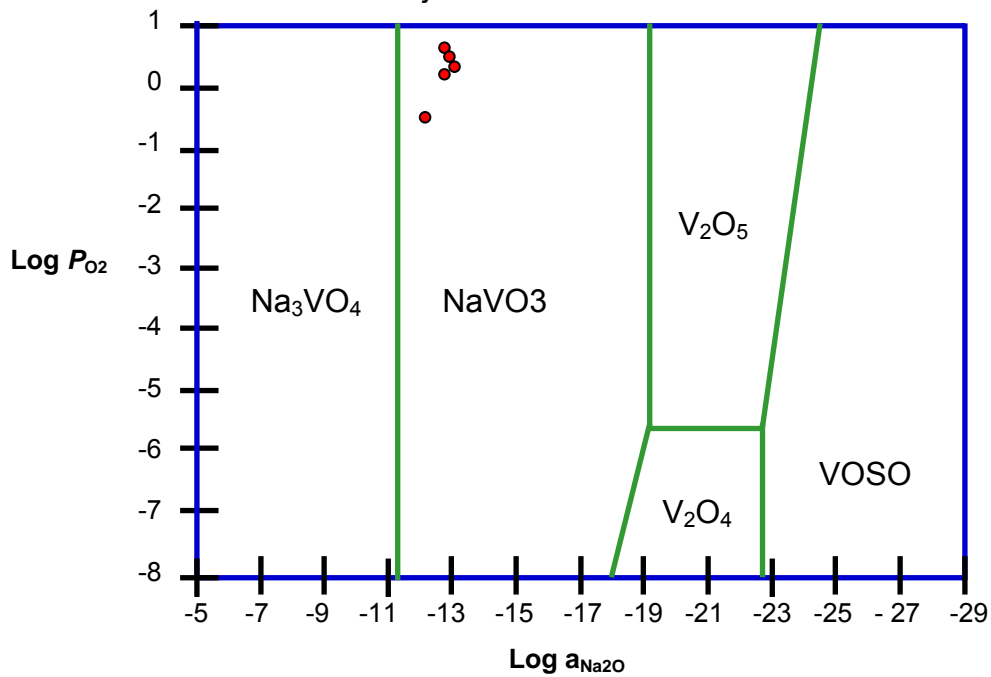


Figura 79. Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-V-S-O a 700°C, identificando las zonas de trabajo del acero T22.



En las figuras 77, 78 y 79 se muestra la química de la sal, 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄, superpuesta sobre el diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na – S – V – O, identificando la especie dominante para el vanadio, a través de la reacción, como el NaVO₃. Este compuesto de sodio – vanadio se identifico para las tres aleaciones objeto de estudio.

4.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS.

Con el fin corroborar lo hallado en el transcurso de la investigación se hizo necesario someter a difracción de rayos X algunas muestras de sal, identificando los compuestos presentes en cada una de ellas.

Figura 80. Difracción de rayos X para la sal, 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄, a la que fue expuesto el acero AISI304H a 700°C

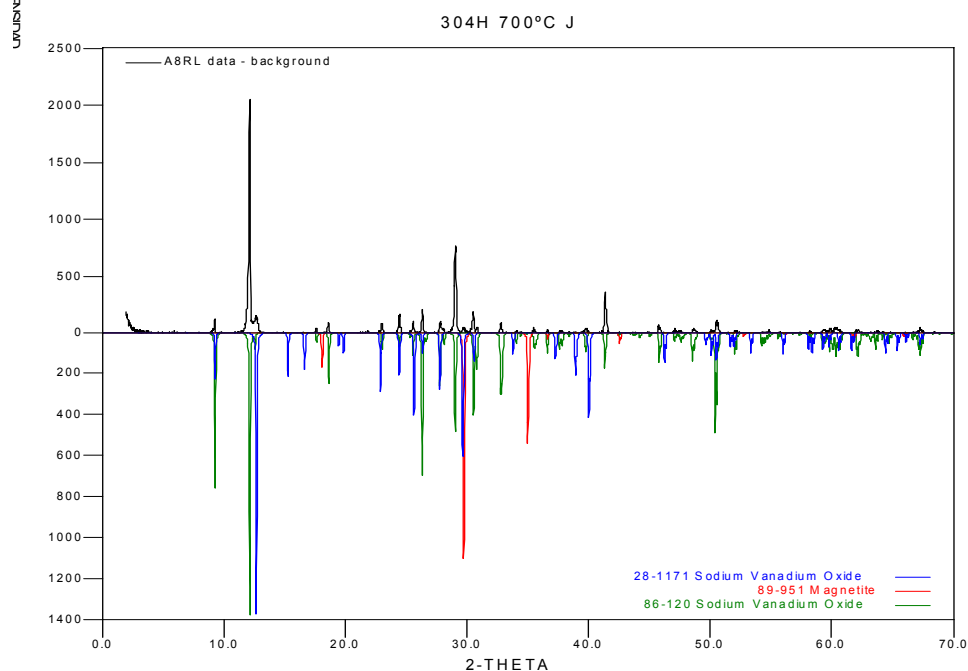
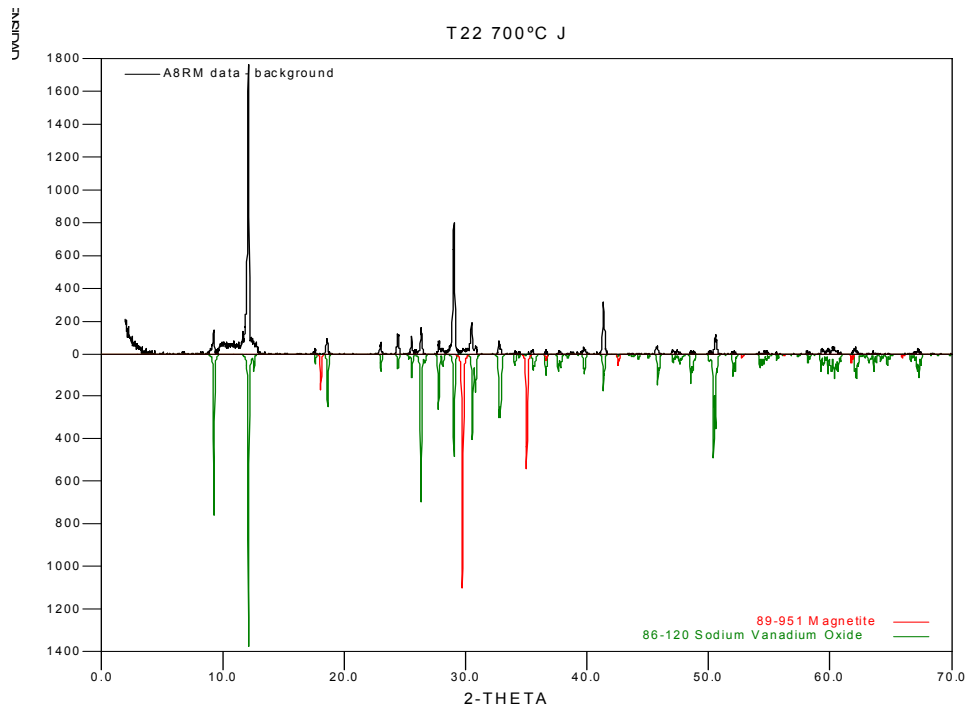


Figura 81. Difracción de rayos X para la sal, 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄, a la que fue expuesto el acero AISI304H a 700°C



En la figura 80, muestra de sal tomada después de realizar el ensayo para el acero AISI304H a 700°C, se identifican óxidos de sodio – vanadio y óxidos de hierro (magnetita) como los picos de más relevancia en el difractograma, lo que reafirma la teoría del fluxing, expuesta por Rapp¹²⁸ que explica la forma como las capas de óxidos formadas son disueltas por la sal fundida.

En la figura 81, muestra de la sal utilizada para realizar el ensayo con el acero T22 a 700°C, igualmente se identificaron los óxidos de sodio – vanadio y se notó la presencia de óxidos de hierro (magnetita), confirmando nuevamente la disolución de las capas de óxidos en la sal fundida.

¹²⁸ Rapp, R., Hot corrosion of materials: fluxing mechanism?., Corrosion Science 44. 2002. p. 209 – 221.

Los difractogramas correspondientes a las otras muestras de sales tomadas con sus respectivos componentes pueden verse en el anexo C (Informes presentados por el laboratorio de difracción de rayos X de la Universidad Industrial de Santander).

4.7. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM – EDX).

Para determinar las características morfológicas y el espesor de la capa de óxido formada, se realizaron ensayos de SEM arrojando los siguientes resultados:

Figura 82. Microfotografía de interfase metal – capa de óxido de un acero ISI304H, al estar en contacto con una sal fundida compuesta de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C después de 3 H, a 167X.

