

**EVALUACIÓN DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN EN CALIENTE, EN
ALEACIONES 2¼Cr-1Mo, 9Cr-1Mo MODIFICADO y 304H, EN CONTACTO
CON UNA SAL FUNDIDA POR MEDIO DE MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS**

HUBER ALEXANDER ANAYA PALENCIA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA METALURGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES
BUCARAMANGA
2005**

**EVALUACIÓN DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN EN CALIENTE, EN
ALEACIONES 2¼Cr-1Mo, 9Cr-1Mo MODIFICADO y 304H, EN CONTACTO
CON UNA SAL FUNDIDA POR MEDIO DE MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS**

HUBER ALENXANDER ANAYA PALENCIA

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

**Director
Ph.D. DARIO YESID PEÑA B.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA METALURGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES
BUCARAMANGA
2005**

DEDICATORIA

A Dios por guiarme día a día.

A mi padre y a mi madre por apoyarme y darme todo su amor.

A mi familia por su comprensión.

A mis profesores y maestros por enseñarme cada día algo nuevo.

A mis compañeros por su paciencia.

Y a todos los que estuvieron ahí cuando los necesite.

AGRADECIMIENTOS

El autor expresa sus agradecimientos a:

Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros por su apoyo incondicional y su orientación en la dirección de esta investigación.

Ph.D. Anibal Serna y al Dr. Clemente Retamoso por sus aportes y guías en el desarrollo de este trabajo.

Ing. Msc. Custodio Vásquez Quintero, por sus valiosos aportes durante el desarrollo de este trabajo.

Ing. Msc. Adriana Forero Ballesteros, por la colaboración en la realización de este trabajo.

COLCIENCIAS, por la financiación de este proyecto de investigación.

GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN CORROSIÓN (GIC) de la Universidad Industrial de Santander, por brindarme el soporte técnico y económico durante la realización de la investigación.

Y a todas aquellas personas que de una u otra forma contribuyeron con la realización de este trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

1 MARCO TEORICO	22
1.1 PRESENCIA SIMULTÁNEA DE SULFATOS – VANADATOS	22
1.2 DISOLUCIÓN DE LOS ÓXIDOS METÁLICOS EN LA SAL FUNDIDA	26
1.2.1 Disolución del óxido y precipitación de sus compuestos.	29
1.2.2 Mecanismos de flujo.	31
1.2.3 Flujo básico.	33
1.2.4 Flujo ácido.	34
1.3 MECANISMOS DE CORROSIÓN EN CALIENTE	35
1.3.1 Corrosión en caliente tipo I.	36
1.3.2 Corrosión en Caliente Tipo II.	38
1.4 FISICOQUÍMICA DE LAS SALES FUNDIDAS Y EN CERCANÍAS DEL ESTADO SÓLIDO	39
1.5 INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN EN CALIENTE	41
1.5.1 Inhibición de la corrosión en caliente por la adición de MgO, en ausencia de Na ₂ SO ₄ .	44
1.5.2 Adición de MgO y mecanismo de corrosión en caliente, en presencia de Na ₂ SO ₄ .	46
1.5.3 Efecto del SO ₃ .	48
1.5.4 Efecto del contenido de MgO.	49

1.6 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA EVALUACIÓN DE VELOCIDADES DE CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA	51
1.6.1 Extrapolación de Tafel.	52
1.6.2 Resistencia a la polarización Lineal.	52
1.6.3 Espectroscopia de Impedancias Electroquímica (EIS).	54
1.6.4 Ruido electroquímico.	57
1.6.4.1 Medición del ruido electroquímico (ECN).	58
1.6.4.2 Limitaciones experimentales.	60
1.6.4.3 Limitaciones de interpretación de datos.	61
1.7 ELECTROLITOS SÓLIDOS	63
1.7.1 Medidas electroquímicas en electrolitos sólidos.	65
1.7.2 Aplicación de la Espectroscopia de Impedancia (EIS) a problemas en estado sólido iónico.	66
1.8 CELDA ELECTROQUÍMICA A ALTA TEMPERATURA	67
1.8.1 Alambre / ET // Electrolito // ER / Alambre:	67
2 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN	69
2.1 ANÁLISIS Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	72
2.2 RECOPIACIÓN DE INFORMACIÓN TÉCNICA	72
2.3 DEFINICIÓN DE VARIABLES	72
2.4 SELECCIÓN, ADQUISICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	73
2.4.1 Caracterización de los aceros.	75
2.4.2 Análisis metalográfico.	75
2.5 FABRICACIÓN DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA	77
2.5.1 Diseño, construcción y puesta en funcionamiento del horno.	77

2.5.2	Diseño y construcción de electrodos de trabajo.	78
2.5.3	Diseño y construcción de los electrodos de referencia y contraelectrodo.	78
2.6	CALIBRACIÓN DE LOS ELECTRODOS, CELDA Y EQUIPOS	80
2.7	SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO	82
2.7.1	Temperatura.	82
2.7.2	Tiempo.	82
2.7.3	Medidas Electroquímicas.	83
2.8	PREPARACIÓN DEL AGENTE CORROSIVO	83
2.9	REALIZACIÓN DE PRUEBAS PRELIMINARES	84
2.10	PRUEBAS EXPERIMENTALES	85
2.10.1	Resistencia a la polarización	85
2.10.2	Pendiente de extrapolación Tafel	86
2.10.3	Impedancias Electroquímicas	86
2.10.4	Ruido Electroquímico	86
2.10.5	Preparación de la mezcla corrosiva.	86
2.10.6	Preparación de la atmósfera oxidante.	87
2.11	ANÁLISIS DE RESULTADOS	87
3	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	88
3.1	ENSAYOS CON LOS INHIBIDORES MgO y CaO	88
3.1.1	Análisis de resultados por las técnicas de RP e Impedancia.	88
3.1.2	Análisis de capa formada.	98
3.1.2.1	Análisis de las Capas formadas utilizando MgO como inhibidor.	99

3.1.2.2	Análisis de las Capas formadas utilizando CaO como inhibidor.	103
3.2	RESULTADOS OBTENIDOS POR MEDIO DE LA TECNICA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO	108
3.2.1	Acero AISI 304H.	109
3.2.2	Acero T22.	113
3.2.3	Acero T91.	115
3.3	COMPARACION DE LAS RP DE EIS y RUIDO	117
3.4	MECANISMO DE INHIBICION	123
4	CONCLUSIONES.	126
	BIBLIOGRAFIA	128
	ANEXOS	132

LISTA DE TABLAS.

Tabla 1. Características de los compuestos fundidos.	50
Tabla 2. Análisis estadístico de datos de ECN	60
Tabla 3. Composición química de las aleaciones seleccionadas.	74
Tabla 4. Propiedades mecánicas de las aleaciones seleccionadas.	75
Tabla 5. Descripción del normalizado realizado a las aleaciones seleccionadas.	75
Tabla 6. Descripción del ataque realizado a las aleaciones seleccionadas.	76
Tabla 7. Comparación de las RP calculadas para el acero 304H con las técnicas de DC y AC, con los inhibidores MgO y CaO.	93
Tabla 8. Comparación de las RP calculadas para el acero T22 con las técnicas de DC y AC, con los inhibidores MgO y CaO.	94
Tabla 9. Comparación de las RP calculadas para el acero T91 con las técnicas de DC y AC, con los inhibidores MgO y CaO.	94
Tabla 10. Comparación de las RP calculadas para el acero 304H con las técnicas de Ruido y EIS con los inhibidores MgO y CaO.	118
Tabla 11. Comparación de las RP calculadas para el acero T22 con las técnicas de Ruido y EIS con los inhibidores MgO y CaO.	119
Tabla 12. Comparación de las RP calculadas para el acero T91 con las técnicas de Ruido y EIS con los inhibidores MgO y CaO.	119

LISTA DE FIGURAS.

Figura 1. Diagrama de estabilidad de fases para sistemas $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$.	25
Figura 2. Precipitación de óxidos MO porosos soportados por un gradiente de solubilidad negativo en la película de sal fundida.	27
Figura 3. Casos establecidos de corrosión en caliente de un metal puro (I es la interfaz óxido-sal y II es la interfaz sal-gas).	28
Figura 4. Mecanismo de precipitación del óxido y sus compuestos en la sal fundida.	30
Figura 5. Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-S-O a 900°C .	41
Figura 6. Efecto de la adición de varios óxidos sobre el punto de fusión de cenizas de aceite de un crudo típico. Composición inicial de las cenizas de aceite: 60% V_2O_5 – 15% Na_2SO_4 – 10% CaO – 5% PbO – 5% SiO_2 – 5% Fe_2O en peso.	45
Figura 7. Diagrama de estabilidad de fases para el sistema $\text{MgO}-\text{V}_2\text{O}_5$.	46
Figura 8. Diagrama esquemático del efecto del MgO sobre la aleación Ni-Cr.	48
Figura 9. Efecto de los contaminantes y el inhibidor sobre la corrosión a alta temperatura de Nimonic 90 a 850°C por 100h. 1) $\text{V}_2\text{O}_5 + 3\text{MgO} + \text{Aire} + 5\%\text{SO}_2$, 2) $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Aire}$, 3) $\text{V}_2\text{O}_5 + 3\text{MgO} + \text{Aire} + 0.5\%\text{SO}_2$, 4) $\text{V}_2\text{O}_5 + 3\text{MgO} + \text{Aire} + 0.05\%\text{SO}_2$, 5) $\text{V}_2\text{O}_5 + 3\text{MgO} + \text{Aire}$.	50
Figura 10. Efecto de los contaminantes y el inhibidor sobre la oxidación a alta temperatura de X-40 a 750°C por 100h. 1) $\text{V}_2\text{O}_5 + 3\text{MgO} + \text{Aire} + 5\%\text{SO}_2$, 2) $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Aire}$, 3) $\text{V}_2\text{O}_5 + 3\text{MgO} + \text{Aire} + 0.5\%\text{SO}_2$, 4) $\text{V}_2\text{O}_5 + 3\text{MgO} + \text{Aire} + 0.05\%\text{SO}_2$, 5) $\text{V}_2\text{O}_5 + 3\text{MgO} + \text{Aire}$.	51
Figura 11. Grafico de Nyquist.	55
Figura 12. Reacciones electroquímicas para un sistema de corrosión.	63
Figura 13. Detalle del arreglo de la celda electroquímica utilizada para las pruebas de polarización potenciodinámica en sales fundidas.	68
Figura 14. Esquema de los electrodos de trabajo, referencia y contraelectrodo.	80
Figura 15. Gráfica de la calibración del horno de resistencia del GIC.	82

Figura 16. Espectroscopia de impedancia para el sistema acero 304H MgO a 700°C.	89
Figura 17. Espectroscopia de impedancia para el sistema acero 304H CaO a 700°C.	90
Figura 18. Espectroscopia de impedancia para el sistema acero T22 MgO a 700°C.	90
Figura 19. Espectroscopia de impedancia para el sistema acero T22 CaO a 700°C.	91
Figura 20. Espectroscopia de impedancia para el sistema acero T91 MgO a 700°C.	92
Figura 21. Espectroscopia de impedancia para el sistema acero T91 CaO a 700°C.	92
Figura 22. Comparación de RP en el acero 304H – MgO a 700°C.	95
Figura 23. Comparación de RP en el acero 304H – CaO a 700°C.	95
Figura 24. Comparación de RP en el acero T22 – MgO a 700°C.	96
Figura 25. Comparación de RP en el acero T22 – CaO a 700°C.	96
Figura 26. Comparación de RP en el acero T91 – MgO a 700°C.	97
Figura 27. Comparación de RP en el acero T91 – CaO a 700°C.	97
Figura 28. Espectro de la capa formada en la superficie del cupón de Acero 304H a 700°C con adición de MgO como inhibidor.	100
Figura 29. Espectro de la capa formada en la superficie del Acero T22 a 700°C con adición de MgO como inhibidor.	102
Figura 30. Espectro de la capa formada en la superficie del Acero T91 a 700°C con adición de MgO como inhibidor.	103
Figura 31. Espectro de la capa formada en la superficie de la probeta de Acero 304H a 700°C con adición de CaO como inhibidor.	105
Figura 32. Espectro de la capa formada en la superficie de la probeta de Acero T22 a 700°C con adición de CaO como inhibidor.	106

Figura 33. Espectro de la capa formada en la superficie de la probeta de Acero T91 a 700°C con adición de CaO como inhibidor.	108
Figura 34. Espectro de voltaje y corriente del acero 304H, 700°C, 0 horas, MgO.	109
Figura 35. Espectro de voltaje y corriente del acero T22, 700°C, 0 horas, MgO.	113
Figura 36. Espectro de voltaje y corriente del acero T91, 700°C, 0 horas, MgO.	116
Figura 37. Comparación de Rp en el Acero 304H-MgO a diferentes temperaturas.	120
Figura 38. Comparación de Rp en el Acero T22-MgO a diferentes temperaturas.	120
Figura 39. Comparación de Rp en el Acero T91-MgO a diferentes temperaturas.	121
Figura 40. Comparación de Rp en el Acero 304H-CaO a diferentes temperaturas.	121
Figura 41. Comparación de Rp en el Acero T22-CaO a diferentes temperaturas.	122
Figura 42. Comparación de Rp en el Acero T91-CaO a diferentes temperaturas.	122

LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografía 1. Microestructura del acero T91 en estado de entrega. Ataque con Villela, a) 20X, b) 50X, c) 100X.	76
Fotografía 2. Microestructura del acero T22 normalizado. Ataque con Villela, a) 20X, b) 50X, c) 100X.	76
Fotografía 3. Microestructura del acero 304H normalizado. Ataque con ácido oxálico, a) 10X, b) 20X, c) 100X.	77
Fotografía 4. Horno de resistencia diseñado para realización de pruebas.	78
Fotografía 5. Electrodo de trabajo, referencia y contraelectrodo diseñados y construidos para los ensayos.	79
Fotografía 6. Arreglo de los electrodos de trabajo, referencia y contraelectrodo.	81
Fotografía 7. Micrografía de la capa formada en la superficie del cupón de Acero 304H a 700°C con adición de MgO como inhibidor.	99
Fotografía 8. Micrografía de la capa formada en la superficie del cupón de Acero T22 a 700°C con adición de MgO como inhibidor.	101
Fotografía 9. Micrografía de la capa formada en la superficie del cupón de Acero T91 a 700°C con adición de MgO como inhibidor.	101
Fotografía 10. Micrografía de la capa formada en la superficie de la probeta de Acero 304H a 700°C con adición de CaO como inhibidor.	104
Fotografía 11. Micrografía de la capa formada en la superficie de la probeta de Acero T22 a 700°C con adición de CaO como inhibidor.	106
Fotografía 12. Micrografía de la capa formada en la superficie de la probeta de Acero T91 a 700°C con adición de CaO como inhibidor.	107

TITULO: EVALUACIÓN DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN EN CALIENTE, EN ALEACIONES 2¼Cr-1Mo, 9Cr-1Mo MODIFICADO y 304H, EN CONTACTO CON UNA SAL FUNDIDA POR MEDIO DE MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS.*

AUTOR: Huber Alexander Anaya Palencia.**

PALABRAS CLAVES: corrosión en caliente, sales fundidas, inhibidores, métodos electroquímicos, fluxing.

Uno de los principales métodos empleados para la inhibición de la corrosión en caliente es la adición de compuestos químicos en los combustibles fósiles. En este estudio se reporta el comportamiento de 2 inhibidores de corrosión (MgO y CaO) empleados en un sistema Metal / Sal fundida 80% V₂O₅ – 20% Na₂SO₄ / mezcla gaseosa de 99% SO₂ – 1% de O₂ / Inhibidor. Se estudiaron 3 aceros empleados en la fabricación de equipos a alta temperatura; acero AISI SAE 304H, ASTM A-213 T22 Y ASTM A-213 T91.

Se emplearon las técnicas electroquímicas de Resistencia a la polarización lineal, Extrapolación Tafel, Impedancias electroquímicas y Ruido electroquímico, para evaluar la influencia de la temperatura y el tiempo, el efecto inhibidor de los componentes modificadores de esta cinética, la eficiencia de inhibición y los mecanismos de daño que controlan este deterioro mediante la comparación de los diferentes resultados en dichas técnicas.

Los resultados demostraron que la técnica de resistencia a la polarización en corriente directa no es una técnica confiable en comparación con la obtenida por EIS, debido a la naturaleza electrónica del electrolito utilizado. El análisis estadístico realizado a 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 oxidación), Resistencia en Ruido y Velocidades de oxidación. Los resultados obtenidos por la técnica de EIS y Ruido, demostraron que el mecanismo de daño (oxidación), fue gobernado por la difusión lenta a través del electrolito sólido y la capa de óxido formada. Esto se corroboró por medio de las técnicas de DRX y SEM que se realizaron a algunas muestras del material.

* Trabajo de investigación.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas – Postgrado en Ingeniería Metalúrgica – Grupo de Investigaciones en Corrosión – Dir. Programa: Ph.D. Dario Yesid Peña Ballesteros.

TITLE: INHIBITORS EVALUATION OF HOT CORROSION IN 2¼Cr-1Mo, 9Cr-1Mo MODIFIED ALLOYS AND 304H, IN CONTACT TO MOLTEN SALT BY ELECTROCHEMICAL METHODS*

AUTHOR: Huber Alexander Anaya Palencia.**

Keyword: hot corrosion, molten salt, inhibitors, electrochemical methods, fluxing.

One of the main methods used to inhibit the corrosion in hot is adding chemical compounds into fossil fuels. In this study the behavior of two corrosion inhibitors (MgO and CaO) in Metal / 80% V₂O₅ - 20% Na₂SO₄ Salt / 99% SO₂ - 1% of O₂ gaseous mix / Inhibitor, was studied.. Three alloys used high in temperature equipment were studied; I steel AISI SAE 304H, ASTM A-213 T22 and ASTM A-213 T91

Electrochemical techniques as polarization resistance, Tafel extrapolation curves, electrochemical Impedance spectroscopy and electrochemical Noise, were used to evaluate the influence of temperature and time, inhibitor effect of its components, the inhibition efficiency and damage mechanisms, which control the corrosion by comparing the results of different techniques.

Results showed that polarization resistance is not a reliable technique due to electronic nature of electrolyte used. The statistical analysis carried out to results by Electrochemical Noise with time, showed the Skewness and Kurtosis values (to define oxidation type), Resistance in Noise and oxidation rate. The damage mechanism obtained by EIS and Noise, was controlled by diffusion slow through solid electrolyte and oxide layer formed. This was corroborated by DRX and SEM techniques carried out on some samples.

* Researching thesis.

** Faculty of Physical-chemistry Engineering – Postgrade in Metallurgical Engineering – Group in corrosion researching – Head of programme: Ph.D. Dario Yesid Peña Ballesteros.

INTRODUCCIÓN

A nivel mundial se sabe que más del 80% de las fallas ocurridas en la industria del petróleo y gas son provocadas por la corrosión y que se invierten enormes cantidades de dinero para prevenir, monitorear, inspeccionar y reparar los daños que ésta causa. Las mejoras y modificaciones en el diseño de equipos para procesos a alta temperatura en la industria de la refinación y petroquímica responden a la necesidad constante de incrementar la eficiencia y productividad así como la disminución de pérdidas por paradas inesperadas y al aumento en la seguridad operacional.

Algunos metales y aleaciones experimentan generalmente corrosión acelerada cuando su superficie está cubierta con una película delgada de sal fundida, en una atmósfera de gas oxidante a elevada temperatura. Este modo de ataque es denominado corrosión en caliente.

La corrosión en caliente es un problema serio en equipos de generación de energía, en turbinas de gas para barcos y aeronaves, y en otros procesos químicos y sistemas de conversión de energía. De ahí la importancia de evaluar la velocidad de corrosión en caliente para los diferentes tipos de aceros, a altas temperaturas. En este caso en particular se evaluaron tres tipos de aceros (AISI-SAE 304H, ASTM A-213 T22 y ASTM A-213 T91) en presencia de una mezcla de sal fundida (20% Na_2SO_4 - 80% V_2O_5 en peso) con la adición de compuestos químicos como el MgO y CaO como sustancias inhibidoras del proceso de corrosión inducido por los vanadatos; empleando técnicas como ruido e

impedancia electroquímica, pendientes de Tafel, y resistencia a la polarización, a temperaturas entre 600 y 700°C.

La finalidad de utilizar esta mezcla, se debe a que en el análisis de los depósitos de varias calderas, se ha observado que el principal constituyente y causante de la corrosión por compuestos de vanadio, son los vanadatos $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ y $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 11\text{V}_2\text{O}_5$. Además, en condiciones de laboratorio, el estado de la mezcla $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ puede dar origen a toda la gama de compuestos de vanadio que pueden estar presentes en los depósitos de calderas.

1 MARCO TEÓRICO

1.1 PRESENCIA SIMULTÁNEA DE SULFATOS – VANADATOS

Los materiales metálicos pueden sufrir corrosión acelerada a alta temperatura cuando están en contacto con una película de sal fundida en un ambiente oxidante. Este tipo de corrosión ocurre en los sobrecalentadores y recalentadores de las calderas y se debe a la formación de cenizas durante los procesos de combustión de combustibles líquidos pesados o carbón.

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 - vanadio¹. 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.

¹ RAPP R; Chemistry and Electrochemistry of the Hot Corrosion of Metals. Corrosion Science, V 42. No 10. October 1986.

Los metales y aleaciones utilizados a elevadas temperaturas se protegen por la formación de una capa de óxido densa, adherente y sobre la superficie que está expuesta al gas oxidante a altas temperaturas. Esta capa puede proteger el material de la oxidación u otro ataque adicional por algún otro agente corrosivo en el ambiente. Sin embargo, cuando el material es cubierto por una fina película de sal fundida, se penetra la capa de óxido protector y la velocidad de oxidación aumenta; este tipo de ataque es denominado corrosión en caliente.

En aplicaciones industriales los depósitos de sal fundida pueden estar constituidos por una mezcla de sulfato y vanadato. Luthra y Spacil², 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 reversibilidad de la reacción también ha sido estudiada por Jones y colaboradores³. La presencia de depósitos de sulfato-vanadato en ambientes con presiones parciales de SO_3 suficientemente altas, puede producir sobre el material ataque combinado y relativamente rápido, inducido directamente por el sulfato y/o vanadato. Esto se puede ilustrar con la corrosión de recubrimientos de NiCrAlY bajo depósitos de vanadato reaccionando en una atmósfera de 96% O_2 - 4% SO_2 entre 600 y 850°C.

Este caso fue estudiado en hornos de laboratorio por termogravimetría. Las velocidades de reacción encontradas fueron diez veces más rápidas que para el ataque por vanadato en una atmósfera de O_2 y los productos de reacción y las

² K. L. Luthra and H. S. Spacil, J. Electrochem. Soc., Vol 129, p. 649, 1982.

³ R. L. Jones, C. E. Williams, S. R. Jones, J. Electrochem. Soc. Vol. 133, p. 227, 1986.

microestructuras de las escamas fueron completamente diferentes. En este ensayo la mayoría de la escama consistió de una capa interna, dúplex y porosa, de óxidos y sulfuros y en cada punto hacia el exterior de esta capa se pudo detectó pequeñas cantidades de NiSO_4 .

El cromo fue también sulfidizado internamente como CrS en la capa más externa del metal. La capa próxima a la capa gaseosa, consistió de vanadato de níquel y una capa delgada exterior de NiO . En estos estudios, se determinó que el ataque combinado sulfato-vanadato puede ser más serio que el ataque solo por sulfato o vanadato. Una razón importante para esto es probablemente que el vanadato sirve como agente de flujo, mientras que el sulfato reacciona al mismo tiempo de acuerdo con el mecanismo sulfato-sulfuro.

Sistema Na-V-S: este sistema ha sido estudiado por diferentes investigadores⁴. 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, muestra 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 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31}$).

Estos compuestos se encontraron puros cuando la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5$ es igual a la relación molar de la fórmula. La difracción de rayos X identificó al $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{O}_{30}$) a temperatura ambiente. Generalmente se acepta, que cuando el $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31}$) se enfría a temperaturas cercanas a su punto de solidificación, se libera un átomo de oxígeno para formar $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{O}_{30}$) a cualquier temperatura. Para verificar la composición de los compuestos se hizo un estudio del sistema Na-V-S y los compuestos formados en las reacciones fueron identificados por difracción de rayos X.

⁴ S. N. Tiwari and S. Prakash, Magnesium Oxide as Inhibitor of Hot Oil Ash Corrosion, Materials Science and Technology, Vol. 14, p. 467, 1988.

Estos resultados confirman que solamente tres compuestos se formarían en el sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$, como se muestra a continuación:

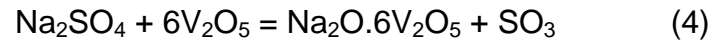
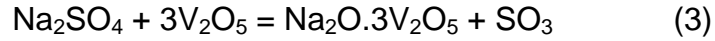
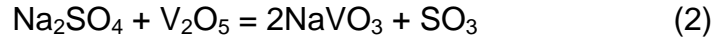
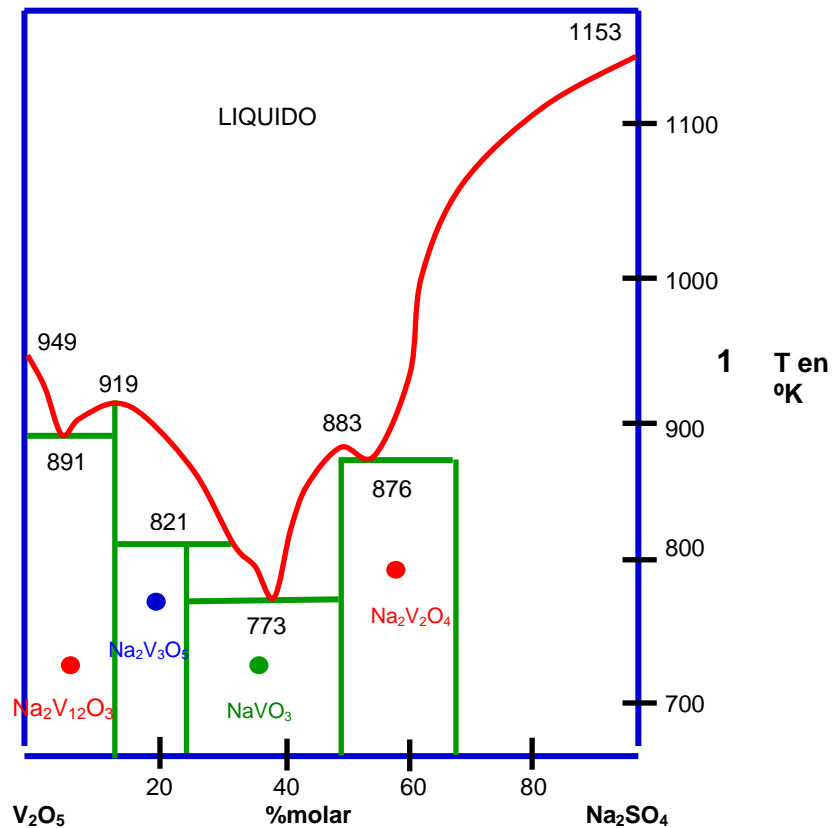


Figura 1. Diagrama de Estabilidad de Fases para el Sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$.



En los productos de reacción se encontraron mezclas de NaVO_3 y $\text{Na}_2\text{O} + 3\text{V}_2\text{O}_5$, cuando la relación de V_2O_5 a Na_2O es mayor a uno, pero menor a 3 y mezclas de

$\text{Na}_2\text{O} + 3\text{V}_2\text{O}_5$ y $\text{Na}_2\text{O} + 6\text{V}_2\text{O}_5$, cuando esta relación es mayor que 3 y menor que 6. Por ejemplo:



Como se puede observar, la relación Na/V juega un papel muy importante en la identificación de sus reacciones y productos de reacción.

1.2 DISOLUCIÓN DE LOS ÓXIDOS METÁLICOS EN LA SAL FUNDIDA

El ataque corrosivo se acelera cuando los componentes del sistema alcanzan las temperaturas de fusión del depósito salino; el cual ejerce una acción fundente sobre el óxido protector, deteriorándolo por disolución y favoreciendo el transporte de especies oxidantes hacia el metal y de iones metálicos hacia la sal, iniciando así la etapa de propagación o ataque acelerado⁵.

Con base en la expectativa de que la solubilidad del complejo de óxidos exhibe solutos con acidez y basicidad individual y con concentraciones dependientes de la basicidad del fundido y de la presión parcial de oxígeno (P_{O_2}), Rapp y Goto⁶ propusieron un gradiente de solubilidad negativo como un criterio general para la continuidad del ataque por corrosión en caliente.

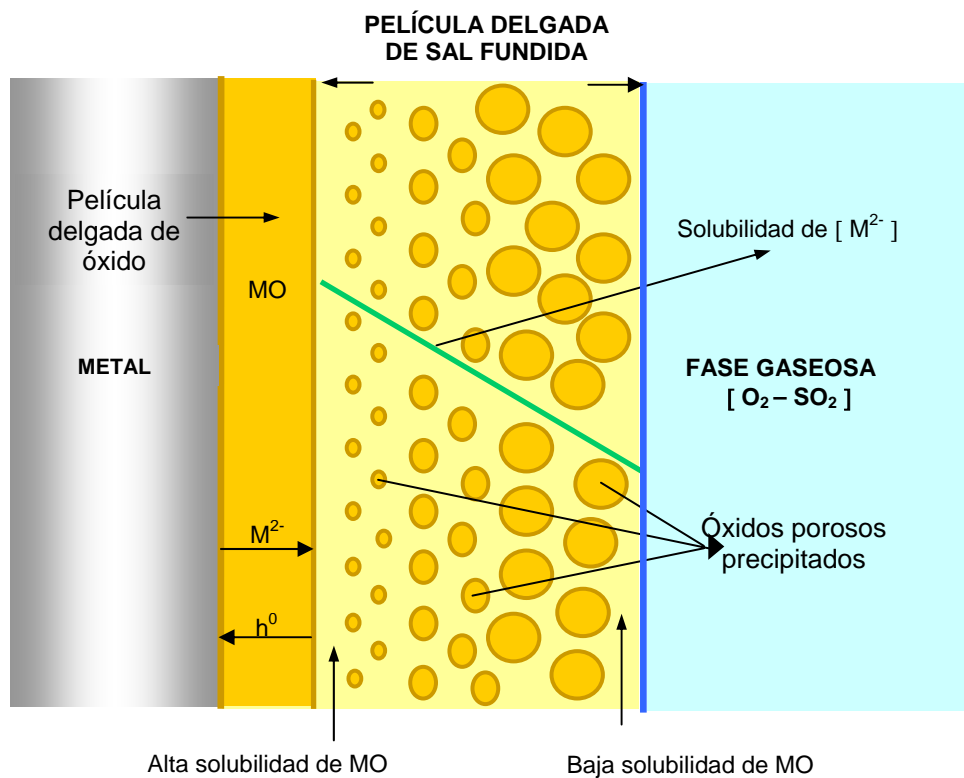
La Figura 2 muestra un esquema de este mecanismo de disolución o “fluxing”. Se observa que en la interfaz metal-óxido, se presenta el desprendimiento de los iones metálicos y la consecuente formación de huecos. Esto hace que en la interfaz óxido-sal, el desprendimiento y la disolución de la capa protectora sea

⁵ Ibid.

⁶ R. A. Rapp, K. S. Goto, Hot Corrosion of Metal by Molten Salts, Molten Salts 1, Electrochem. Soc. Pennington, N. J. 1981. p 159.

acelerada y a medida que se aleja hacia el seno de la película de sal fundida y en cercanía de la interfaz sal-gas, este óxido reprecipita como un óxido poroso no protector. En consecuencia, el gradiente de solubilidad se determina por la línea verde como un gradiente negativo.

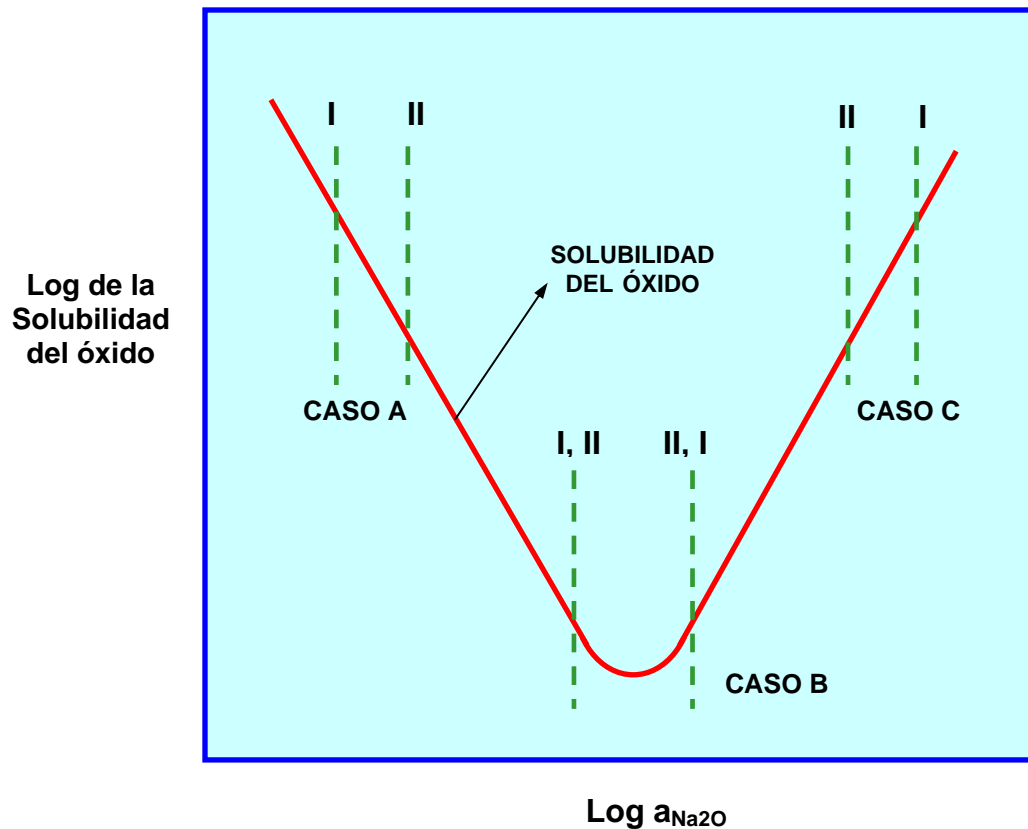
Figura 2. Precipitación de óxidos MO porosos soportado por un gradiente de solubilidad negativo en la película de sal fundida.



Tres ejemplos específicos, que satisfacen la condición del gradiente de solubilidad negativo, se ilustran en la Figura 3: en el caso A, se favorece la continuidad de la disolución básica y la precipitación, debido a que un soluto básico dominante tiene una mayor solubilidad en la interfaz óxido-sal que en la interfaz sal-gas. En el

caso C, un soluto ácido dominante tiene una mayor solubilidad en la interfaz óxido-sal que en la interfaz sal-gas. En el caso B, siempre se observa un gradiente de solubilidad negativo, porque las condiciones locales y las correspondientes solubilidades giran sobre un mínimo. En cada caso el óxido protector se favorece por la disolución en la interfaz óxido-sal.

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



En contraste, si las condiciones específicas predicen la existencia de un gradiente de solubilidad negativo, entonces la película de sal debe simplemente saturarse

por la concentración del soluto estabilizado en la interfaz óxido-sal y la reacción debe parar; evitando la corrosión en caliente. Como la película de sal es muy delgada, el paso de iones a través de la capa y el gradiente de solubilidad dependerán de las condiciones de trabajo.

1.2.1 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 interfaz 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 interfaz; como por ejemplo cuando la sal es básica en la interfaz escama-sal y ácida en la interfaz sal-gas.

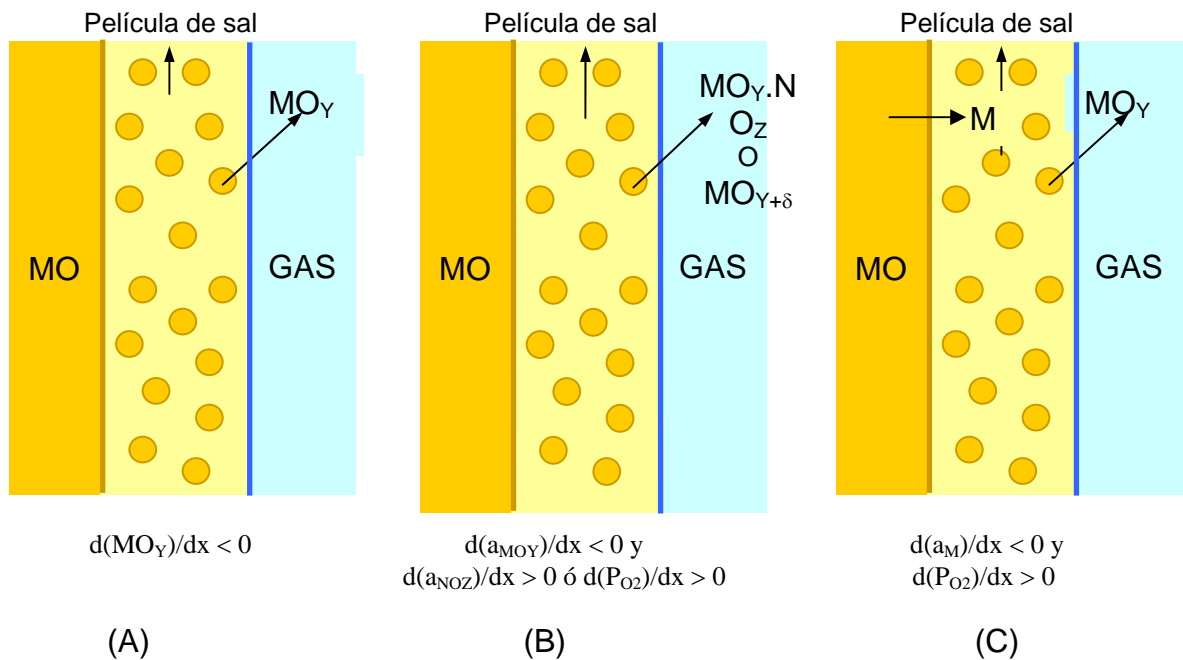
Bajo ciertas condiciones el óxido puede disolverse en la interfaz escama-sal, precipitando en la interfaz sal – gas como un doble óxido MO_YNO_Z o como su óxido más alto $MO_{Y+\delta}$. La energía necesaria para el proceso de disolución-precipitación es un gradiente en la actividad del MO_Y , que es igual a uno en la interfaz y decrece con la distancia hacia la sal líquida.

Sin embargo los óxidos MO_YNO_Z o $MO_{Y+\delta}$ no se forman en la interfaz MO_Y -sal, donde las actividades son menores a uno y se incrementa en la interfaz sal-gas. Además el óxido MO_YNO_Z es proporcional al producto de las actividades $a_{MO_Y} \cdot a_{NO_Z}$ donde los gradientes en la a_{MO_Y} , sería negativo y en la a_{NO_Z} , sobre la interfaz MO_Y -sal, sería positivo. Esto significa que la actividad del NO_Z se incrementaría en el sitio de precipitación para la interfaz MO_Y -sal; igualmente para la precipitación del $MO_{Y+\delta}$, la presión de O_2 se incrementaría en esta interfaz.

En la Figura 4 se muestran las condiciones bajo las cuales un óxido MO_Y y sus compuestos pueden precipitarse en la fase MO_Y líquida, lejos de la interfaz

escama-sal. La fase precipitada de óxido 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



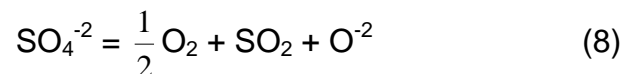
Si el gradiente de solubilidad del óxido protector MO_Y en la película de sal, es negativo en la interfaz escama-sal, se tiene que:

$$\left[\frac{d(\text{solubilidad del óxido})}{dx} \right]_{x=0} < 0 \quad (7)$$

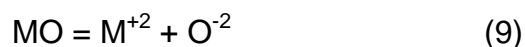
La capa de óxido se disolverá cuando llegue a su concentración de saturación en la interfaz óxido-sal, entonces el soluto difundirá debido a los gradientes de concentración en la sal fundida y se precipitarán los óxidos, como partículas no protectoras, donde la solubilidad del óxido se excedió localmente. Para algunos óxidos la solubilidad depende de la basicidad de la sal y la actividad del oxígeno⁷.

1.2.2 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:



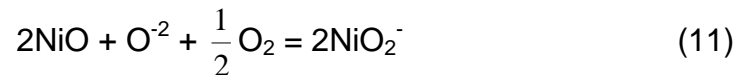
En consecuencia a bajas concentraciones del ión oxígeno en el fundido, el flujo ácido puede ocurrir cuando el óxido del metal se disuelva en el sulfato de acuerdo a la ecuación anterior. Si la actividad del ión oxígeno en el fundido es alta,

⁷ RAPP R. And ZHANG Y. Hot Corrosion of Materials: Fundamental Studies. JOM. P47-55.1994.

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. Tomando como ejemplo el NiO, su solubilidad aumenta con el incremento de la actividad de Na₂O (decreciendo P_{SO₃}) de acuerdo a la reacción:



La cual corresponde a un flujo básico y se incrementa con la disminución de la actividad de Na₂O de acuerdo a la reacción:



Que corresponde a un flujo ácido. Similar comportamiento en solubilidad ocurre con otros óxidos. Por supuesto la estabilidad de los diferentes aniones complejos varía y las condiciones que conlleva flujo ácido de un óxido podrían, igualmente, causar flujo básico en otro óxido y las curvas para los diferentes óxidos se desplazarían a la izquierda o derecha, dependiendo de la estabilidad relativa de los compuestos involucrados.

1.2.3 Flujo básico. En general, la teoría propone que la película de óxido protector se disuelve en la sal en el sitio de reacción y el óxido se precipita en algún otro sitio donde la solubilidad local es más baja.

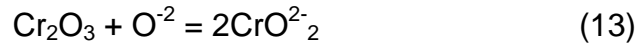
La velocidad de oxidación de un metal que sufre corrosión en caliente puede explicar mejor este mecanismo; Durante el calentamiento, sobre la superficie metálica, se forma una capa delgada de Cr_2O_3 , la cual se cubre por el Na_2SO_4 mientras éste se funde. La formación continua del óxido disminuye rápidamente la presión parcial del oxígeno en la sal y el potencial del azufre se incrementa promoviendo el transporte a través del óxido y la formación de sulfuros en la interfaz metal.

El mecanismo probable es el transporte de moléculas de SO_2 a través de los defectos de la capa, tales como microgrietas. La fuente de SO_2 es la disociación del ión sulfato de acuerdo a la ecuación 8; como se puede ver, a medida que el SO_2 y el O_2 son consumidos, la actividad del ión óxido en la sal se incrementa para mantener el equilibrio, provocando que la sal sea más básica. El incremento en la basicidad será más alto en las áreas donde se forman los sulfuros, es decir, donde el SO_2 se consume más rápidamente, y en esas regiones la capa de Cr_2O_3 reaccionará para formar iones cromato solubles en el fundido, los cuales difunden hacia la interfaz sal-gas, donde la concentración del ión óxido es baja, reprecipitando como Cr_2O_3 .

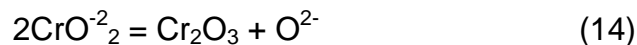
La disolución del óxido permite entonces que la sal penetre y se extienda a lo largo de la interfaz óxido-metal levantando y quebrando la capa; este rompimiento del óxido, también permite la penetración del oxígeno que actúa como oxidante de los sulfuros, de ese modo se libera azufre que posteriormente penetra en el metal.