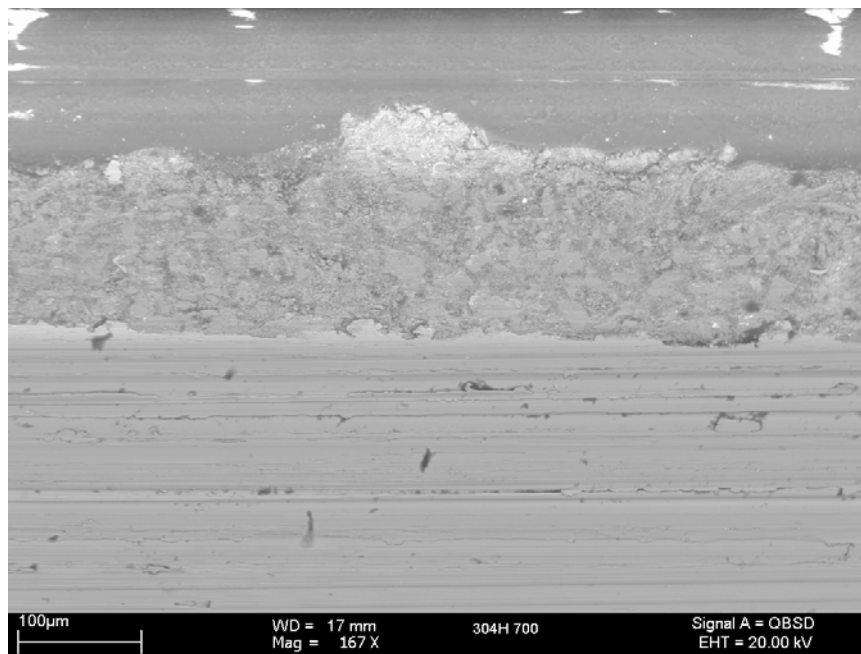


Figura 83. EDX de la capa de óxido formada sobre la superficie metálica de un acero AISI304H al estar en contacto con una sal fundida compuesta de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C después de 3H.

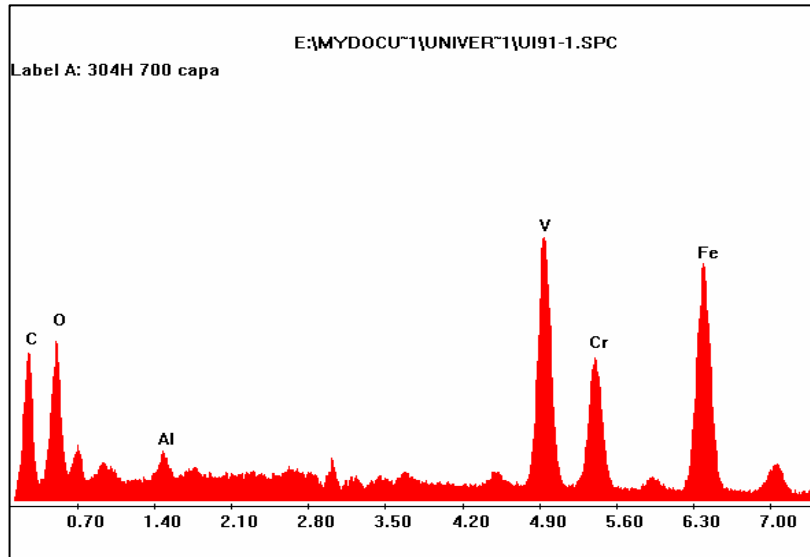


Figura 84. EDX del sustrato metálico en un acero AISI304H al estar en contacto con una sal fundida compuesta de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C después de 3H.

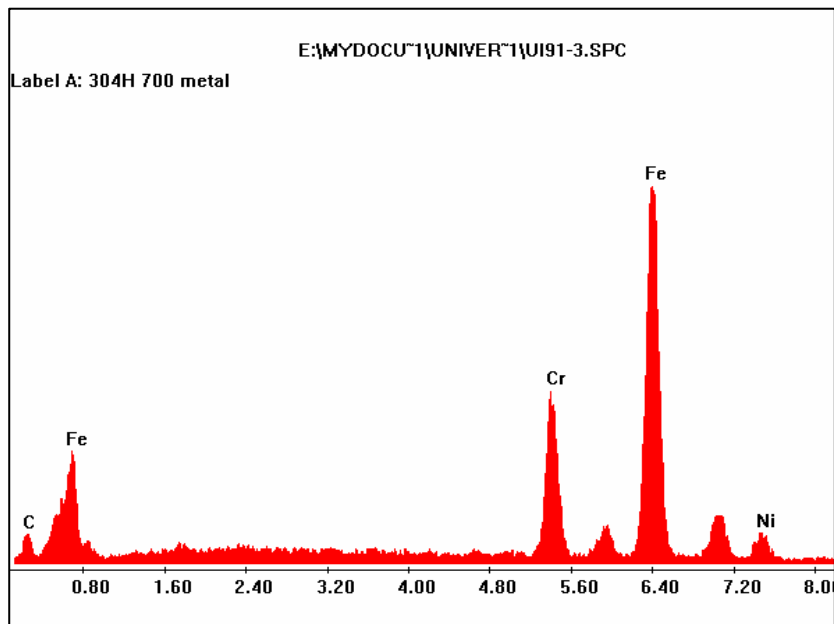


Figura 85. Microfotografía de interfase metal – capa de óxido de un acero T91, al estar en contacto con una sal fundida compuesta de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C después de 3 H, a 375X.

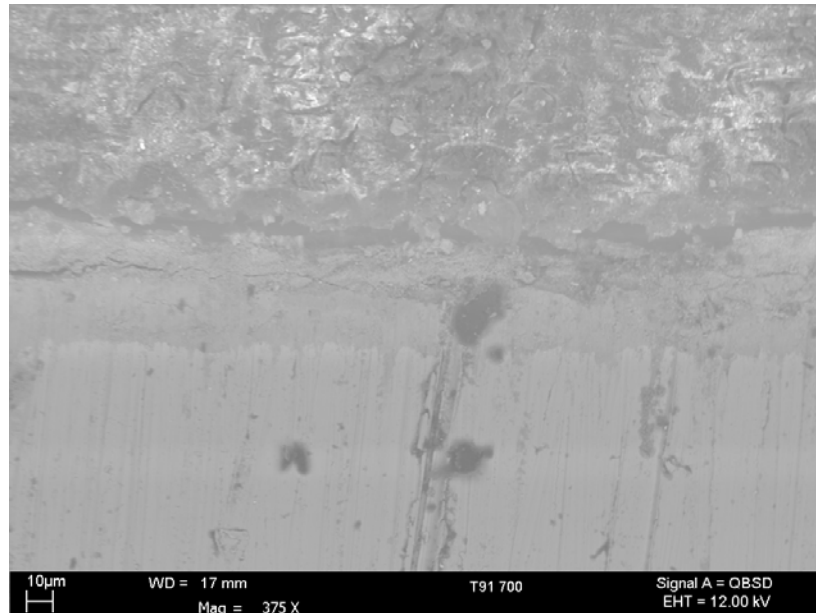


Figura 86. EDX de la capa de óxido formada sobre la superficie metálica de un acero T91 al estar en contacto con una sal fundida compuesta de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C después de 3H.

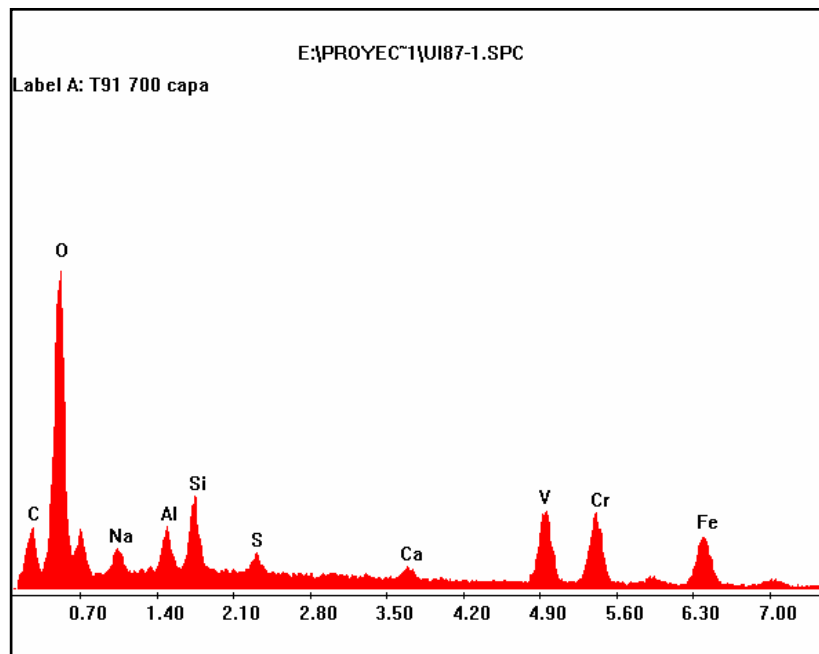


Figura 87. EDX del sustrato metálico en un acero T91 al estar en contacto con una sal fundida compuesta de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C después de 3H.

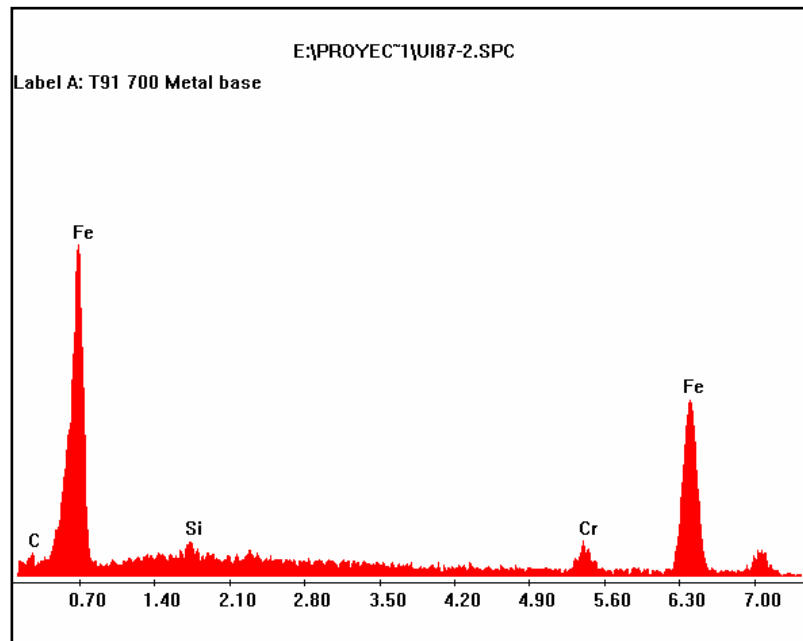


Figura 88. Microfotografía de interfase metal – capa de óxido de un acero T22, al estar en contacto con una sal fundida compuesta de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C después de 3 H, a 62X.

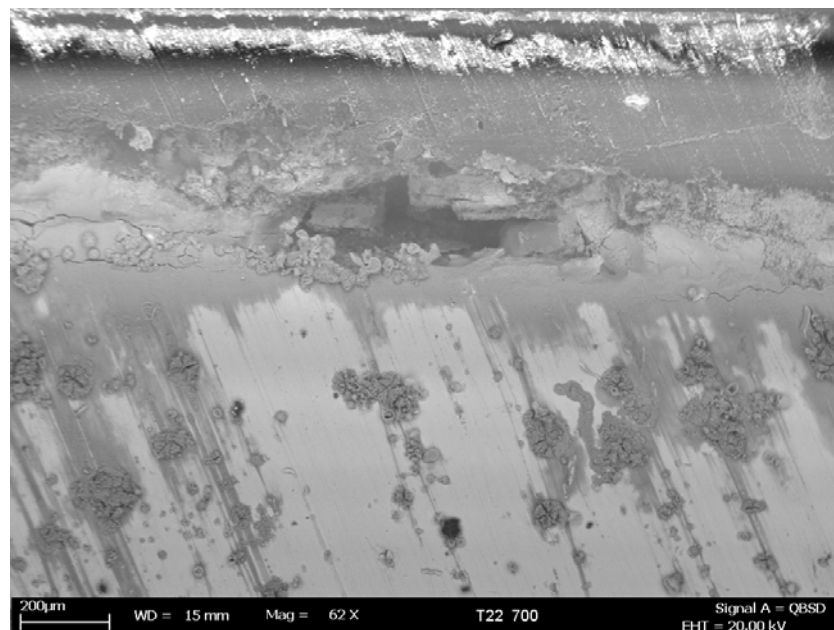


Figura 89. EDX de la capa de óxido formada sobre la superficie metálica de un acero T22 al estar en contacto con una sal fundida compuesta de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C después de 3H.

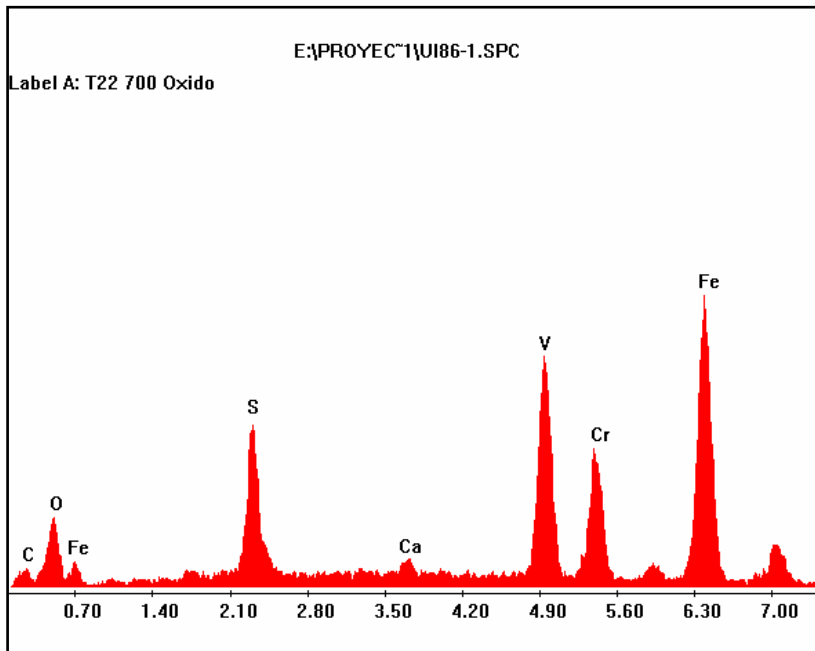
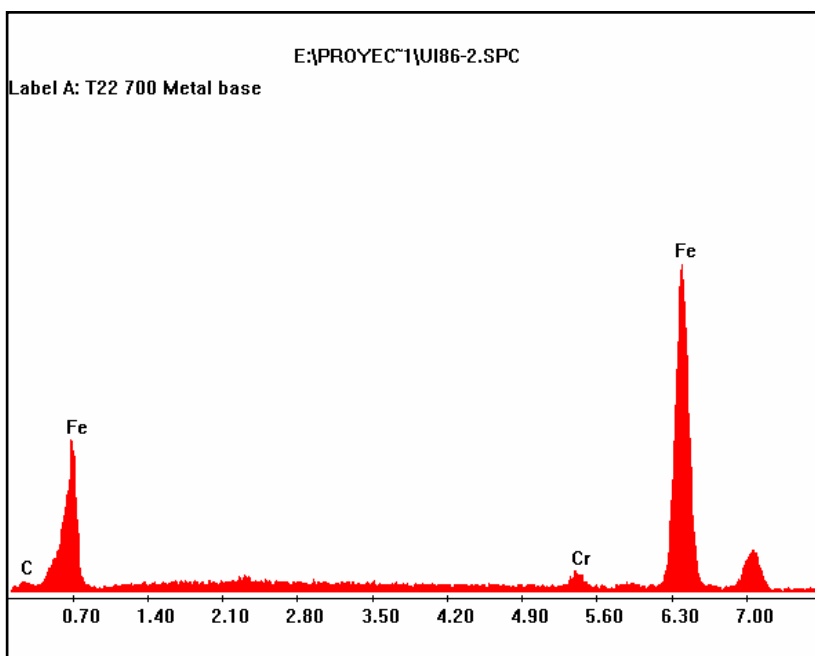


Figura 90. EDX del sustrato metálico en un acero T22 al estar en contacto con una sal fundida compuesta de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ a 700°C después de 3H.



En la figura 82, se observa la formación de una capa de óxido poroso con espesor de 141μ , sobre la superficie del acero AISI304H, se observaron, a demás, irregularidades en la superficie de la capa, lo que indica y confirma la disolución del óxido en la sal fundida.