La regeneración de este proceso produce un óxido de Cr_2O_3 poroso, similar a una colmena, permitiendo la difusión del azufre y posteriormente la del oxígeno a lo

largo de los límites de grano del metal. De esta manera las condiciones establecidas para el flujo básico del Cr_2O_3 están dadas por la reacción:



formando iones cromato en la sal fundida, los cuales migran a través de la capa de sal hacia los sitios de potencial de oxígeno más alto, esto es, sitios cercanos a la interfaz sal-gas donde precipitan como Cr_2O_3 , liberando iones oxígeno de acuerdo a:



El alto potencial de oxígeno en esta posición hace que la reacción 6 se reverse de tal manera que la actividad del ión de óxido o Na_2O , llegue a ser demasiado baja para soportar la existencia de los iones complejos⁸.

1.2.4 Flujo ácido. El flujo ácido puede ser subdividido en flujo ácido inducido por la aleación, en el cual, las condiciones de acidez en la sal son determinadas por la disolución de las especies desde la aleación, las cuales reaccionan con el Na_2O y en flujo ácido inducido por el gas, en el cual las condiciones de acidez son establecidas por la interacción con la fase gaseosa.

El flujo ácido debido a la aleación, generalmente resulta de la disolución de los óxidos metálicos en el Na_2SO_4 fundido, es decir, molibdatos, tungstanatos y vanadatos, disminuyendo la concentración del ión óxido en la sal fundida y haciendo que la sal sea mucho más ácida para que de esta forma ocurra la disolución de los óxidos en la sal, por disociación. Después de un período corto de incubación, ocurre una ganancia rápida en peso y de manera acelerada. La

⁸ LAI G. High temperature corrosion of engineering alloys. ASM International. USA. 1996. p. 117-142.

capa de óxido formada sobre la superficie durante la reacción es muy porosa y gruesa, con una textura en forma estratificada, que se desprende cuando se enfría a temperatura ambiente.

El ataque ácido inducido por el gas, ocurre cuando la atmósfera contiene presiones parciales de SO_3 relativamente altas; bajo estas condiciones, resulta un fundido de baja actividad de Na_2O o de ión óxido. Esta forma de corrosión en caliente predomina a bajas temperaturas, entre 600 y 800°C y su mecanismo exacto es incierto, pero las morfologías de los fenómenos de corrosión producidos, que por lo general son en forma de picado, han sido bien caracterizadas⁹.

1.3 MECANISMOS DE CORROSIÓN EN CALIENTE

A temperatura ambiente, la cinética de reacción gas-metal es muy lenta y como el proceso corrosivo requiere de un mecanismo electroquímico, se necesita de un electrolito para realizarse. A temperaturas elevadas suele suceder la oxidación directa sin necesidad del electrolito, la cual se denomina como corrosión seca pero la presencia de sales fundidas puede modificar el mecanismo de reacción, haciéndolo de naturaleza electroquímica¹⁰. 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 rocío¹¹. La deposición de la película de líquido condensada sobre el sistema, puede resultar de uno de los dos procesos siguientes.

⁹ Ibid.

¹⁰ CARRASCOS J. L. ADEVA P. ABALLE M. O y Corrosión a Alta Temperatura de Aleaciones Base Níquel. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. Madrid. Vol. 20. p. 35-39. 1989.

¹¹ STRINGER J. High Temperature Corrosion Problems in the Electric Power Industry and Their Solution. Electric Power Institute. Palo Alto. California 1980.

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 equilibrio¹².

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-sal¹³.

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^{14,15,16,17} el oxidante soluble en el proceso de corrosión en caliente es el SO_3 ($\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$).

La corrosión en caliente usualmente se divide en dos amplias categorías, corrosión en caliente a alta temperatura o tipo uno y corrosión en caliente a baja temperatura o tipo dos.

1.3.1 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

¹² Robert A. Rapp, Hot Corrosion of Materials: a Fluxing Mechanism, Corrosion Science, 2000, p. 210.

¹³ Ibid.

¹⁴ D.A. Shores, W. C. Fang, J. Electrochem. Soc. 128 (1981), p. 346.

¹⁵ W. C. Fang, R. A. Rapp, J. Electrochem. Soc. 130 (1983), p. 2335.

¹⁶ H. Numata, A. Nishikata, S. Haruyama, Proc. JIMIS-3, Trans. Jpn. Inst. Suppl. (1983), p. 303.

una velocidad máxima de corrosión a 900°C, considerando que el punto de fusión del Na₂SO₄ es de 884°C^{18,19,20}.

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 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.

La reacción de corrosión electroquímica puede generar una condición de basicidad altamente localizada y la interfaz óxido-sal es generalmente el sitio apropiado para las reacciones de reducción electroquímica de las especies disueltas en la película de sal, siendo esta interfaz la más básica en la película. Ahora bien, la capa de óxido puede formar solutos ácidos o básicos dependiendo de la zona de estabilidad en el diagrama de fases. Como la química de la sal es dominada por el contacto con el sustrato, la reacción de sulfidación conlleva un incremento en la basicidad.

¹⁷ X. Zheng, R. A. Rapp, J. Electrochem. Soc. 140 (1993), p. 2857.

¹⁸ CARRASCOS J. L. ADEVA P. ABALLE M. O y Corrosión a Alta Temperatura de Aleaciones Base Níquel. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. Madrid. Vol. 20. p. 35-39. 1989.

¹⁹ RAPP R. and ZHANG Y. Hot Corrosion of Materials: Fundamental Studies. JOM. P47-55.1994.

²⁰ Robert A. Rapp, Hot Corrosion of Materials: a Fluxing Mechanism, Corrosion Science, 2000, p. 210.

Para depósitos alcalinos de sulfato, sobre aleaciones, la corrosión en caliente a alta temperatura comúnmente se observa entre 825°C y 950°C, cuando la temperatura de fusión de la sal condensada está por debajo de la temperatura de servicio. La corrosión en caliente a baja temperatura ocurre a temperaturas mucho más bajas donde factores adicionales mantienen la sal fundida.

1.3.2 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^{21,22,23}.

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_{SO3} es alta, por lo tanto, el óxido es disuelto al igual que el acero expuesto²⁴.

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^{25,26}

²¹ K. L. Luthra, D. A. Shores, *Electrochem. Soc.* 127 (1980), p. 2202.

²² K. L. Luthra, *Metall. Trans.* 13A (1982), p. 1647, 1843, 1853.

²³ K. L. Luthra, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985), p. 1293.

²⁴ RAPP R. And ZHANG Y. *Hot Corrosion of Materials: Fundamental Studies.* JOM. P47-55.1994.

²⁵ *Ibid.*

²⁶ ROBERT A. RAPP. *Chemistry and Electrochemical of Hot Corrosion of Metal.* Materials Science and Engineering. P 319-327. 1987.

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 ²⁷.

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°C²⁸.

Dentro de cada categoría de corrosión en caliente existe un periodo de iniciación donde ocurre poca corrosión, seguida por una etapa de propagación donde toma lugar una rápida degradación. Los tres mecanismos que describen la etapa de propagación son: sulfidación-oxidación, compuestos volátiles y flujo.

1.4 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:

$$\text{Log } a_{\text{Na}_2\text{O}} + \text{Log } P_{\text{SO}_3} = \Delta G_1^\circ / 2.303RT = -16.7 \quad (16)$$

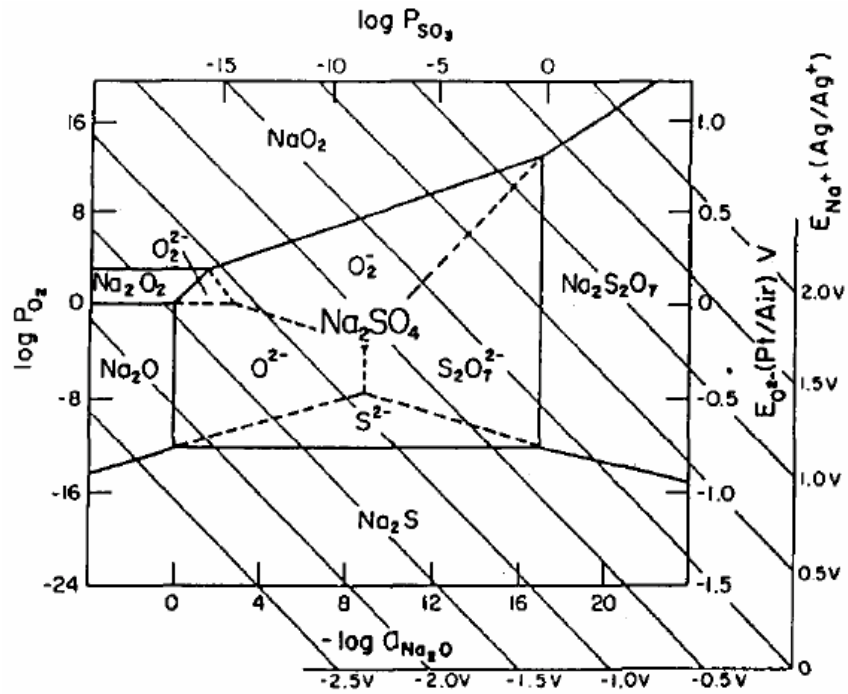
²⁷ Luthra. Hiht Temperature Corrosion. NACE. USA. 1983.

²⁸ RAHMEL A. Electrochemical Aspects of Molten-salts-enhanced Corrosion. Material Science and Engineering, 87(1987). P345-352.

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. Sales fundidas de oxianiones exhiben una química ácido – base, y de acuerdo con la descripción tipo Lewis, la basicidad de Na_2SO_4 puro fundido se puede definir como $-\text{Log } a_{\text{Na}_2\text{O}}$ o la acidez como la cantidad $+\text{Log } P_{\text{SO}_3}$. El uso de estos parámetros evita la ambigüedad involucrada cuando las actividades de las especies iónicas se usan para definir la acidez o basicidad.

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 5. Como para los diagramas de Pourbaix Eh Vs pH para sistemas acuosos, las coordenadas en la Figura 5 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 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 5 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 5. Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-S-O a 900°C.



1.5 INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN EN CALIENTE

Como se mencionó antes, el vanadio es una impureza de los combustibles y ocasiona serios problemas en corrosión debido a la formación del pentóxido de vanadio, el cual tiene un punto de fusión de 670°C. El problema se incrementa cuando hay presencia de sodio, ya que algunos óxidos mezclados de V-Na tienen puntos de fusión más bajos. Por ejemplo, el vanadato vanadil de sodio ($5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{V}_2\text{O}_5$) funde a 545°C. Los depósitos líquidos que se forman, cubren las capas protectoras de óxido de las aleaciones estructurales, haciéndolas más vulnerables a una corrosión acelerada.

Para combatir la corrosión por cenizas de aceite de una manera útil, es necesario controlar los parámetros del proceso como la relación aire-combustible, temperatura, presión, etc. Los inhibidores y aditivos para los combustibles, se han utilizado con éxito para prevenir esta corrosión. En el mercado se ofrece un gran

número de estas sustancias como el $\text{MgO}^{29,30,31}$, MgSO_4^{32} , CaO , MnO , $\text{Cr}_2\text{O}_3^{33}$, $\text{ZrO}_2^{34,35}$, Y_2O_3 , $\text{In}_2\text{O}_3^{36}$, SnO_2^{37} , TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , BaO , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, PbO^{38} , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , SiO_2^{39} , $\text{Ta}_2\text{O}_5^{40}$, amino-cromatos⁴¹, etc. Los aditivos base manganeso son efectivos para prevenir la corrosión por cenizas de aceite; éste reacciona con el sodio del combustible evitando que reaccione con el vanadio y así que se forme el vanadato de sodio. Los inhibidores reducen la velocidad de corrosión en caliente, pero forman depósitos sobre el metal.

Debido a su efectividad y relativamente bajo costo, el aditivo más común es el óxido de magnesio, el principio se basa en su reacción con el V_2O_5 para formar un compuesto de vanadato con un alto punto de fusión. Por ejemplo el $3\text{MgO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ y el $2\text{MgO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ funden a 1215°C y 840°C , respectivamente. Aunque este método reduce gradualmente la velocidad de corrosión, no se aplica universalmente. Un resultado de la reacción, es la formación de una cantidad sustancial de cenizas sólidas, las cuales aumentan la cantidad de mantenimiento requerido.

Los fabricantes de turbinas y maquinaria diesel, están estudiando diversas opciones para productos futuros; por una parte hay interés en las máquinas de “escaso quemado”, que usan grandes cantidades de aire en exceso durante la combustión y por otra parte está el interés de los fabricantes que quieren aumentar la eficiencia del proceso por inyección estequiométrica de mezclas combustible-aire. El bajo exceso de aire y la adición de inhibidores tienden a

²⁹ P. Hancock, Mater. Sci. Technol. 3, p. 536, 1987.

³⁰ T. N. Rhis Jones, J. R. Nickolls and P. Hancock, Corr. Sci. 23, p. 139, 1983.

³¹ J. Macfarlane, In Mechanism of corrosion by Fuel Impurities, 1963.

³² M. B. Mahmood, H. A. Suham and J. N. Juda, Thermochem. Acta 126, p. 43, 1988.

³³ L. C. Paul and R. Seeley, Corrosion 47, p. 152-159, 1991.

³⁴ R. L. Jones and R. F. Reidy, J. Am. Ceram. Soc. 76, p. 2660, 1993.

³⁵ R. L. Jones, Mater. High Tem.9, p. 228, 1991.

³⁶ R. L. Jones, J. Am. Ceram. Soc. 75, p. 1818, 1992.

³⁷ R. L. Jones, J. Am. Ceram. Soc. 76, p. 1635, 1993.

³⁸ D. W. Chatierji, D. W. McKee, G. Romeo and H. S. Spacil, J. Electrochem. Soc., p. 941, 1975.

³⁹ L. C. Paul and R. R. Seeley, Corrosion 47, p. 152-159, 1991.

⁴⁰ G. C. Fryburg, C. A. Stearns and F. J. Kohl, J. Electrochem. Soc. 124, p. 1147, 1977.

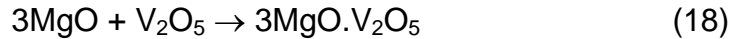
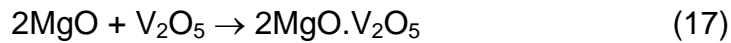
⁴¹ E. S. Ivanov, Zashch Met., p. 193-194, 1971.

suprimir la formación de la fase líquida en la ceniza, reduciendo el estado de valencia del vanadio y/o formando compuestos de vanadio o vanadato sólido. Con una gran cantidad de aire en exceso, se formaría un vanadato metálico, pero a condiciones de bajo exceso de aire, se podría formar un vanadato o un vanadito y efectuar la inhibición. Así la necesidad de seleccionar un inhibidor efectivo, podría cambiar de acuerdo a la cantidad de aire en exceso utilizada.

Desde los años 70, la comunidad de turbinas a gas no ha publicado novedades acerca de la corrosión en caliente por vanadio y su inhibición, después de que se estableció la “inhibición ortodoxa” basada en la formación de vanadato de magnesio. Sin embargo, la experiencia adquirida en el sur de China desde finales de los 80 con combustibles formadores de cenizas que son quemadas en las turbinas a gas para trabajo pesado, mostró que la combustión de combustibles muy contaminados no ocasiona corrosión ni depósitos abundantes sobre los alabes de las turbinas.

Los análisis de los depósitos recolectados del quemado de aceites crudos, mostraron un alto contenido de níquel, esto condujo a revisar el efecto del níquel y concluir su posible acción de inhibición contra la corrosión en caliente inducida por el vanadio. Se ha encontrado que la adición de NiO conlleva a la formación de $Ni_3V_2O_8$, que es un compuesto refractario que reduce dramáticamente la corrosividad las cenizas por atrapamiento del vanadio. En contraste, el efecto del MgO sobre la ceniza, es estabilizar el vanadio por reacción con los aniones ortovanadato (VO_4^{3-}) para formar el $NaMg_4(VO_4)_3$, el cual disminuye fuertemente el efecto corrosivo; Sin embargo, la sulfatación de una fracción de MgO promueve la compactación de las cenizas sobre el metal, lo que significa, que se requiere una frecuente limpieza del equipo. Por estas razones, es necesario profundizar en el uso del óxido de níquel como una alternativa al óxido de magnesio como inhibidor de la corrosión en caliente.

1.5.1 Inhibición de la corrosión en caliente por la adición de MgO, en ausencia de Na₂SO₄. Fichera y colaboradores⁴², han evaluado la efectividad del óxido de magnesio como un aditivo en el aceite combustible. La Figura 6 muestra el efecto de la adición del MgO sobre el punto de fusión de las cenizas de combustible. El MgO reacciona directamente con el V₂O₅, dando como resultado el 2MgO.V₂O₅ o pirovanadato de magnesio con un punto de fusión de 835°C y el 3MgO.V₂O₅ u octavanadato de magnesio con un punto de fusión de 1190°C, de acuerdo a las reacciones:



Niles y Sanders⁴³, propusieron que la formación de estos compuestos no es función de la concentración de magnesio, como se muestra en la figura 7, cuando la relación molar MgO/V₂O₅ es menor a 3:1, los productos de reacción contienen Mg₃V₂O₈ y exceso de V₂O₅ y cuando esta relación es mayor se forma exceso de MgO en los productos de reacción⁴⁴.

Aumentando los puntos de fusión de los constituyentes de las cenizas del combustible, se incrementa su viscosidad y se reduce la difusión del oxígeno hasta en un orden de magnitud contrarrestando la destrucción de la película de óxido protector.

⁴² M. Fichera, R. Leonardo and C. A. Farina, *Electrochim. Acta* 32, p. 955, 1987.

⁴³ W. D. Lines and H. Sanders, Paper 60 WA278, ASME, 1960.

⁴⁴ G. M. Clarck and R. Morley, *J. Solid State Chem.* 10, p. 429, 1976.

Figura 6. Efecto de la adición de varios óxidos sobre el punto de fusión de cenizas de aceite de un crudo típico. Composición inicial de las cenizas de aceite: 60% V_2O_5 – 15% Na_2SO_4 – 10% CaO – 5% PbO – 5% SiO_2 – 5% Fe_2O en peso.

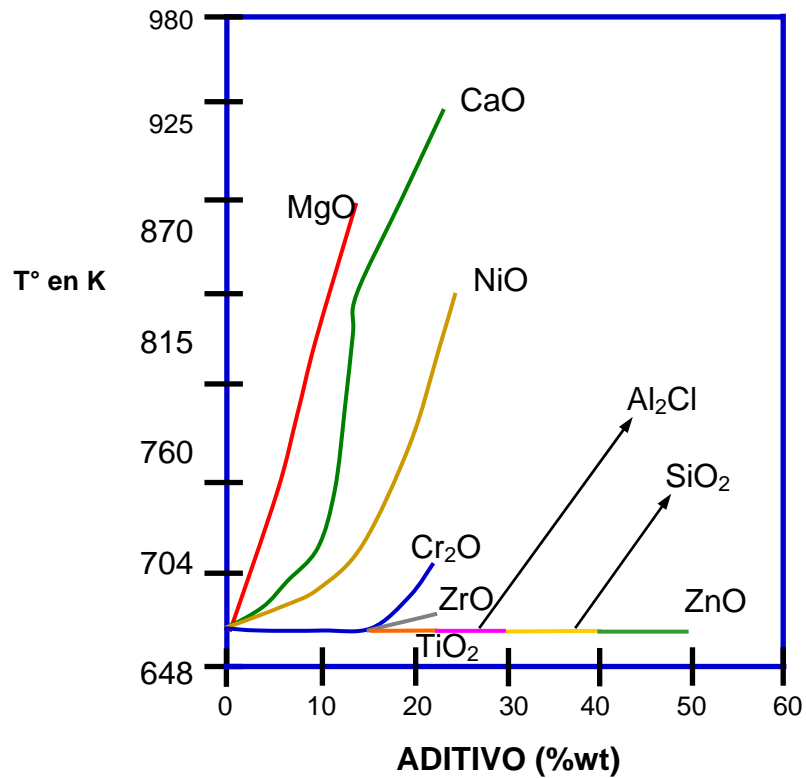
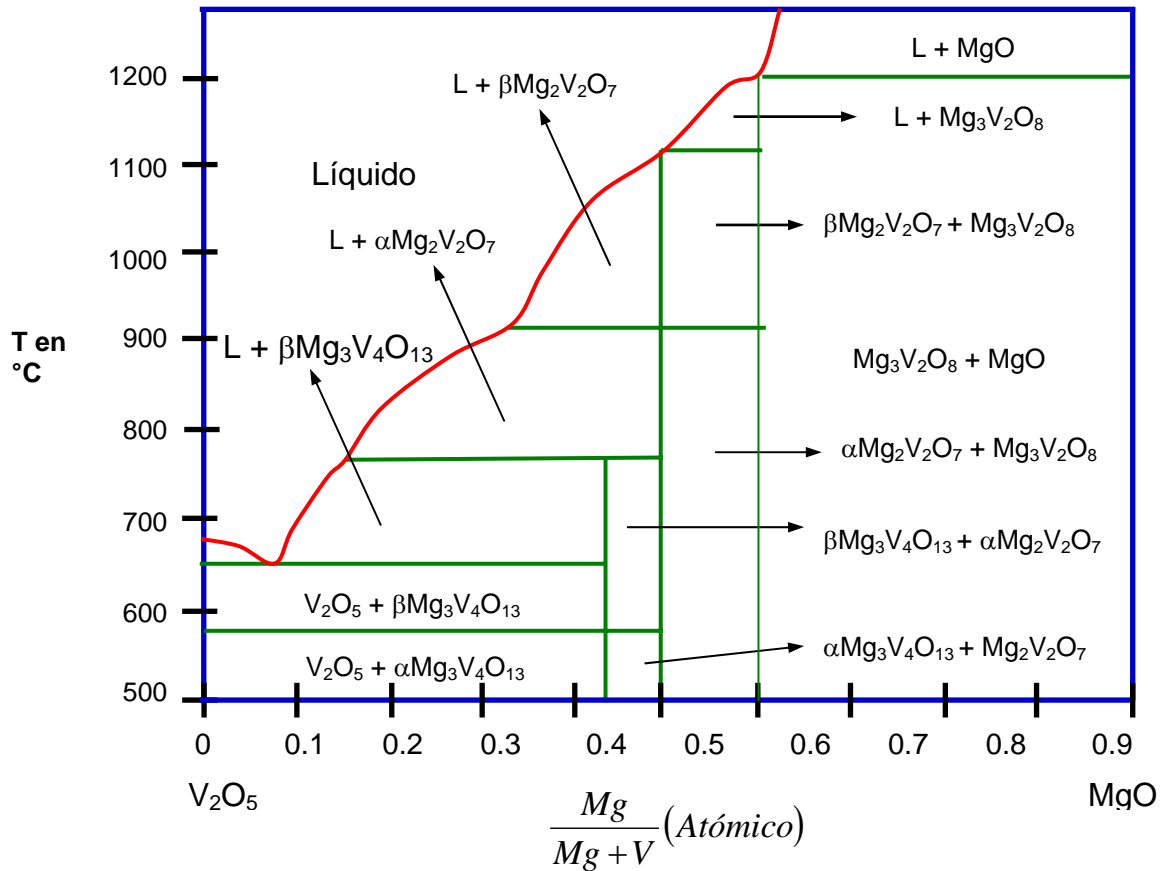


Figura 7. Diagrama de estabilidad de fases para el sistema MgO – V₂O₅.



1.5.2 Adición de MgO y mecanismo de corrosión en caliente, en presencia de Na₂SO₄. Es posible afirmar, que cuando el sodio y el vanadio son los principales contaminantes, los depósitos estarían constituidos principalmente de compuestos formados por estos dos metales y así mismo, si se usa un aditivo este deberá ser un componente principal del depósito. El compuesto formado dependerá de la relación Na/V.



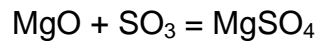
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$K = a_{\text{Na}_2\text{O}}^* \left(\frac{P_{\text{SO}_3}}{a_{\text{Na}_2\text{SO}_4}} \right)$$

Donde ΔG° es la energía libre estándar de Gibbs a 900°C, K es la constante de equilibrio, a es la actividad y P la presión parcial de las especies dadas. Tomando ΔG° de la literatura con un valor de -388.928 KJ/mol y colocando la actividad del sulfato de sodio igual a uno, se tiene⁴⁵:

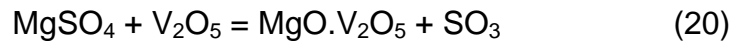
$$\log a_{\text{Na}_2\text{O}} + \log P_{\text{SO}_3} = \left(\frac{\Delta G^0}{2.303RT} \right) = -1.73 \text{ a } 900^\circ\text{C}$$

Por la disociación del sulfato de sodio, se genera SO_3 , que cuando está en gran cantidad, puede sulfatar el óxido de magnesio de acuerdo a⁴⁶:



$$K = -19.002 \text{ a } 900^\circ\text{C}$$

Es conocido que el V_2O_5 compite con el SO_3 para reaccionar con el MgO cuando se utilizan inhibidores de magnesio con combustibles de baja calidad. El MgSO_4 , puede reaccionar con el V_2O_5 para formar el pirovanadato de magnesio, de acuerdo a la ecuación 72, y puede ser fundido sobre la superficie de las aspas de la turbina.



Esta reacción probablemente alcanza el equilibrio en la interfaz escama-depósito poroso presente en las aspas de las turbinas a gas de un sistema de quemado de combustible residual y adicionalmente catalizado por el V_2O_5 ⁴⁷. El mecanismo

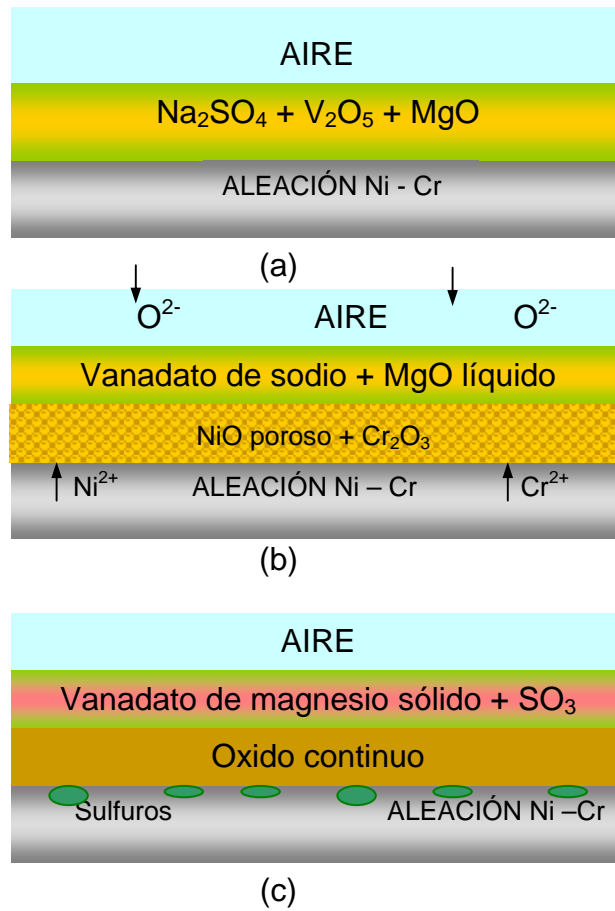
⁴⁵ R. L. Jones, J. Am. Ceram. Soc. 75, p. 1818, 1992.

⁴⁶ T. N. Rhis Jones, J. R. Nickolls and P. Hancock, Corr. Sci. 23, p. 139, 1983.

⁴⁷ A. Iseft and T. Salibaev, J. Appl. Chem. 23, p. 1113, 1950.

para una aleación Ni-Cr es claramente explicado con la ayuda del diagrama esquemático mostrado en la Figura 8.

Figura 8. Diagrama esquemático del efecto del MgO sobre la aleación Ni – Cr.



1.5.3 Efecto del SO_3 . La presencia del SO_3 es perjudicial para la inhibición del MgO sobre la corrosión por cenizas calientes en la medida en que el pirovanadato de magnesio formado es más corrosivo que el V_2O_5 . Adicionalmente, se ha mostrado que la estabilidad de estos compuestos se incrementa en la zona de combustión de la turbina a gas, como una función de la P_{SO_3} . Si la $P_{\text{SO}_3} \geq P_{\text{SO}_3}$ de equilibrio, el $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ y el MgO son inestables a actividad unitaria y el MgSO_4

estable. Sin embargo, si $P_{\text{SO}_3} \leq P_{\text{SO}_3}$ de equilibrio, el $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ y el MgO son estables y el MgSO_4 inestable.

De lo anterior se puede anotar que el control de la corrosión en aceites combustibles residuales o de bajo grado, depende de la formación de compuestos sólidos que contienen vanadio y la formación de estos compuestos es modificada por la presencia del SO_3 . Niles y Sanders han concluido en sus trabajos que el sulfato de magnesio y el vanadato de magnesio, $2\text{MgO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, no reaccionan a elevadas temperaturas; sin embargo, ellos pueden interactuar en un mecanismo envolvente de los productos de corrosión.

1.5.4 Efecto del contenido de MgO. La corrosividad de vanadatos de magnesio disminuye a medida que el exceso de magnesio aumenta. En la práctica industrial se conoce que la cantidad de compuestos de magnesio añadido varía en relaciones de magnesio a vanadio de 4:1 y 6:1 para obtener una protección aceptable a la temperatura de operación (825°C). En calderas de vapor donde la P_{SO_3} está por debajo de la del equilibrio, para la formación de MgSO_4 , se ha encontrado una relación molar adecuada para la protección de 3 o 4:1; aproximadamente una relación de 1.5 o 2:1 en peso; de magnesio a vanadio. Además el punto de fusión de algunos compuestos puros se determinaron y también se determinó el punto de sinterización, el punto inicial y final de fusión, como se muestra en la tabla 1.

Rhys Jones y colaboradores⁴⁸, estudiaron el efecto de varios niveles de V_2O_5 y $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{MgO}$ sobre la corrosión a alta temperatura de las aleaciones Nimonic 90 y X-40 en ausencia y presencia de SO_2/SO_3 a una temperatura de 850°C , obteniendo resultados en pérdida de peso como se describe en las Figuras 9 y 10.

⁴⁸ T. N. Rhys Jones, J. R. Nickolls and P. Hancock, Corr. Sci. 23, p. 139, 1983.

Tabla 1. Características de los compuestos fundidos.

COMPUESTO	PUNTO DE SINTERIZACIÓN EN °F	PUNTO DE FUSIÓN INICIAL EN °F	PUNTO DE FUSIÓN FINAL EN °F	RELACIÓN MOLAR Na/V
Na ₂ SO ₄			1625	1:0
NaVO ₃	984	1095	1150	1:1
Na ₂ O.3V ₂ O ₅	1030	1150	1235	1:3
Na ₂ O.6V ₂ O ₅	1095	1215	1295	1:6
V ₂ O ₃			1470	0:1
2MgO.V ₂ O ₅	1300	1535	1965	
3MgO.V ₂ O ₅	1790	2175	2270	

Figura 9. Efecto de los contaminantes y el inhibidor sobre la corrosión a alta temperatura de Nimonic 90 a 850°C por 100h. 1) V₂O₅ + 3MgO + Aire + 5%SO₂, 2) V₂O₅ + Aire, 3) V₂O₅ + 3MgO + Aire + 0.5%SO₂, 4) V₂O₅ + 3MgO + Aire + 0.05%SO₂, 5) V₂O₅ + 3MgO + Aire.

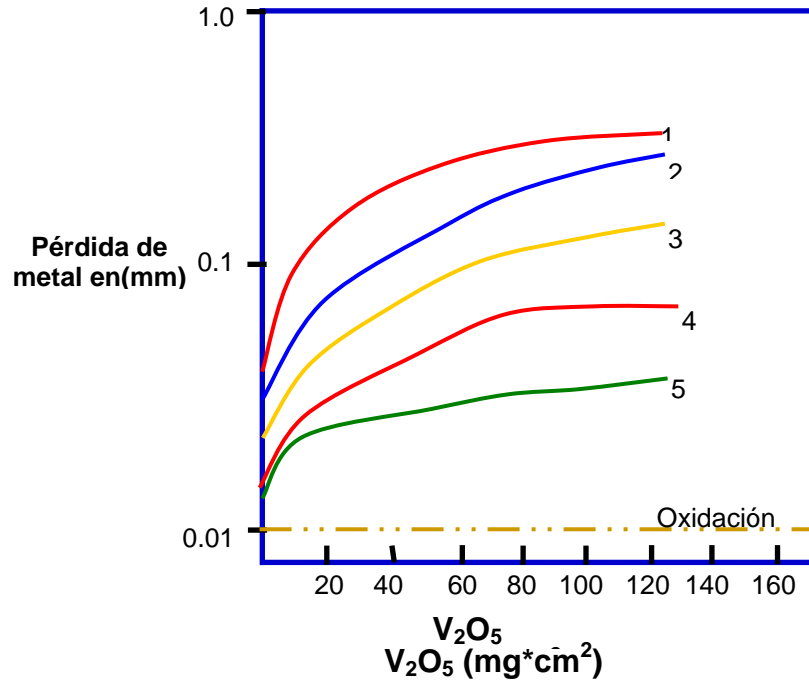
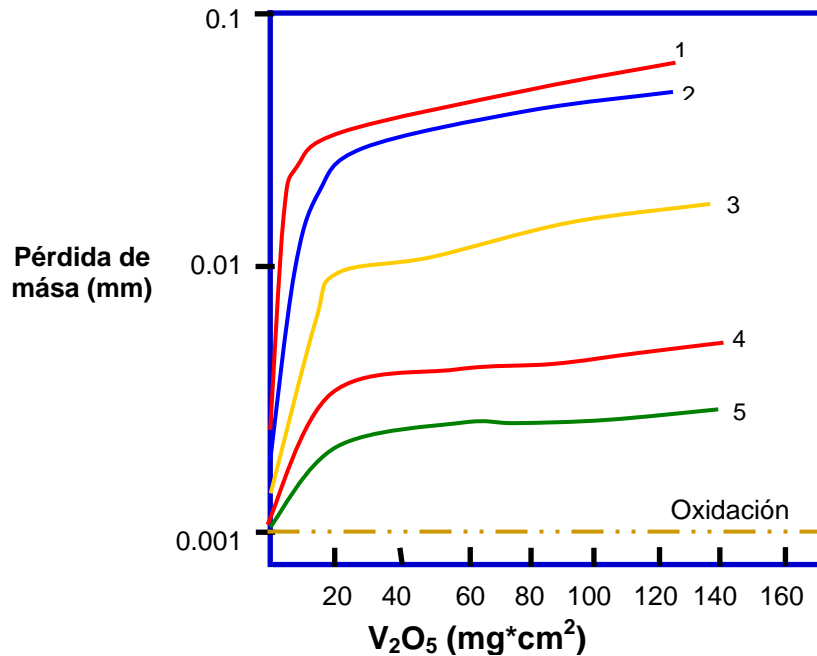


Figura 10. Efecto de los contaminantes y el inhibidor sobre la oxidación a alta temperatura de X-40 a 750°C por 100h. 1) $V_2O_5 + 3MgO + Aire + 5\%SO_2$, 2) $V_2O_5 + Aire$, 3) $V_2O_5 + 3MgO + Aire + 0.5\%SO_2$, 4) $V_2O_5 + 3MgO + Aire + 0.05\%SO_2$, 5) $V_2O_5 + 3MgO + Aire$.



1.6 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA EVALUACIÓN DE VELOCIDADES DE CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA

Las técnicas electroquímicas se pueden utilizar para monitorear los procesos de corrosión a alta temperatura. Estas técnicas se dividen en técnicas de corriente directa y técnicas de corriente alterna, las cuales suministran información necesaria para entender con mayor precisión el fenómeno de corrosión^{49,50}. Estas técnicas incluyen curvas de Resistencia a la Polarización, Extrapolación de Tafel, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y Ruido Electroquímico.

⁴⁹ J.A. GONZALEZ FERNANDEZ. "Control de la Corrosión, Estudio y medida por técnicas Electroquímicas".

1.6.1 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 se puede determinar la corriente de corrosión.

1.6.2 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} .

$$R_p = (dE/di)_{E=E_{\text{corr}}} \quad (21)$$

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 ± 20 mV alrededor del potencial de reposo y obtener una respuesta de

⁵⁰ Estudios electroquímicos de corrosión en la industria petrolera. primer congreso NACE región latinoamericana memorias 1994 intevp s. a.

corriente lineal con el voltaje⁵¹. Con la resistencia a la polarización (Rp) 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-Geary⁵²:

$$i_{\text{corr}} = 10^6 \cdot B / R_p \quad (22)$$

y

$$B = B_a \cdot B_c / 2.303 \cdot (B_a + B_c) \quad (23)$$

Donde:

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

B_a = Pendiente de Tafel anódica [V]

B_c = Pendiente de Tafel catódica [V]

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

La velocidad de corrosión está dada por:

$$V_{\text{corr}} = 3.27 \cdot 10^{-3} \cdot (i_{\text{corr}} \text{ PE} / \rho) \quad (24)$$

Donde:

V_{corr} = Velocidad de corrosión [mpy]

PE = Peso equivalente del material [g]

ρ = Densidad del material [g/cm^3]

⁵¹ ASTM G102-89 (Reapproved 1999), Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.

⁵² ASTM G59-97, Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.

1.6.3 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 hasta ± 50 mV y un barrido de frecuencia desde 0.1 mHz hasta 100 KHz. Cuando la corriente alterna atraviesa la interfaz del electrodo ésta se divide en dos partes: una corriente generada por el comportamiento capacitivo de la interfaz y la otra como una corriente de transferencia que se refiere al intercambio de cargas de las reacciones electroquímicas. Para analizar la variación de la impedancia con la frecuencia, se recurre al concepto de circuito equivalente.

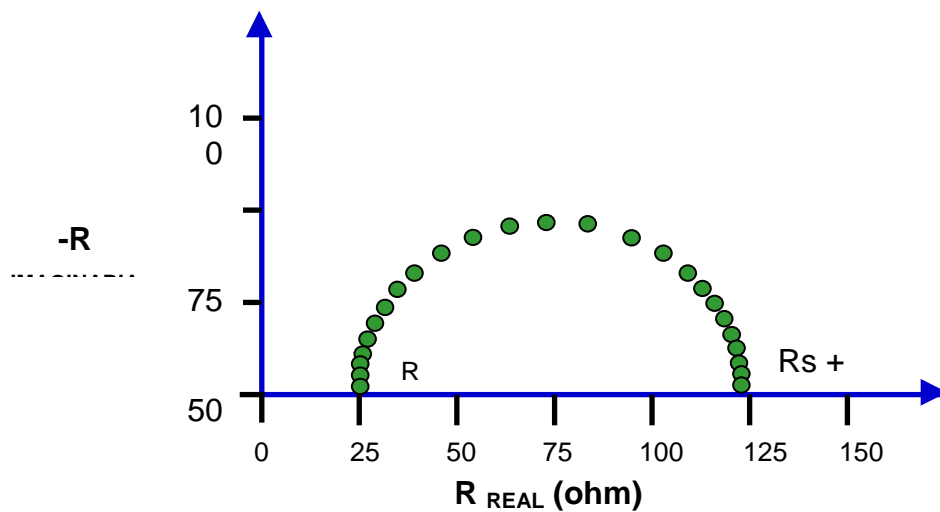
Mediante la técnica de EIS se pueden determinar los valores de resistencia a la transferencia de carga, que se puede sustituir en la ecuación de Stern-Geary, al igual que en la técnica de resistencia a la polarización lineal, y obtener un valor de la velocidad de corrosión. Para el registro de los datos de EIS, se utilizan los gráficos de Nyquist, Bode y formatos de Admitancia⁵³. 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 y⁵⁴.

⁵³ ASTM G3-89 (Reapproved 1999), Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.

⁵⁴ Ibid.

La Figura 11 muestra un gráfico de Nyquist, donde la frecuencia de los datos no se muestra explícitamente. La 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.

Figura 11. Gráfico de Nyquist.



Las unidades recomendadas para los dos ejes son $\text{ohm} \cdot \text{cm}^2$, estas unidades son obtenidas de la multiplicación de los valores de resistencia o impedancia por el área expuesta de la probeta. Para un resistor y capacitor, o circuito equivalente de celda Dummy, el área es 1cm^2 .

De los datos de impedancia mostrados en la Figura 11, 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 .

Los datos de impedancia electroquímica, también pueden ser reportados en dos tipos de gráficos de Bode. En el primer caso, el logaritmo en base 10 de la magnitud de la impedancia o modulo $|Z|$ se registra sobre el eje y, y el incremento en la frecuencia se registra a la derecha del origen, paralelo al eje x. La 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 Nyquist⁵⁵.

El método de impedancias tiene la ventaja de ser utilizado con buen resultado en medios de baja conductividad eléctrica. Las interfaces no son circuitos resistivos sencillos, debido a que involucran películas y capas con diferentes propiedades dieléctricas, difusión de especies desde o hacia la superficie, transferencia de carga, etc. Una celda electroquímica se comporta como una impedancia al aplicar un potencial eléctrico de tipo sinusoidal entre sus electrodos, por consiguiente se acostumbra representar el comportamiento del sistema por circuitos equivalentes.

C. L. Zeng y T. Zhang⁵⁶, emplearon la técnica de EIS para estudiar la corrosión de la aleación B-1900 a 800°C en aire bajo la presencia de Na_2SO_4 sólido y una película fundida de 25% NaCl – 75% Na_2SO_4 ; quienes encontraron que el diagrama de Nyquist estaba compuesto por un domo capacitivo.

La resistencia del medio disminuyó y luego aumentó a medida que transcurría el tiempo y en presencia de la película de Na_2SO_4 , mientras que la resistencia a la transferencia de carga disminuyó; lo que indicó un cambio en el depósito superficial desde un estado sólido a un estado líquido, seguido de una corrosión

⁵⁵ Ibid

⁵⁶ C. L. Zeng, T. Zhang, Electrochemical Impedance Study of Corrosion of B-1900 Alloy in the Presence of a Solid Na_2SO_4 and a Liquid 25 wt.% NaCl -75 wt.75% Na_2SO_4 Film at 800°C in Air, *Electrochemical Acta* 49, p. 149-1433, 2004.

acelerada. Comparando este resultado con una película de NaCl - Na₂SO₄ fundida, la impedancia fue menor en magnitud.

Los autores propusieron un modelo para explicar el comportamiento de la aleación; el circuito equivalente consistió de la resistencia del electrolito en serie con un circuito en paralelo de la capacitancia de la doble capa y la resistencia a la transferencia de carga. Aunque la aleación sufre oxidación catastrófica, en presencia de una película sólida de Na₂SO₄ o una película de NaCl – Na₂SO₄ fundida, la EIS no presentó las características de una reacción controlada por difusión; la cual, por lo general se reporta para la corrosión por sales fundidas profundas. Esto puede ser debido a la facilidad de penetración de los oxidantes a través de la película de sal hacia la superficie de la aleación.

1.6.4 Ruido electroquímico. 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 experimento⁵⁷.

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

⁵⁷ J. Uruchurtu and J. Malo., Electrochemical Noise as a Powerful Electrochemical Technique for Corrosion Studies. Research Trends, Trends in Corrosion Research. Vol. 2. 1997. p.49.

una “huella” ó “firma” en la señal de ruido. Esta “huella” se puede utilizar para predecir el tipo y la severidad de ataque corrosivo que se esta presentando⁵⁸.

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 instrumento⁵⁹. 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 desarrolle⁶⁰.

1.6.4.1 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 estable⁶¹. Para el monitoreo de la corrosión el electrodo de referencia puede ser reemplazado por un tercer electrodo del mismo material. El ancho de banda $\Delta f = f_{\text{max}} - f_{\text{min}}$ 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

⁵⁸ R. Cottis and S. Turgoose., Electrochemical Impedance and Noise. Corrosion Testing Made Easy Series. Ed. B. Syrett. NACE.1999.

⁵⁹ R. Cottis., Interpretation of Electrochemical Noise Data. Corrosion. Vol. 57. 2001. p. 265.