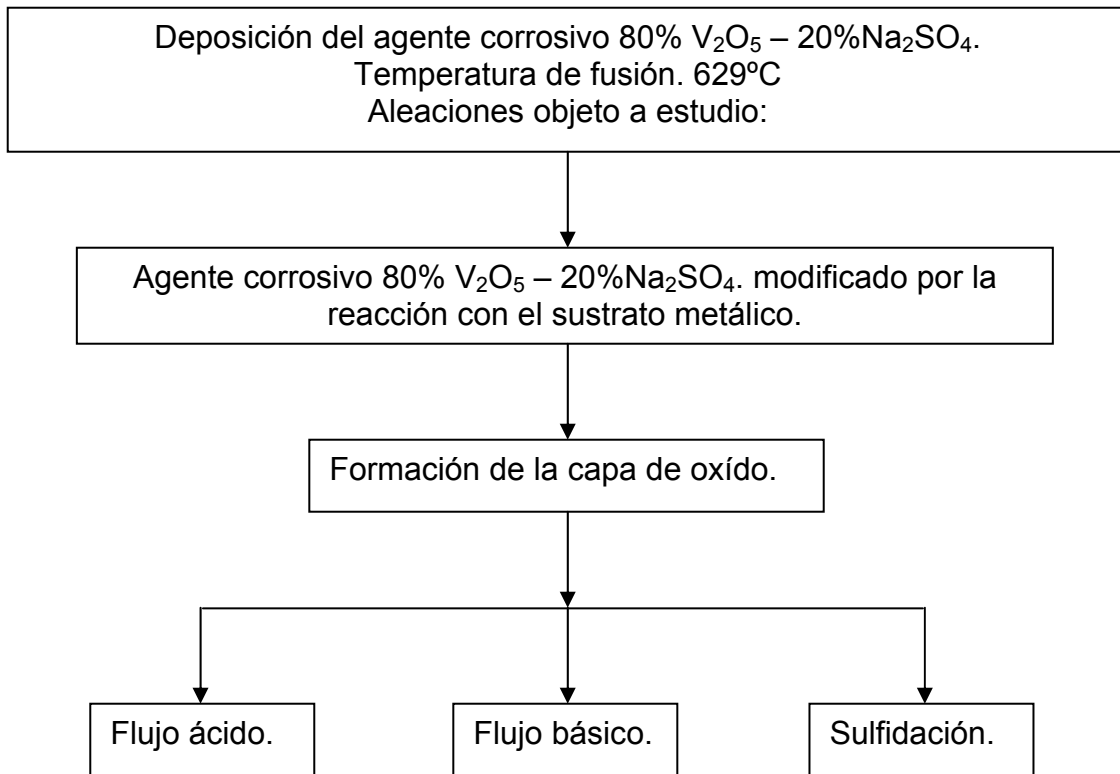
En las figuras 83 y 84 se muestran los EDX tanto para la capa de óxido como para el sustrato metálico de un acero AISI304H después de estar en contacto con una sal fundida compuesta de $80\%V_2O_5 - 20\%Na_2SO_4$ durante 3 H a $700^\circ C$, se observó que en la capa de óxido se presentan como uno de los picos relevantes el Fe, lo que indica la presencia de óxidos de hierro, que se han disuelto en el tiempo de ensayo, se presenta también el pico del Cr, lo que indica la presencia de óxidos de cromo en la capa de óxido. En el sustrato metálico se presentan los picos de Fe y Cr, lo que indica que el sustrato metálico no ha sufrido cambio alguno y que los óxidos disueltos en la película de sal fundida reprecipitan como óxidos porosos no protectores.

Para las aleaciones T91 y T22, mostradas en las figuras 85 y 88, se presentan capas de óxidos porosos con irregularidades en sus superficies que permitieron el avance, a través de la capa de óxido, de elementos nocivos que atacaban el sustrato metálico y por lo tanto generaban aumentos significativos en las velocidades de corrosión.

4.8. POSIBLE MECANISMO DE DAÑO.

En general cualquier proceso de corrosión en caliente depende de las reacciones electroquímicas que involucran transferencia de electrones. Estas reacciones son: la oxidación del metal, la cual puede tomar lugar en el ánodo para formar iones metálicos.

Figura 91. Posible mecanismo de daño a alta temperatura.

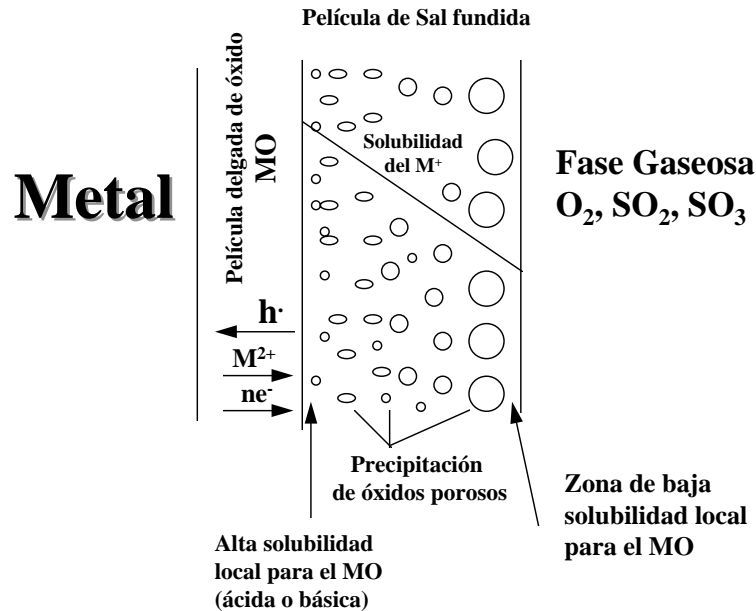


Las curvas obtenidas en las pruebas de corrosión en caliente por medidas de técnicas electroquímicas de C.D. y C.A. muestran una forma similar a los obtenidos en ambientes acuosos. Los ensayos a temperaturas inferiores a la temperatura de fusión de la mezcla muestran una velocidad de corrosión regida por la difusión del oxígeno, conllevando a la formación de una capa de óxido. A temperaturas cercanas a la temperatura de fusión de la mezcla, se incrementa la velocidad de corrosión debido a que se inicia la solubilización de la capa de óxido.

A partir de diagramas de solubilidades para el Cr_2O_3 , Fe_2O_3 y Fe_3O_4 a las temperaturas de trabajo y revisión de resultados de otras investigaciones, se observa una excelente concordancia entre los resultados experimentales y las expectativas teóricas, de gran importancia para la postulación del mecanismo flujo

de óxido / reprecipitación en películas delgadas de sal con gradientes tanto de O_2 como de Na_2O .

Figura 92. Reprecipitación de óxidos metálicos porosos MO, soportados por el gradiente de solubilidad en una película de sal fundida.

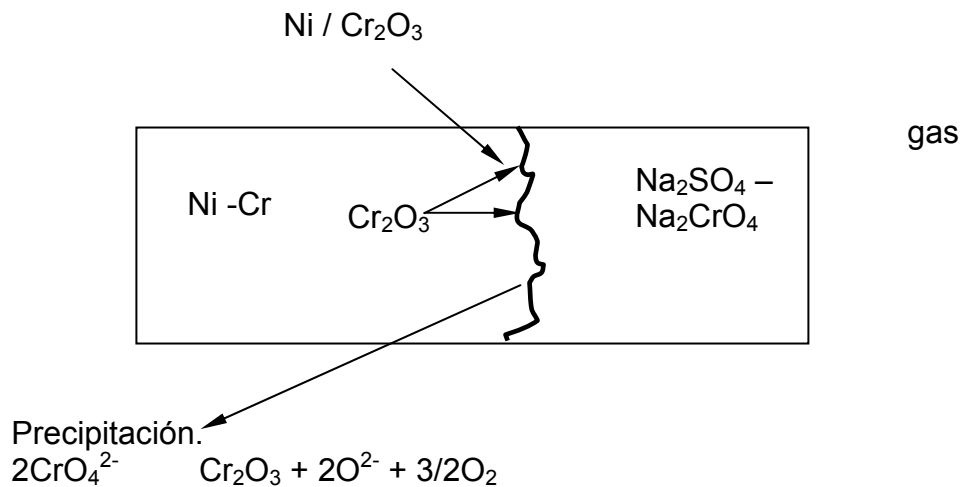


La figura 92 muestra la reprecipitación de un óxido poroso MO soportado por el gradiente de solubilidad negativo en una película de sal fundida para un metal puro.

Un aspecto importante a tener en cuenta para que una aleación sea protectora a la corrosión en caliente es prevenir el contacto de la aleación y la sal, por ejemplo, por medio de una película de óxido adherente con mínima solubilidad (Ej. Cr_2O_3). El sistema Cr – Na – S – O es el más complicado debido a que el Cr_2O_3 puede formar dos solutos ácidos ($Cr_2(SO_4)_3$ y CrS) y dos solutos básicos ($NaCrO_4$ y $NaCrO_2$). Siempre que un catión de un óxido cambie su valencia en disolución, por ejemplo, la formación del CrO_4^{2-} de la disolución del Cr_2O_3 , la solubilidad resultante depende de la basicidad y la actividad del oxígeno.

La solubilidad básica del Cr_2O_3 aumenta con el incremento de la actividad de oxígeno.

Figura 93. Ilustración esquemática del papel del cromo en la inhibición del ataque por corrosión en caliente.