⁶⁰ C. Gabrielli, F. Huet and M. Keddam., Investigations of Metallic Corrosion by Electrochemical Noise Techniques. Electrochemical and Optical Techniques for the Study and Monitoring of Metallic Corrosion. Kluger Academic Pub. Vianna do Costelo. 1989.p.135.

⁶¹ D. Eden, K. Hladky, D. John and J. Dawson., paper No. 274, Corrosión/86, 1986, NACE.

$T = 1024s^{62,63}$. El ancho de banda para ECN 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} . Estos valores son mostrados en la tabla 2.

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).

⁶² F. Mansfeld and Z. Sun., Corrosion 55, 915. 1999

⁶³ F. Mansfeld, L. Han, C. Lee, C. Chen, G. Zhang and H. Xiao., Corrosion Science 39. 1997. p. 225

1.6.4.2 Limitaciones experimentales. Los principales problemas experimentales 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 ha sido reportado por Mansfeld y sus colaboradores.⁶⁴ Este análisis también fue discutido recientemente por Bertocci y sus colaboradores⁶⁵ quien evaluó varios métodos de relación de las tendencias.

Tabla 2. 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	$m_4 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^4$	
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

⁶⁴ F. Mansfeld, Z. Sun, C. H. Hsu and A. Nagiub, Corrosion Science 43, 341 (2001).

⁶⁵ U. Bertocci, F. Huet, R. P. Nogueira and P. Rousseau, Corrosion 58, 337 (2002).

		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	$rms = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i^2}$	
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
Resistencia de Ruido R_n	$R_n = \frac{\sigma V}{\sigma I}$	

Asimetría: la aproximación experimental descrita anteriormente para ECN asume el comportamiento idéntico de los dos electrodos. 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 colaboradores⁶⁶ quienes evaluaron el efecto de la asimetría de los electrodos sobre el análisis de los datos de impedancia y ruido electroquímico. La utilización de celdas asimétricas en ENA ha sido discutida por Aballe y sus colaboradores⁶⁷ quien demostró que en ciertos casos las medidas ECNM sobre celdas asimétricas pueden ser analizadas y entendidas.

1.6.4.3 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

⁶⁶ F. Mansfeld, C. Chen, C. C. Lee and H. Xiao, Corrosion Science 38, 497 (1996).

⁶⁷ A. Aballe, A. Bautista, U. Bertocci and F. Huet, Corrosion 57, 35 (2001).

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 Bierwagen⁶⁸ por derivar una relación teórica entre R_n y R_p para sistemas simples se ha descartado debido a suposiciones incompletas y derivaciones dudosas.

Mansfeld y sus colaboradores⁶⁹ llevaron a cabo ENA para varios sistemas activos y pasivos en medio de cloruro de sodio. En general una concordancia de 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° . Problemas similares se encontraron para muestras de acero recubiertas con polímero, expuestas a agua de mar artificial. Mansfeld y Lee⁷⁰ 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 fue 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 colaboradores⁷¹ discutieron la relación de R_n y R_p en detalle. Ellos señalaron 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.

⁶⁸ G. P. Bierwagen, J. Electrochem. Soc. 141, L155 (1994).

⁶⁹ F. Mansfeld, Z. Sun and C. H. Hsu, Electrochem. Acta 46, 3651 (2001)

⁷⁰ F. Mansfeld and C. C. Lee, J. Electrochem. Soc. 144, 2068 (1997).

1.7 ELECTROLITOS SÓLIDOS

La Figura 12 muestra un sistema de corrosión simple a alta temperatura⁷². Las escamas formadas sobre la superficie del metal pueden ser conductoras iónicas y electrónicas; por consiguiente, la conductividad total está dada por la suma de la conductividad iónica y electrónica así:

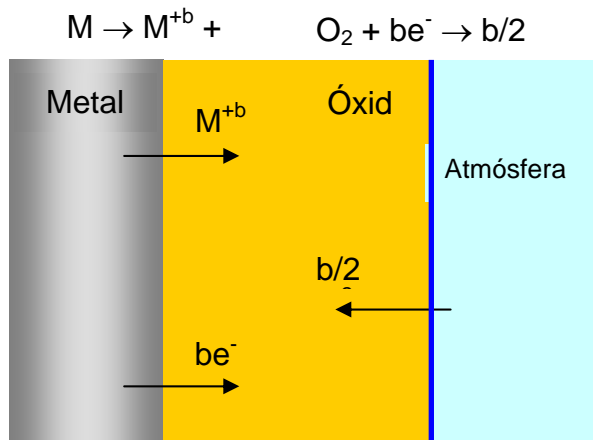
$$\sigma_{\text{Total}} = \sigma_{\text{Iónica}} + \sigma_{\text{Electrónica}} = \sigma_{\text{Total}} (t_{\text{el}} + t_{\text{ión}})$$

Donde

t_{el} = Número de transporte electrónico

$t_{\text{ión}}$ = Número de transporte iónico

Figura 12. Reacciones electroquímicas para un sistema de corrosión.



En el caso más simple, los óxidos de zirconio y titanio son conductores aniónicos defectuosos limitados por su velocidad de crecimiento por el transporte de iones

⁷¹ A. Aballe, A. Bautista, U Bertocci and F. Hot Corrosion 57, 35 (2001).

⁷² D. M. Farrel, M. Stack, K. Hladky, Electrochemical Aspects of High Temperature Corrosion Reactions – Interim Progress Report (CAPCIS), p. 44-48, 1990.

oxígeno. Para la determinación de la presión parcial de oxígeno en ambientes de alta temperatura se usan sensores que incorporan dióxido de zirconio. En el caso de conductancia mezclada, Wagner⁷³ mostró que las contribuciones relativas de conductividades iónicas y electrónicas en las escamas de óxido pueden ser determinadas midiendo la diferencia de potencial a través de la escama.

Cuando se utilizan electrodos de platino y diferentes presiones parciales de oxígeno, sobre cada lado de un bloque de ZrO_2 , solamente se medirá el potencial debido a la separación de cargas iónicas, el cual está relacionado a E por:

$$E_m = t_{i\acute{o}n} * E \quad (25)$$

Cuando el óxido es un conductor iónico el $t_{i\acute{o}n}$ es igual a uno y por consiguiente, el E_m es igual a E. Para un conductor electrónico, donde el óxido es principalmente un semiconductor tipo p o tipo n, esto quiere decir que la conducción de corriente se realiza por medio de huecos y electrones respectivamente, la celda está eléctricamente en corto circuito y $E_m = 0$. Las conductividades electrónicas de los principales óxidos de interés en corrosión, por ejemplo, FeO, NiO y Cr_2O_3 , usualmente son, en orden de magnitud, más grandes que sus conductividades iónicas. Las reacciones plata-halógenos son los ejemplos típicos donde se forman escamas ionicamente conductoras. Los óxidos metálicos pueden presentar conductividad iónica sobre una parte del rango de temperatura.

Los óxidos de zirconio y titanio son ejemplos comunes, donde un perfil de concentración de oxígeno a través de la escama permite que se formen diferentes fases de oxidación; estas escamas pueden estar compuestas de un conductor iónico en una capa y un conductor electrónico en la otra. El TaO_5 es deficiente en oxígeno y tiene alta conductividad iónica con números de transporte iónico que alcanzan valores de 0.9 a presión de oxígeno de una atmósfera. A actividades de

⁷³ C. Z. Wagner, Physic Chem. B21, p. 25, 1933.

oxígeno reducidas, el óxido formado es un conductor electrónico tipo n. Los óxidos de aluminio y titanio, igualmente pueden mostrar conductividad iónica constante a altas presiones de oxígeno, mientras que a niveles más bajos predomina la conductividad electrónica.

Una complejidad de la corrosión a alta temperatura es la separación de los sitios de oxidación y reducción en el metal. Asumiendo una estructura tipo p, defectuosa en cationes, predomina la etapa de oxidación del metal o reacción anódica en la interfaz metal-escama; los electrones y cationes difunden a través de la escama hacia la interfaz exterior escama-gas donde usualmente prosigue la etapa de reducción de oxígeno o reacción catódica. Por lo tanto, la capa de óxido sirve principalmente como un conductor y una barrera de difusión para los dos, iones y electrones. La localización del cátodo en la interfaz escama-gas en reacciones de corrosión a alta temperatura, comparable a la interfaz metal-sal fundida en reacciones de corrosión en caliente, no limita la medida electroquímica del proceso de corrosión ocurriendo sobre la superficie del metal.

1.7.1 Medidas electroquímicas en electrolitos sólidos. En situaciones acuosas o sales fundidas, la resistencia de la solución, R_s , incluye la resistencia del electrolito. Un proceso análogo ocurre a alta temperatura con el número de transporte controlante del mecanismo de reacción. El mecanismo de corrosión a alta temperatura puede ser modelado, de igual forma, por un circuito equivalente con una interfaz electroquímica que comprende componentes resistivos y capacitivos en la interfaz metal-escama y en donde la resistencia de la solución o escama esta compuesta por los dos componentes resistivos iónicos y electrónicos. La resistencia total del circuito R , esta compuesta por las resistencias iónica y electrónica en serie.

1.7.2 Aplicación de la Espectroscopia de Impedancia (EIS) a problemas en estado sólido iónico. Durante los últimos 35 años, desde que se aplicaron los métodos de corriente alterna al zirconio estabilizado, la EIS ha sido una herramienta que ha crecido rápidamente a favor de la investigación de los electrolitos sólidos, materiales para electrodos y la región interfacial entre ellos. El tópico de interés, es el efecto de las distribuciones estadísticas en las propiedades de los materiales, tales como tiempos de relajación y velocidades de conductividad y sobre la forma del espectro de impedancia medido.

La aplicación más extendida de EIS ha sido la medición de la conductividad iónica, debido a que es posible eliminar correctamente los efectos de polarización del electrodo y en algunos casos los efectos del límite de grano, por una interpretación apropiada de la impedancia compleja. Es importante conocer que los materiales policristalinos no son muy simples de entender.

Bajo ciertas circunstancias, el transporte en un sólido puede ocurrir en la ausencia de un campo eléctrico neto interno. En la electroquímica acuosa, esto es alcanzado por el aumento de la conductividad de la solución añadiendo un electrolito de soporte. La situación análoga en la electroquímica del estado sólido, sería estudiar la difusión de un transportador iónico minoritario en presencia de uno mayoritario. Esto es una situación poco usual y es de mayor importancia la difusión de una especie iónica en un conductor iónico mayoritario, usualmente en un metal o un material de electrodo semiconductor. Ya que al menos dos especies son móviles, la condición de electroneutralidad local indica que el electrón y el ión se mueven esencialmente juntos y la fuerza impulsora para la difusión debe ser un gradiente en potencial químico de la combinación neutra.

1.8 CELDA ELECTROQUÍMICA A ALTA TEMPERATURA

A continuación se detalla la celda electroquímica típica para la medición de la corrosión en caliente y la oxidación.

1.8.1 Alambre / ET // Electrolito // ER / Alambre. En casos especiales se puede sumergir el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia en el mismo electrolito, es decir una celda sin transferencia, por ejemplo el sistema:

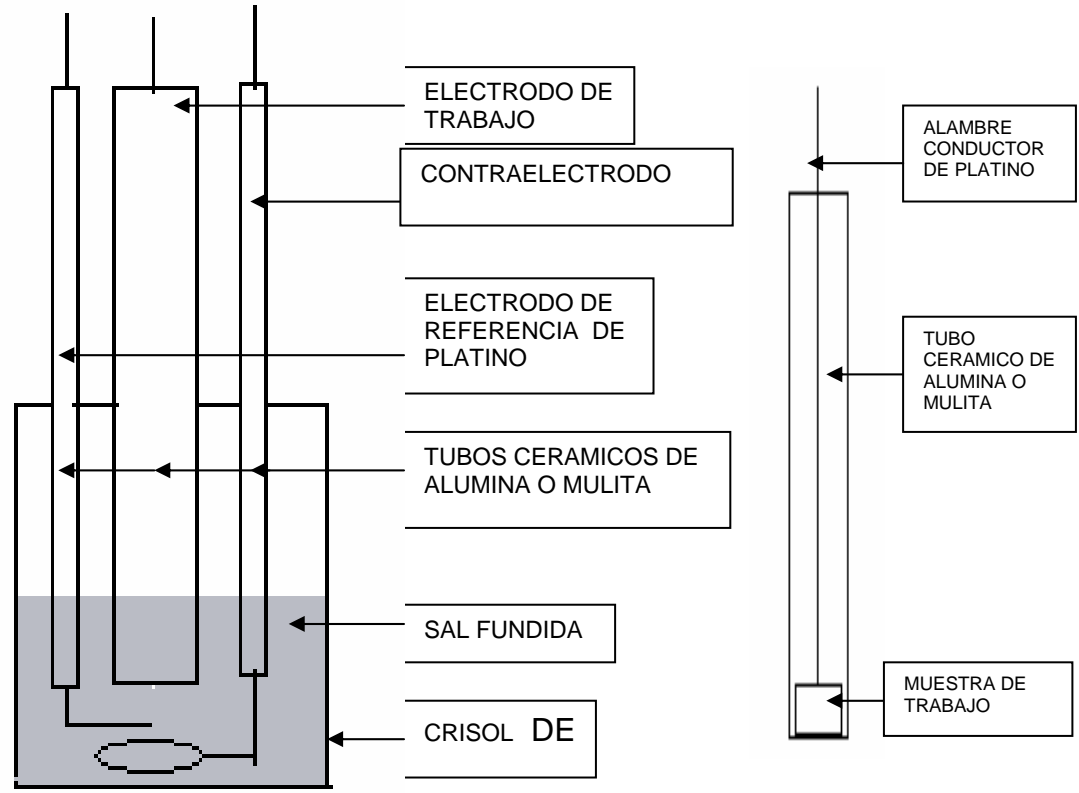


Donde M es cualquier material con conductividad eléctrica

En este arreglo el medio corrosivo se coloca en un crisol de cuarzo, y como electrodos de referencia y contraelectrodo se utiliza alambre de platino de 0.5mm de diámetro, protegidos por tubos cerámicos para que no hagan contacto con ninguna superficie que no sea el medio corrosivo. De acuerdo a la experiencia, el platino se puede usar como electrodo de referencia debido a su estabilidad y reproducibilidad.

En la figura 13 se muestra el diseño del electrodo de trabajo, donde se puede observar que la probeta con o sin recubrimiento es embebida por medio de un pegamento cerámico en un tubo de tal forma, que solo un área determinada de la probeta está expuesta al efecto corrosivo de la sal. Para monitorear la señal obtenida durante la prueba, es necesario que a la probeta de trabajo se le solde un alambre conductor de referencia de platino.

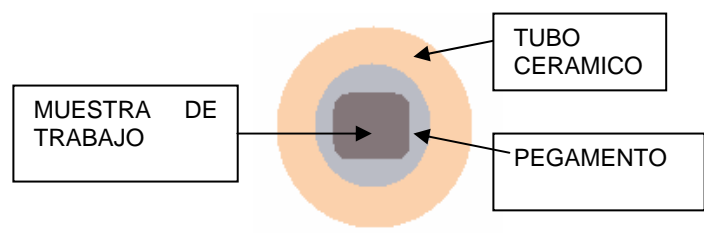
Figura 13. Detalle del arreglo de la celda electroquímica utilizada para las pruebas de polarización potenciodinámica en sales fundidas.



DETALLE DEL ARREGLO DE LA CELDA ELECTROQUIMICA

DETALLE DEL ARREGLO DEL ELECTRODO DE TRABAJO

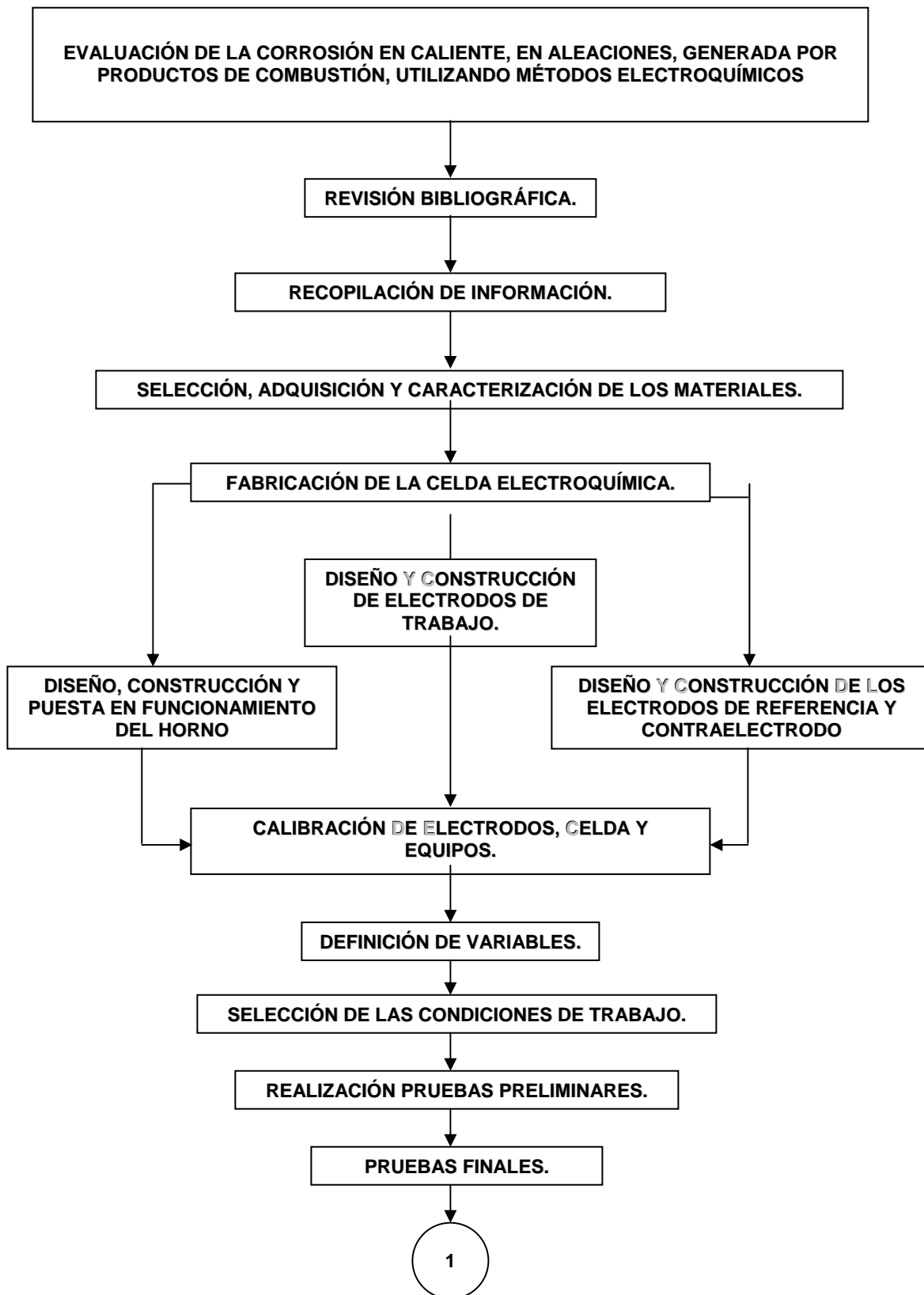
VISTA INFERIOR DEL ELECTRODO DE TRABAJO

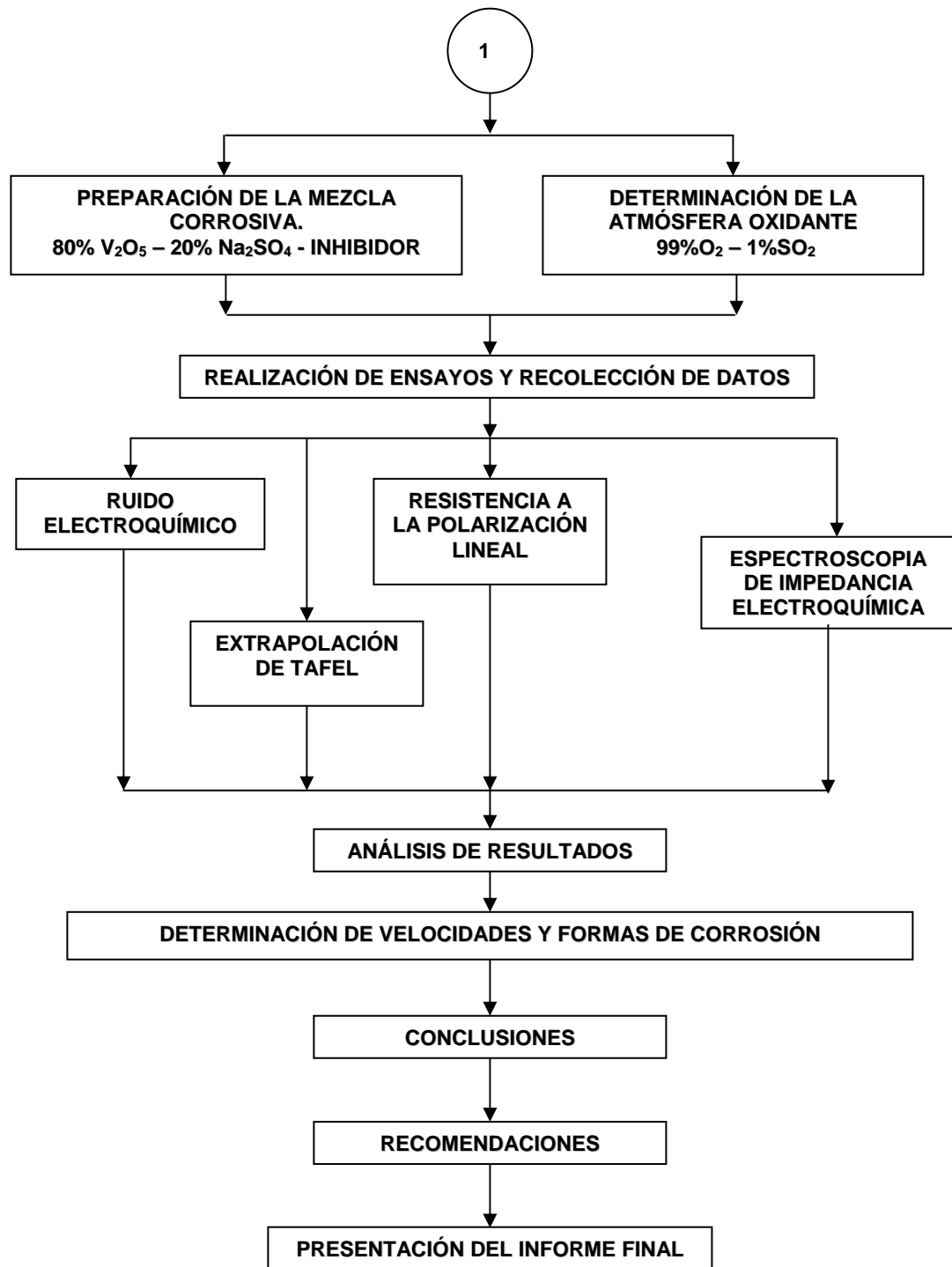


2 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

La metodología que se empleó en esta investigación estuvo encaminada a realizar una evaluación de inhibidores para mitigar el daño producido por la corrosión en caliente en aleaciones 2¼ Cr-1Mo, 9Cr-1Mo modificado y 304h, en contacto con una sal, mediante el uso de métodos electroquímicos (Resistencia a la Polarización Lineal, Impedancia Electroquímica, Extrapolación de Taffel y Ruido Electroquímico). Los resultados servirán para adquirir un mayor conocimiento de la problemática que se presentan en el campo de la corrosión a alta temperatura, en ambientes que contienen cenizas fundidas y su control mediante el uso de inhibidores, y además permitirá un mejoramiento en las capacidades tecnológicas, metodológicas y de simulación en laboratorio.

Este trabajo de investigación se realizó ejecutando las tareas descritas en el cuadro. 1.





Cuadro 1. Diagrama de flujo de la metodología aplicada a esta investigación.

2.1 ANÁLISIS Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En esta primera etapa del proyecto se realizó una revisión del estado del arte en cuanto a la investigación y el desarrollo de los problemas de corrosión en caliente y los compuestos químicos que se utilizan como inhibidores para mitigar el daño. La búsqueda se realizó en diferentes medios como Internet, libros, revistas, Biblioteca Central de la Universidad Industrial de Santander (libros y tesis relacionados con el tema), Biblioteca del Grupo de Investigaciones en Corrosión, etc., además se tuvieron en cuenta algunas recomendaciones realizadas por especialistas en el tema.

2.2 RECOPIACIÓN DE INFORMACIÓN TÉCNICA

Se recopiló información relacionada con la operación y mantenimiento de las calderas de las centrales térmicas generadoras de energía eléctrica (Termocentro, Termotasajero y Termopaipa IV). Posteriormente, se analizó la información acerca de los problemas corrosivos presentados en cada una de estas plantas, la cual fue utilizada para fijar aproximadamente los parámetros y establecer las variables para la simulación en el laboratorio de dichos fenómenos.

2.3 DEFINICIÓN DE VARIABLES

En la parte preliminar del proyecto se determinaron las variables críticas del proceso corrosivo por sales de $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$. Dentro de las variables a considerar se encuentran: *la temperatura* (4 rangos para los aceros austeníticos (AISI SAE 304H) así: 600 a 650 a 700 y 750°C; y tres rangos para los aceros ferríticos (ASTM A-213 T22 y T91) así: 600 a 650 y 700°C, *el tiempo de exposición* de las probetas (0,1,2 y 3 horas), *el tipo de acero* (Acero austenítico 304H, aceros ferríticos T22 y T91). El tipo y la dosificación de inhibidor (MgO y CaO) se

considera una variable cualitativa y no cuantitativa, por lo tanto no es tomada en cuenta para la realización del diseño experimental. La composición de la mezcla de sal no se varió y la adición de inhibidor se hizo directamente en las mezclas.

Los niveles de temperatura dependieron del punto de fusión de la mezcla de sal (80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4), en este caso se utilizaron tres temperaturas por debajo del punto de fusión.

Para evaluar la influencia de cada variable independiente a medida que va ocurriendo el proceso de degradación sobre la variable dependiente (Velocidad de corrosión) se empleó un diseño estadístico experimental, el método empleado fue un diseño factorial de dos niveles, $2^n=N$, donde n es el número de variables y N la cantidad de ensayos a realizar.

Según el diseño factorial de dos niveles, la ecuación 2^3 determinó el número de experimentos necesarios que fueron 8 y se ejecutaron 4 adicionales para cada acero y así cuantificar el porcentaje de error.

2.4 SELECCIÓN, ADQUISICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

De acuerdo con la información obtenida en la etapa de recopilación de información técnica y la definición de variables, se procedió a seleccionar y adquirir los materiales de trabajo. Las aleaciones utilizadas para la fabricación de las diferentes probetas fueron un acero inoxidable austenítico AISI SAE 304H, y los aceros ferríticos ASTM A-213 T22 y T91, el maquinado de las probetas con dimensiones 9x9x3 mm se realizó a partir de unos tubos suministrados por el ICP (Instituto Colombiano del Petróleo), los electrodos de referencia y contra electrodo se hicieron con tubos de mullita en cuyo interior llevaban un alambre de platino.

2.4.1 Caracterización de los aceros. Los aceros escogidos para el desarrollo de la experimentación se caracterizaron mediante la técnica de Espectroscopia de Emisión Óptica – EEO, de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM – 415 de 1999. Esta etapa de caracterización se realizó en el laboratorio de tecnología y caracterización de materiales de ECOPETROL ICP. Los valores obtenidos en el laboratorio son presentados en la tabla 3.

Tabla 3. 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

Sobre una sección transversal de cada uno de los aceros se realizaron los ensayos para determinar las propiedades mecánicas de los materiales, cuyos resultados se registran en la tabla 4.

Tabla 4. 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

2.4.2 Análisis metalográfico. Para realizar este análisis se cortó una muestra de cada acero y se le realizó un normalizado en las siguientes condiciones:

Tabla 5. Descripción del normalizado realizado a las aleaciones seleccionadas.

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

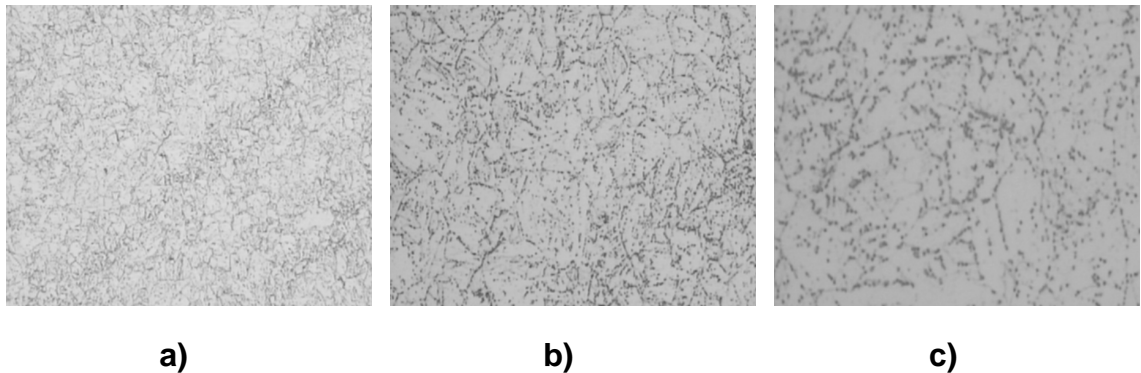
A partir de las muestras normalizadas se cortaron ocho (8) probetas, dos por cada aleación, en sentido longitudinal, las cuales fueron preparadas para la evaluación (limpieza y pulido) de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM E-3 de 2001. Se prepararon las probetas para observar la microestructura como se muestra en la tabla 6.

Tabla 6. Descripción del ataque realizado a las aleaciones seleccionadas.

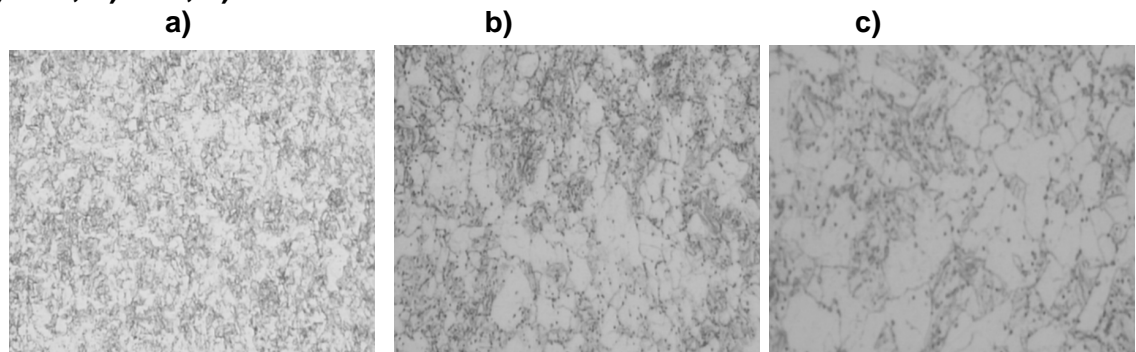
ALEACIÓN	ATAQUE	DESCRIPCIÓN DEL ATAQUE
AISI304H	Electrolítico.	Ácido oxálico, durante 2 min. y 0.5 ^a .
T91	Químico.	Nital Villela's, durante 10 seg.
T22	Químico.	Nital Villela's, durante 10 seg

Como último paso se tomaron las fotografías de la microestructura de los aceros.

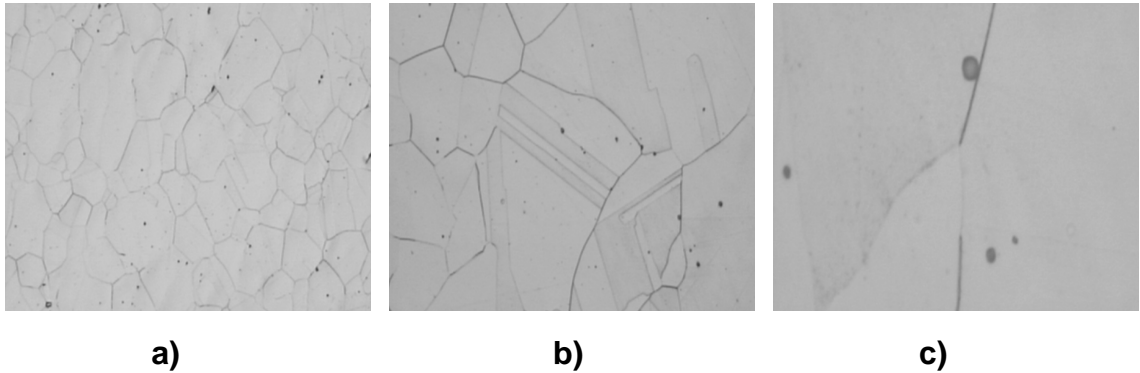
Fotografía 1. Microestructura del acero T91 en estado de entrega. Ataque con Villela, a) 20X, b) 50X, c) 100X.



Fotografía 2. Microestructura del acero T22 normalizado. Ataque con Villela, a) 20X, b) 50X, c) 100X.



Fotografía 3. Microestructura del acero 304H normalizado. Ataque con ácido oxálico, a) 10X, b) 20X, c) 100X



2.5 FABRICACIÓN DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA

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

2.5.1 Adaptación, construcción y puesta en funcionamiento del horno. Se adaptó 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 es de 1250°C. El horno se muestra en la fotografía 4.

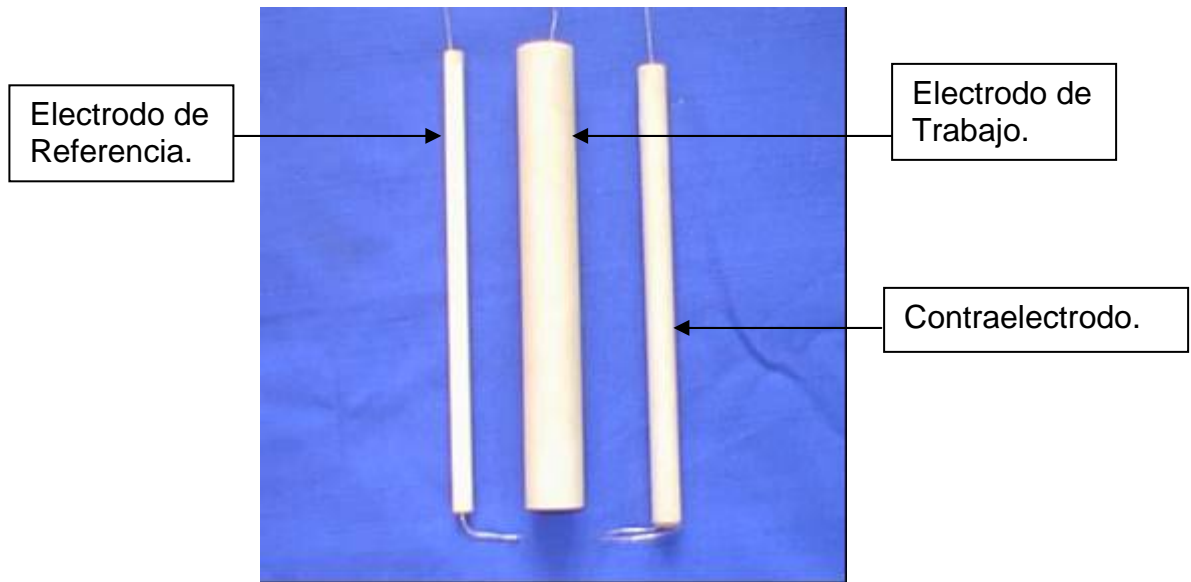
Fotografía 4. Horno de resistencia diseñado para realización de pruebas a alta temperatura.



2.5.2 Construcción de los electrodos de trabajo. Las aleaciones utilizadas para este fin, corresponden al 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.

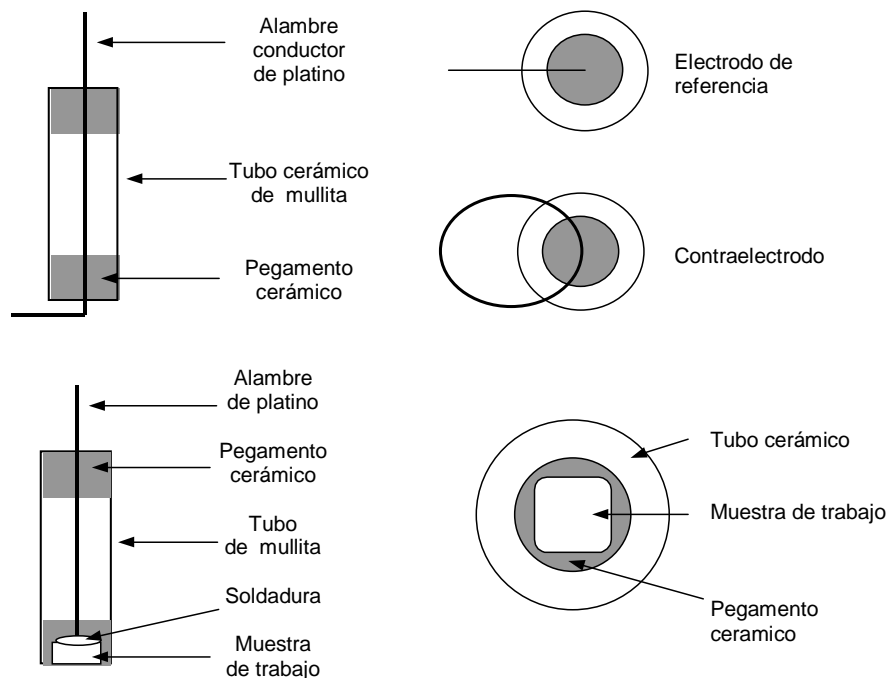
2.5.3 Construcción de los electrodos de referencia y contraelectrodo. Los electrodos de referencia y contraelectrodo, como se observa en la fotografía 5, se fabricaron con tubos de mullita, en cuyo interior contenían un alambre de platino de alta pureza cuya función es llevar la respectiva señal al potencióstato y que está asegurado con un cemento cerámico resistente a altas temperaturas.

Fotografía 5. Electrodo de Trabajo, Referencia y Contraelectrodo, diseñados y contruidos para los ensayos.



Los electrodos de trabajo se construyeron con tubos de mullita, la probeta fue soldada a un alambre de platino de alta pureza por medio de una soldadura plata – platino, posteriormente se fijaron al tubo con el mismo cemento cerámico, como lo muestra la Figura 14.

Figura 14. Esquema de los Eléctrodos de trabajo, referencia y contraelectrodo



2.6 CALIBRACIÓN DE LOS ELECTRODOS, CELDA Y EQUIPOS

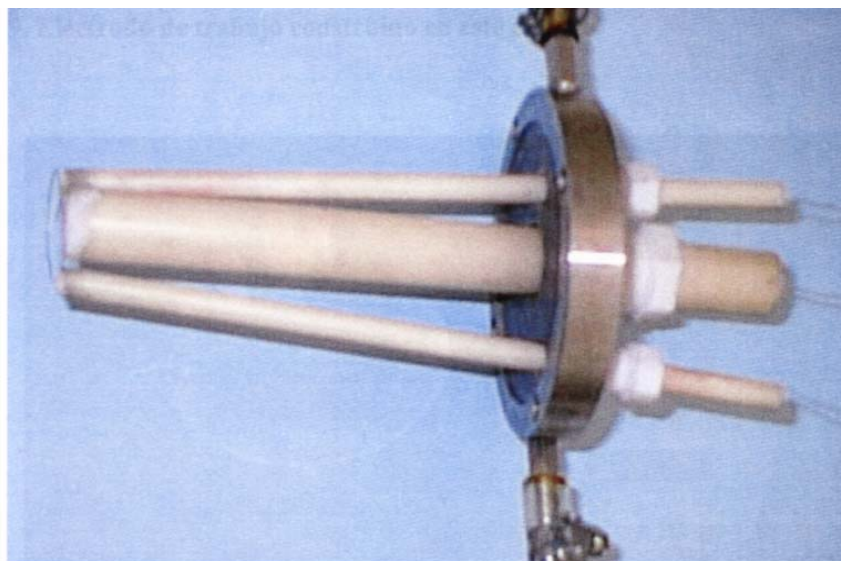
Los electrodos de referencia y contraelectrodos fueron calibrados con respecto a otros electrodos idénticos, cada par de electrodos fue sumergido en un mismo electrolito (solución de NaCl 3%) donde la diferencia de potencial entre ellos, no debe ser mayor a 3 mV. La diferencia de potencial registrada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

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 la 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.

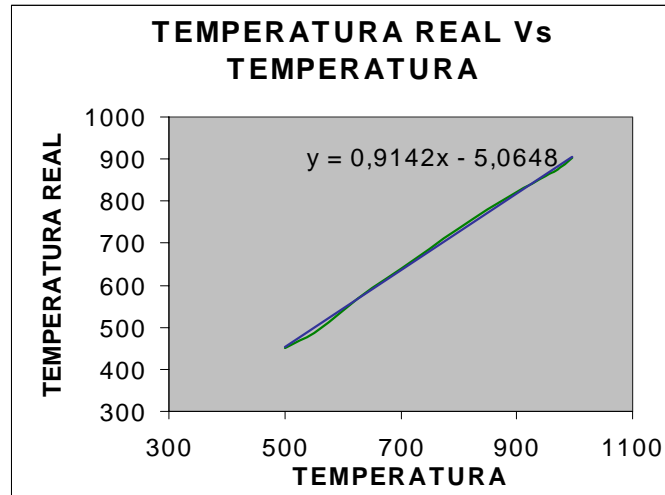
La fotografía 6 muestra el montaje final en la tapa del horno del sistema de los 3 electrodos empleados en el estudio.

Fotografía 6. Arreglo de los electrodos de trabajo, referencia y contraelectrodo.



Después del montaje del horno se realizó la respectiva calibración. En la Figura 15 se presenta la curva obtenida en el proceso de calibración para el horno de resistencia.

Figura 15. Gráfica de la calibración del horno de resistencia del GIC



2.7 SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO

2.7.1 Temperatura. Se determinó un rango de temperatura comprendido entre 600°C y 700°C para los aceros 2¼Cr – 1Mo. Modificado (T22) y 9Cr – 1Mo; y un rango comprendido entre 600°C y 750°C para las aleaciones AISI304H.

2.7.2 Tiempo. Se determinó llevar los ensayos a 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 del ensayo.

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

2.8 PREPARACIÓN DEL AGENTE CORROSIVO

El procedimiento para la preparación de la sal fundida fue:

- Pesar los porcentajes requeridos del Na_2SO_4 y V_2O_5 , cada uno por separado.
- Mezclar los porcentajes de cada uno de los componentes lo más homogéneamente posible en un recipiente cerrado por medio de una agitación por 10 minutos.
- Una vez mezclados en un mortero (de porcelana), se vierten cantidades pequeñas de la mezcla y se pulverizan hasta lograr una mezcla con textura de talco.
- Las porciones ya homogeneizadas se adicionan en otro recipiente. Cuando se termina de macerar toda la mezcla, se recomienda agitar nuevamente la mezcla pulverizada para homogenizarla totalmente.

El procedimiento para la preparación de la mezcla para sal fundida + Inhibidor (MgO) fue el siguiente:

- Se aplicó el mismo procedimiento anterior para la preparación de la sal.
- Una vez preparada la sal se le adicionaba el inhibidor, con un relación de 3:1 molar con respecto al pentóxido de vanadio, la cual fue escogida de acuerdo al diagrama de fases, de la siguiente forma:
 - Se pesaron los porcentajes de inhibidor requeridos y se mezclaron con la sal, agitándolos vigorosamente en un recipiente cerrado por espacio de 10 minutos hasta que la mezcla estuviera homogénea.