La figura 93. Muestra la corrosión en caliente de una aleación protegida por Cr_2O_3 amenazada por la penetración de la sal en algunos límites de grano u otros defectos. Debido a que la película de sal será más reductora en la interfase óxido – sal que lejos de esta (hacia el gas oxidante) el soluto cromato experimentará un gradiente de solubilidad positivo, por lo tanto la reprecipitación del óxido no ocurrirá. Más bien el ión cromato reprecipitará el óxido, satisfaciendo una reducción de su solubilidad en la mayoría de los sitios reducidos, por ejemplo defectos o límites de grano de la película de óxido. De esta manera el Cr sirve como un componente protector del flujo de defectos en la película de óxido.

Analizando los resultados obtenidos hasta el momento, la capa preoxidada esta formada por Cr_2O_3 y óxidos de hierro (Fe_2O_3), los cuales en presencia de la sal fundida, hacen un efecto sinérgico, solubilizando rápidamente los óxidos en la sal fundida con la consecuente elevada velocidad de corrosión.

5. CONCLUSIONES.

- Los resultados generados durante el desarrollo de esta investigación reflejan la severidad del ataque corrosivo por sales fundidas a alta temperatura, lo que implica que, en condiciones normales de operación de caldera, no debe darse oportunidad a la formación de depósitos de sales fundidas sobre la superficie metálica de los componentes de los equipos.
- Se demostró la naturaleza electroquímica del ataque corrosivo por sales fundidas a alta temperatura y los resultados obtenidos están en concordancia con los reportados por otros investigadores.
- Las velocidades de corrosión reportadas por la técnica de resistencia a la polarización lineal (LPR), para las aleaciones T22 (2¼Cr – 1Mo modificado), T91 (9Cr – 1Mo) y AISI304H, cuando estuvieron en contacto con un agente corrosivo de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ en un ambiente oxidante compuesto por 99%O₂ – 1%SO₂ y en un rango de temperatura comprendido entre 550°C y 700°C, para las aleaciones T22 y T91 y 550°C a 750°C para el acero AISI304H, fueron muy inferiores a las reportadas por las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y ruido electroquímico (EN).
- La posible causa de la gran diferencia presentada entre las velocidades de corrosión reportadas por la técnica de resistencia a la polarización lineal (LPR) con respecto a las velocidades de corrosión reportadas por las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y ruido electroquímico (EN), se identifica cuando se tiene control mixto de transferencia de carga y difusión
- Los valores de resistencia a la transferencia de carga, reportados por las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y ruido

electroquímico (EN) son muy pequeños que dan origen, al reemplazarlos en la ecuación de Stern – Geary, a velocidades de corrosión muy altas, que fueron corroboradas por inspección visual.

- La disolución de la capa de óxido protector, formado durante el tiempo en que el horno llega a la temperatura de trabajo por acción del ambiente oxidante sobre la superficie metálica, y su posterior reprecipitación como una capa espesa y porosa, que contiene óxidos y sal origina parcialmente un cambio en su conductividad de iónica a electrónica, en esta situación la respuesta de las técnicas electroquímicas no está bien definida, siendo muy aleatoria y por lo tanto no es adecuado evaluar cuantitativamente las velocidades de corrosión.
- La formación de una capa densa y porosa sobre la superficie metálica, después de la disolución de la capa de óxido protector, fue ratificada por los resultados reportados por microscopia electrónica de barrido.
- Los espectros de ruido electroquímico de potencial y corriente vs. tiempo, el método de transformada de Fourie y el método de la máxima entropía, confirman que la forma de corrosión que se presenta bajo las condiciones establecidas es de tipo general.
- La basicidad de la sal y el potencial de oxígeno de la sal fundida, monitoreados durante el desarrollo de la investigación, mostraron que el compuesto estable presente en el depósito de sales fundidas fue el NaVO_3 , esto fue confirmado por los resultados reportados por difracción de rayos X.
- El mecanismo de corrosión por sales fundidas consiste posiblemente, según los resultados obtenidos durante el desarrollo de la presente investigación, en la disolución y posterior reprecipitación de los óxidos de hierro Fe_2O_3 y de

cromo Cr_2O_3 , los cuales por el efecto sinérgico conllevan una alta velocidad de corrosión.

➤ La aplicación de las técnicas electroquímicas para evaluar cuantitativamente la corrosión en caliente, requiere mucha más investigación. Pero para el muestreo de este tipo de corrosión, son de gran utilidad debido a que permiten detectar grandes cambios, por medio de las señales mostradas por las técnicas de ruido electroquímico, en potencial y corriente, y por espectroscopia de impedancia electroquímica al pasar de un sistema sólido a un sistema en que la capa de óxido es disuelta por la sal fundida.

➤ La metodología utilizada, durante el desarrollo de la presente investigación, sirve de base para el desarrollo y posterior aplicación de sensores remotos en equipos y procesos industriales y así predecir y prevenir el daño ocasionado por los depósitos de sales fundidas.

BIBLIOGRAFÍA.

Martínez, A., Almeraya, F., Gaona, C., Neri, M y Bautista, R., La corrosión en alta temperatura, CIENTITECH, 12, 2 – 11, 1998.

Almeraya, F., Ph. D. Tesis, Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados, 1998.

Birks, N and Mcier, G., Introduction to high temperature oxidation of metals, Ed. Edwar Arnold, 1983.

Marulanda, J., M.Sc. Tesis, Universidad Industrial de Santander, 2002.

Wang, A., Investigación sobre la corrosividad a alta temperatura de depósitos de cenizas de aceites residuales de petróleo con altos contenidos de Na, S y V, X conferencia Internacional en Materiales y Tecnología, 1989.

Martínez, A and Porcado, J., High temperatura degradation and protection of ferritic and austenitic steel in stern generators, Journal Performance, 10, 42 – 48, 1998.

Rapp, R and Zhang, Y., Hot corrosion of materials: fundamentals studies, J. Met, 36, 47 – 55, 1994.

Cuevas, C., Uruchurtu, J., Porcayo, J., Izquierdo, G., Study of molten salt corrosion of HK – 40m alloy applying linear polarization resistance and conventional weigh loss techniques, Corrosion Science, 46, 2664 – 2672, 2004.

Luthra, K and Spacil, S., J. Electrochem. Soc., 129, 649 – 657, 1982.

Jones, R., Williams, C., Jones, S., J. Electrochem. Soc., 133, 227 – 235, 1986.

Tiwarij, S and Prakash, S., Magnesium oxide as inhibitor of hot oil ash corrosion, Materials Science and Technology, 14, 467 – 475, 1988.

Rapp, R and Goto, S., Hot corrosion of metals by molten salts 1, J. Electrochem. Soc., 2, 159 – 177, 1981.

Otsuka, N and Rapp, R., J. Electrochem. Soc., 137, 46 – 53, 1990.

Shores, D and Rapp, R., High temperature corrosion, NACE, 6, 493 – 503, 1983.

Hwang, Y and Rapp, R., J. Electrochem. Soc., 137, 1276 – 1284, 1990.

Jansson, S and Gulbransen, E., Evaluation of gas – metal reactions by means of thermochemical diagrams, Proc. Of the fourth inter. Congress on metallic corrosion – NACE, 331 – 335, 1969.

Robie, R., Hemingway, B and Fisher, J., Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15°K and bar (10^5 Pascal) pressure and higher temperatures, U.S. Geological Survey Bulletin 1452, 1978.

Still, D and Propeht, H., JANAF Thermochemical tables. National Bureau of standards. U.S. Department of Commerce. Second Edition, 1971.

Mah, D., Thermodynamic properties of vanadium and its compound bureau of mines, Report of investigation 6727, U.S. Department of the Interior, 1971.

Kellogg, H., A critical review of sulfatation equilibrium, Transaction of the Metallurgical Society of AIME, 230, 1622 – 1634, 1964.

Carrascos, J., Adeva, P y Aballe, M., Oxidación y corrosión a alta temperatura de aleaciones base níquel, Centro Nacional de investigaciones Metalúrgicas de Madrid, 20, 35 – 39, 1989.

Stringer, J., High temperature corrosion problems in the electric power industry and their solutions, Electric Power Institute Palo Alto, California, 1980.

Rapp, R., Hot corrosion of materials: a fluxing mechanism?, Corrosion Science, 56, 210 – 218, 2000.

Shores, D and Fang, W., J. Electrochem. Soc., 130, 2335 – 2342, 1983.

Numata, H., Nishikata, A and Haruyama, S., Proc. JIMIS, 3, 303 – 311, 1983.

Zheng, X and Rapp, R., J. Electrochem. Soc., 140, 2857 – 2865, 1993.

Luthra, K and Shores, D., J. Electrochem. Soc., 127, 2202 – 2211, 1980.

Luthra, k., Metall. Trans., 13A, 1647 – 1656, 1982.

Luthra, K., J. Electrochem. Soc., 132, 1293 – 1302, 1986.

Rapp, R., Chemistry and electrochemical of hot corrosion of metals. Materials Science and Engineering, 319 -327, 1987.

Luthra, K., High Temperature, Corrosion – NACE, 1983.

Rahmel, A., Electrochemical aspects of molten salts enhanced corrosion, Material Science and Engineering, 87, 345 – 352, 1987.

- Bornestein, N and DeCrecente, M., Trans. AIME 245, 583 -594, 1969.
- Bornestein, N and DeCrecente, M., Met. Trans., 2, 2875 – 2883, 1971.
- Goebel, J and Pettit, F., Met. Trans., 1, 1943 – 1954, 1970.
- Goebel, J., Pettit, F. and Goward, G., Met. Trans., 4, 261 – 273, 1973.
- Engell, H and Vygen, P., Ber Bunsenges Elektrochem., 72, 5 – 12, 1968.
- Fang, W and Rapp, R., Unpublished research.
- ParK, C and Rapp, R., J. Electrochem. Soc., 133, 1636 – 1644, 1986.
- ParK, C., Geist, R and Rapp, R., Electrochemical studies in fused Na_2SO_4 at 1200°K , localized corrosion, equilibrium diagrams, In R. Frankenthal and J. Kruger (eds), Electrochemical Society Symposium Series, Pennington, N.J., 1984.
- Mallika, C., Sreedharan, O and Subasri, R., Use of air/platinum as the reference electrode in solid oxide electrolyte e.m.f. measurements, Journal of European Ceramic Society, 20, 2297 – 2313, 2000.
- Kiukkila, K and Wagner, C., J. Electrochem. Soc., 104, 308 – 378, 1957.
- Steele, B and Alcock, C., Trans. AIME., 233, 1359 – 1373, 1965.
- Tretyakov, Y and Schumalried, H., Ber. Bunsenges Phys. Chem., 69, 396 – 405, 1965.
- Shores, D. and Rapp, R., J. Electrochem. Soc., 118, 331 – 342, 1971.

Kleitz, M., Ph.D. thesis. Grenoble University, France, 1968.

Pankajavalli, R and Gnanamoorthy, J., J. Electrochem. Soc., 30, 457 – 465, 1981.

Gupta, D and Rapp, R., J. Electrochem. Soc., 127, 2194 – 2212, 1980.

Zhang, Y., J. Electrochem. Soc., 133, 665 – 673, 1986.

González, J., Control de la corrosión, estudios y medidas por técnicas electroquímicas, 2001.

PRIMER CONGRESO NACE REGIÓN LATINOAMERICANA, Estudios electroquímicos de corrosión en la industria petrolera, 1994.

ASTM – G102 – 89 (Reapproved 1999) Calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements.

ASTM – G59 – 97, Standard test – method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements.

Cuevas, C and Porcayo, J., Study of hot corrosion of alloy 800. using linear polarization resistance and weight loss measurement, Materials Science and Technolog, 25, 880 – 885, 2001.

ASTM – G3 – 89 (Reapproved 1999) Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing.

Zeng, C. and Zhang, T., Electrochemical impedance study of corrosion of B – 1900 alloy in the presence of a solid Na₂SO₄ and a liquid 25Wt% NaCl – 75Wt% Na₂SO₄ film at 800°C in air, Electrochemical Acta, 49, 149 – 153, 2004.

Farrel, D., Cox, W. and Sttot, F., High temperature, 3, 15 -26, 1985.

Gao, G., Sttot, H. and Dawson, J., Oxid. Met., 33, 79 – 90, 1990.

Fang, W. and Rapp, R., J. Electrochem. Soc., 130, 2335 – 2347, 1983.

Wu, Y and Rapp, R., J. Electrochem. Soc., 138, 2683 – 2701, 1991.

Rouquette, S., Ferry, D. and Picerd, G., J. Electrochem. Soc., 136, 3229 – 3242, 1989.

Zeng, C., Wang, W. and Wu, W., Electrochemical impedance models for molten salts corrosion, Corrosion Science, 790 – 796, 2000.

Uruchurtu, J. and Malo, J., Electrochemical noise as a powerful electrochemical technique for corrosion studies, research trends, Trends in Corrosion Research, 2, 49 – 60, 1997.

Cottis, R. and Turgoose, S., Electrochemical impedance and noise, corrosion testing made easy series, Ed. B. Syrett NACE, 1999.

Cottis, R., Interpretation of electrochemical noise data, Corrosion, 57, 265 – 279, 2001.

Eden, D., Electrochemical noise, the first two octaves, NACE corrosion 98, paper 386, 1998.

Gabrielli, C., Huet, F. and Keddam, M., Investigations of metallic by electrochemical noise techniques, electrochemical and optical techniques for the

study and monitoring of metallic corrosion, Kluger academic pub., Vianna do Costelo, 135 – 143, 1989.

Gabrielli, C., Huet, F and Keddam, M., Review of applications of impedance and analysis to uniform and localized corrosion, *Corrosion*, 48, 794 – 809, 1992.

Eden, D., Hladky, K., John, D. and Dawson, J., *Corrosion*, 86, paper 274, 1986.

Mansfeld, F and Sun, Z., *Corrosion*, 55, 915 – 927, 1999.

Mansfeld, F., Han, L., Lee, C., Chen, C., Zhang, G. and Xiao, H., *Corrosion Science*, 39, 225 – 238, 1997.

Cottis, R., *Corrosion*, 57, 265 – 278, 2001.

Eden, D., *Corrosion*, 98, paper 386, 1998.

Xiao, H., Han, L., Lee, C. and Mansfeld, F., *Corrosion*, 53, 1025 -1039, 1997.

Bertocci, U., Gabrielli, C., Huet, F., Keddam, M. and Rousseau, P., *J. Electrochem. Soc.*, 144, 37 – 51, 1997.

Mansfeld, F., Sun, Z. and Hsu, C., *Electrochem. Acta*, 46, 3651 – 3663, 2001.

Mansfeld, F., Sun, Z., Hsu, C. and Naguib, A., *Corrosion Science*, 43, 341 – 350, 2001.

Mansfeld, F., Han, L., Lee, C., Chen, C., Zhang, G. and Xiao, H., *Corrosion Science*, 39, 225 – 243, 1997.

Mansfeld, F., Han, L., Le, C. and Zhang, G., *Electrochem. Acta*, 43, 2933 – 2951, 1998.

Mansfeld, F. and Lee, C., *J. Electrochem. Soc.*, 144, 2068 – 2083, 1997.

Mansfeld, F., Sun, Z., Hsu, C. and Naguib, A., *Corrosion Science*, 43, 341 – 350, 2001.

Bertocci, U., Huet, F., Nogueira, P. and Rousseau, P., *Corrosion*, 58, 337 – 351, 2002.

Bertocci, U., Frydman, J., Gabrielli, C., Huet, F. and Keddam, M., *J. Electrochem. Soc.*, 145, 2780 – 2793, 1998.

Tan, Y., Bailey, S. and Kinsella, B., *Corrosion Science*, 38, 1681 – 1702, 1996.

Mansfeld, F., Chen, C., Lee, C. and Xiao, H., *Corrosion Science*, 38, 497 – 510, 1996.

Bautista, A., Bertocci, U. and Huet, F., *J. Electrochem. Soc.*, 148, B412, 2001.

Cottis, R., *Corrosion*, 57, 265 – 278, 2001.

Aballe, A., Bautista, A., Bertocci, U. and Huet, F., *Corrosion*, 57, 35 – 52, 2001.

Bierwagen, G., *J. Electrochem. Soc.*, 141, L155, 1994.

Dawson, J., *J. Electrochem. Soc.*, 135, 1908 – 1919, 1988

Farrel, D., Stack, M and Hladky, K., Electrochemical aspects of high temperature corrosion reactions, Interim Progress Report (CAPCIS), 44 – 48, 1990.

Schmid, G., *Electrochem. Acta.*, 15, 65 – 72, 1970.

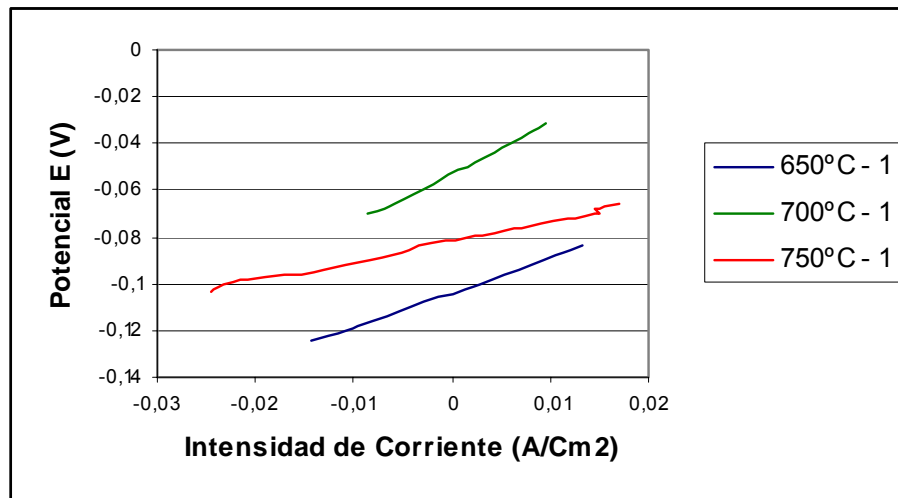
Iseki, S., Ohashi, K and Nagaura, S., *Electrochem. Acta.*, 17, 2249 – 2255, 1972.