- Una vez mezcladas las porciones de sal e inhibidor, se vertían en el crisol y luego se introducía en el horno.

El procedimiento para la preparación de la mezcla para sal fundida + Inhibidor (CaO) fue el siguiente:

- Se empleó el mismo procedimiento anterior para la preparación de la sal.
- Una vez preparada la sal se le adicionaba el inhibidor con un relación de 5:1 molar con respecto al pentóxido de vanadio, la cual fue hallada experimentalmente haciendo pruebas preliminares en el horno con diferentes relaciones molares de inhibidor / sal, tomando como punto de partida la encontrada en bibliografía para el MgO. Se ensayaron tres relaciones (3:1, 4:1, 5:1), estas mezclas se introducían en el horno y se elevaba la temperatura gradualmente, la primera mezcla con relación 3:1 fundió a los 700°C, la segunda mezcla con relación 4:1 fundió alrededor de 750°C y la última mezcla con relación 5:1 alcanzó una temperatura de 850°C sin fundirse, y por lo tanto esta última fue la escogida. El procedimiento fue el siguiente:
 - Se pesaron los porcentajes de inhibidor requeridos y se mezclaron con la sal, agitándolos vigorosamente en un recipiente cerrado por espacio de 10 minutos hasta que la mezcla estuviera homogénea.
 - Una vez mezcladas las porciones de sal e inhibidor, se vertían en el crisol que luego se introducía en el horno.

2.9 REALIZACIÓN DE PRUEBAS PRELIMINARES

Estas pruebas se realizaron con el fin de establecer el tiempo de los ensayos.

Se tomaron 8 gramos de la mezcla de sal (80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4) y se colocaron en el crisol dentro del horno, posteriormente se introdujeron los electrodos

asegurando que quedarán totalmente inmersos dentro de la sal y que no hubiera contacto directo entre ellos. Se fijó la temperatura del horno y se llevó a cabo la prueba por 10 horas para observar su comportamiento. Durante este tiempo se tomaron medidas electroquímicas de impedancias y de resistencia de polarización después de 1-3-5-7 y 10 horas; al final se trazó la curva de pendiente de Tafel; se analizaron los datos y las gráficas, observando que después de 3 horas no se presentaron cambios significativos en las gráficas y en los datos obtenidos, por lo tanto se estableció un tiempo máximo de 3 horas como el más adecuado para los ensayos finales.

2.10 PRUEBAS EXPERIMENTALES

Teniendo establecidas todas las condiciones de trabajo, se procedió con las pruebas de corrosión por sales fundidas y analizando los resultados obtenidos por las pruebas preliminares se definieron las condiciones de trabajo que se tendrían en cuenta para desarrollar las pruebas finales, adicionando un gas oxidante de composición 99%O₂ – 1%SO₂ y así, garantizar la presencia de una atmósfera oxidante en el crisol.

2.10.1 Resistencia a la polarización

ALEACIONES	t (h)	T			
		600 °C	650 °C	700 °C	750 °C
304H	0-1-2-3				
T22	0-1-2-3				
T91	0-1-2-3				

2.10.2 Pendiente de extrapolación Tafel

ALEACIONES	T				
	t (h)	600 °C	650 °C	700 °C	750 °C
304H	3				
T22	3				
T91	3				

2.10.3 Impedancias Electroquímicas

ALEACIONES	T				
	t (h)	600 °C	650 °C	700 °C	750 °C
304H	0-1-2-3				
T22	0-1-2-3				
T91	0-1-2-3				

2.10.4 Ruido Electroquímico

ALEACIONES	T				
	t (h)	600 °C	650 °C	700 °C	750 °C
304H	0-1-2-3				
T22	0-1-2-3				
T91	0-1-2-3				

2.10.5 Preparación de la mezcla corrosiva. La mezcla a utilizar en el desarrollo de esta investigación es una mezcla de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ en peso + Inhibidor, cuya preparación es la siguiente, para un total de 500 grs. de sal para cada inhibidor:

- Se pesaron 400 grs. de pentóxido de vanadio (V_2O_5) y 100 grs. de sulfato de sodio (Na_2SO_4), 270 grs. de MgO y 617 grs. de CaO
- Se maceraron cada una de las mezclas durante 45 min., en un mortero, para eliminar los grumos presentes en las sales+inhibidor.
- Se mezclaron durante 30 min., con el fin de homogenizar la mezcla.
- La mezcla se almacenó en un recipiente adecuado y luego se introdujo en un desecador para evitar que la mezcla adsorbiera humedad hasta cuando fuera usada.

2.10.6 Preparación de la atmósfera oxidante. Para garantizar una atmósfera similar a la de una caldera, se determinó utilizar una mezcla gaseosa compuesta por 99% SO_2 – 1% O_2 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.

2.11 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Se analizaron los datos y gráficas obtenidas durante las pruebas para determinar la velocidad de oxidación de cada acero, teniendo en cuenta la temperatura y el tiempo de exposición.

3 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

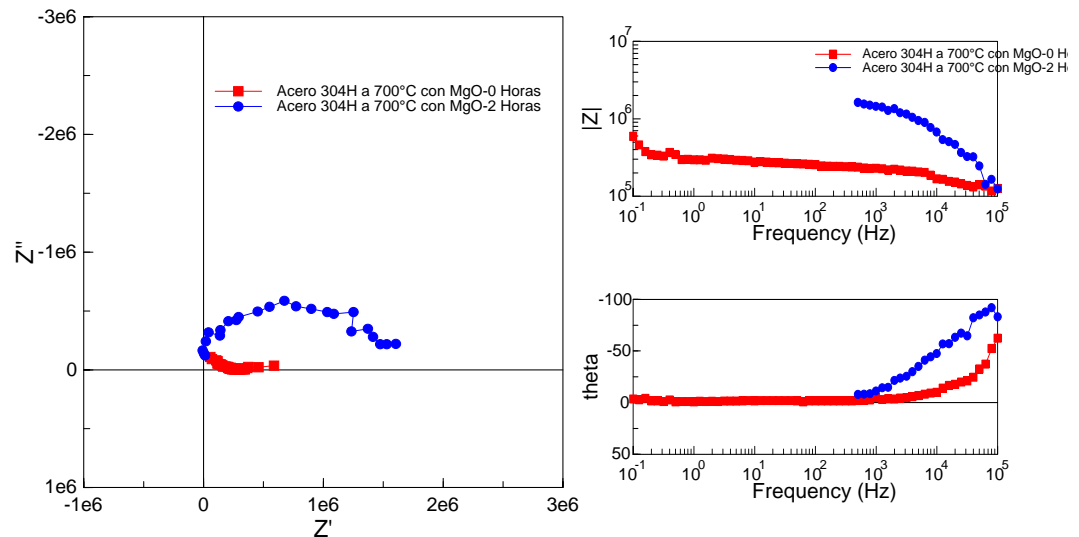
Con los datos obtenidos de las pruebas descritas en la metodología se procedió a hacer los respectivos cálculos y a obtener las variables respuesta, que en este caso son las velocidades y formas de oxidación y mecanismo de inhibición.

3.1 ENSAYOS CON LOS INHIBIDORES MgO y CaO

3.1.1 Análisis de resultados por las técnicas de RP e Impedancia. La habilidad de las técnicas electroquímicas, tanto en corriente directa como en corriente alterna para evaluar los procesos de reacción es dependiente del transporte o conducción iónica de las capas o los depósitos formados en las superficies expuestas a ambientes de alta temperatura. Debido a que las capas formadas por las películas delgadas de los sistemas V_2O_5 - Na_2SO_4 con una atmósfera oxidante de 1% de SO_2 y 99% de O_2 más inhibidor, son óxidos que de acuerdo a sus características de formación y defectología, pueden tener un cambio de conducción iónica a conducción electrónica en el sistema ensayado, la aplicación de estas técnicas con corriente directa no mostraron los resultados esperados en algunos ensayos.

A continuación se muestran las figuras 16 a la 21 para los aceros 304H, T22 y T91 expuestos a 700°C, con periodos de exposición de 0 y 2 horas en las sales fundidas, con adición de MgO y CaO como inhibidores de corrosión.

Figura 16. Espectroscopia de impedancia para el sistema Acero 304H-MgO a 700°C.



La figura 16 muestra los espectros de impedancias obtenidos para el acero 304H con adición de MgO como inhibidor, donde se pueden observar el comportamiento característico de una conducción iónica y el incremento de la resistencia del óxido formado a medida que transcurre el tiempo de exposición.⁷⁴

La figura 17 muestra las curvas obtenidas para el mismo acero, a las mismas condiciones de ensayo, pero con la adición de CaO como inhibidor, los espectros obtenidos indicaron una conducción iónica, sin embargo se observó un comportamiento contrario al obtenido con el MgO como inhibidor, debido a que la resistencia del óxido disminuyó con el tiempo, lo que se podría atribuirse a un rompimiento de la capa de óxido formada con este inhibidor, puesto que la relación de CaO / V₂O₅ requerida para inhibir el sistema en estudio fue de 5:1, lo que podría ocasionar un cambio en las características de adherencia y de

⁷⁴ Zheng, X and Rapp, R., J. Electrochem. Soc., 140, 2857 – 2865, 1993.

estabilidad química en las capas protectoras formadas, y por lo tanto se facilitaría el desprendimiento de la capa de óxido.⁷⁵

Figura 17. Espectroscopia de impedancia para el sistema Acero 304H -CaO a 700°C.

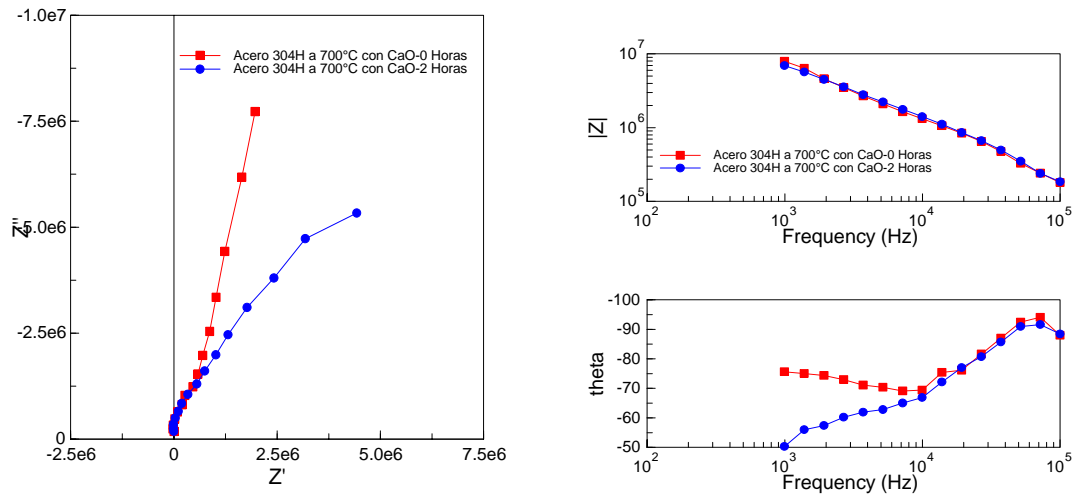
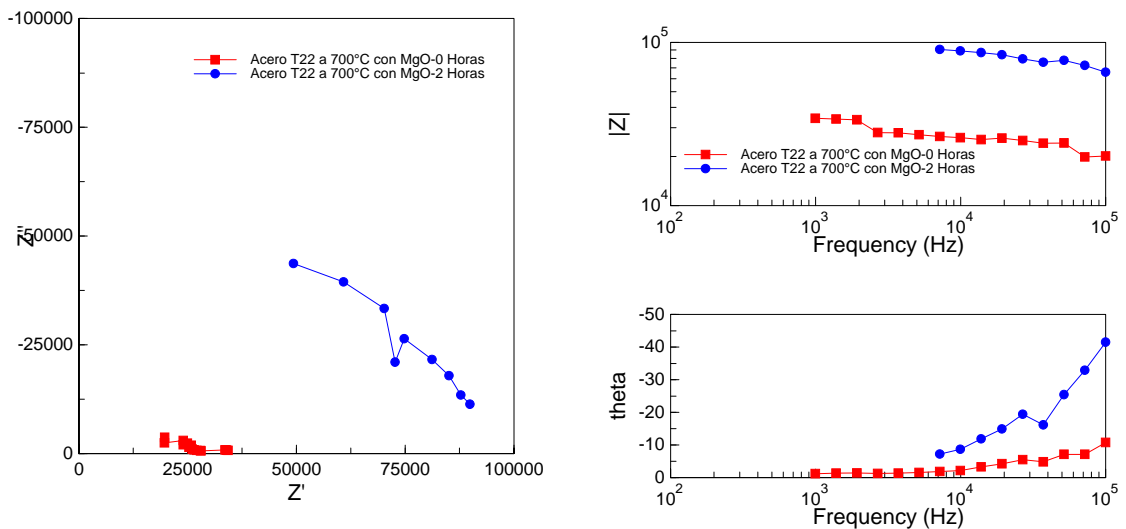
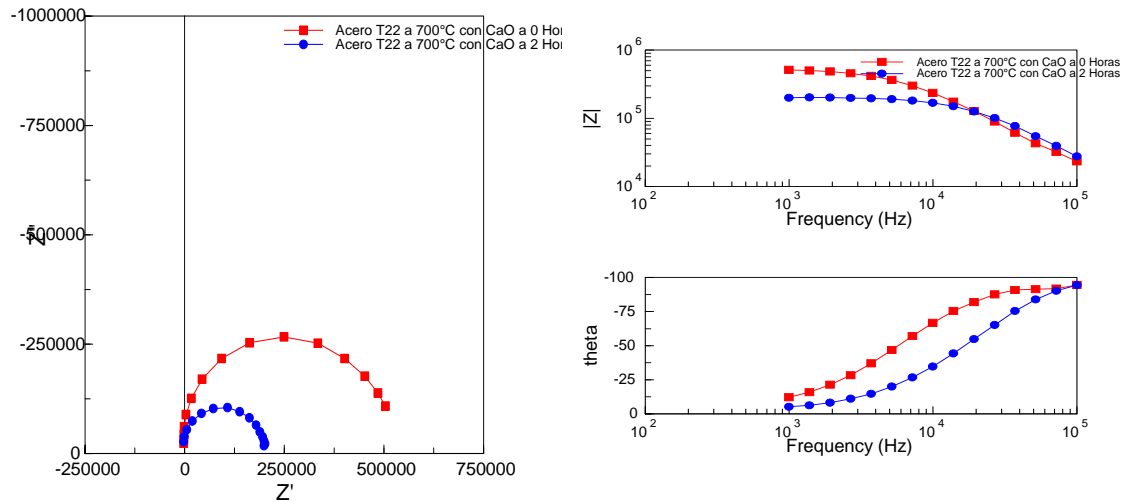


Figura 18. Espectroscopia de impedancias para el sistema Acero T22-Sales-MgO a 700°C



⁷⁵ Zeng, C., Wang, W. and Wu, W., Electrochemical impedance models for molten salts corrosion, Corrosion Science, 790 – 796, 2000.

Figura 19. Espectroscopia de impedancias para el sistema Acero T22-CaO a 700°C



Las figuras 18 y 19 muestran los espectros obtenidos para el acero T22 con MgO y CaO, donde se puede observar que para los ensayos realizados con MgO, el espectro obtenido indicó que en el óxido formado para este ensayo se presentan características en las que priman la conducción electrónica sobre la iónica. Para los ensayos realizados con CaO, los espectros de Nyquist y Bode, indicaron conducción iónica y se observó el mismo comportamiento de la capa formada con respecto al tiempo con la obtenida para el acero 304H.

Figura 20. Espectroscopia de impedancias para el sistema Acero T91-MgO a 700°C

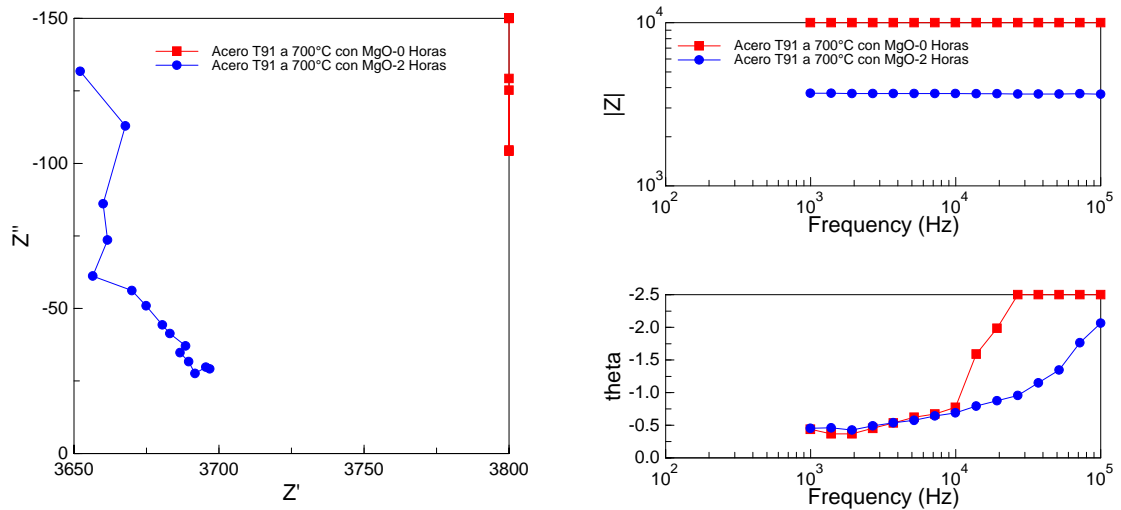
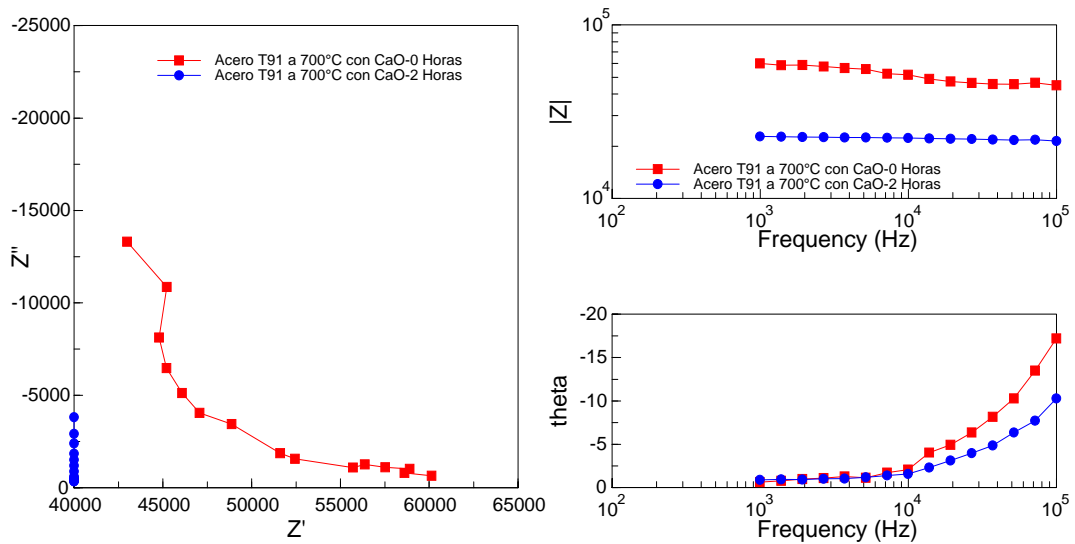


Figura 21. Espectroscopia de impedancias para el sistema Acero T91-CaO a 700°C



En las figuras 20 y 21 se pueden observar los espectros de impedancias obtenidos para los ensayos realizados con el acero T91 en la atmósfera en estudio, las curvas mostraron un comportamiento no característico para sistemas con

conducción completamente iónica, para ambos inhibidores, lo cual indica que en las capas de óxido formadas en el sistema con este acero, prevalece la conducción electrónica.

Por tales motivos se decide hacer una comparación entre los valores de resistencia a la polarización de corriente directa y corriente alterna, con el objetivo de comparar y observar si existe una diferencia significativa entre estos valores, y la influencia que tiene el tiempo en la variación de la Rp. A continuación se muestran las tablas de datos donde se calculó la Rp por resistencia a la polarización (DC) e Impedancia electroquímica (AC) para los inhibidores MgO y CaO.

Tabla 7. Comparación de las RP calculadas para el acero 304H con las técnicas de DC y AC, con los inhibidores MgO y CaO.

Temperatura °C	Tiempo Horas	Rp DC MgO (ohms*cm ²)	Rp AC MgO (ohms*cm ²)	Rp DC CaO (ohms*cm ²)	Rp AC CaO (ohms*cm ²)
600	0	1046	453,8	962,2	86,4
	1	1009	342,3	25710	1707,6
	2	955,3	206,4	2697	379,3
	3	1900	1500,7	8969	728,5
650	0	1982	239,4	1269	100,6
	1	2752	699,6	1049	560,6
	2	1626	510,4	2740	1582,2
	3	3118	315,1	5203	334,3
700	0	1263	379,7	13810	323,4
	1	3195	230,3	28560	380,4
	2	1264	172,9	5295	2178,8
	3	1756	529,7	58990	1643,8
750	0	156,3	67,4	17550	107,2
	1	419,5	128,0	17070	95,8
	2	326,8	97,7	29500	91,2
	3	882	338,6	1190	60,9

Tabla 8. Comparación de las RP calculadas para el acero T22 con las técnicas de DC y AC, con los inhibidores MgO y CaO.

Temperatura °C	Tiempo Horas	Rp DC MgO (ohms*cm ²)	Rp AC MgO (ohms*cm ²)	Rp DC CaO (ohms*cm ²)	Rp AC CaO (ohms*cm ²)
600	0	22,8	7,6	3,9	7,6
	1	15,1	2,1	47,9	2,1
	2	33,4	1,4	42,6	1,4
	3	157,3	0,5	36,2	4,7
650	0	18,9	2,3	38,7	5,8
	1	22,4	0,1	22,2	7,0
	2	19,5	0,8	7,9	1,1
	3	19,9	0,8	25,0	6,4
700	0	28,4	1,3	46,8	5,2
	1	51,7	0,8	35,1	5,0
	2	107,9	2,9	18,6	2,1
	3	65,0	0,2	4,7	1,7

Tabla 9. Comparación de las RP calculadas para el acero T91 con las técnicas de DC y AC, con los inhibidores MgO y CaO.

Temperatura °C	Tiempo Horas	Rp DC MgO (ohms*cm ²)	Rp AC MgO (ohms*cm ²)	Rp DC CaO (ohms*cm ²)	Rp AC CaO (ohms*cm ²)
600	0	9,2	7,3	225,0	4,6
	1	35,1	2,5	648,3	5,2
	2	3,3	1,0	563,2	1,3
	3	3,1	0,7	359,3	2,5
650	0	6,1	2,3	162,1	3,3
	1	13,6	0,2	107,3	4,1
	2	3,2	0,5	151,6	1,0
	3	3,6	0,9	65,4	2,7
700	0	16,5	0,7	607,2	0,3
	1	18,4	0,2	480,4	1,5
	2	3,1	0,5	206,1	0,9
	3	2,8	0,9	48,9	0,4

En las figuras 22 a la 27, se muestra la influencia del tiempo sobre los valores de Rp calculados para los aceros 304H, T22 y T91 expuestos a 700°C en las sales f con adición de MgO y CaO como inhibidores de corrosión.

Figura 22. Comparación de Rp en el Acero 304H-MgO a 700°C

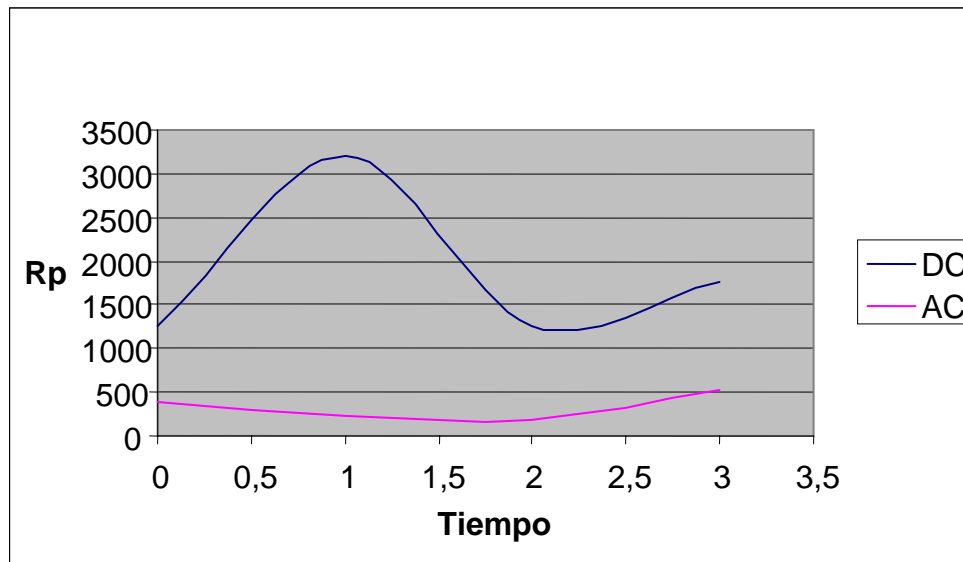


Figura 23. Comparación de Rp en el Acero 304H-CaO a 700°C

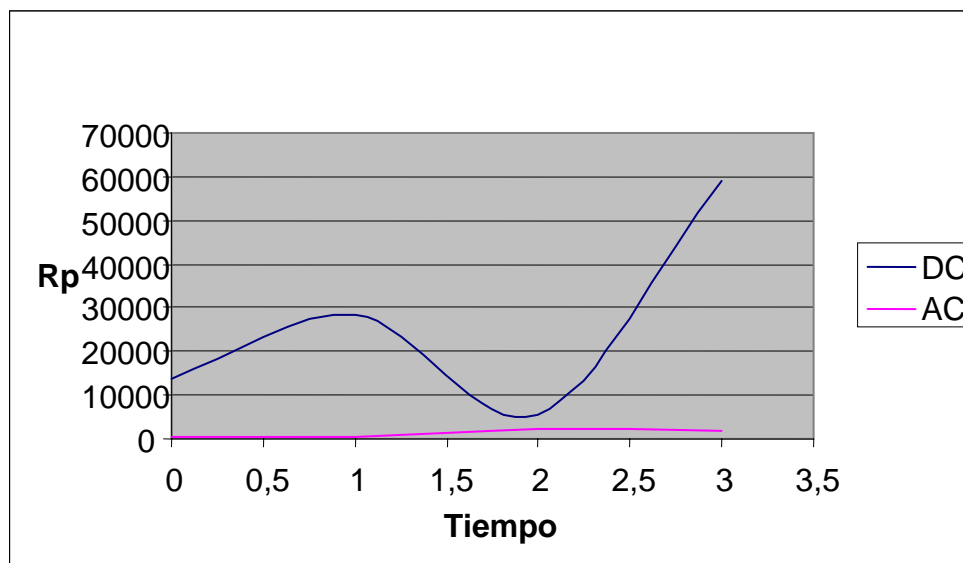


Figura 24. Comparación de Rp en el Acero T22-MgO a 700°C

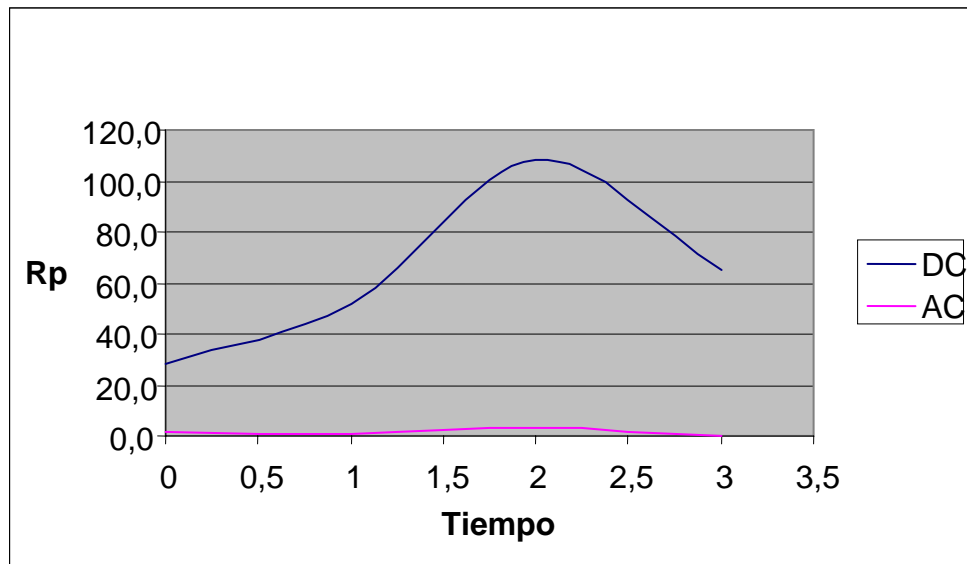


Figura 25. Comparación de Rp en el Acero T22-CaO a 700°C

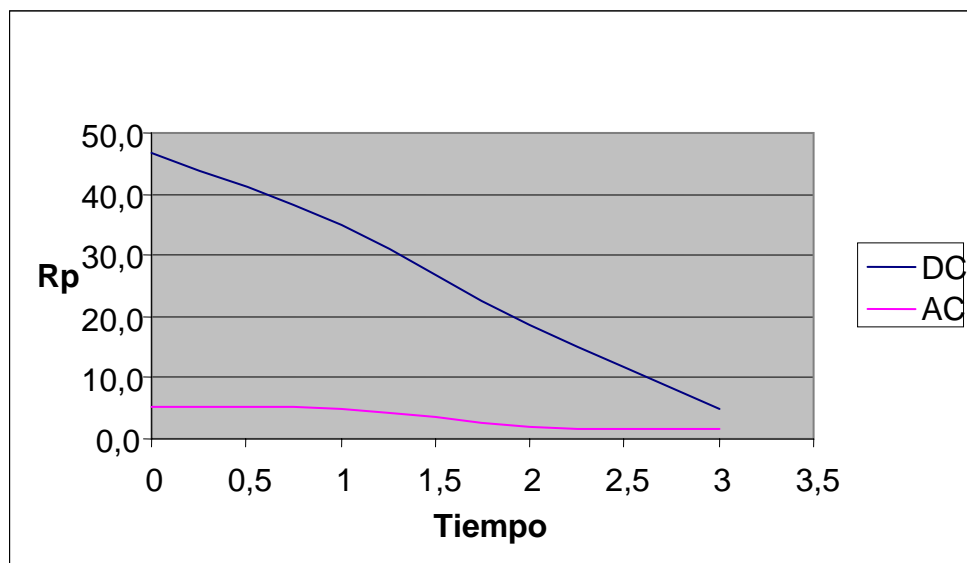


Figura 26. Comparación de Rp en el Acero T91-MgO a 700°C

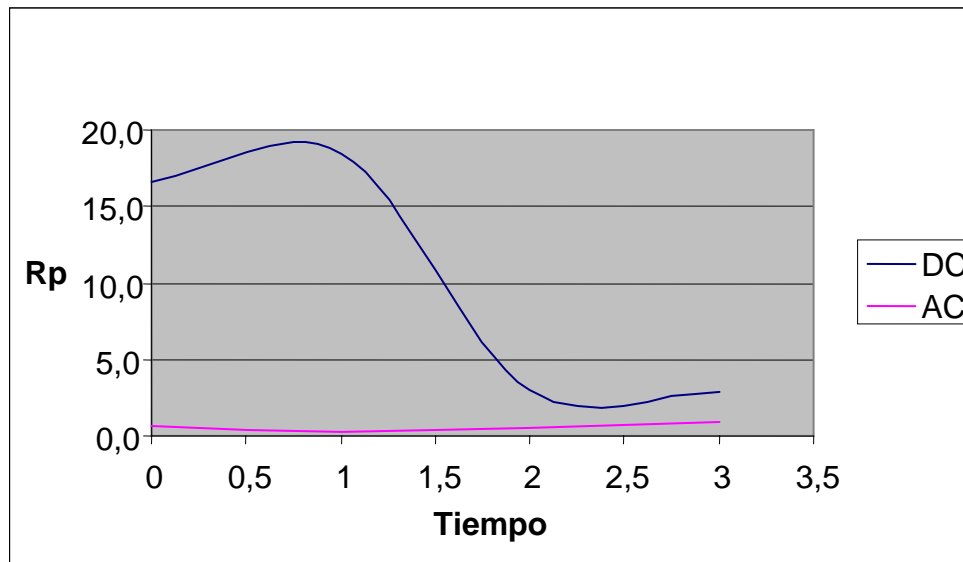
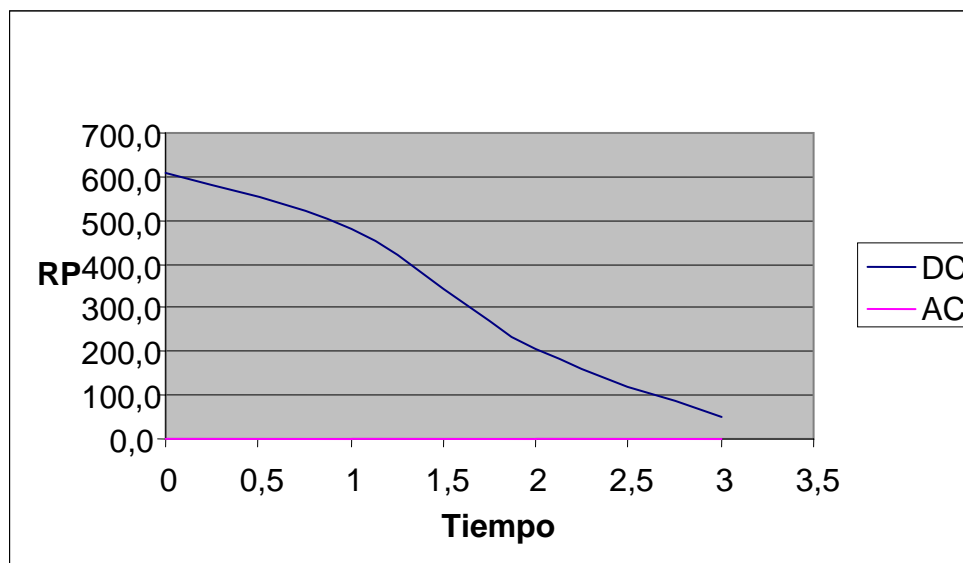


Figura 27. Comparación de Rp en el Acero T91-CaO a 700°C



Como se puede observar en las figuras anteriores, se deduce que con la técnica de resistencia a la polarización, no se observa un comportamiento o una tendencia en los valores de la R_p , es decir, no se puede observar una influencia significativa del tiempo sobre su valor, mientras que con los datos obtenidos con la técnica de impedancia electroquímica, se puede observar un comportamiento más homogéneo y a medida que se incrementa el tiempo se observa un mayor valor de la R_p , lo cual indica que al inicio de la reacción se presenta una mayor velocidad de oxidación, pero al pasar el tiempo ésta disminuye levemente, lo cual demuestra que la técnica de resistencia a la polarización en corriente directa no es una técnica confiable en comparación con la obtenida por EIS, debido a la naturaleza electrónica del electrolito utilizado.

3.1.2 Análisis de capa formada. Las capas formadas en las superficies de los aceros usados en cada uno de los experimentos realizados en este estudio, fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido. En el acero 304H, en la prueba realizada a 700°C con adición de MgO, los productos de corrosión presentaban cierta adherencia y fragilidad media, un grado de friabilidad característico para este tipo de óxidos.

En cuanto a los espesores de las capas de óxido formadas se observó que las formadas en la superficie del acero T22 tenían un mayor espesor que las obtenidas para el acero T91 y para el acero 304H, esto podría atribuirse a las características fisicoquímicas de superficie de cada uno de los aceros ensayados.

3.1.2.1 Análisis de las Capas formadas utilizando MgO como inhibidor.

Estas probetas presentaron una capa de depósitos delgada, discontinua, cuarteada, porosa y de composición heterogénea a lo largo del cupón, constituida principalmente por hierro y oxígeno.

En la fotografía 7, se puede observar la capa formada para el acero 304H a 700°C. La zona 1 observada en la fotografía está principalmente constituida por Fe y O, la zona 2 es la parte interna del cupón, es decir, la matriz del acero. El espectro de la figura 32 muestra la semicuantificación de los elementos presentes en la interfaz o capa.

Fotografía 7. Micrografía de la capa formada en la superficie del cupón de Acero 304H a 700°C con adición de MgO como inhibidor.

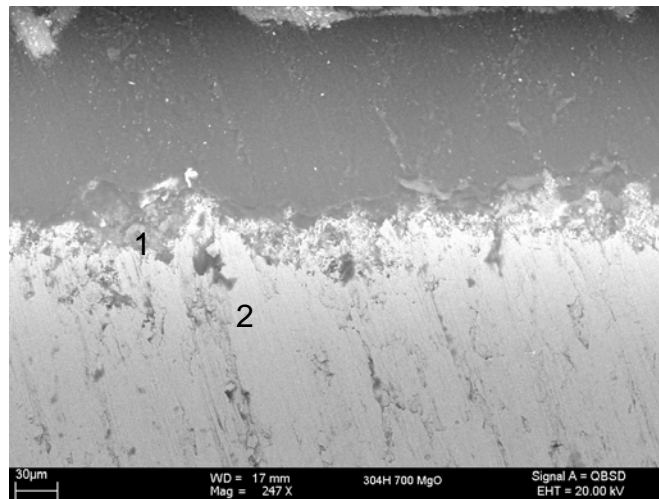
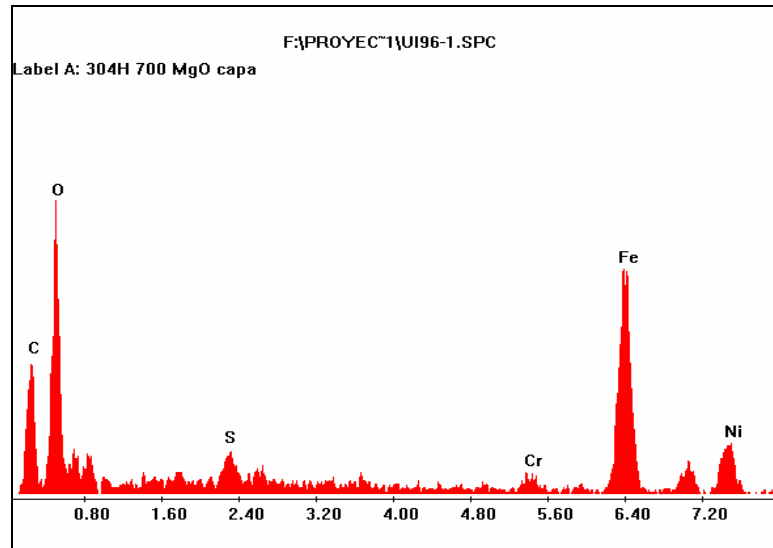


Figura 28. Espectro de la capa formada en la superficie del cupón de Acero 304H a 700°C con adición de MgO como inhibidor.

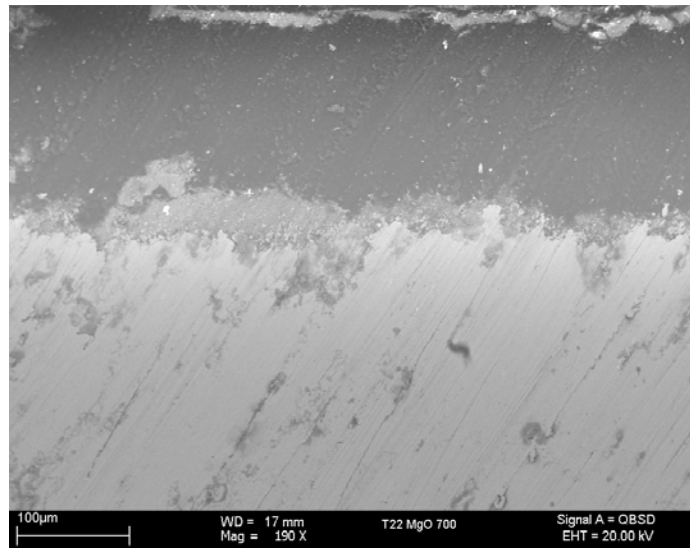


Al comparar este espectro con el obtenido en la capa formada en el ensayo realizado para el acero 304H a 700°C sin la adición de MgO (anexo 1), se puede constatar el desempeño del inhibidor, al evitar que el sodio reaccione con el vanadio y forme los vanadatos de sodio corrosivos, característicos de estas atmósferas, los cuales están presentes en el análisis de la probeta sin inhibidor; y fomentan la precipitación en las cenizas de componentes con un punto de fusión por encima de la temperatura de fusión de las superficies metálicas, lo cual contrarresta la destrucción de las capas de óxido protector formadas en la superficie del acero. La formación de estos compuestos (Óxido Vanadio de Magnesio y Pentóxido de Vanadio) se verificó con el ensayo de difracción de rayos X realizado a las cenizas que se obtenían al final de cada ensayo 2).

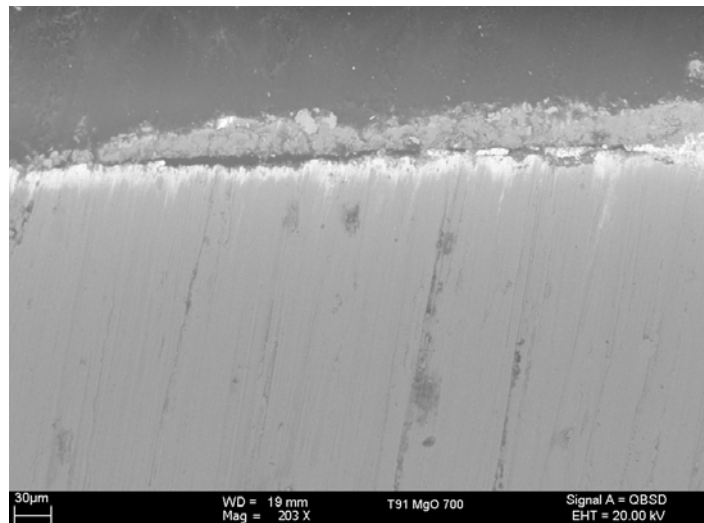
En las fotografías 8 y 9 se aprecian las capas formadas para los aceros T22 y T91 a 700°C respectivamente. Se puede observar en la fotografía 8 que la capa

formada para el acero T22 es mucho más delgada y adherente que la formada para el acero T91, sin embargo presentan las mismas características físicas que las descritas para el acero 304H.

Fotografía 8. Micrografía de la capa formada en la superficie del cupón de Acero T22 a 700°C con adición de MgO como inhibidor.



Fotografía 9. Micrografía de la capa formada en la superficie del cupón de Acero T91 a 700°C con adición de MgO como inhibidor.



Las figuras 29 y 30 presentan los espectros de semicuantificación de los elementos presentes en estas capas, y en ellas se puede apreciar nuevamente el buen desempeño del inhibidor, al no evidenciarse la presencia de vanadio y azufre en la interfaz o capa de óxido en las pruebas realizadas para estos materiales con la adición de MgO como inhibidor y comparándolas con las gráficas de los espectros obtenidas para estos mismos sistemas sin la adición de MgO (anexo 1).

Figura 29. Espectro de la capa formada en la superficie del Acero T22 a 700°C con adición de MgO como inhibidor.