ANEXOS.

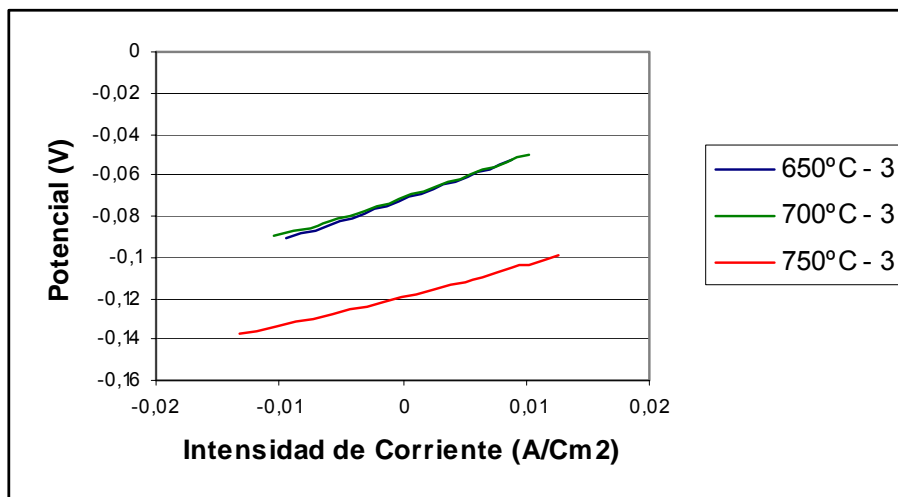
ANEXO A.

GRÁFICAS DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL.

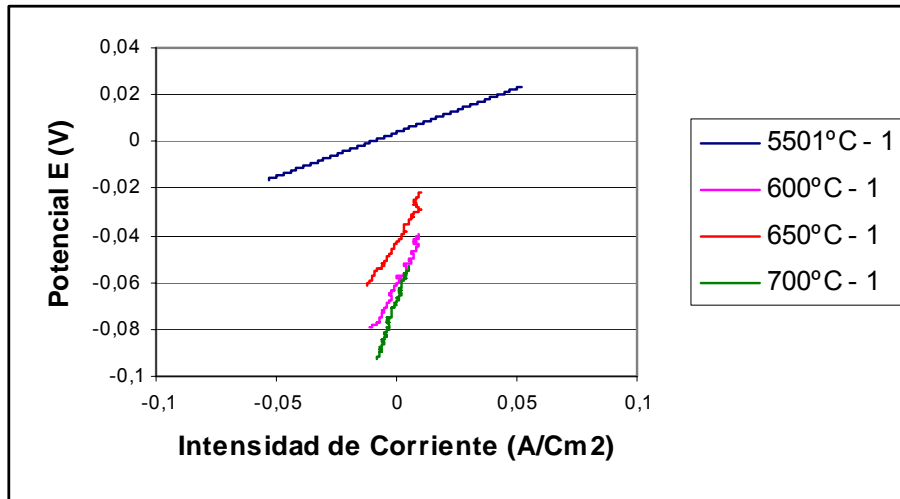
- Diagrama de resistencia a la polarización del acero AISI304H expuesta a sales fundidas compuestas a 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ después de 1 hora.



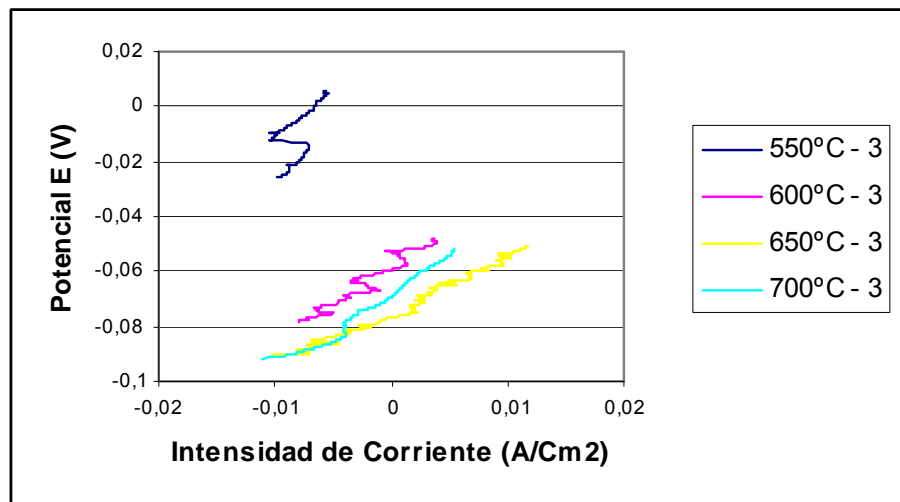
- Diagrama de resistencia a la polarización del acero AISI304H expuesta a sales fundidas compuestas a 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ después de 3 horas.



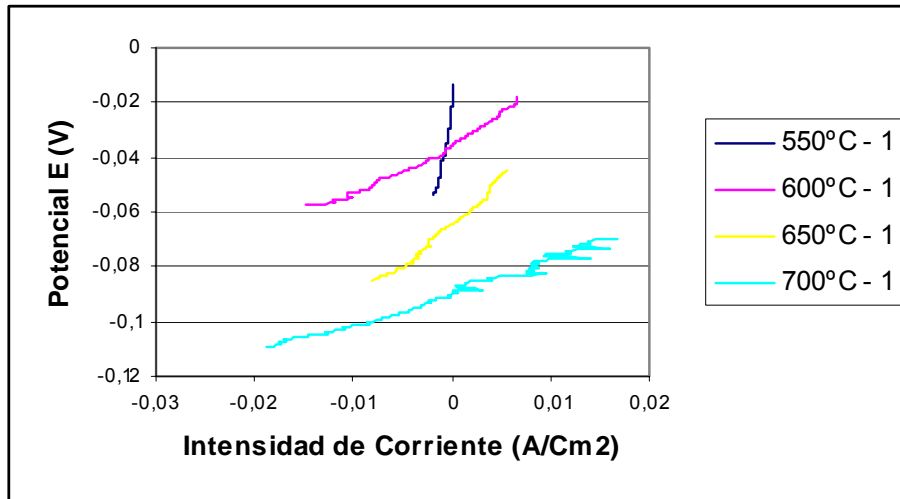
- Diagrama de resistencia a la polarización del acero T22 expuesta a sales fundidas compuestas a 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ después de 1 hora.



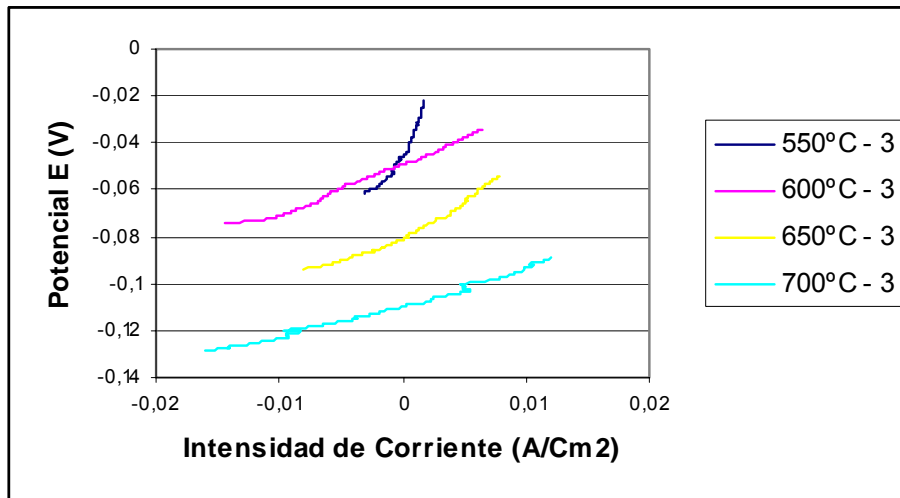
- Diagrama de resistencia a la polarización del acero T22 expuesta a sales fundidas compuestas a 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ después de 3 horas.



- Diagrama de resistencia a la polarización del acero T91 expuesta a sales fundidas compuestas a 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ después de 1 hora.



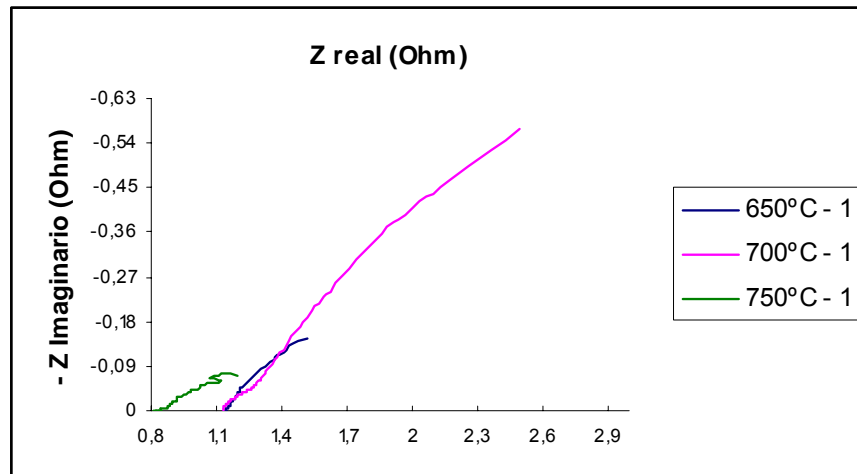
- Diagrama de resistencia a la polarización del acero T91 expuesta a sales fundidas compuestas a 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ después de 3 hora.



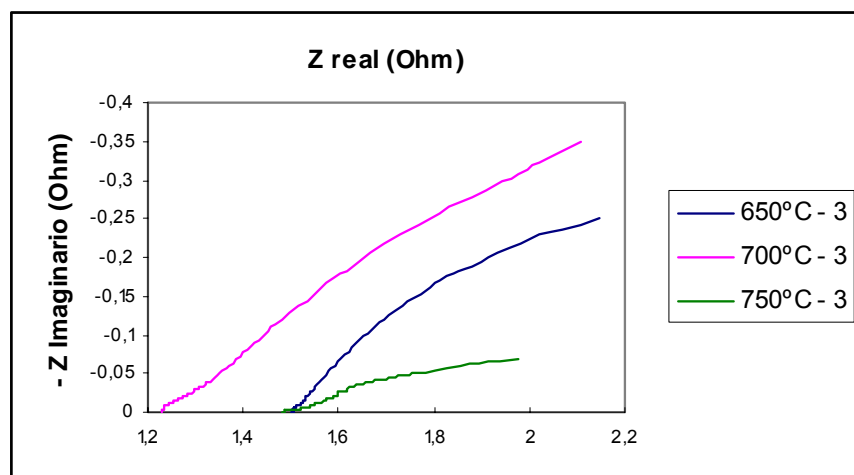
ANEXO B.

GRÁFICAS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

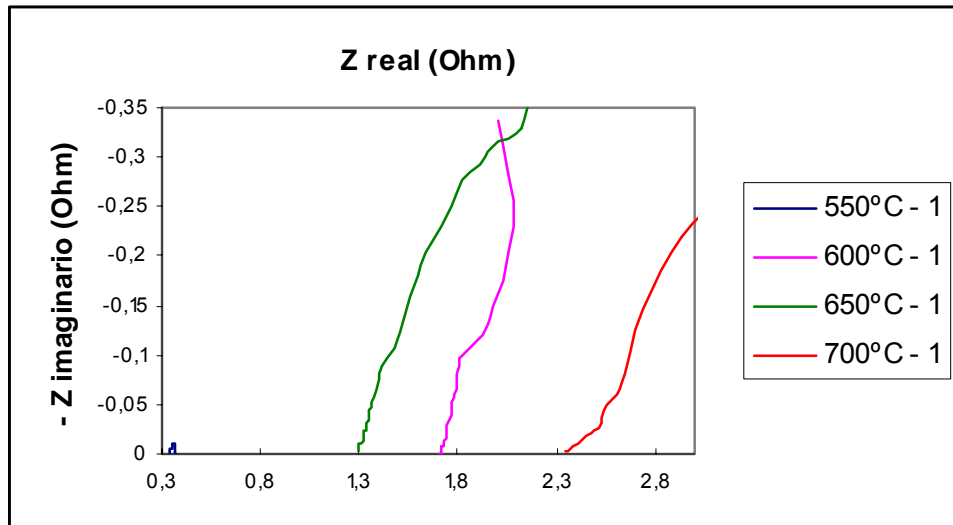
- Curvas de impedancia electroquímica del acero AISI304H expuesto a sales fundidas (80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄) en un intervalo de temperatura de 650°C a 750°C después de 1 hora.



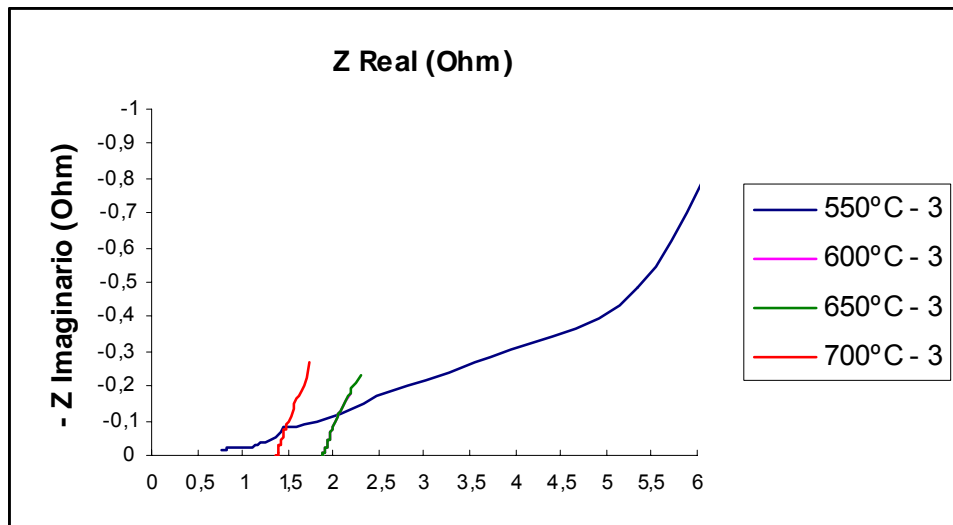
- Curvas de impedancia electroquímica del acero AISI304H expuesto a sales fundidas (80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄) en un intervalo de temperatura de 650°C a 750°C y después de tres horas.



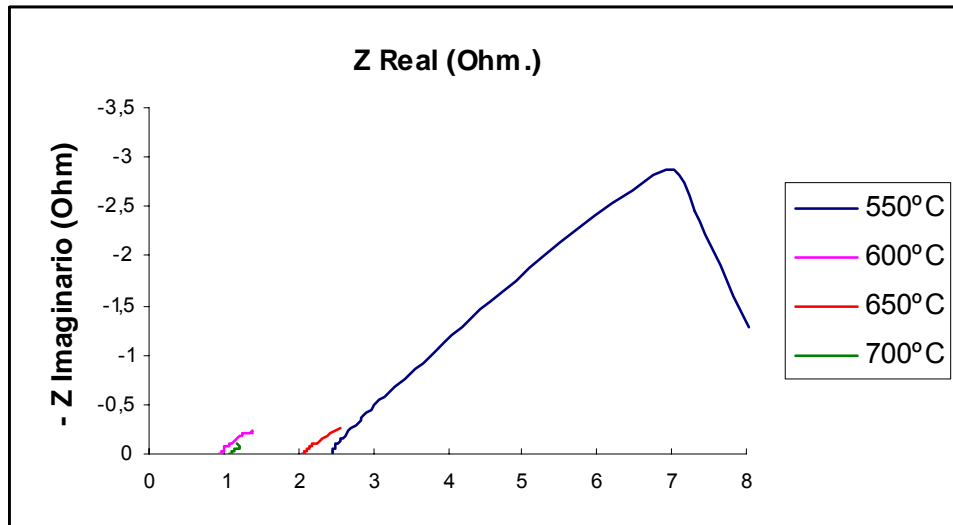
- Curvas de impedancia electroquímica del acero T22 expuesto a sales fundidas (80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄) en un intervalo de temperatura de 550°C a 700°C y después de una hora.



- Curvas de impedancia electroquímica del acero T22 expuesto a sales fundidas (80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄) en un intervalo de temperatura de 550°C a 700°C y después de tres horas.



- Curvas de impedancia electroquímica del acero T91 expuesto a sales fundidas (80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄) en un intervalo de temperatura de 550°C a 700°C y después de una horas.



- Curvas de impedancia electroquímica del acero T91 expuesto a sales fundidas (80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄) en un intervalo de temperatura de 550°C a 700°C y después de tres horas.