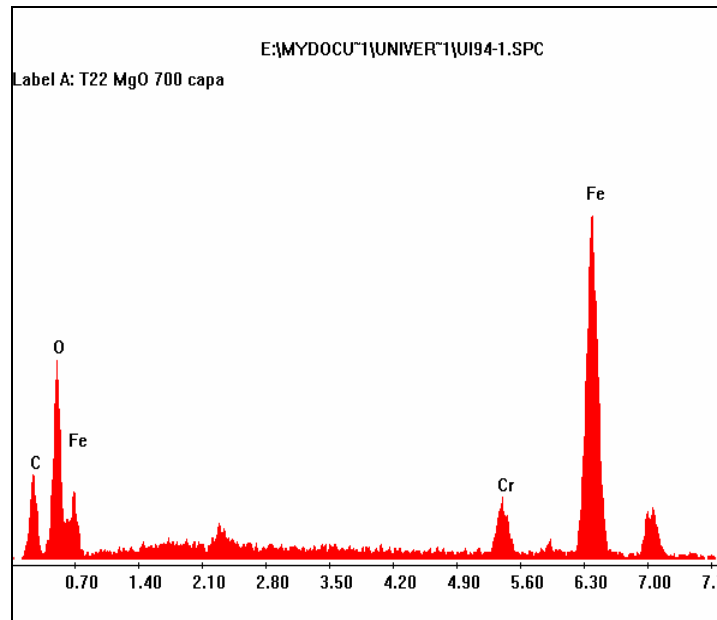
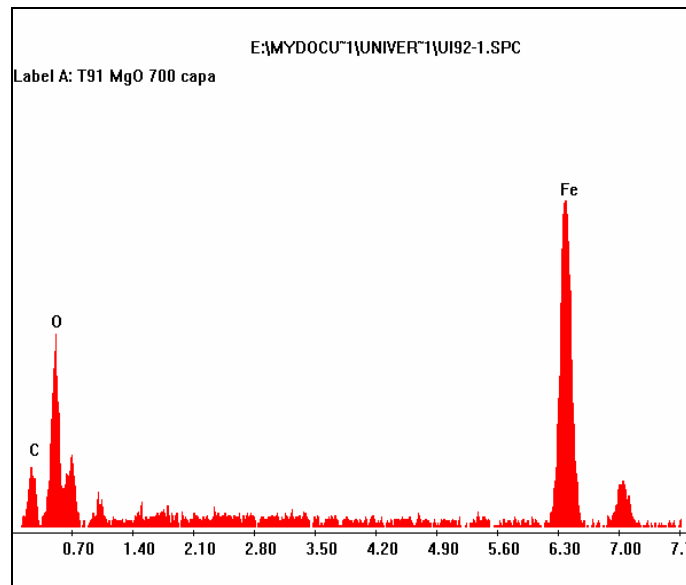


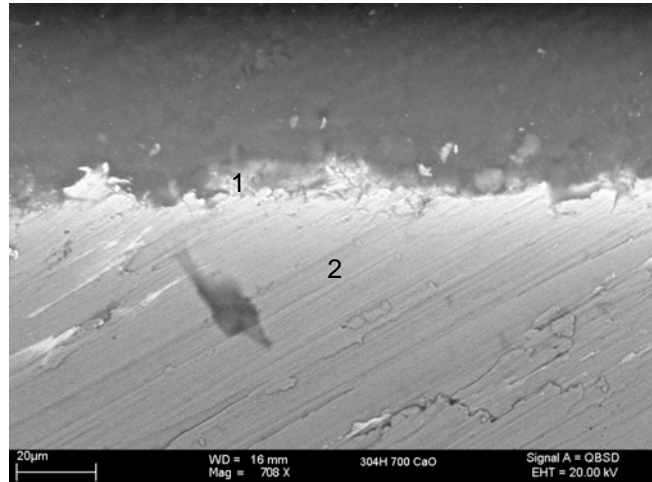
Figura 30. Espectro de la capa formada en la superficie del Acero T22 a 700°C con adición de MgO como inhibidor.



3.1.2.2 Análisis de las Capas formadas utilizando CaO como inhibidor.

Estas probetas presentaron una capa de depósitos delgada, pero un poco más continua que las halladas para el sistema con MgO como inhibidor, de igual forma porosa y de composición heterogénea a lo largo de la probeta, constituida principalmente por hierro, cromo y oxígeno.

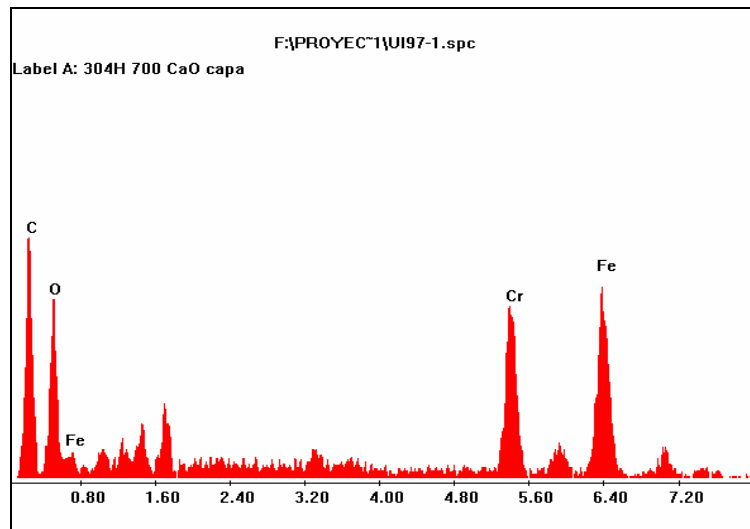
Fotografía 10. Micrografía de la capa formada en la superficie de la probeta de Acero 304H a 700°C con adición de CaO como inhibidor.



En la fotografía 10, se puede observar la micrografía obtenida para la capa formada en la superficie del acero 304H a 700°C con adición de CaO como inhibidor. La zona 1 observada en la fotografía está principalmente constituida por Fe, Cr y O, la zona 2 es el sustrato metálico o la matriz del acero.

El espectro de la figura 31 muestra la semicuantificación de los elementos presentes en la interfaz o capa. Al igual que en los análisis realizados para los espectros obtenidos con el MgO como aditivo, no se evidenció la aparición de picos de vanadio y sodio, lo cual indica que estos elementos se quedaron en las cenizas y no se fusionaron sobre la capa de óxido protector formada en la superficie de la probeta.

Figura 31. Espectro de la capa formada en la superficie de la probeta de Acero 304H a 700°C con adición de CaO como inhibidor.



En la fotografía 11 se aprecia la capa formada para el acero T22 para las mismas condiciones de ensayo. Se puede observar en la figura que la capa formada para el acero T22 es mucho más gruesa y continua que la formada para el acero 304H.

En la figura 32 se muestra el espectro resultante de la cuantificación de elementos de la capa formada en las superficie del acero T22, donde se presentó una cuantificación similar a la obtenida para el acero 304H, lo cual comprueba el buen desempeño del inhibidor.

Fotografía 11. Micrografía de la capa formada en la superficie de la probeta de Acero T22 a 700°C con adición de CaO como inhibidor.

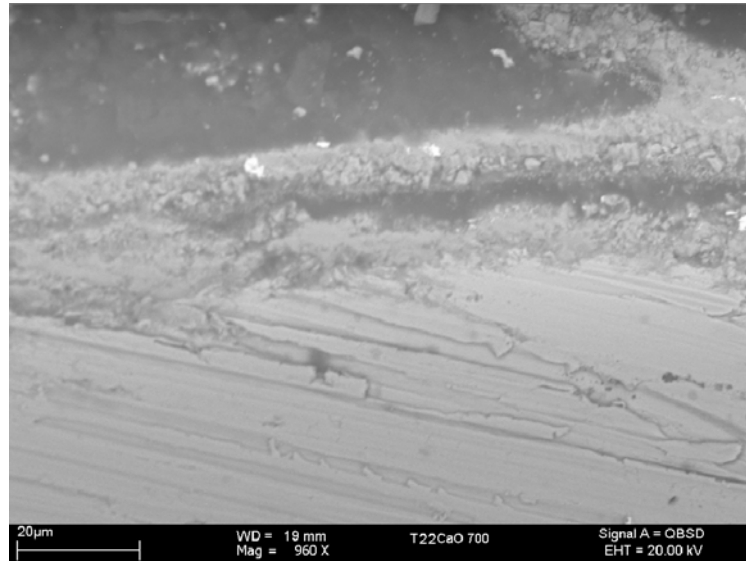
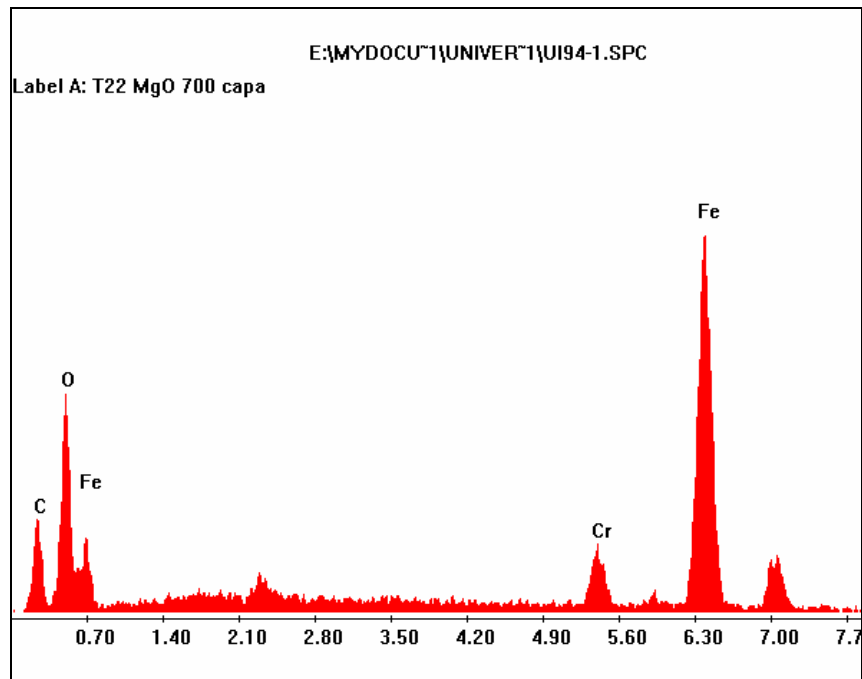


Figura 32. Espectro de la capa formada en la superficie de la probeta de Acero T22 a 700°C con adición de CaO como inhibidor.



En la fotografía 12 se aprecia la capa formada para el acero T91 para las mismas condiciones de ensayo. Se puede observar en la figura que la capa formada para el acero T91 es un poco más gruesa y continua que la formada para el acero 304H, pero más delgada que la formada en el acero T22.

En la figura 33 se presenta el espectro resultante de la cuantificación de elementos de la capa formada en las superficie del acero T91, donde se muestra una cuantificación similar a la obtenida para el acero 304H y T22, lo cual comprueba el buen desempeño del inhibidor.

Fotografía 12. Micrografía de la capa formada en la superficie de la probeta de Acero T91 a 700°C con adición de CaO como inhibidor.

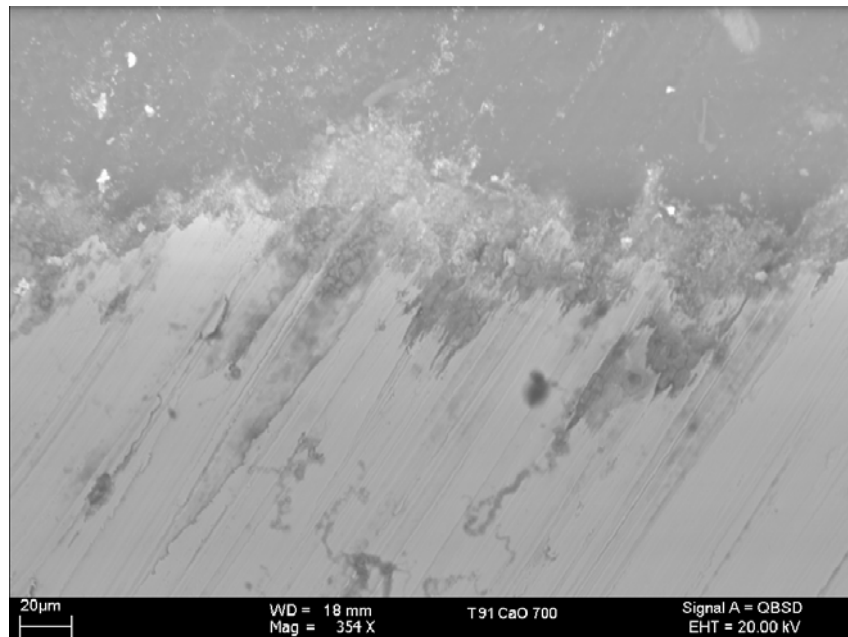
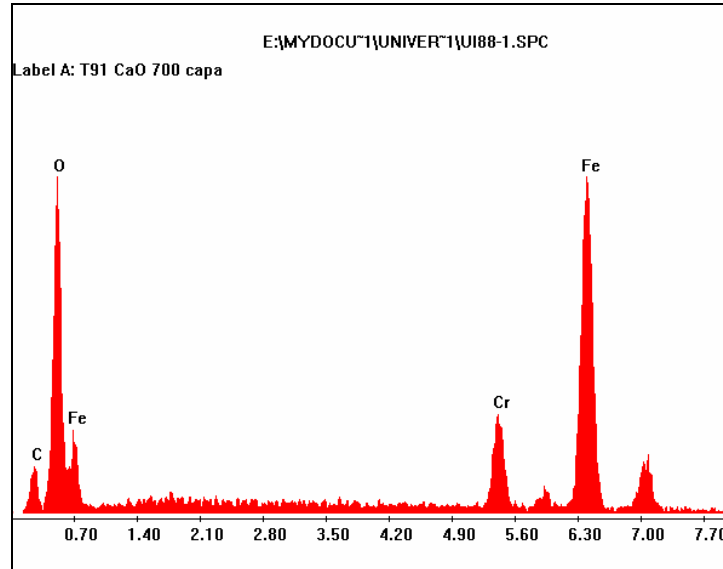


Figura 33. Espectro de la capa formada en la superficie de la probeta de Acero T91 a 700°C con adición de CaO como inhibidor.



Los anteriores resultados corroboran los datos obtenidos con los valores de los resultados obtenidos con DC y AC, debido a que las películas formadas actúan como una barrera donde prevalece la conducción electrónica similar a un semiconductor, donde solo la técnica de EIS es capaz de lograr llegar a la interfaz metal-escama, debido a que utiliza un modulador de frecuencia que ayuda a sensar la señal del potencial a través de las diferentes capas formadas sobre el acero.

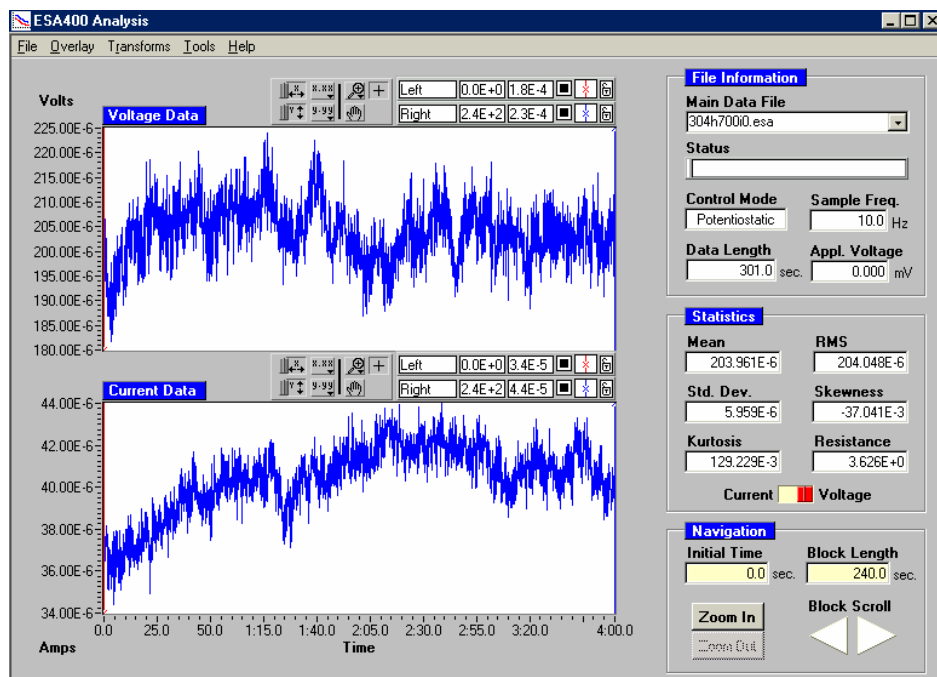
3.2 RESULTADOS OBTENIDOS POR MEDIO DE LA TECNICA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO

Los espectros de ruido electroquímico - tiempo, se emplearon para analizar los cambios en las actividades de corrosión para los sistemas inhibidos con MgO y CaO bajo estudio. Los diferentes ensayos fueron realizados para los aceros

304H, T22 y T91, en un rango de temperatura entre 600°C y 700°C y en un lapso de tiempo entre 0 y 3 horas, en el anexo 3 y 4 se muestran los datos obtenidos en los ensayos para los cuales se obtuvo las curvas más representativas de este estudio, a temperatura de 700°C, en un tiempo de 0 y 2 horas para los tres aceros descritos anteriormente.

3.2.1 Acero AISI 304H. La figura 34, muestran los espectros de ruido de potencial y de corriente característicos del acero 304H a 700°C. Los demás espectros como la transformada de Fourier y método de la máxima entropía para las temperaturas a 700°C a los tiempos de 0 y 2 horas con inhibidor se muestran en el anexo 3 y 4 respectivamente.

Figura 34. Espectro de voltaje y corriente del acero 304H, 700°C, 0 horas, MgO.



Analizando los resultados y comparándolos con los obtenidos sin inhibidor (anexo 1) a la misma temperatura y con los mismos tiempos se puede observar:

Con el inhibidor de MgO, las series de ruido de potencial – tiempo mostraron oscilaciones estocásticas de alta amplitud y frecuencia para los dos tiempos, observándose una mayor amplitud de las oscilaciones a 700°C. Comparando estos resultados con los obtenidos sin adicionar MgO, su comportamiento es similar, excepto que el potencial es más bajo cuando se adiciona MgO, aunque esta dentro del mismo orden de magnitud.

Las series ruido de corriente – tiempo, muestran oscilaciones de mediana amplitud para los dos tiempos de las series. Se observó un incremento en la corriente con el tiempo tendiendo a un valor estable. Tampoco se observó el espectro característico de la corrosión por picado. Comparando estos resultados con los obtenidos sin adicionar MgO, se observó una diferencia en la corriente de tres órdenes de magnitud, indicando el excelente efecto del inhibidor sobre el sistema estudiado.

De la transformada de Fourier y la razón espectral V/I , se observó oscilaciones de mayor amplitud para el sistema sin adición de MgO, donde el valor fue tres valores de magnitud mayor.

Las gráficas de transformada de Fourier tienen un comportamiento similar, con el mismo mecanismo de corrosión al tiempo inicial y a las dos horas de exposición. Este comportamiento se define de la prueba sin adición de MgO, en mayor frecuencia en las oscilaciones, en las escalas de los espectros de corriente y de la relación V/I .

De las graficas del espectro de potencia (método de máxima entropía), se obtuvieron una pendiente negativa de aproximadamente -2 , indicativo de un

mecanismo de corrosión uniforme (oxidación). Comparando estos resultados con los obtenidos sin adición de MgO, se observó un comportamiento similar para los espectros de voltaje y corriente, pero diferente al espectro de potencia V/I. Debido a que la adición de MgO tiende a un valor constante a bajas frecuencias mientras que sin adición de MgO tiende a disminuir a bajas frecuencias.

La densidad espectral de potencial de corriente a bajas frecuencias es aproximadamente la misma al tiempo inicial y dos horas posteriores, indicando que sobre la superficie no es predominante la transferencia de carga.

Al emplear CaO como inhibidor, las series ruido de potencial mostraron oscilaciones de alta amplitud y frecuencia para los dos tiempos con una mayor amplitud al tiempo inicial para la temperatura de 600°C. Para las otras temperaturas el comportamiento de las oscilaciones fue similar para los dos tiempos. Para las temperaturas de 650°C y 700°C, el comportamiento de las oscilaciones fue similar pero el valor del potencial disminuyó.

Comparando estos resultados con los obtenidos sin adicionar CaO, el comportamiento de las oscilaciones es similar excepto que el potencial es ligeramente más bajo que cuando se adiciona CaO, y además está en el mismo orden de magnitud.

Comparando las series ruido de potencial con adiciones de MgO y CaO, se observó un comportamiento similar en las oscilaciones, pero el MgO muestra un potencial mayor dentro del mismo orden de magnitud.

Las series ruido de corriente- tiempo, mostraron oscilaciones de mediana amplitud alta frecuencia para los dos tiempos a 600°C y 650°C. A 700°C se observó mayor amplitud y un comportamiento de las oscilaciones más aleatorio. No se observó el espectro característico de picado. Comparando estos resultados con los

obtenidos sin adicionar CaO se observó una diferencia en la corriente de tres órdenes de magnitud, indicando el excelente efecto inhibitorio sobre el sistema estudiado.

Comparando los dos sistemas de inhibición se observa que el comportamiento de las series ruido de corriente- tiempo es muy similar, pero el valor de la corriente es ligeramente mejor con CaO.

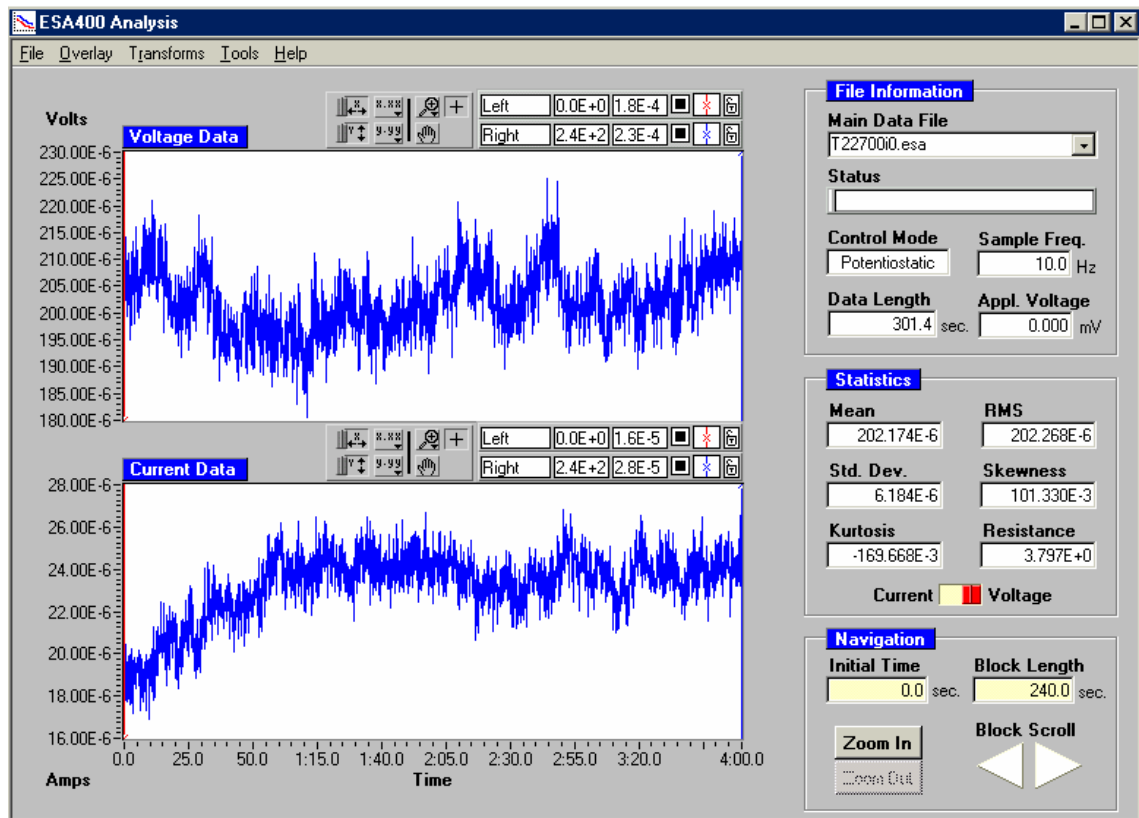
De la transformada de Fourier para los espectros de voltaje, corriente y razón V/I , se observó para altas frecuencias, oscilaciones de mayor amplitud y para la razón espectral V/I , un valor en tres ordenes de magnitud, mas alto para el sistema sin adición de CaO.

Las gráficas de la transformada de Fourier tuvieron un comportamiento similar para las tres temperaturas y dos tiempos de exposición, con la diferencia de una mayor amplitud en el espectro de corriente a altas frecuencias para las temperaturas de 600 y 650°C. Este comportamiento difiere de las pruebas sin adición de CaO en cuanto a mayor frecuencia y amplitud de las oscilaciones y en las escalas de los espectros de corriente y razón V/I .

Las gráficas de espectro de potencia (método de la máxima entropía) mostraron una pendiente negativa de aproximadamente -2 , indicativo de un mecanismo de corrosión uniforme (oxidación). Comparando estos resultados con los obtenidos sin adición de CaO, se observó un comportamiento similar para los espectros de potencia, voltaje y de corriente, pero diferente en el espectro de potencia V/I , debido a que la adición de CaO tiende a un valor constante a bajas frecuencias, mientras que sin adición de CaO tiende a disminuir a bajas frecuencias. La densidad espectral de potencial y de corriente a bajas frecuencias es aproximadamente la misma al tiempo inicial y a las dos horas posteriores, indicando que sobre su superficie no es predominante la transferencia de carga.

3.2.2 Acero T22. En la figura 35, se muestra la serie de ruido de potencial y de corriente a una temperatura de 700°C, con adición de MgO para este acero. Las series de transformada de Fourier y método de la máxima entropía para la temperaturas de 700°C a 0 y a 2 horas de exposición se encuentran en el anexo 3 y 4.

Figura 35. Espectro de voltaje y corriente del acero T22, 700°C, 0 horas, MgO.



La comparación de los resultados se hace a los mismos dos tiempos de exposición de las pruebas sin inhibidor. El análisis global de los resultados se describe a continuación:

Al emplear MgO como inhibidor, las series de ruido de potencias – tiempo muestran un comportamiento similar en cuanto a las oscilaciones con los resultados obtenidos con el acero 304H con MgO y CaO, pero el potencial es mayor aunque dentro del mismo orden de magnitud.

Comparando los resultados con los obtenidos sin adicionar los inhibidores MgO y CaO fue similar, pero el potencial fue mayor dentro del mismo orden de magnitud cuando se adicionan los inhibidores.

Las series ruido de corriente – tiempo, mostraron oscilaciones similares para los dos tiempos de exposición a las del acero 304H adicionando MgO, con la diferencia que a 700°C, se tuvo una mayor amplitud de las oscilaciones y mayor corriente que a 600 y 650°C.

Con la adición de CaO, se observó una menor corriente respecto a la adición en MgO. No se observó el espectro característico por picado. Comparando con los resultados obtenidos sin adicionar los inhibidores se observó una diferencia en la corriente de tres órdenes de magnitud indicando el excelente efecto inhibidor sobre el sistema estudiado.

De las graficas de transformadas de Fourier para voltaje, corriente y razón V/I , se observó un comportamiento similar para las oscilaciones y la razón espectral V/I del acero 304H con la adición de los inhibidores MgO y CaO. La diferencia en cuando a los resultados de la transformada de Fourier sin la adición de inhibidor es similar a la del acero 304H.

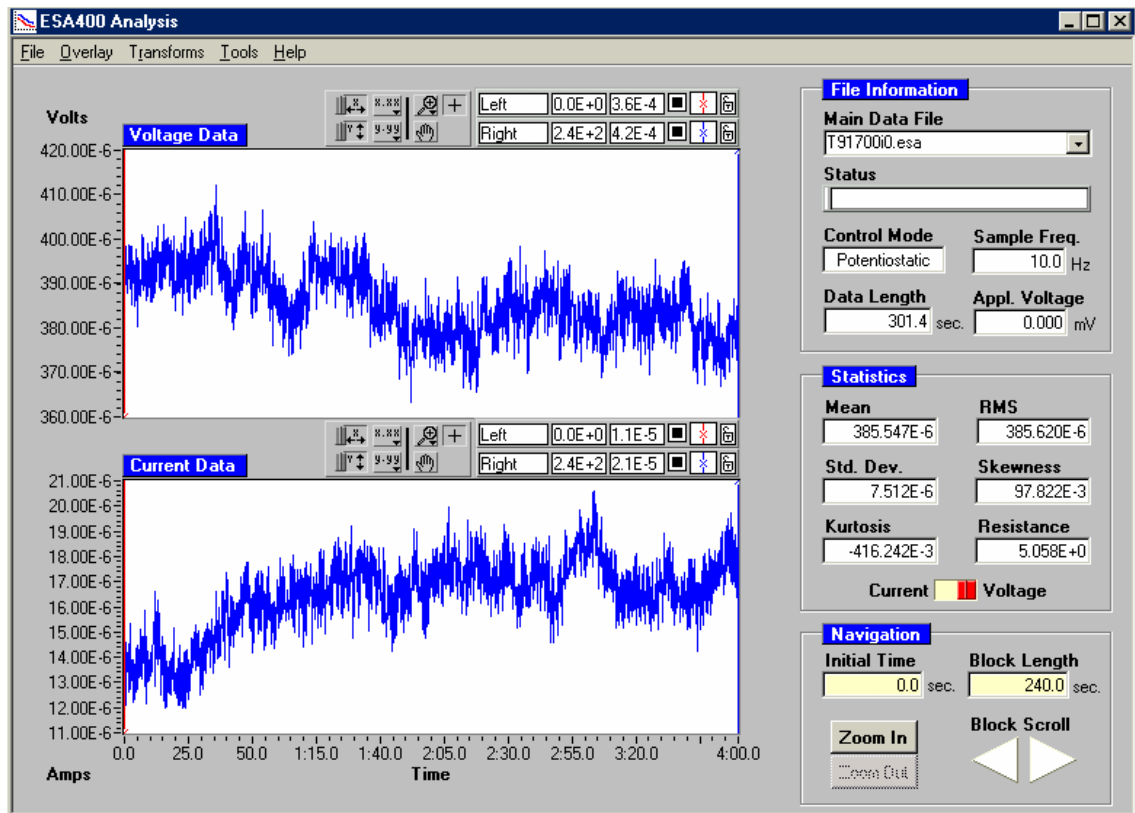
Las graficas del espectro de potencia (método de la máxima entropía), dan una pendiente negativa de aproximadamente -2 , indicativo de un mecanismo de corrosión uniforme (oxidación). Comparando estos resultados con los obtenidos sin adición de inhibidores, se observa un comportamiento similar para los

espectros de potencia de voltaje y de corriente, pero diferente en el espectro potencia V/I , debido a que con la adición de inhibidor, la razón V/I se incrementa a bajas frecuencias en la mayoría de los ensayos, mientras que sin inhibidor disminuye a bajas frecuencias.

La densidad espectral de potencial y de corriente a bajas frecuencias es aproximadamente igual al tiempo inicial y dos horas posteriores, indicando que sobre su superficie no es predominante la transferencia de carga.

3.2.3 Acero T91. En la figura 36 se presenta las series de ruido de potencial y ruido de corriente, a una temperatura de 700°C , con MgO para este acero. Las series de transformada de Fourier y método de la máxima entropía para la temperaturas de 700°C a 0 y a 2 horas de exposición se encuentran en el anexo 3 y 4.

Figura 36. Espectro de voltaje y corriente del acero T91, 700°C, 0 horas, MgO.



La comparación de los resultados se hace a los mismos dos tiempos de las pruebas sin inhibidor. El análisis global de los resultados se describe a continuación.

Las series de ruido de potencial – tiempo presentan un comportamiento similar al obtenido con los aceros 304H y T22, en cuanto se hace relación a las oscilaciones con adición de MgO y CaO, presentando un menor potencial con CaO.

Comparando los resultados con los obtenidos sin la adición de inhibidores es muy variante dentro del mismo orden de magnitud. Las series de ruido e corriente – tiempo, muestran oscilaciones similares para los dos tiempo a las de los aceros

304h y T22 con adición de los inhibidores MgO y CaO. El comportamiento con MgO y CaO, es similar, no se observó el espectro característico de picado. Comparando con los resultados obtenidos sin adicionar inhibidores se observa una mayor frecuencia y amplitud en la oscilaciones y una diferencia en la corriente de 3 ordenes, indicando el excelente efecto del inhibidor en el sistema estudiado, en el cual la sal no ha fundido.

De las graficas de transformada de Fourier para voltaje, corriente y razón V/I , se deduce un comportamiento similar para las oscilaciones y para la razón espectral V/I , al acero 304H y T22 con la adición de inhibidores Cao y MgO. La diferencia con los resultados sin adición de inhibidor está principalmente en oscilaciones de mayor amplitud y para la razón V/I un valor mayor en tres ordenes de magnitud. El espectro de corriente para el sistema sin adición de inhibidor, tiende a una mayor pendiente negativa que con la adición de inhibidor. El análisis de los resultados de las gráficas de espectros de potencia es igual al de los aceros 304H y T22.

Las oscilaciones en la amplitud de la señal del potencial observadas en el ruido electroquímico comprueban una vez más, que las técnicas de corriente directa no son útiles en este tipo de sistemas con electrolitos no conductores clásicos, ya que la alta fluctuación en el potencial de corrosión inhabilita estas técnicas, incluyendo algunas veces a la impedancia electroquímica.

3.3 COMPARACION DE LAS RP DE EIS y RUIDO

Las tablas 10, 11 y 12, comparan la R_p calculada por la técnica de ruido electroquímico con la R_p calculada por la técnica de EIS, para los aceros AISI304H, T91 y T22 , inhibidos con MgO y CaO.

Tabla 10. Comparación de las RP calculadas para el acero 304H con las técnicas de Ruido y EIS con los inhibidores MgO y CaO.

Temperatura °C	Tiempo Horas	Rp ruido MgO (ohms*cm ²)	Rp AC MgO (ohms*cm ²)	Rp ruido CaO (ohms*cm ²)	Rp AC CaO (ohms*cm ²)
600	0	4,9	453,8	26,0	86,4
	1	4,7	342,3	4,2	1707,6
	2	5,6	206,4	15,8	379,3
	3	5,7	1500,7	20,8	728,5
650	0	6,6	239,4	5,1	100,6
	1	5,4	699,6	5,3	560,6
	2	6,7	510,4	16,5	1582,2
	3	7,6	315,1	16,6	334,3
700	0	6,2	379,7	4,9	323,4
	1	6,1	230,3	8,3	380,4
	2	5,9	172,9	6,3	2178,8
	3	8,4	529,7	4,2	1643,8
750	0	6,4	67,4	6,4	107,2
	1	6,3	128,0	4,6	95,8
	2	7,0	97,7	6,0	91,2
	3	5,1	338,6	4,7	60,9

Tabla 11. Comparación de las RP calculadas para el acero T22 con las técnicas de ruido y EIS con los inhibidores MgO y CaO.

Temperatura °C	Tiempo Horas	Rp ruido MgO (ohms*cm ²)	Rp AC MgO (ohms*cm ²)	Rp ruido CaO (ohms*cm ²)	Rp AC CaO (ohms*cm ²)
600	0	6,2	7,6	7,7	7,6
	1	5,9	2,1	5,9	2,1
	2	5,8	1,4	6,0	1,4
	3	5,7	0,5	8,7	4,7
650	0	7,3	2,3	7,7	5,8
	1	5,4	0,1	5,7	7,0
	2	5,4	0,8	5,5	1,1
	3	4,7	0,8	9,0	6,4
700	0	6,0	1,3	8,7	5,2
	1	5,9	0,8	12,1	5,0
	2	1,9	2,9	5,7	2,1
	3	4,1	0,2	4,6	1,7

Tabla 12. Comparación de las RP calculadas para el acero T91 con las técnicas de ruido y EIS con los inhibidores MgO y CaO.

Temperatura °C	Tiempo Horas	Rp ruido MgO (ohms*cm ²)	Rp AC MgO (ohms*cm ²)	Rp ruido CaO (ohms*cm ²)	Rp AC CaO (ohms*cm ²)
600	0	8,7	7,3	3,5	4,6
	1	8,1	2,5	5,7	5,2
	2	5,0	1,0	7,1	1,3
	3	4,8	0,7	4,5	2,5
650	0	7,5	2,3	4,3	3,3
	1	6,5	0,2	5,3	4,1
	2	6,6	0,5	3,0	1,0
	3	8,3	0,9	4,3	2,7
700	0	6,2	0,7	5,6	0,3
	1	5,2	0,2	4,1	1,5
	2	5,0	0,5	5,7	0,9
	3	5,4	0,9	4,2	0,4

Como se puede observar las Rp de ruido presentan una tendencia de disminuir al pasar el tiempo, además los datos son mas estables que los obtenidos con la técnica de impedancia electroquímica. A diferencia de lo anterior, el CaO no muestra una clara tendencia con respecto al tiempo ni un comportamiento característico, pero el rango en el que se encuentran las Rp calculadas es muy similar al de las Rp calculas para el MgO.

La influencia de la temperatura sobre la Rp se puede observar en las figuras 37 a la 42 para los aceros AISI304H, T91 y T22 , inhibidos con MgO y CaO.

Figura 37. Comparación de Rp en el Acero 304H-MgO a diferentes temperaturas.

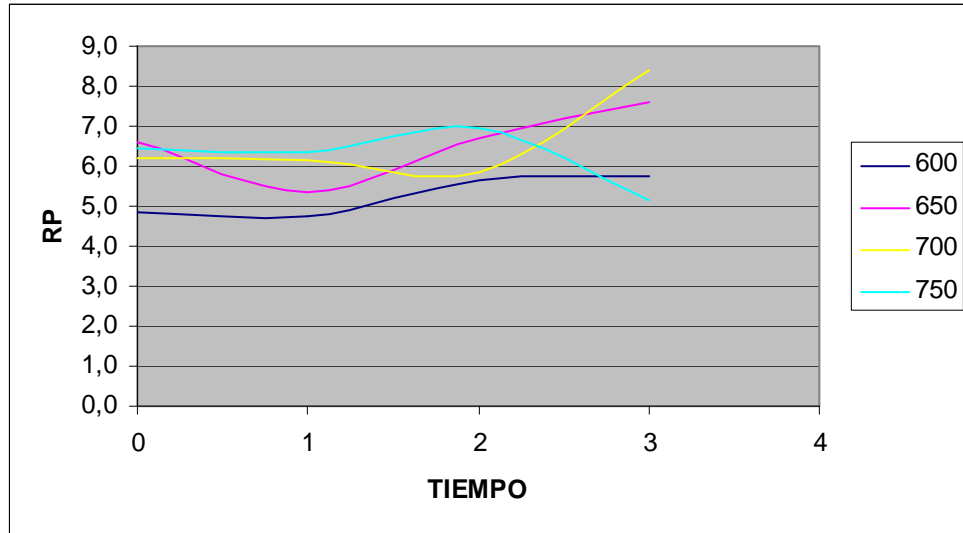


Figura 38. Comparación de Rp en el Acero T22-MgO a diferentes temperaturas.

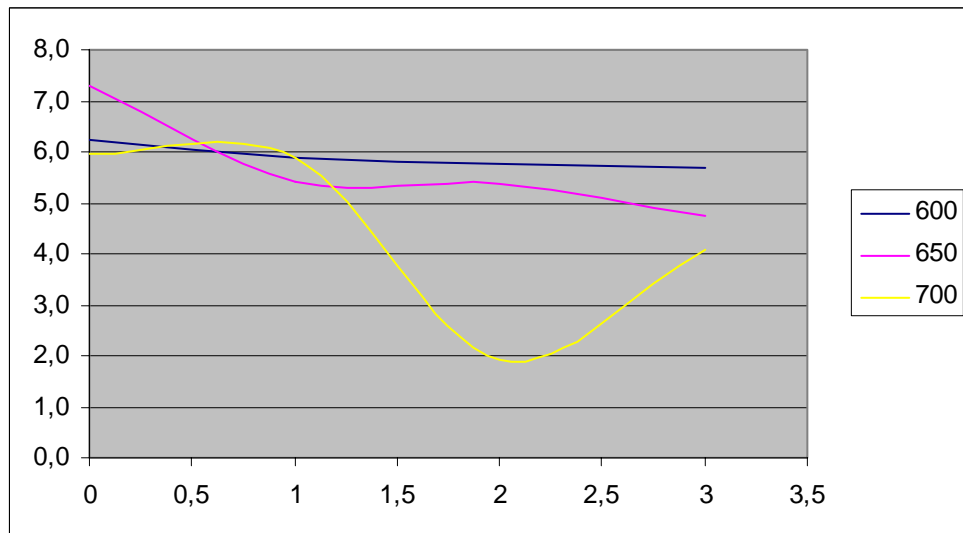


Figura 39. Comparación de Rp en el Acero T91-MgO a diferentes temperaturas.

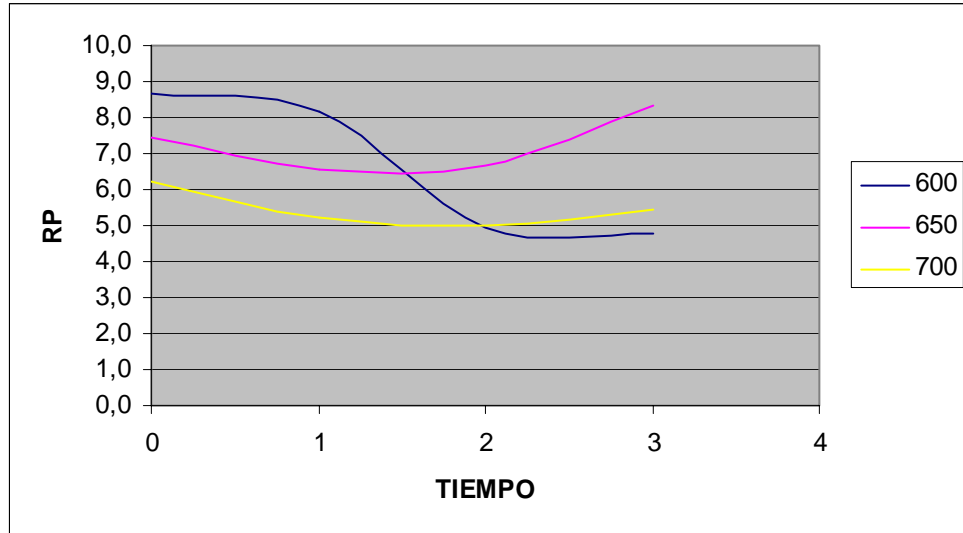


Figura 40. Comparación de Rp en el Acero 304H-CaO a diferentes temperaturas.

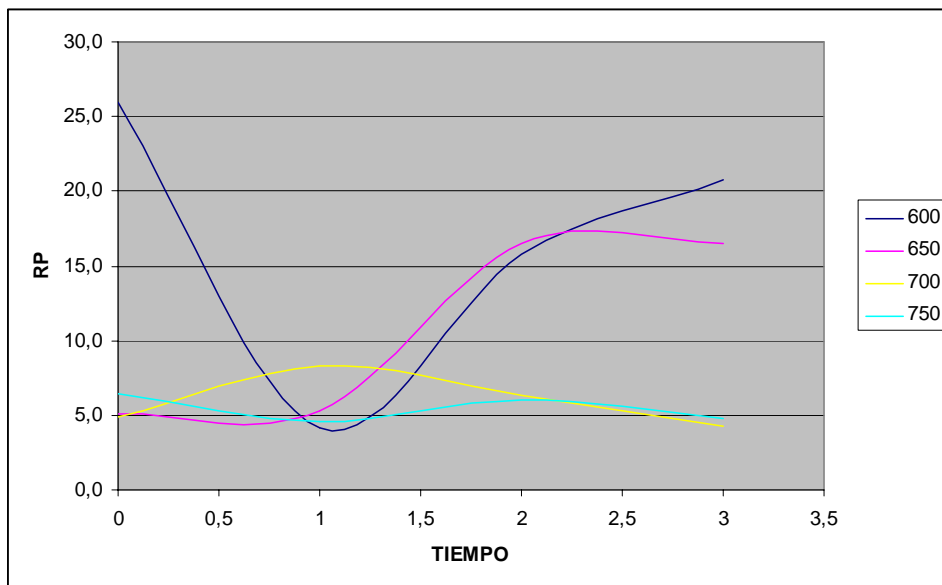


Figura 41. Comparación de Rp en el Acero T22-CaO a diferentes temperaturas.

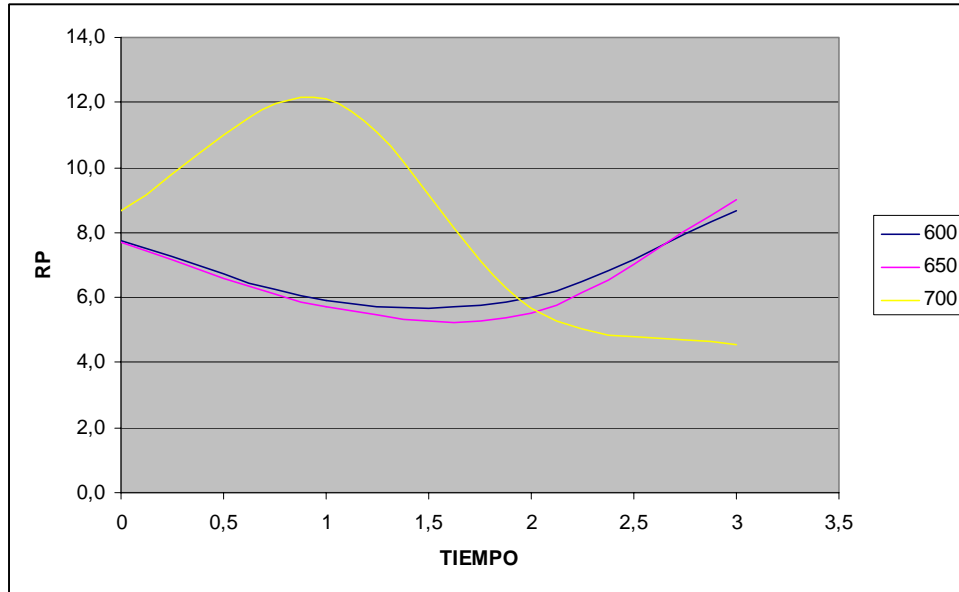
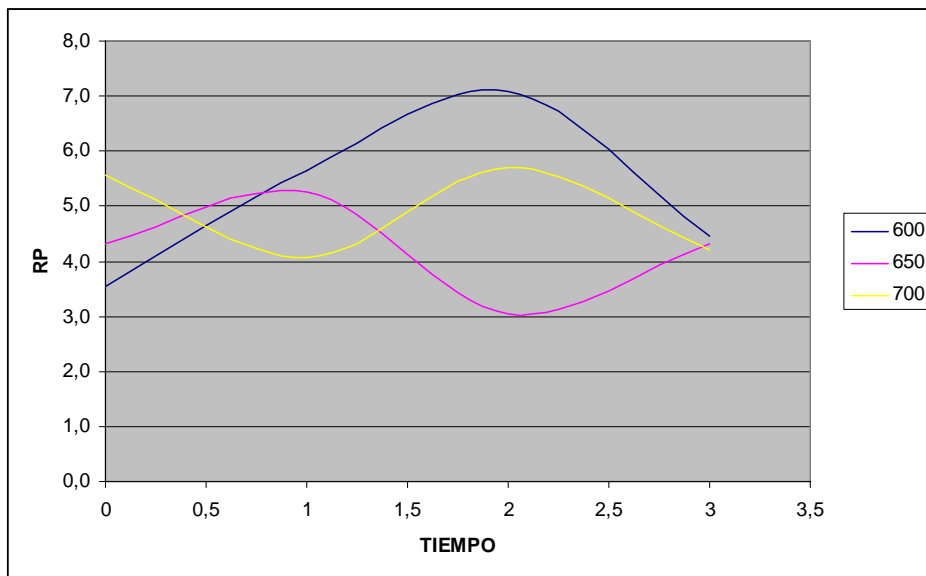


Figura 42. Comparación de Rp en el Acero T91-CaO a diferentes temperaturas.



Se puede observar que para los aceros ferríticos, existe una tendencia clara en cuanto a la influencia de la temperatura sobre el valor de la R_p , donde a medida que se incrementa la temperatura el valor de la R_p disminuye, lo que se traduce en una mayor velocidad de oxidación, esto puede ser debido al tipo de óxidos simples de Cr_2O_3 que se forman sobre la superficie del material y que a temperaturas inferiores a 700°C , su microestructura es estable.

En el caso de 304H, la falta de una tendencia se explica debido a la formación de una película de óxido más delgada y la precipitación de óxidos complejos sobre la superficie del material, que hacen que dicha capa tenga un comportamiento tanto iónico como electrónico, por lo cual se ve una variabilidad en las mediciones, pero siempre dentro de un rango de medidas lógico y coherente.

3.4 MECANISMO DE INHIBICION

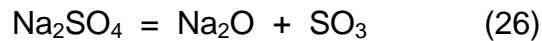
Las reacciones de corrosión de las cenizas de combustión del $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ pueden ser explicadas en términos de las reacciones ácido – base, en presencia de una atmósfera oxidante y de SO_2 .

El comportamiento ácido del V_2O_5 , permite un ataque rápido de los aceros expuestos a dichas cenizas, presentándose así una disolución acelerada de la película de Cr_2O_3 formando CrVO_4 , donde el V_2O_5 es el elemento ácido y el Cr_2O_3 es el elemento básico, generando un rápido intercambio iónico $\text{VO}_3^-/\text{VO}_4^{3-}$. Esto lleva a una continua disolución de la película protectora, lo cual induce un proceso de oxidación y sulfidación.

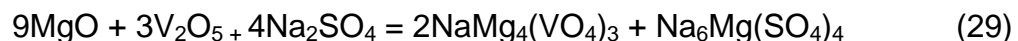
Con la adición de inhibidores como el MgO y CaO , se busca la estabilización de la película protectora de Cr_2O_3 , y modificar el factor ácido de las cenizas de V_2O_5 ,

pero el mecanismo para cada uno de los inhibidores es diferente como lo fue revelado por el DRX y el SEM.

Para el CaO, el efecto de inhibición es más simple ya que el CaO reacciona con el V₂O₅, evitando la reacción del vanadio con el sodio y formando compuestos CaV₂O₇. Las reacciones que ocurren para este inhibidor son:



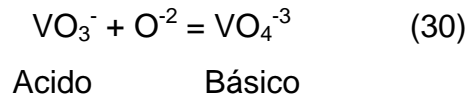
En contraste al CaO, el efecto del MgO en presencia del sodio es más complejo. El MgO puede ser considerado una base fuerte, que según la teoría ácido - base planteada por Luthra y Spacil⁷⁶ el MgO reacciona fácilmente con el V₂O₅, formando el Mg₃V₂O₈. Sin embargo, bajo estas condiciones, se observa la formación de dos diferentes sales Na₆Mg(SO₄)₄ y NaMg₄(VO₄)₃, las cuales pueden ser observadas mediante la siguiente ecuación:



La formación de estos dos compuestos se corrobora mediante los análisis de DRX, donde las cenizas de los sistemas con MgO, presentaron dichos compuestos, y por lo tanto su corrosividad fue menor que en el sistema no inhibido, favoreciendo la formación de la película de Cr₂O₃ y evitando que los vanadatos reaccionen con dicha película.

⁷⁶ K. L. LUTHRA and H. S. SPACIL, J. Electrochem. Soc., 1982, 129, 649-656.

Es así como la función del magnesio en presencia de Na_2SO_4 no involucra atrapar aniones de vanadato dentro del compuesto refractario, en contraste con la acción del CaO . El MgO permite estabilizar los iones ortovanadato dentro del compuesto $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$, de acuerdo a la reacción:



Como se puede ver, esta reacción reduce el intercambio iónico de O^{2-} a través de los iones ácido/base $\text{VO}_3^- / \text{VO}_4^{-3}$, reduciendo dramáticamente el carácter ácido de las cenizas de vanadio. Al mismo tiempo, la sulfatación parcial del MgO , disminuye la presión parcial de SO_3 y así la acidez del medio se reduce, favoreciendo la estabilización de los iones VO_4^{-3} .

4 CONCLUSIONES.

- La adición de los inhibidores MgO y CaO a la mezcla de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄, fue efectiva ya que no permitió la fusión de las cenizas ni la disolución total de la película de óxido protector bajo las condiciones de trabajo.
- El uso de las técnicas electroquímicas resistencia a la polarización lineal, espectroscopia de impedancia electroquímica y ruido electroquímico en un sistema que involucre inhibidores, no es recomendable para la determinación cuantitativa de la velocidad de deterioro debido a que el óxido formado tiene características de conductividad electrónica gradualmente, en cambio si pueden ser útiles para determinar el comportamiento de la corriente y la capa de óxido a través del tiempo.
- Los resultados de microscopia electrónica de barrido para el sistema fundido, confirman la formación de una capa gruesa porosa que contiene óxidos y sal; y para el sistema con inhibidor (no fundido) la formación de una capa delgada de solamente óxido.
- Los espectros de ruido electroquímico de potencial y corriente vs. Tiempo, el método de la transformada de Fourier y el método de la máxima entropía, confirman que la forma de degradación en las condiciones establecidas es de tipo general.

- La aplicación de las técnicas electroquímicas para la evaluación cuantitativa de la corrosión en caliente requiere más investigación, pero, para el muestreo de la corrosión en caliente, es de gran utilidad por la posibilidad de detectar los grandes cambios que ocurren en las señales de ruido de potencial y corriente e impedancia al pasar un sistema del estado sólido a un sistema en el que la capa de óxido es disuelta por la sal fundida.
- El mecanismo de daño se puede resumir así: la adición de MgO en sistemas con Na_2SO_4 , no conlleva solamente la formación de $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$, sino la estabilización de los vanadatos en iones ortovanadatos (VO_4^{-3}), que al reaccionar con el medio forman compuestos $\text{NaMg}_4(\text{VO}_4)_3$, los cuales inhiben la disolución o fluxing ácido de la película protectora de Cr_2O_3 formada naturalmente sobre la superficie metálica, disminuyendo así la corrosividad generada por las cenizas formadas por el sistema Na-V.
- La metodología utilizada en la presente investigación sirve de base en el desarrollo de sensores para aplicación en equipos y procesos industriales con el fin de prevenir el daño por corrosión en caliente.

BIBLIOGRÁFIA.

- RAPP, R. Chemistry and Electrochemistry of the Hot Corrosion Of Metals. Corrosion. Science Vol. 42. No 10. October 1986.
- CHONG. O, PARK and RAPP. Electrochemical Reaction in Molten Na_2SO_4 at 900°C . J Electrochem. Soc: Electrochemical Science and Technology P1636-1641. Agosto 1986.
- GIULIANI, L. Corrosion Rate Measurement Through Galvanostatic Polarization Transients. Electrochemical Techniques For corrosion Engineering. Editor R Baboian, Copyright 1986.
- HACK H.P. The Potentiostatic Technique for Corrosion Studies. Electrochemical Techniques For corrosion Engineering. Editor R Baboian, Copyright 1986.
- KISZA, A. KAZMIERCZAK, J. The Application of the Relaxation Method in the Study of the Ag(I)/Ag Electrode Reaction in Pure Molten Silver Chloride. Institute of Chemistry, the University. 50-383 Wroclaw, Poland. 1984.

- STRINGER J. High Temperature Corrosion Problems in the Electric Power Industry and Their Solution. Electric Power Research Institute, Palo Alto, California. 1998.
- OTSUKA. N, RAPP R.A. Hot Corrosion of Preoxidized Ni by a Thin Fused Na_2SO_4 film at 900°C . J. Electrochem soc., Vol 137 No 1. Electrochemical Society Inc. 1990.
- SHI DING-ZHU., RAPP R.A. The Solubility of SiO_2 In Fused Na_2SO_4 at 900°C . Department of Metallurgical Engineering, the Ohio State University, Columbus; Ohio 43210. Vol 133 No. 4. 1986.
- GÓMEZ BARROSO, C.J. Oxidación- Carburación Simultánea del Acero Ferrítico 9Cr-1Mo Modificado Grado P91, En ambientes con Hidrocarburos a Alta Temperatura. Tesis de Grado. UIS 2002.
- SIEBERT O.W. Application of the Rapid- Scan Potentiodynamic Polarization Technique for Corrosion Studies. Electrochemical Techniques For corrosion Engineering. Editor R. Baboian, Copyright 1986.
- CARVAJAL, Y., Estudio Cinético de la Oxidación a Alta Temperatura del Acero Ferrítico Fe-9Cr-1Mo Modificado. Tesis de grado. UIS 2002.

- Test Method for Continuous Oxidation Test at Elevated Temperatures for Metallic Materials. JIS Z 2281. 1993.
- LONGA-NAVA Y., ZHANG Y.S., TAKEMOTO. M., and RAPP R.A. Hot corrosion of Nickel- Chromium and Nickel- Chromium-Aluminum Thermal-Spray Coatings by Sodium Sulfate- Sodium Metavanadate Salt. Corrosion Science. NACE international. Septiembre 1996.
- RAPP R.A. Electrochemistry of Hot Corrosion. Department of Metallurgical Engineering the Ohio State University Columbus, Ohio 43210 U.S.A. Third JIM International Symposium on High-Temperature Corrosion. Noviembre. 17-20. 1982.
- SILVERMAN D.C. Primer on the AC Impedance Technique. Electrochemical Techniques For corrosion Engineering. Editor R Baboian, Copyright 1986.
- LEBLANC P.P., RAPP. R.A. A Reference Electrode to Measure the Acid/Base Property of Fused Fly-Ash Condensates. Department of Materials Science and Engineering, the Ohio State University, Columbus, Ohio 43210. Vol 132 No. 3.
- MANSFELD, F. Polarization Resistance Measurements- Today's Status. Electrochemical Techniques For corrosion Engineering. Editor R Baboian, Copyright 1986.

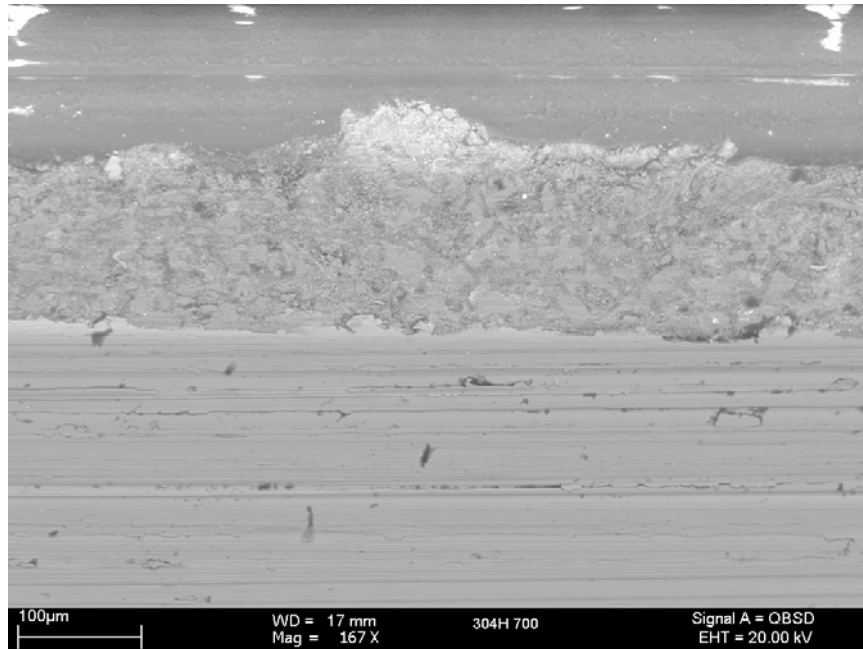
- SU-MOON PARK., STANLEY HO., ARULIAH S., WEBER M.F., WARD C.A., and VENTER R D. Electrochemical Reduction of Oxygen at Platinum Electrodes in KOH Solutions – Temperature and Concentration Effects. Department of Mechanical Engineering, University of Toronto, Toronto, Ontario M5S 1A4, Canada.
- KOFSTAD, P. Fundamental Aspects of Corrosion by Hot Gases. Department of Chemistry, University of Oslo, P.B. 1033, Blindern, 0315 Oslo 3. Marzo 14, 1989.
- KANE R.D, CAYARD, M.S. Select Materials for High Temperatures. Chemical Engineering Progress. March 1995.
- SRIVASTAVA S.C, GODIWALLA K.M, BANERJEE M.K. Fuel Ash Corrosion of Boiler and Superheater Tubes. National Metallurgical Laboratory, Council of Scientific and Industrial Research, Jamshedpur-831007, India. Department of Chemistry, Regional Institute of Technology, Jamshedpur-831009, India. Journal of Materials Science 1997.
- WONG-MORENO A., PERAZA A. Y HUERTA M. Estudio Comparativo de la Resistencia a la Corrosión por Cenizas del Combustible de Aceros Usados en Generadores de Vapor. VII Encuentro de Investigación Metalúrgica. Instituto Tecnológico de Saltillo. México. Septiembre 25-27. 1985.

ANEXOS

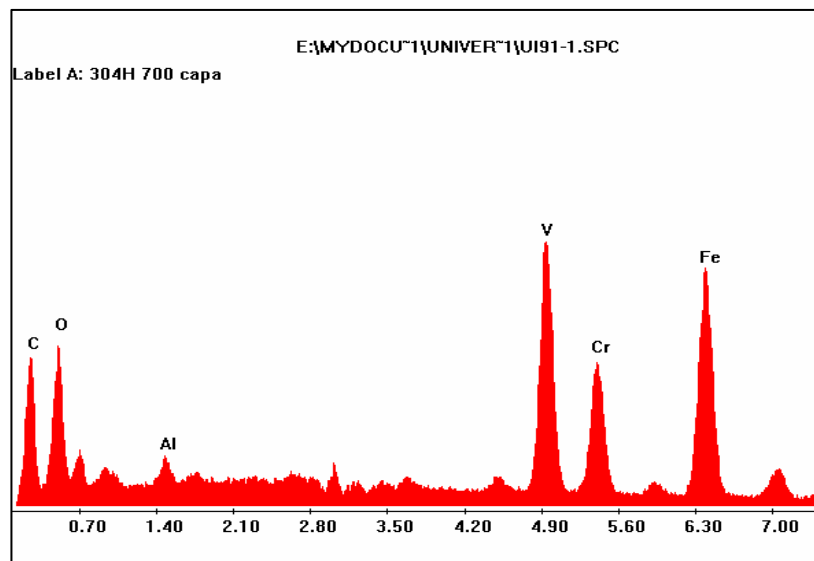
ANEXO 1

**RESULTADOS DE LOS MATERIALES EXPUESTOS A SALES FUNDIDAS SIN
INHIBIDOR**

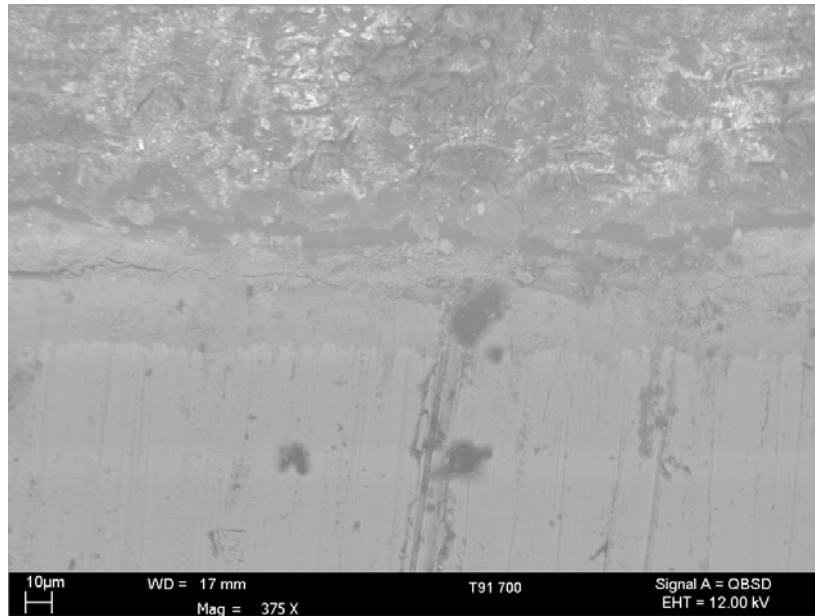
Microfotografía de interfase metal – capa de óxido del acero 304H, 700°C.



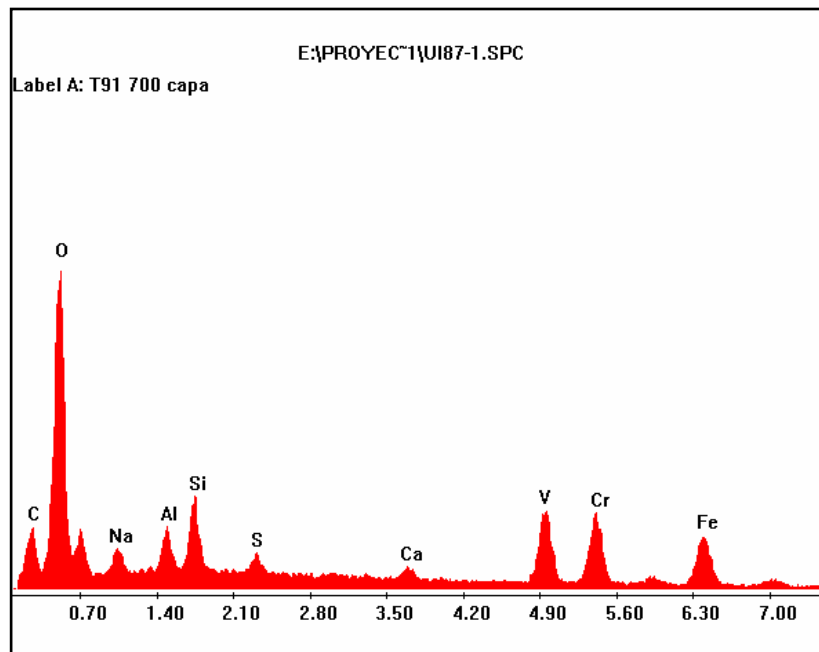
EDX de la capa de óxido formada sobre la superficie metálica del acero 304H, 700°C.



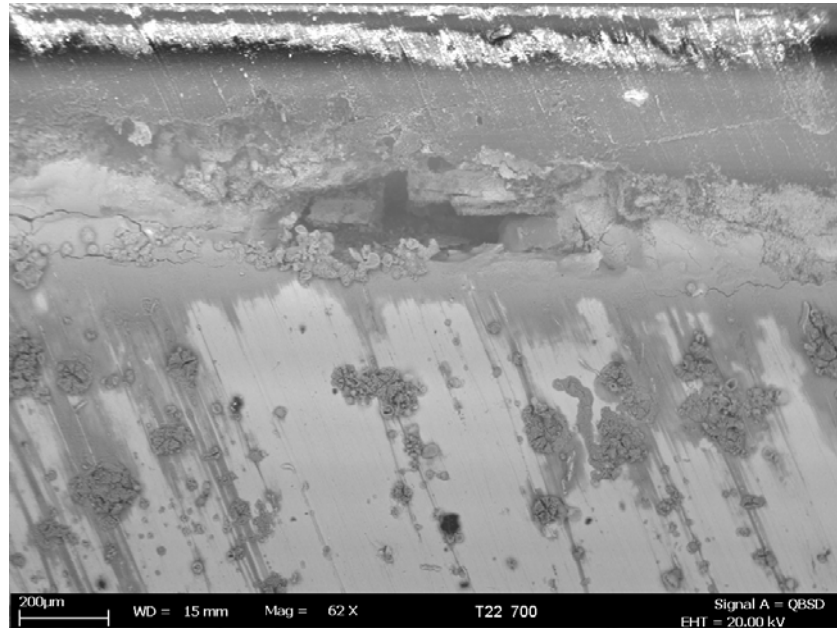
Microfotografía de interfase metal – capa de óxido del acero T91, 700°C.



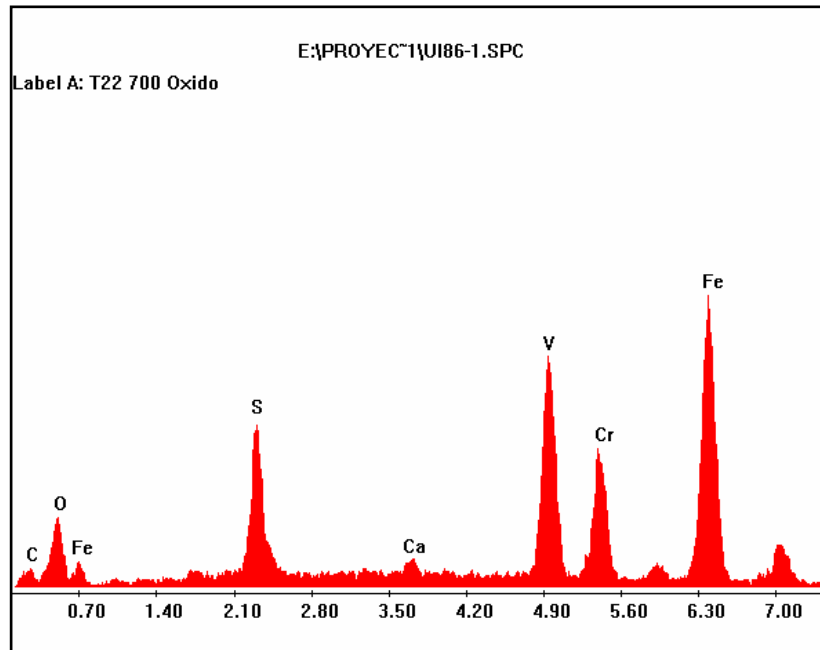
EDX de la capa de óxido formada sobre la superficie metálica del acero T91, 700°C,.



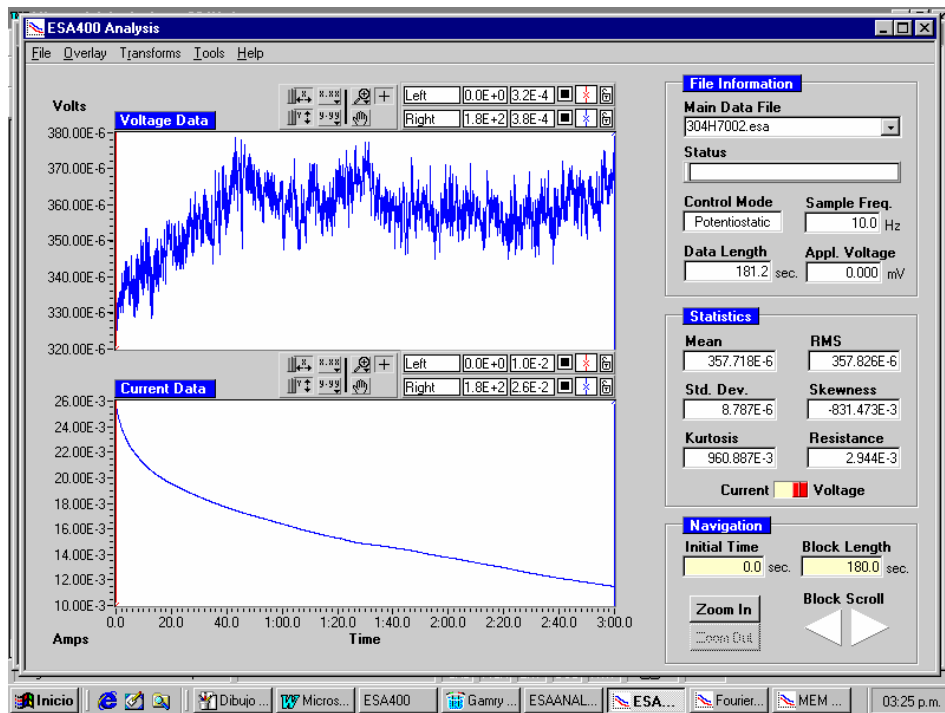
Microfotografía de interfase metal – capa de óxido del acero T22, 700°C.



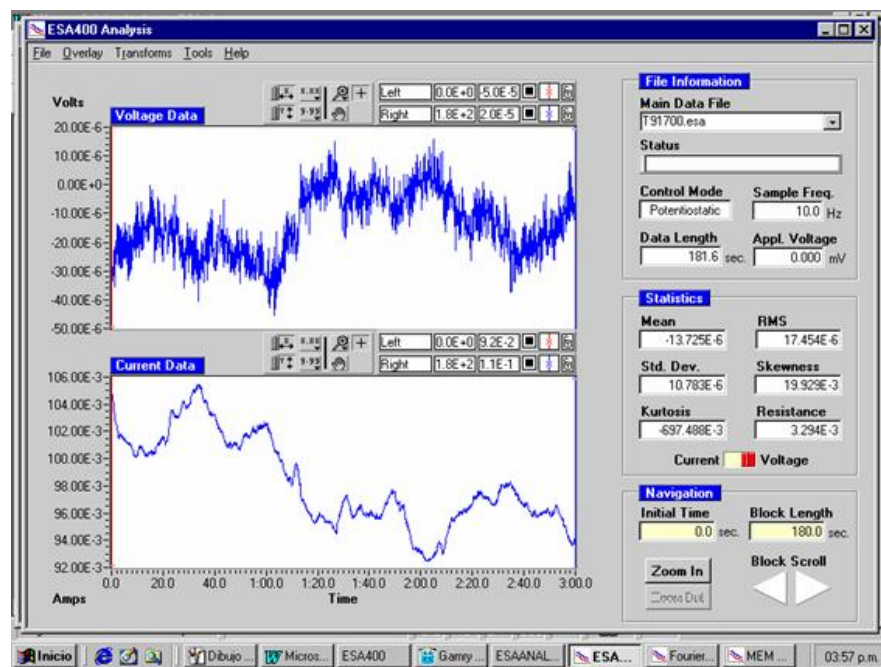
EDX de la capa de óxido formada sobre la superficie metálica del acero T22, 700°C.



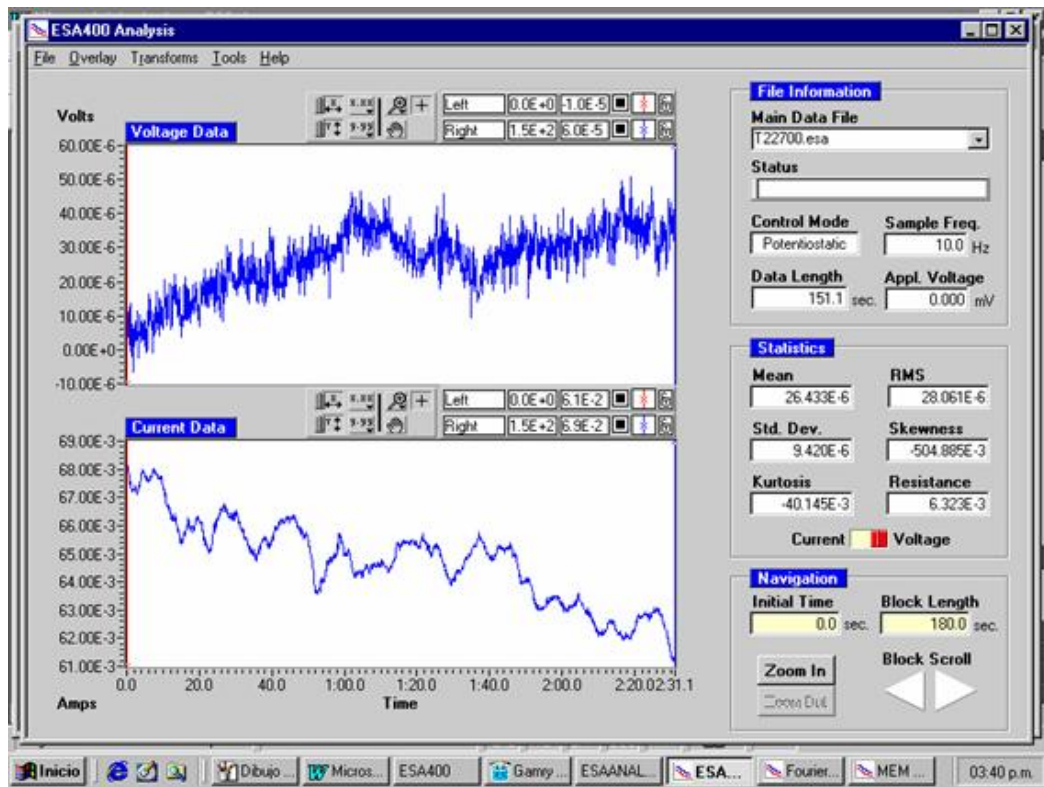
Espectros de potencial – tiempo y corriente – tiempo, del acero 304H, 700°C, 0 horas.



Espectros de potencial – tiempo y corriente – tiempo, del acero T91, 700°C, 0 horas.



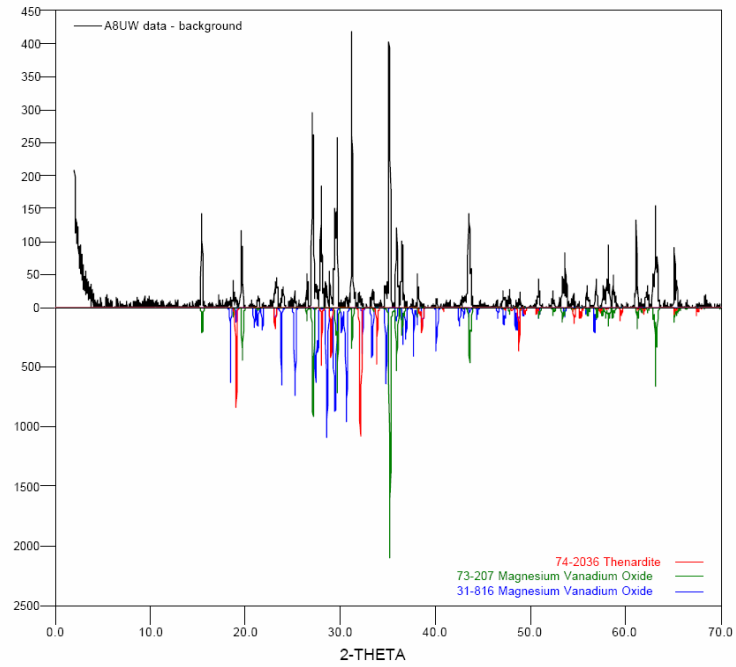
Espectros de potencial – tiempo y corriente – tiempo, del acero T22, 700°C, 0 horas.



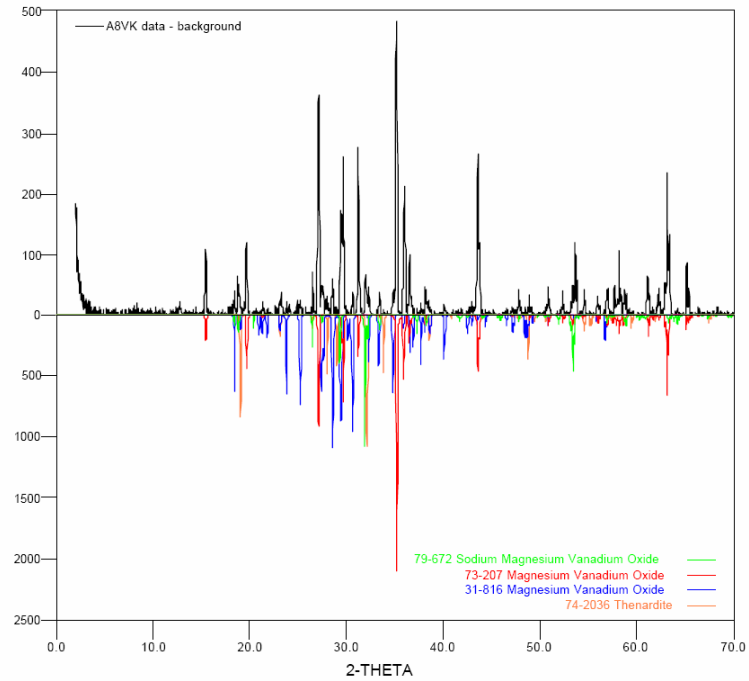
ANEXO 2

DIFRACTOGRAMAS DE LAS CENIZAS

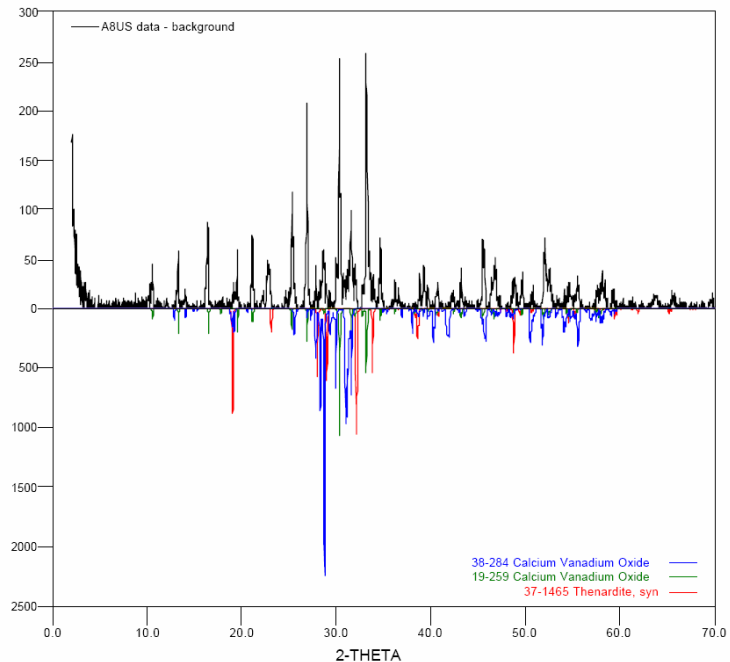
Difracción de rayos X para la ceniza con MgO, acero T91 a 600°C



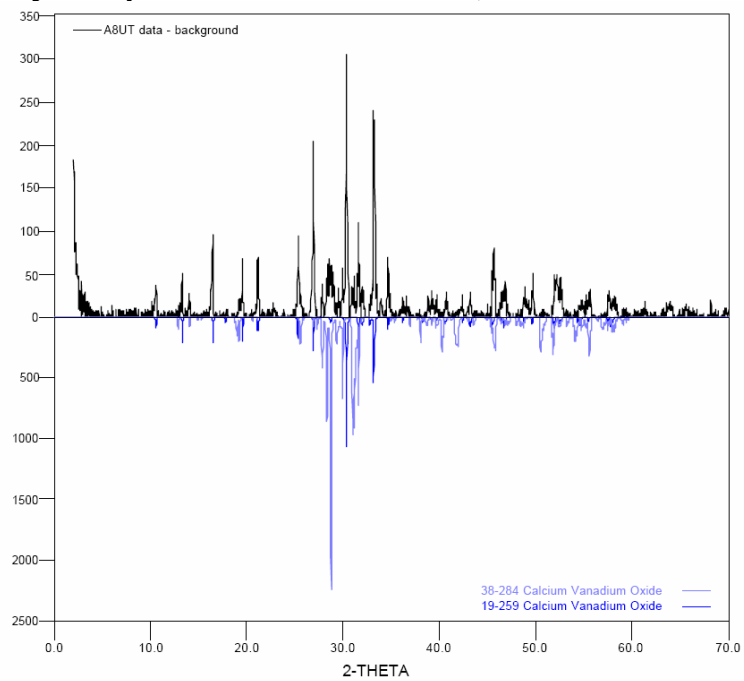
Difracción de rayos X para la ceniza con MgO, acero T91 a 700°C



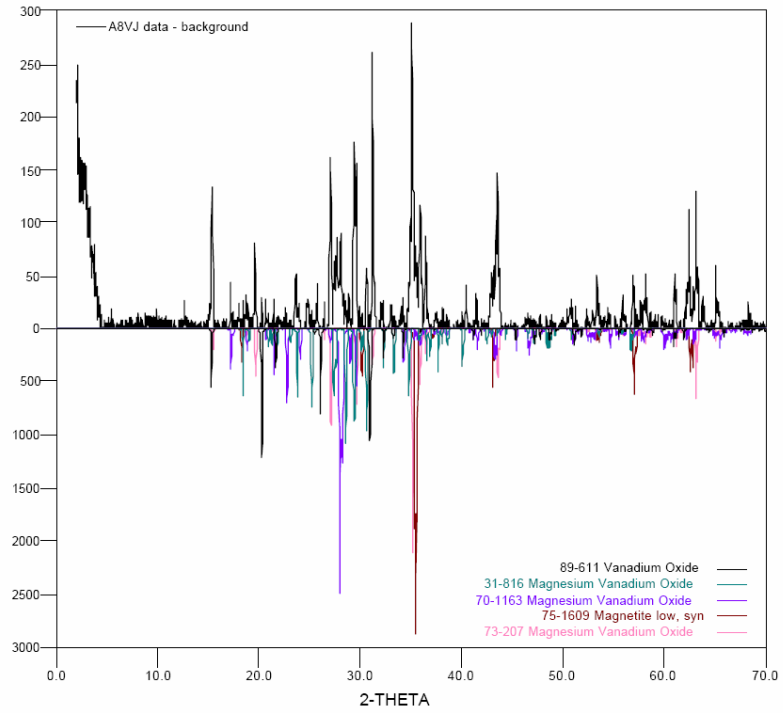
Difracción de rayos X para la ceniza con CaO, T91 a 600°C



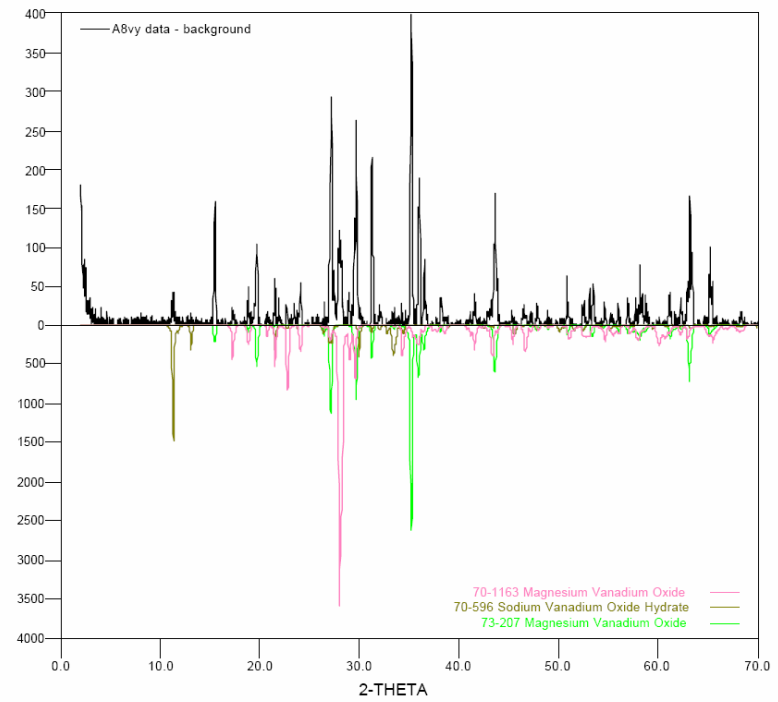
Difracción de rayos X para la ceniza con CaO, acero T91 a 700°C



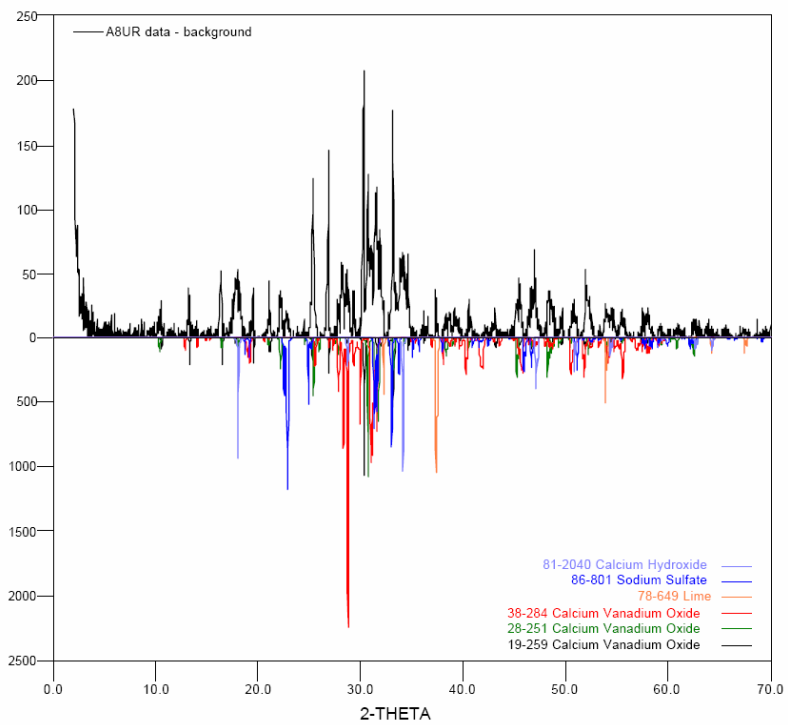
Difracción de rayos X para la ceniza con MgO, acero T22 a 600°C



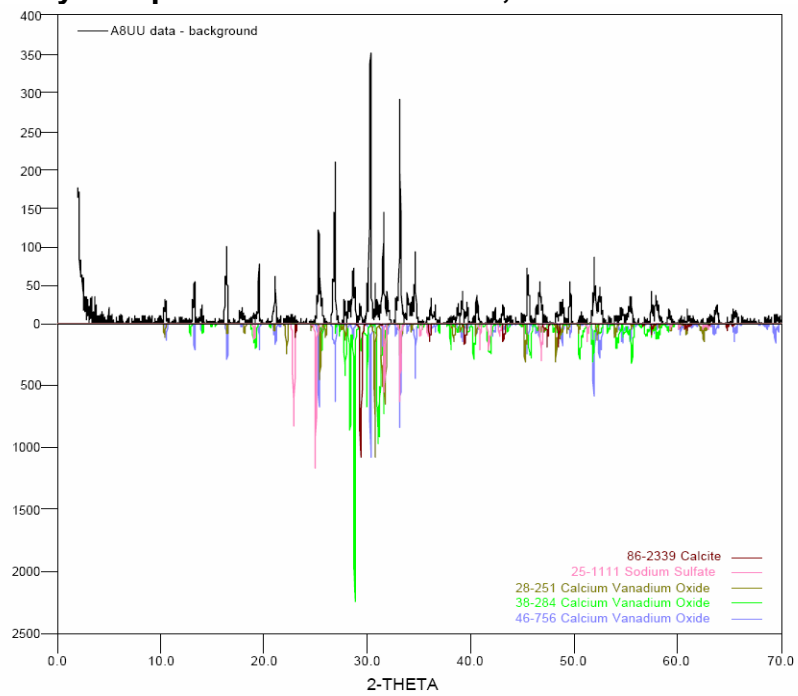
Difracción de rayos X para la ceniza con MgO, acero T22 a 700°C



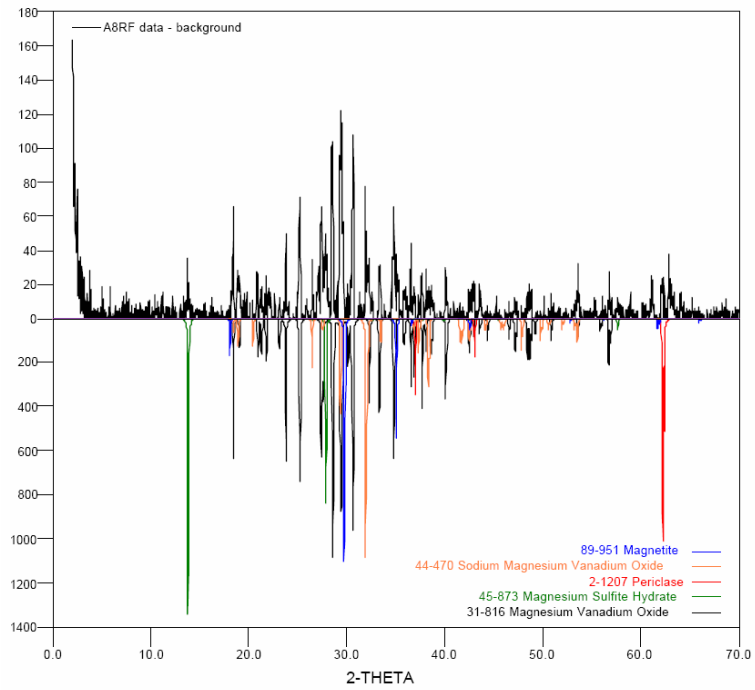
Difracción de rayos X para la ceniza con CaO, acero T22 a 600°C



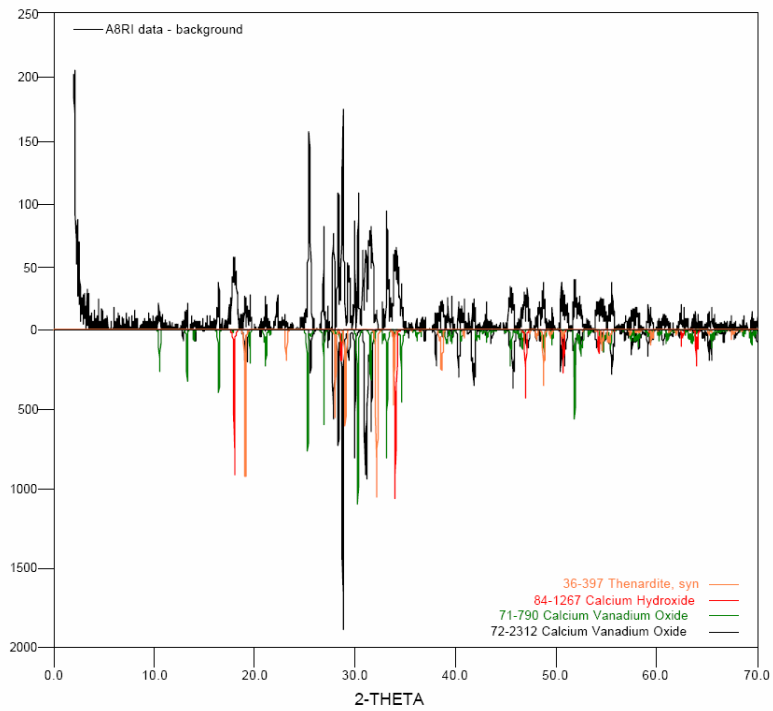
Difracción de rayos X para la ceniza con CaO, acero T22 a 600°C



Difracción de rayos X para la ceniza con MgO, acero 304H a 600°C



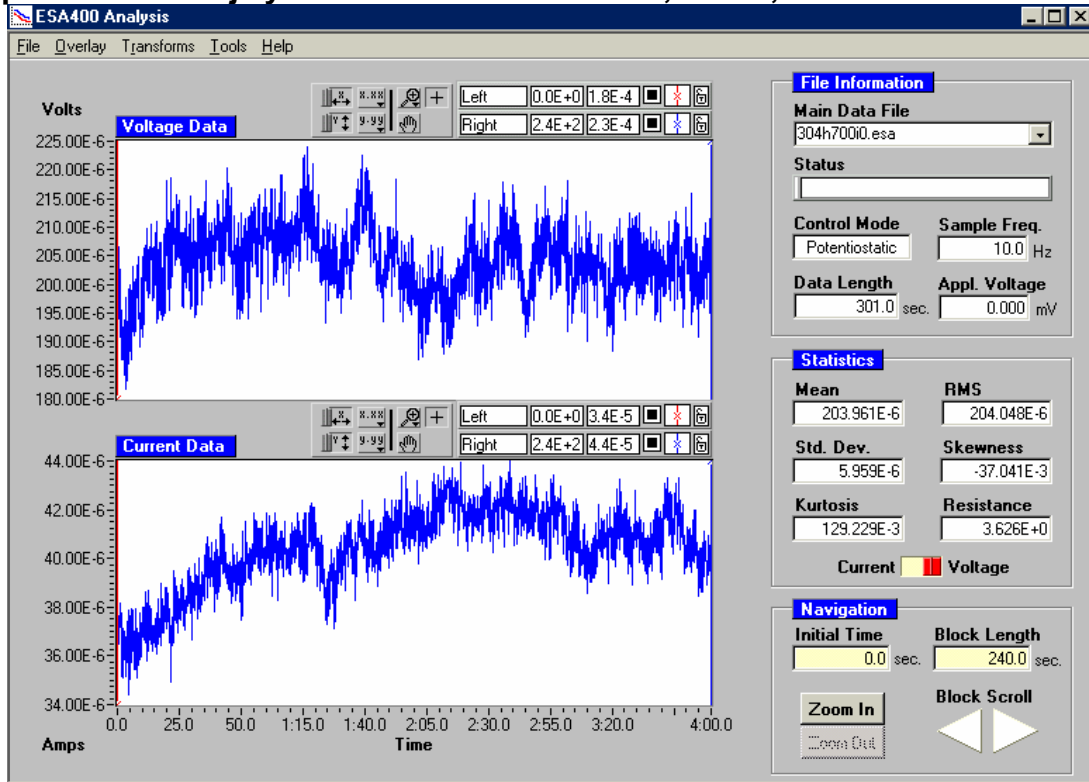
Difracción de rayos X para la ceniza con CaO, 304H a 600°C



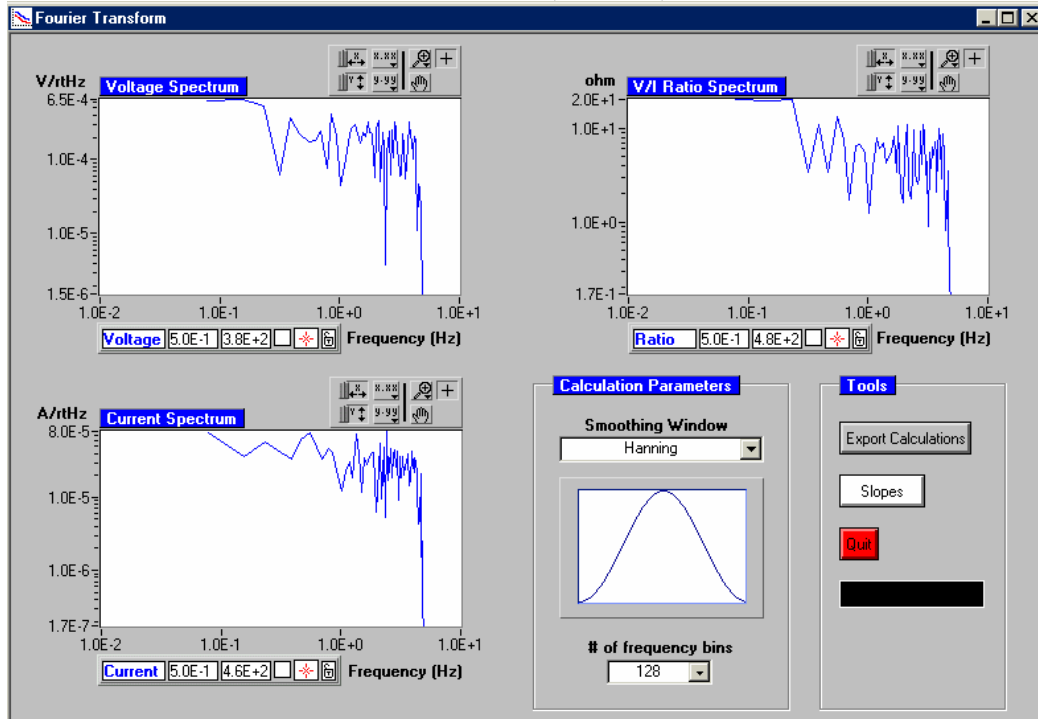
ANEXO 3

ESPECTROS DE RUIDO PARA EL SISTEMA MgO

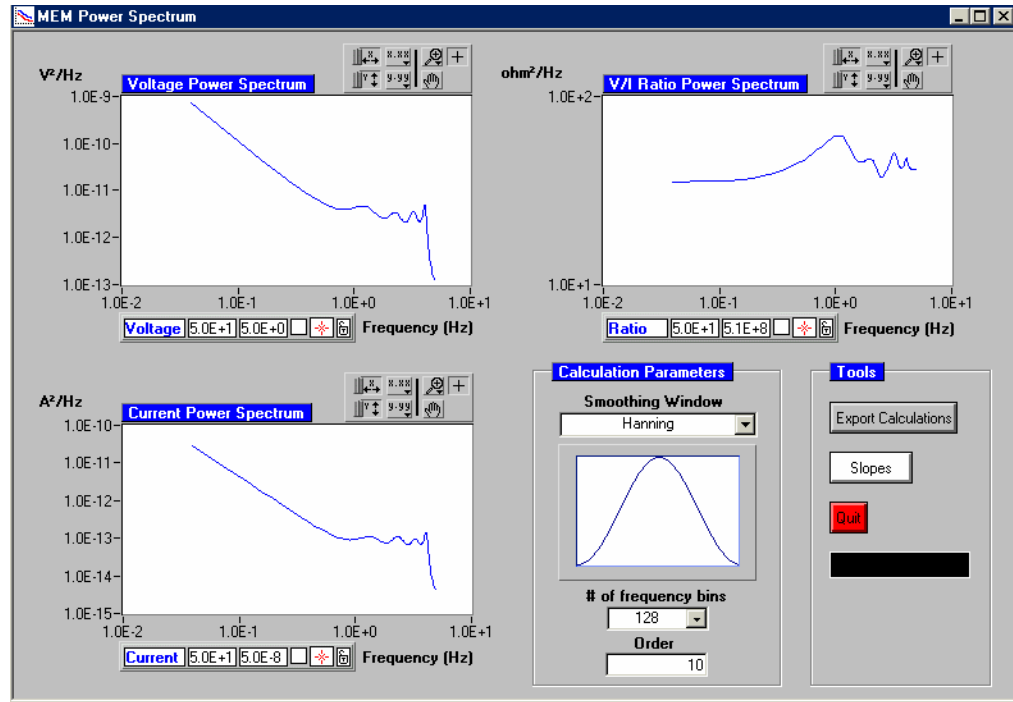
Espectro de voltaje y corriente del acero 304H, 700°C, 0 horas.



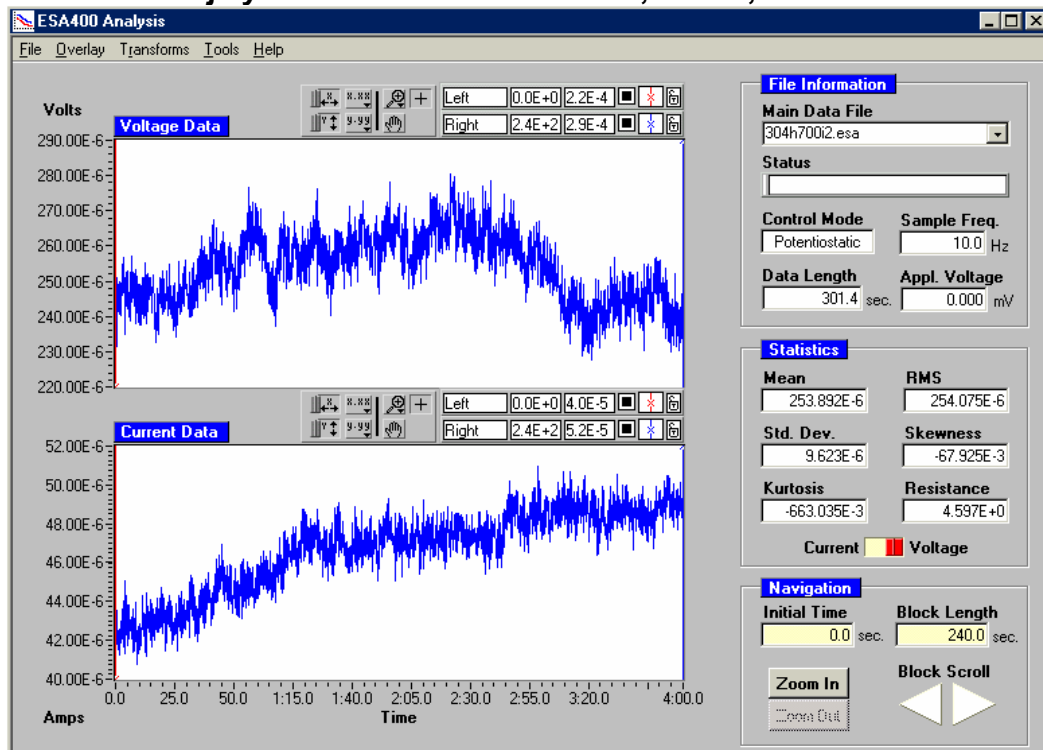
Transformada de Fourier del acero 304H, 700°C, 0 horas.



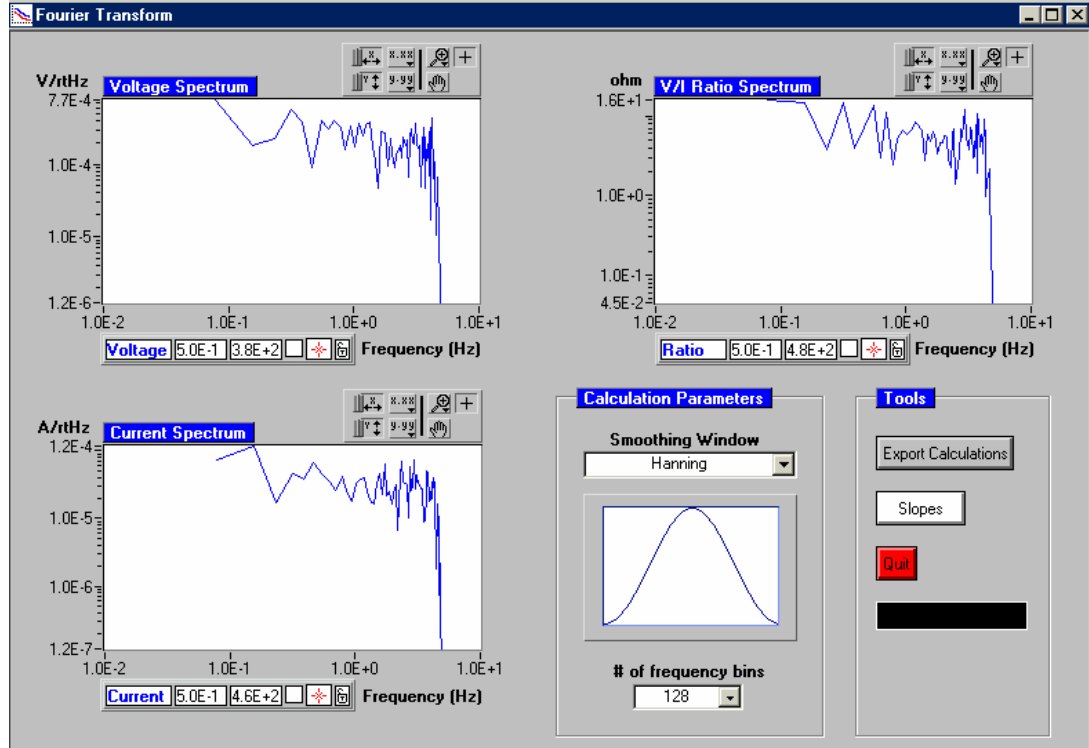
Método de la máxima entropía del acero 304H, 700°C, 0 horas.



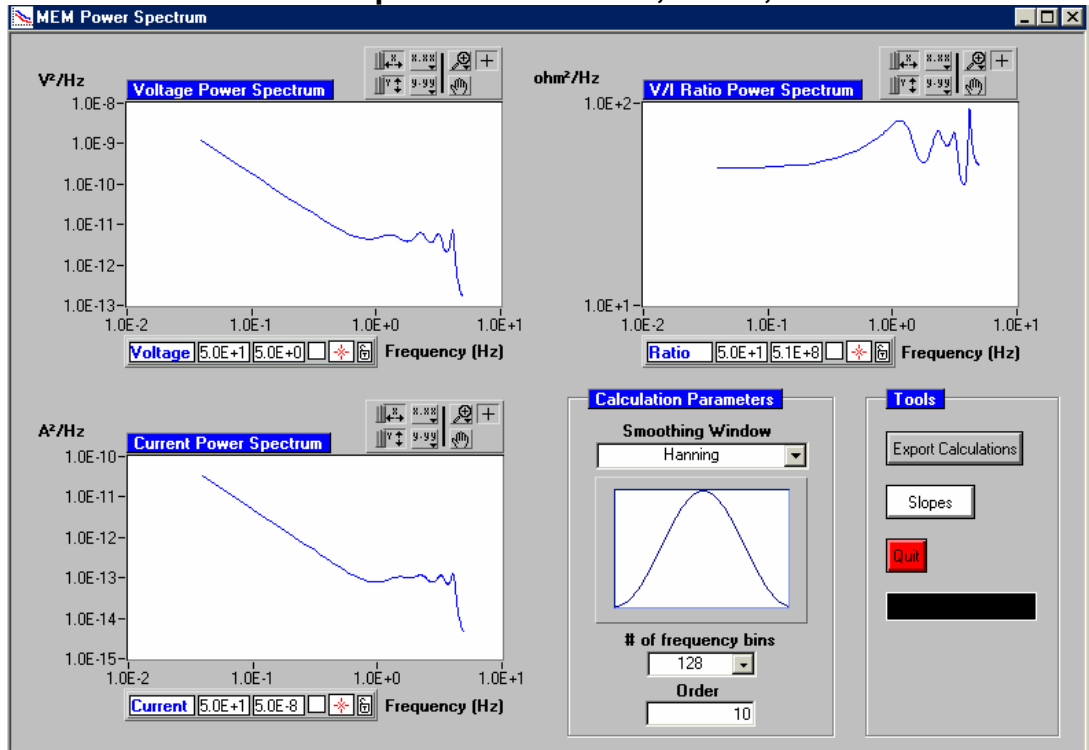
Espectro de voltaje y corriente del acero 304H, 700°C, 2 horas.



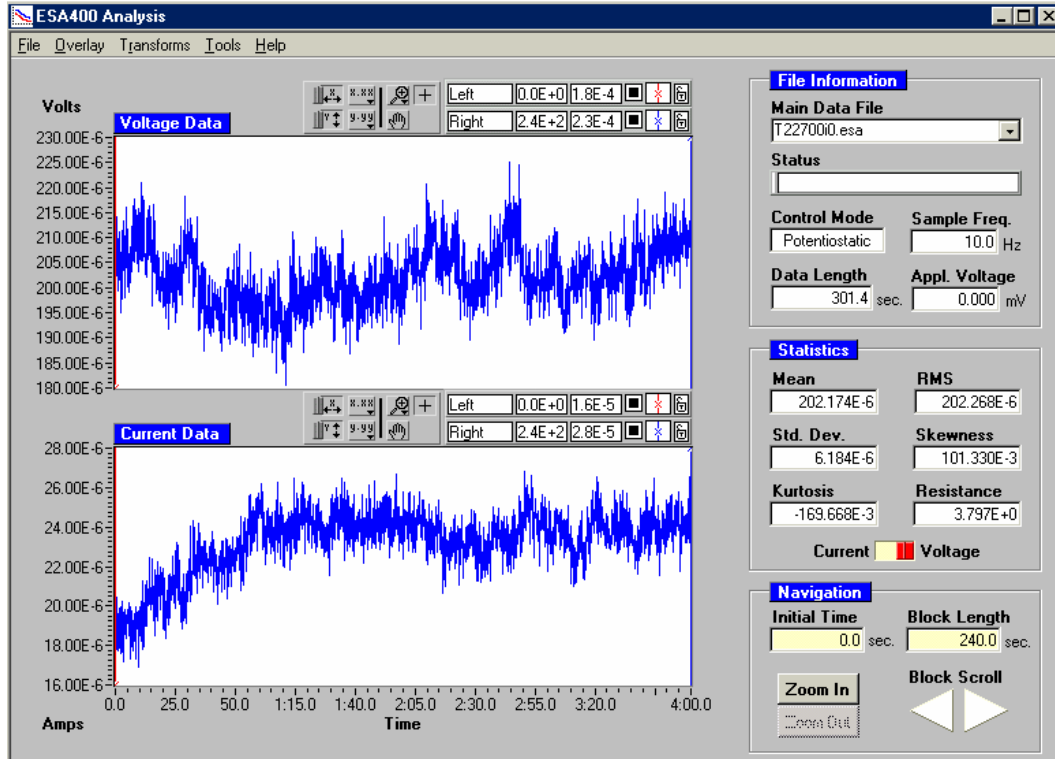
Transformada de Fourier del acero 304H, 700°C, 2 horas.



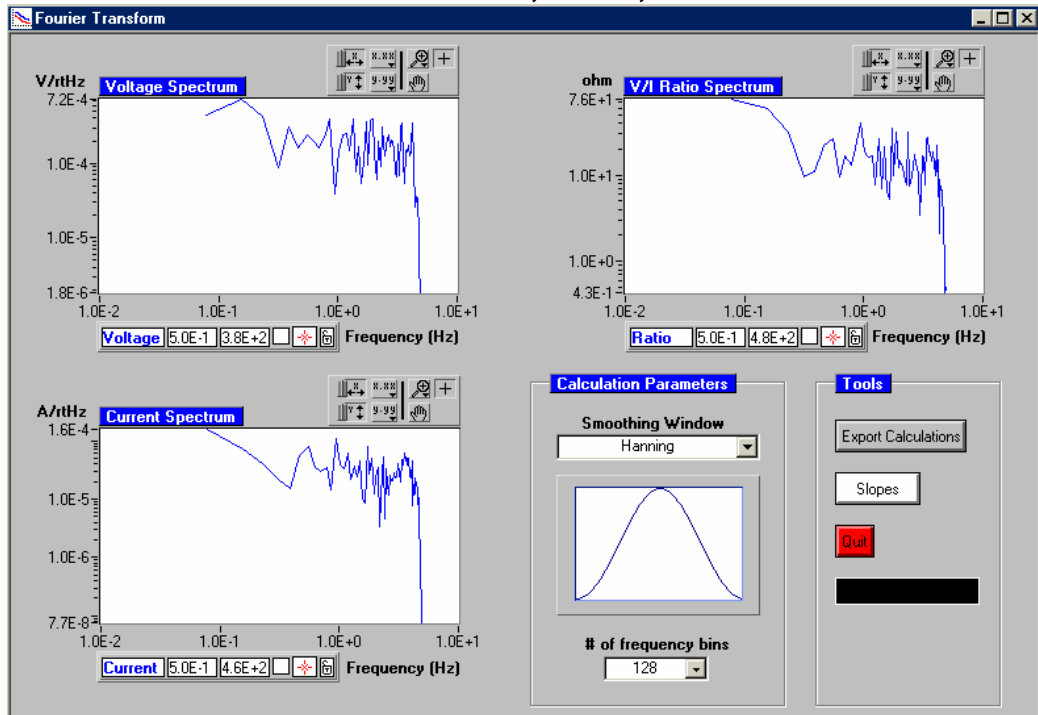
Método de la máxima entropía del acero 304H, 700°C, 2 horas.



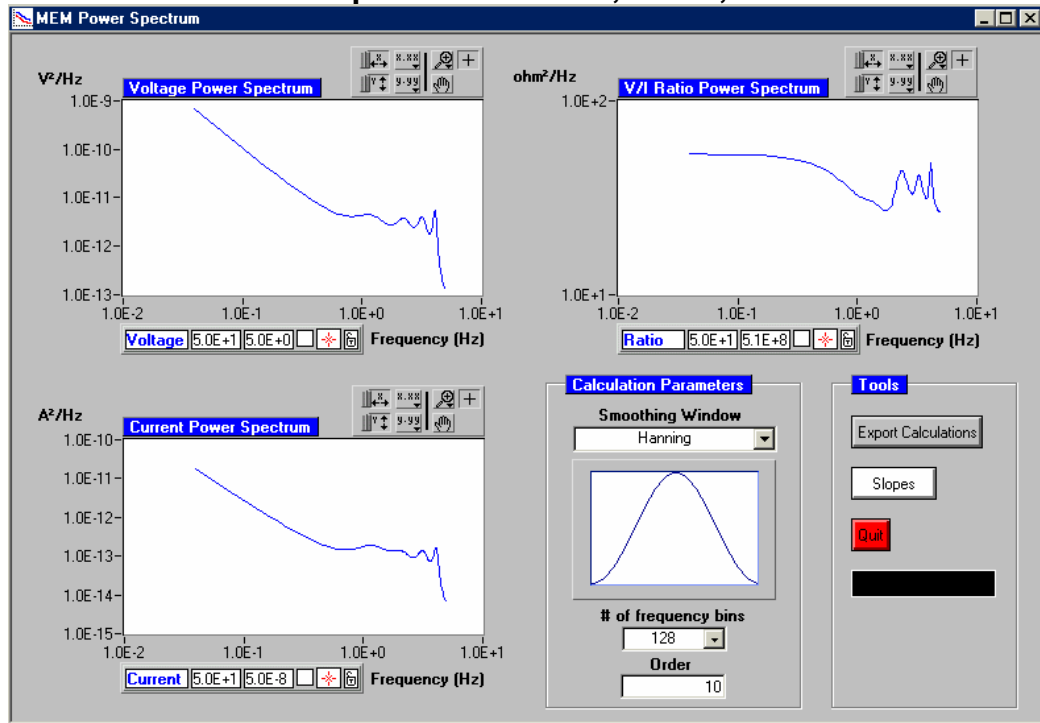
Espectro de voltaje y corriente del acero T22, 700°C, 0 horas.



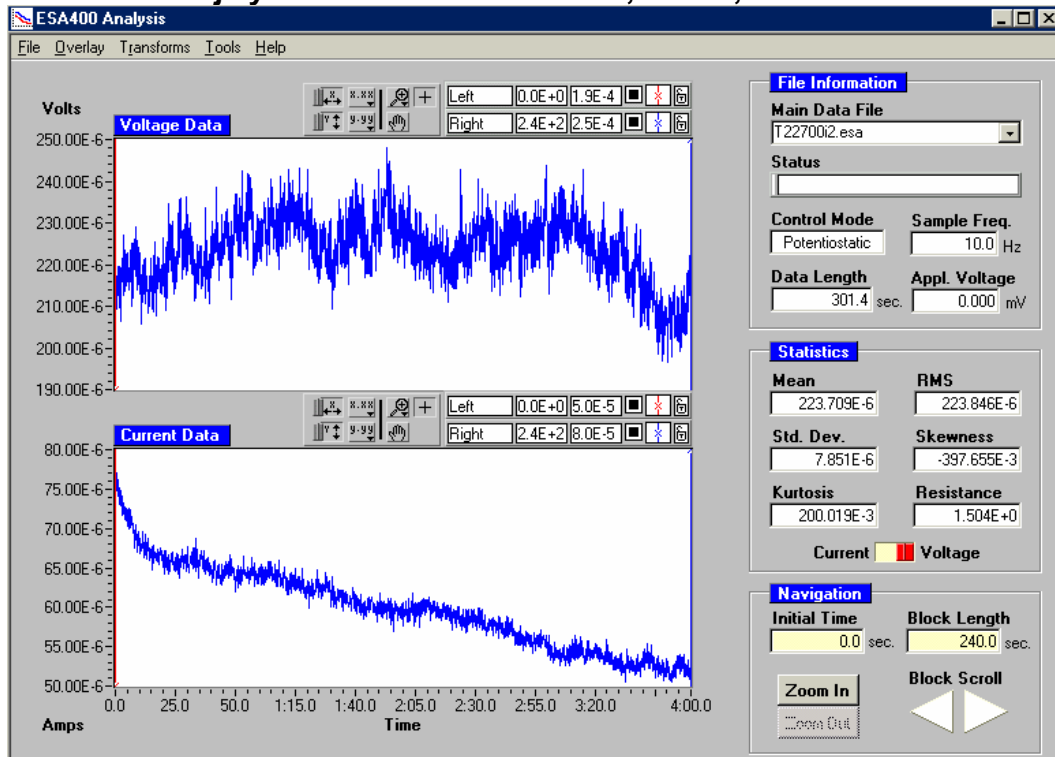
Transformada de Fourier del acero T22, 700°C, 0 horas.



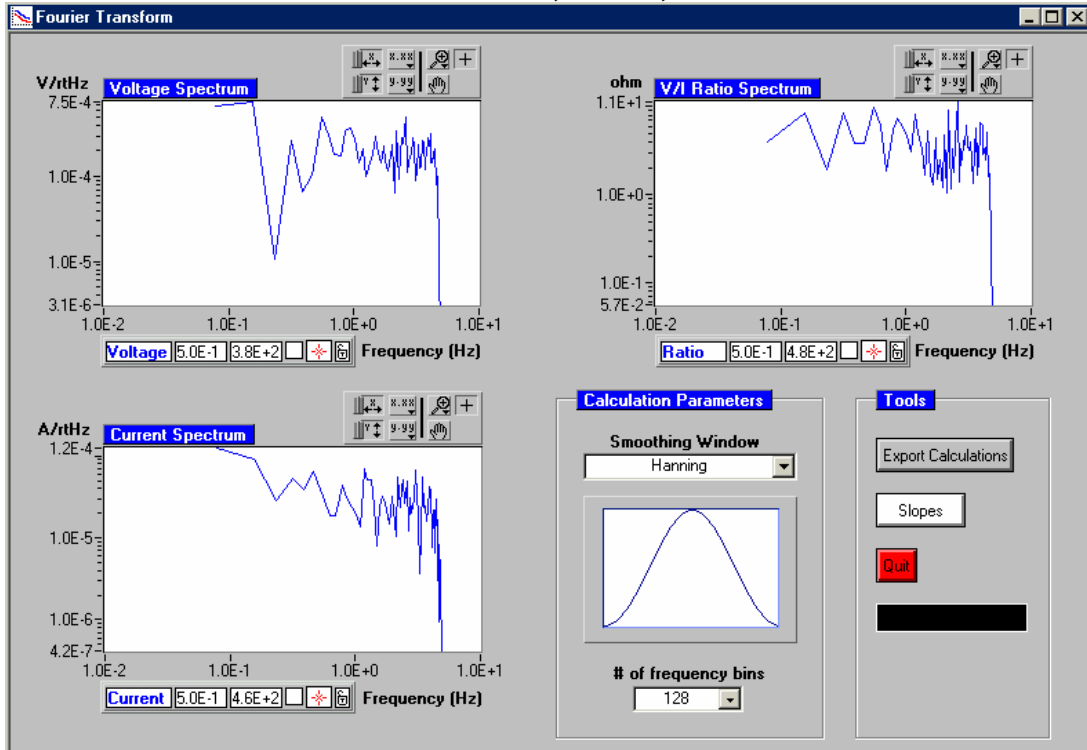
Método de la máxima entropía del acero T22, 700°C, 0 horas.



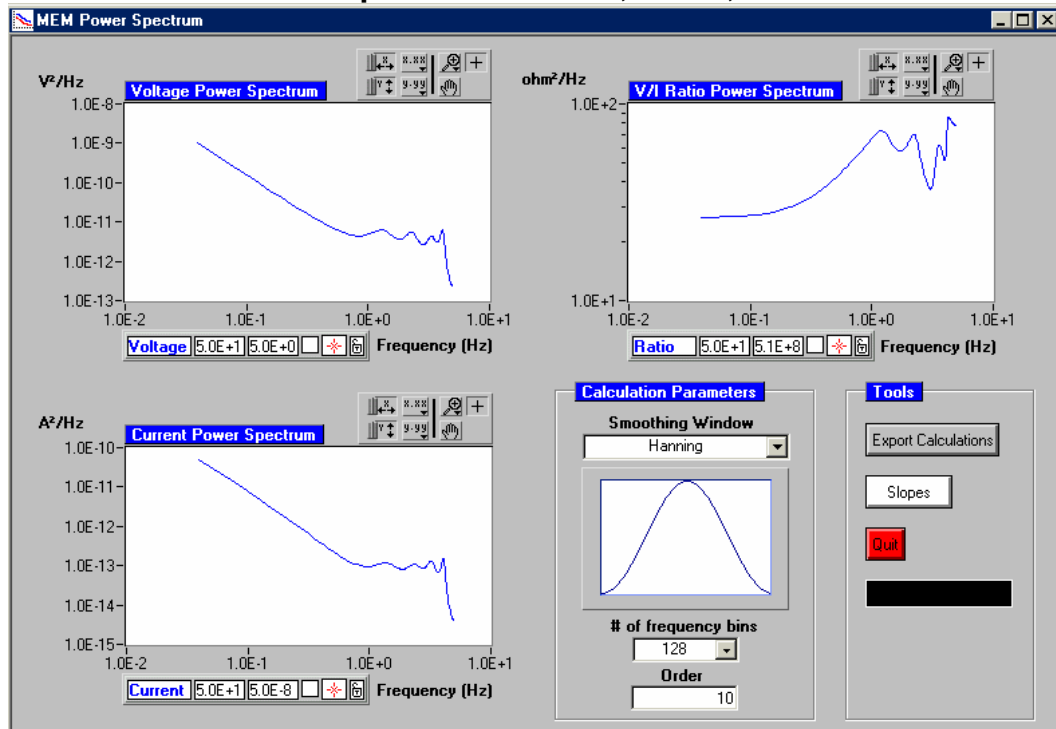
Espectro de voltaje y corriente del acero T22, 700°C, 2 horas.



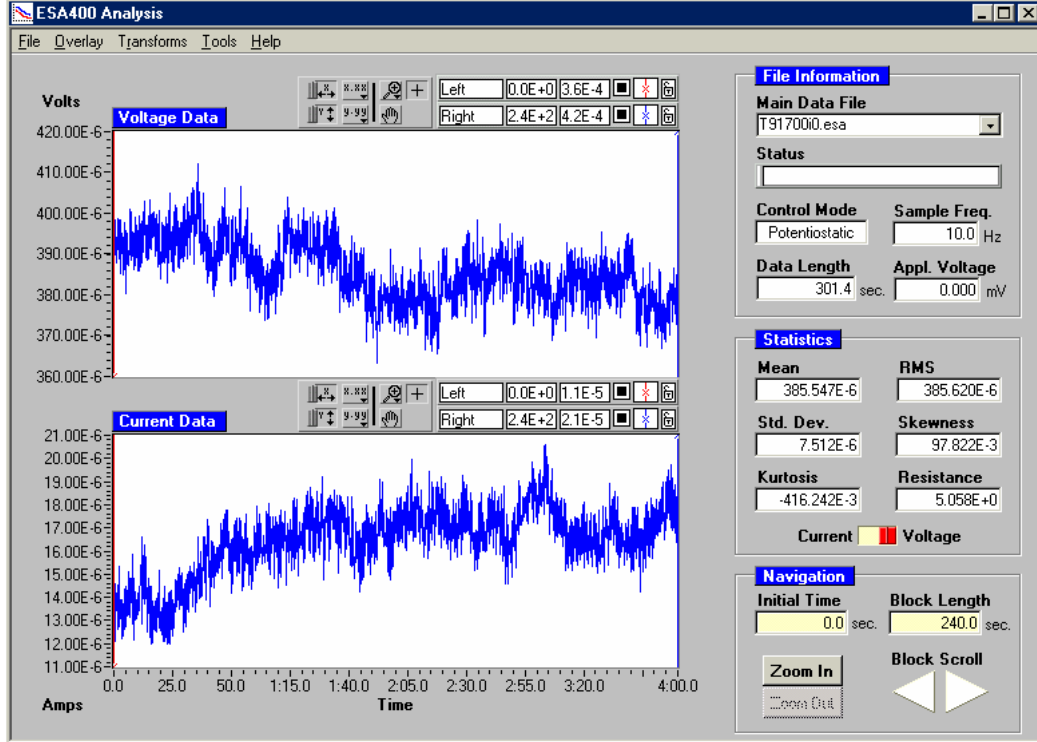
Transformada de Fourier del acero T22, 700°C, 2 horas.



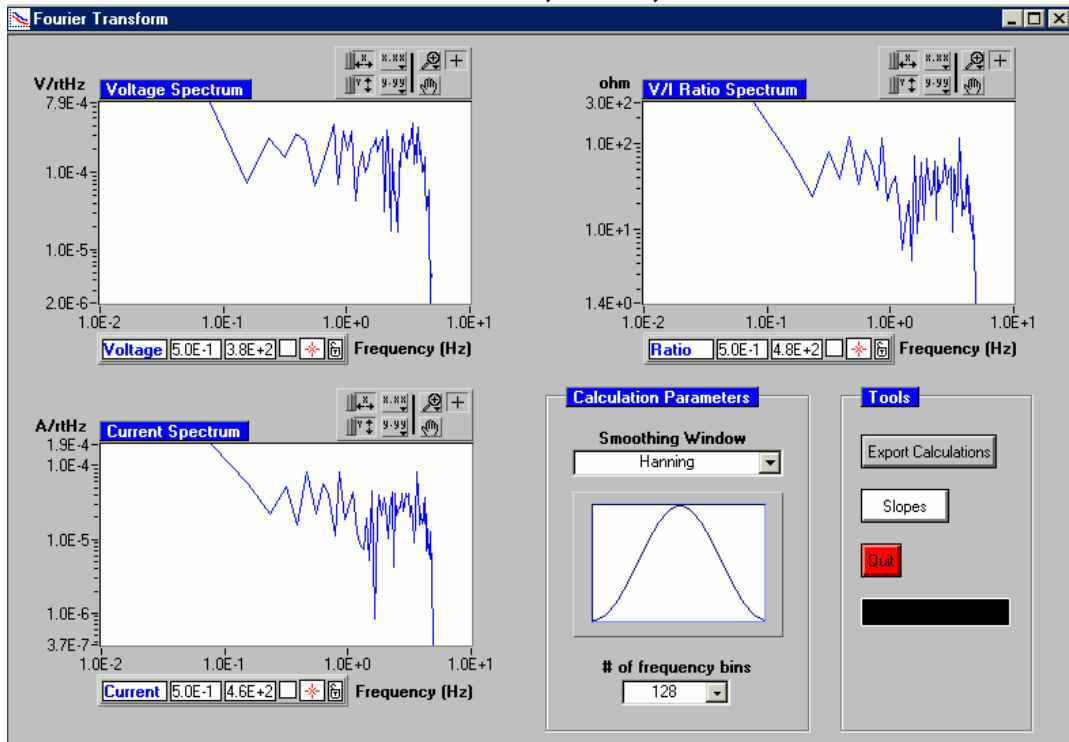
Método de la máxima entropía del acero T22, 700°C, 2 horas.



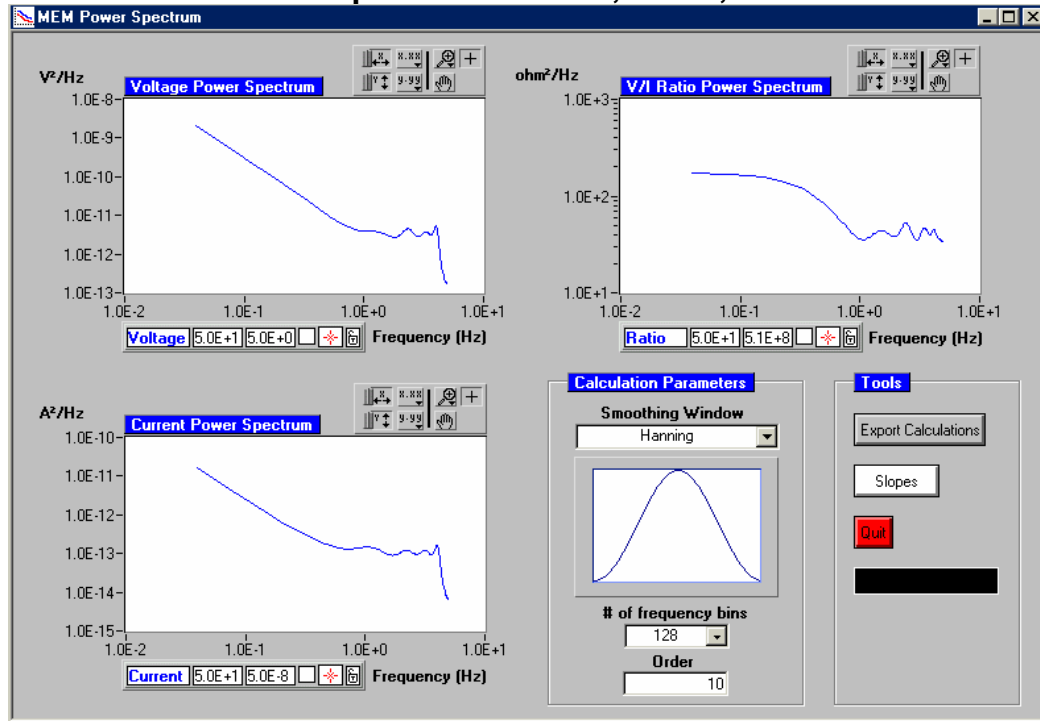
Espectro de voltaje y corriente del acero T91, 700°C, 0 horas.



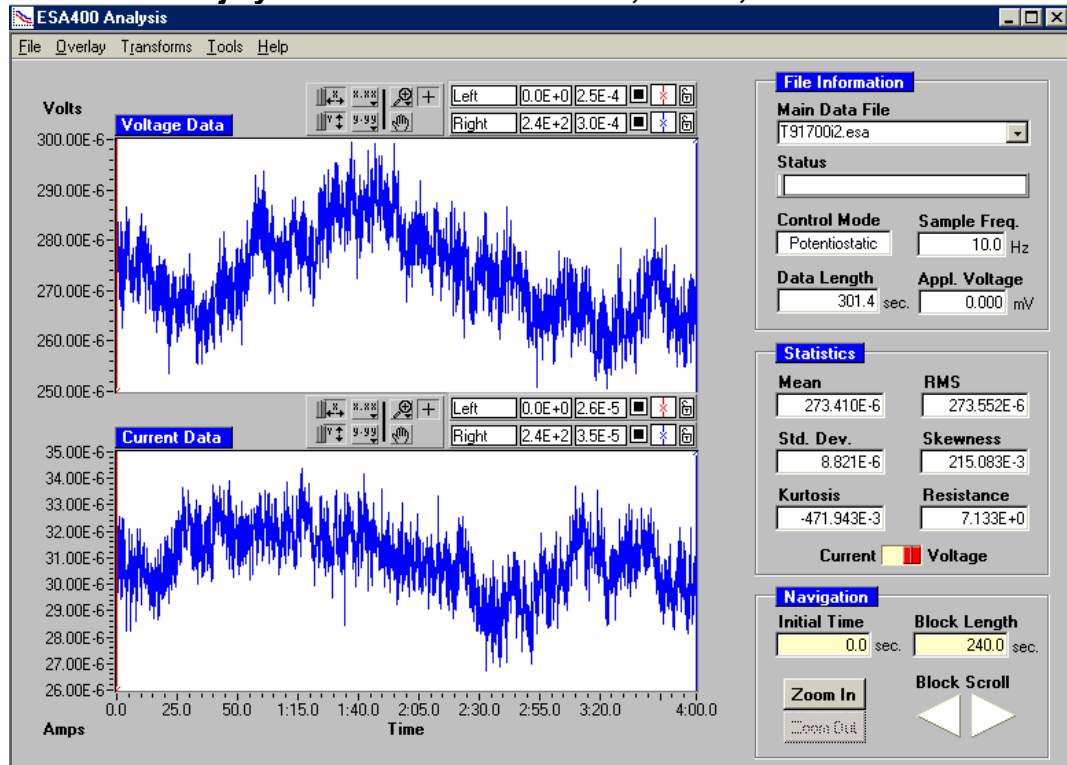
Transformada de Fourier del acero T91, 700°C, 0 horas.



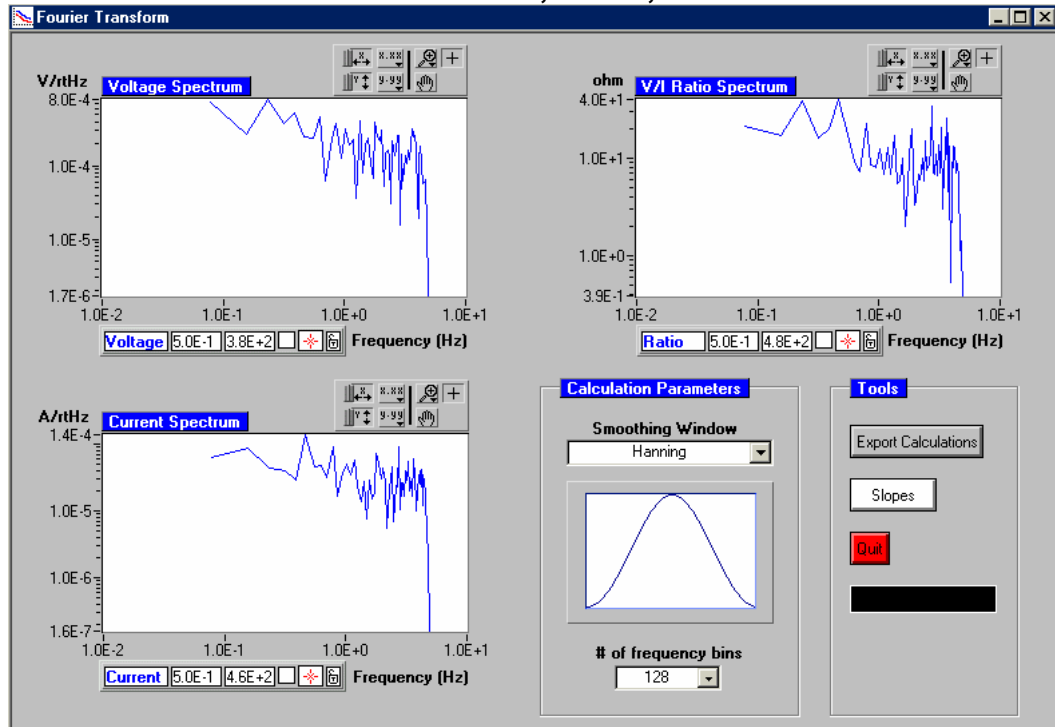
Método de la máxima entropía del acero T91, 700°C, 0 horas.



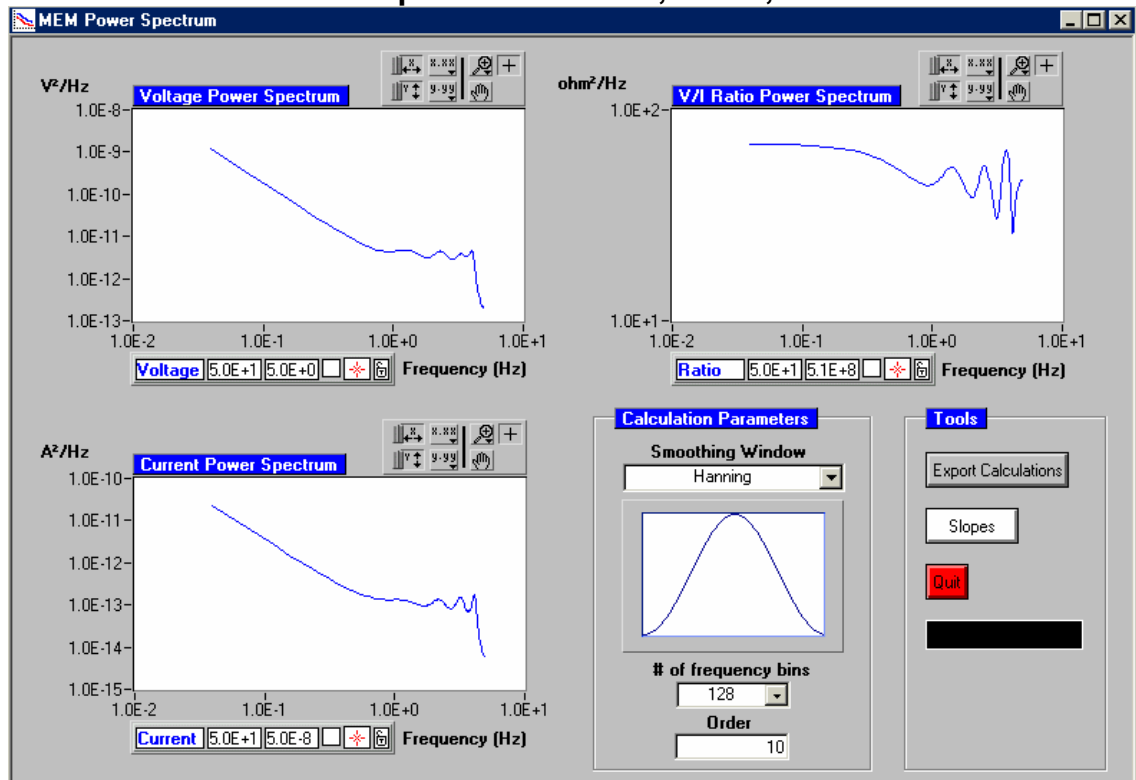
Espectro de voltaje y corriente del acero T91, 700°C, 2 horas.



Transformada de Fourier del acero T91, 700°C, 2 horas.



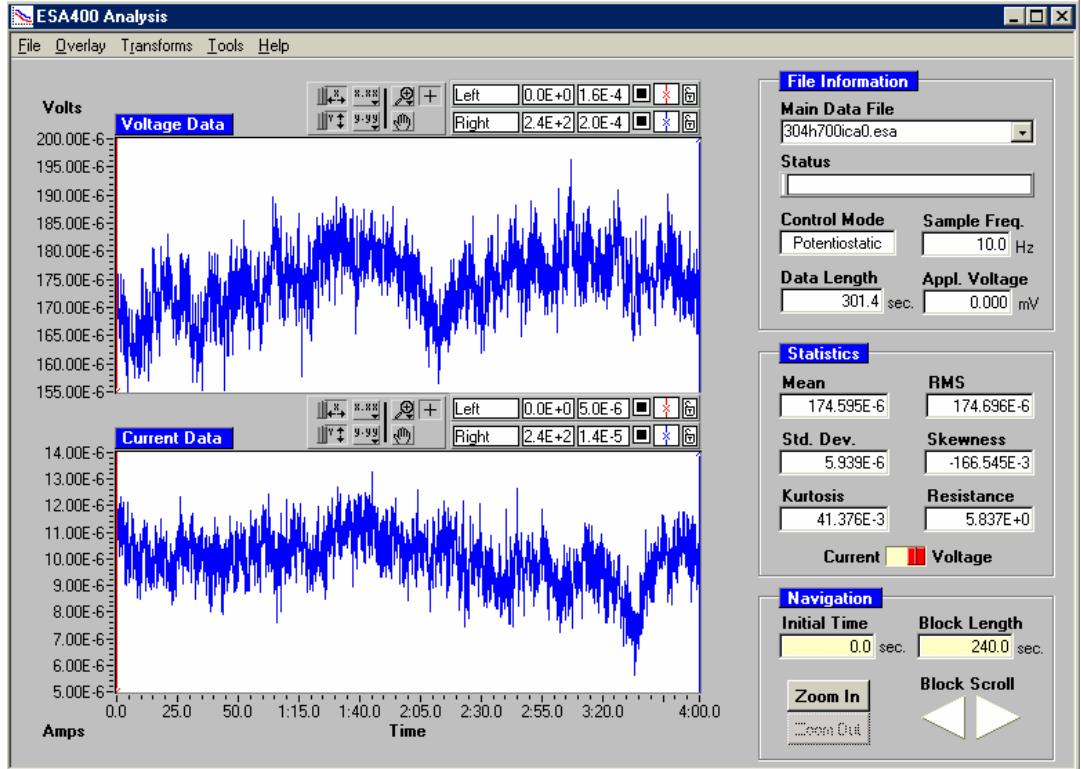
Método de la máxima entropía del acero T91, 700°C, 2 horas.



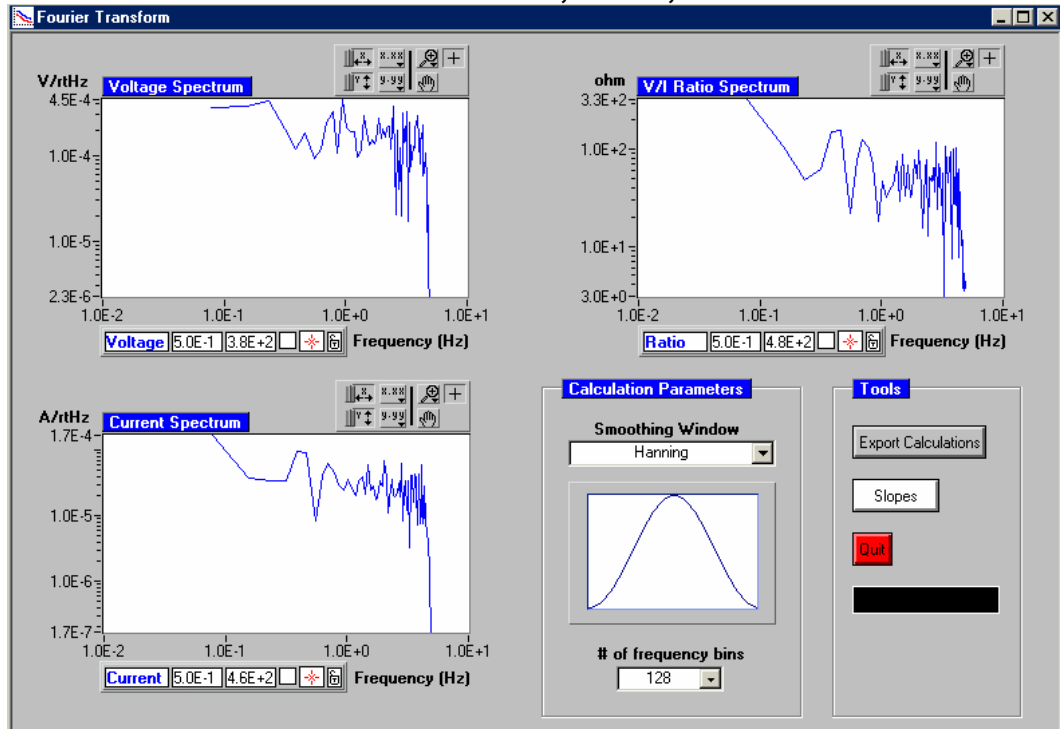
ANEXO 4

ESPECTROS DE RUIDO PARA EL SISTEMA CaO

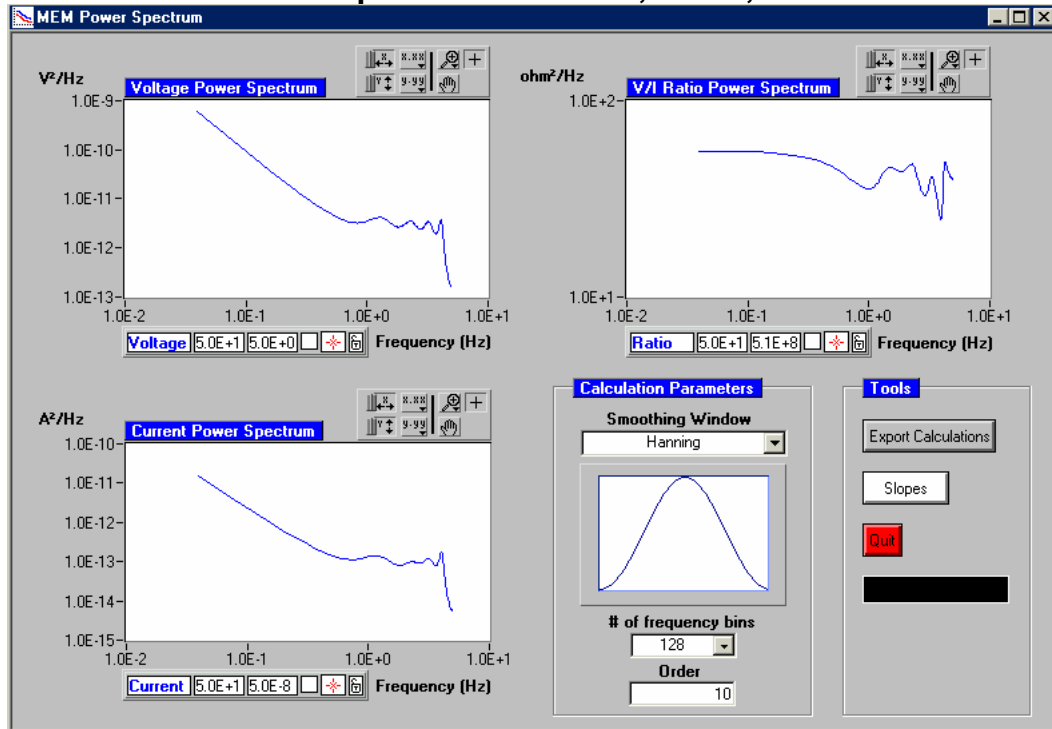
Espectro de voltaje y corriente del acero 304H, 700°C, 0 horas.



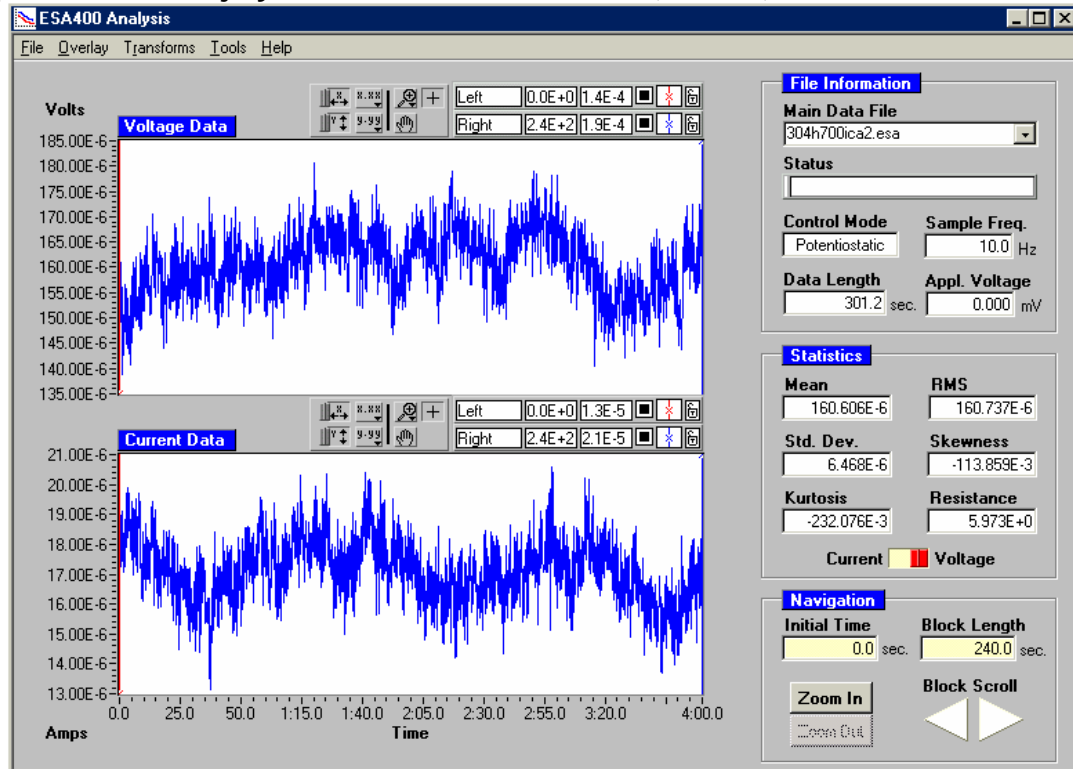
Transformada de Fourier del acero 304H, 700°C, 0 horas.



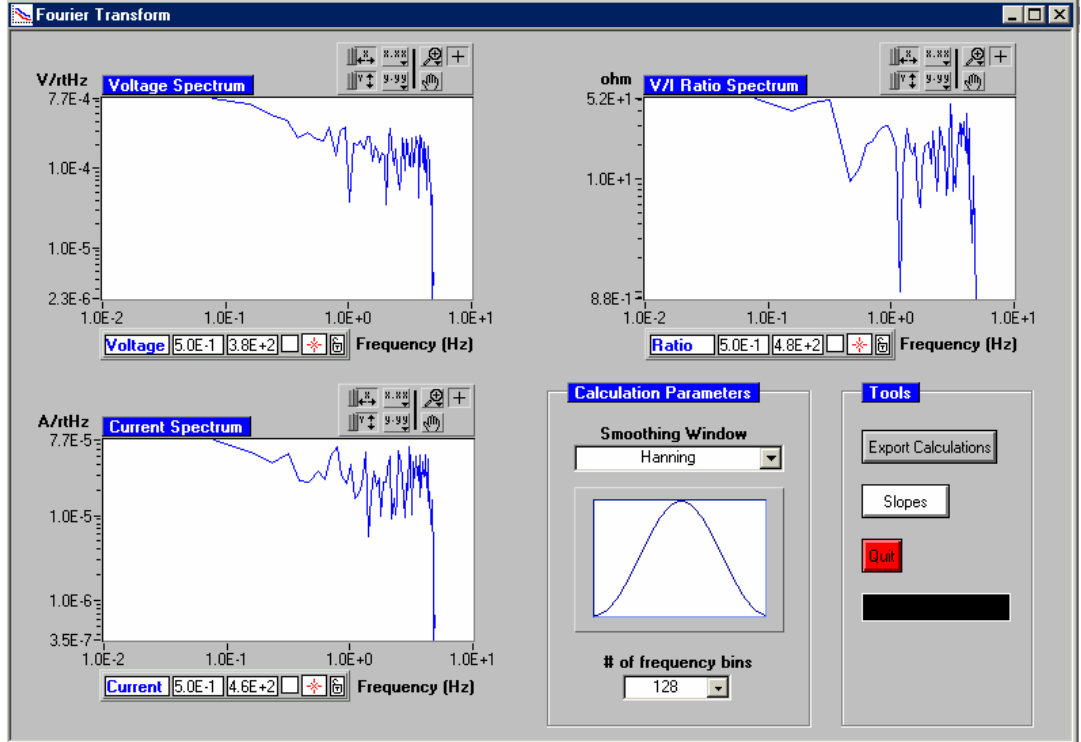
Método de la máxima entropía del acero 304H, 700°C, 0 horas.



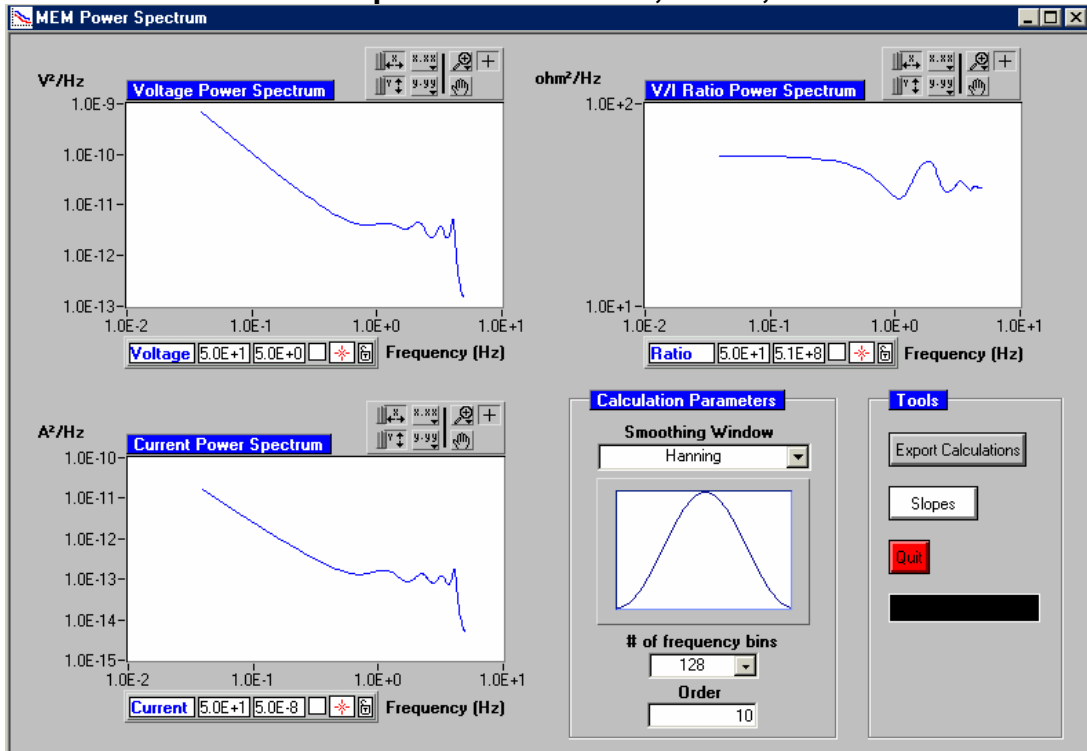
Espectro de voltaje y corriente del acero 304H, 700°C, 2 horas.



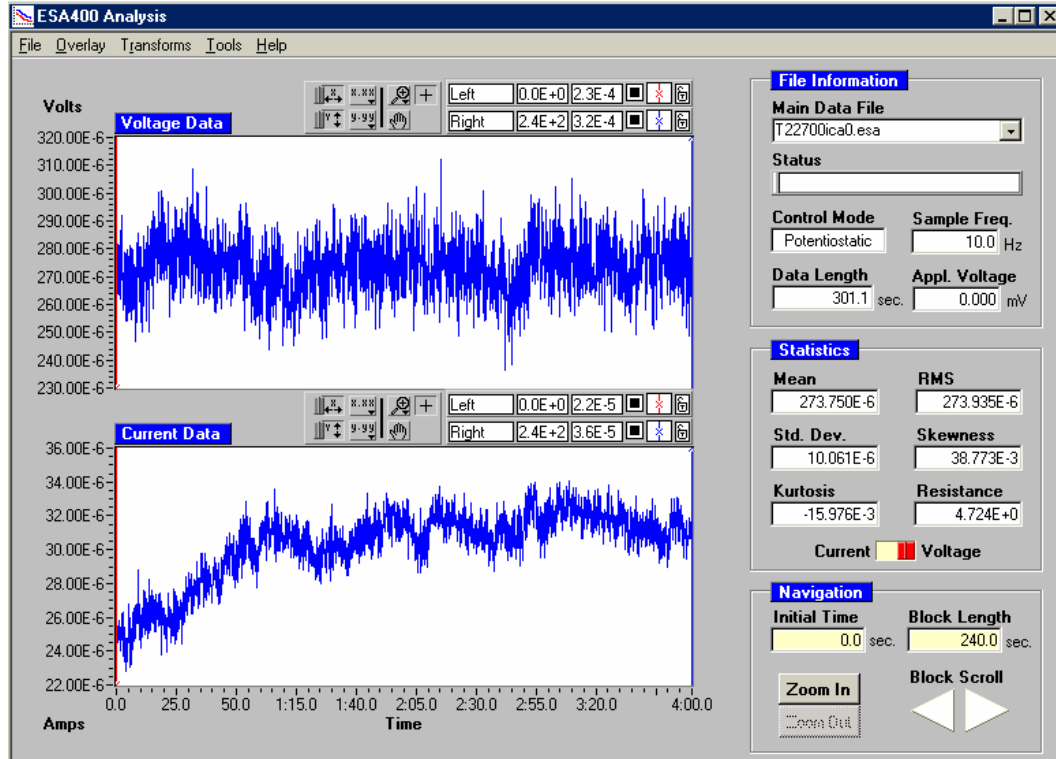
Transformada de Fourier del acero 304H, 700°C, 2 horas.



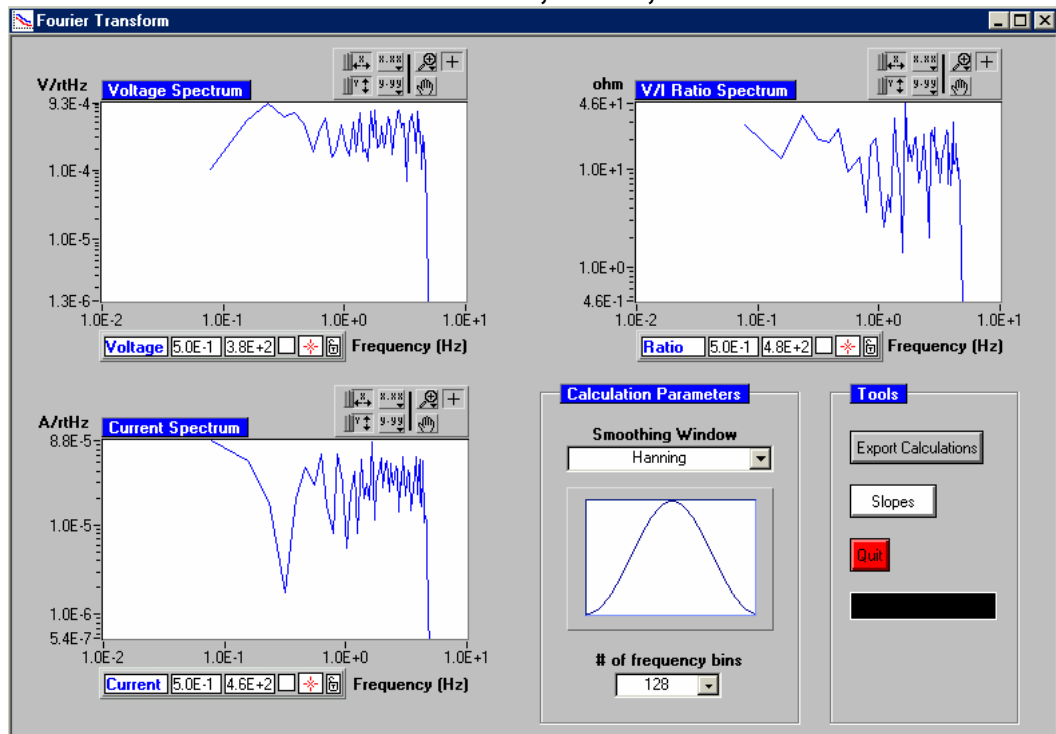
Método de la máxima entropía del acero 304H, 700°C, 2 horas.



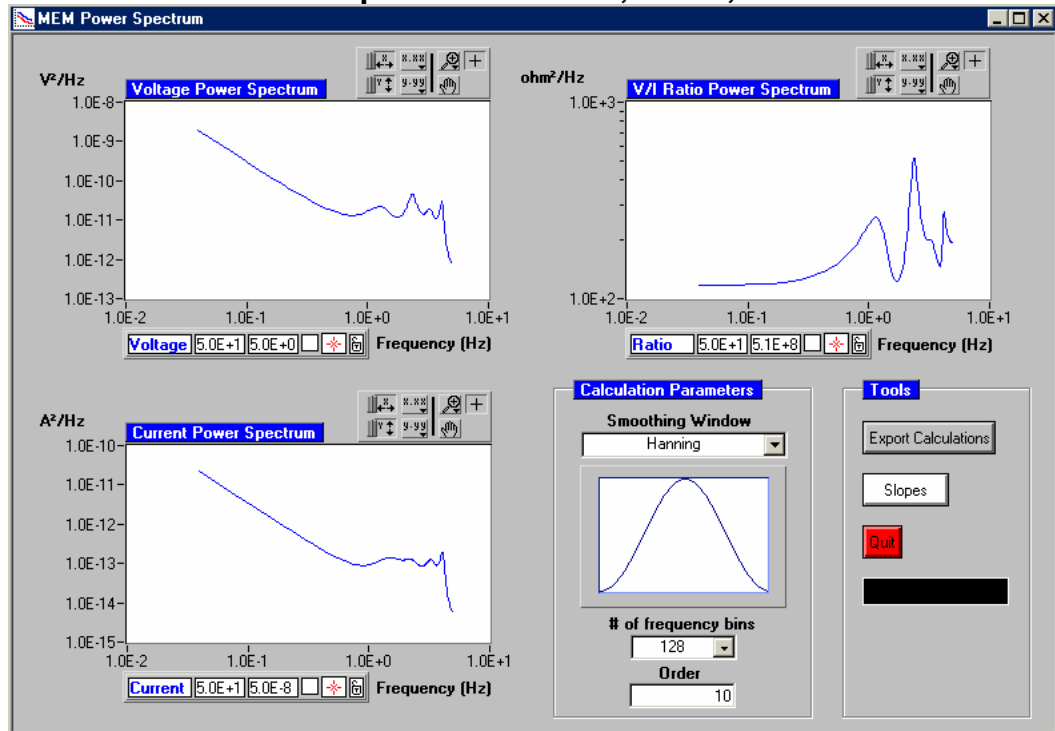
Espectro de voltaje y corriente del acero T22, 700°C, 0 horas.



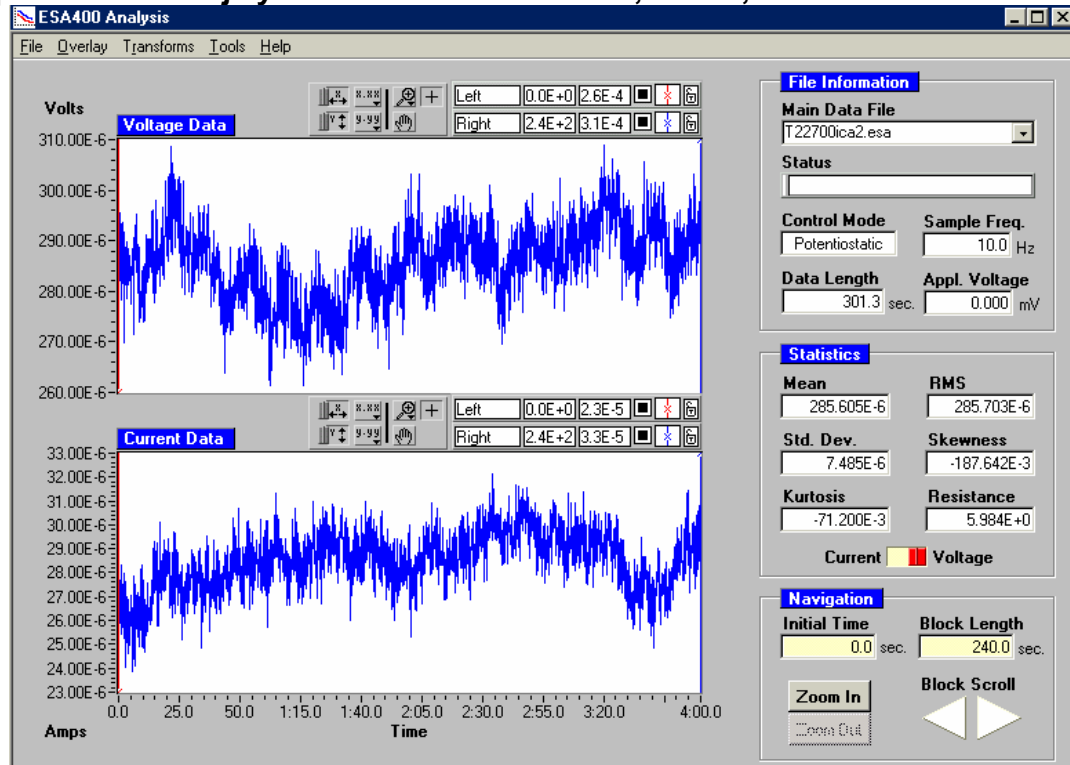
Transformada de Fourier del acero T22, 700°C, 0 horas.



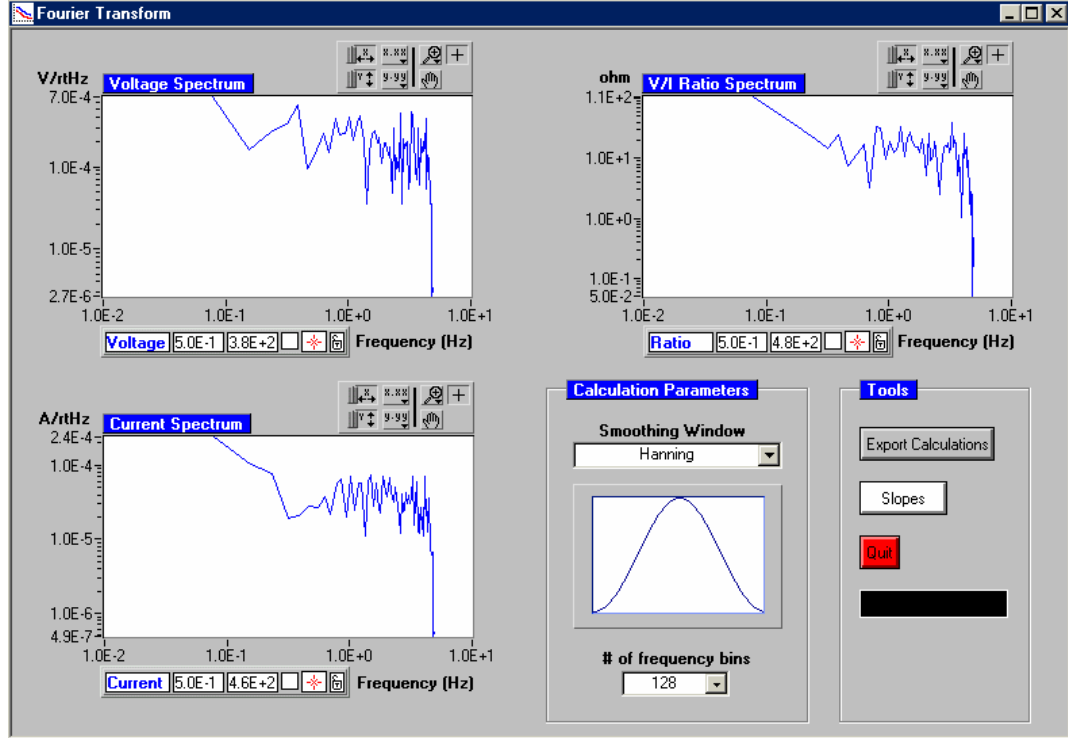
Método de la máxima entropía del acero T22, 700°C, 0 horas.



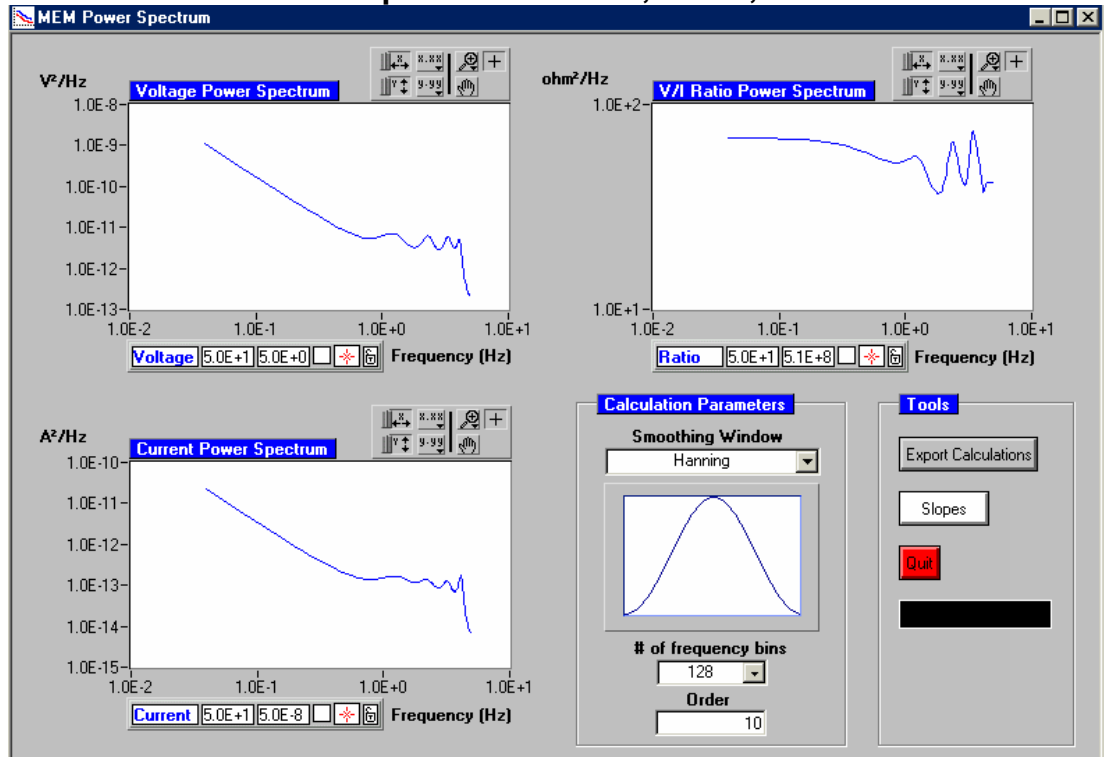
Espectro de voltaje y corriente del acero T22, 700°C, 2 horas.



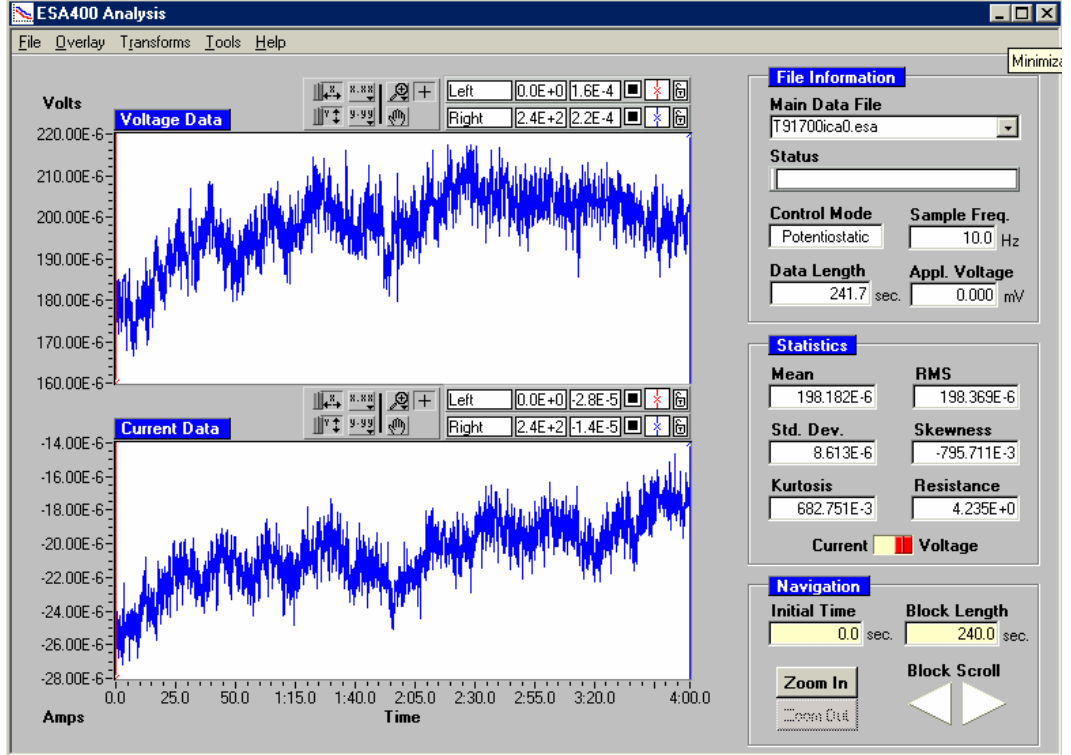
Transformada de Fourier del acero T22, 700°C, 2 horas.



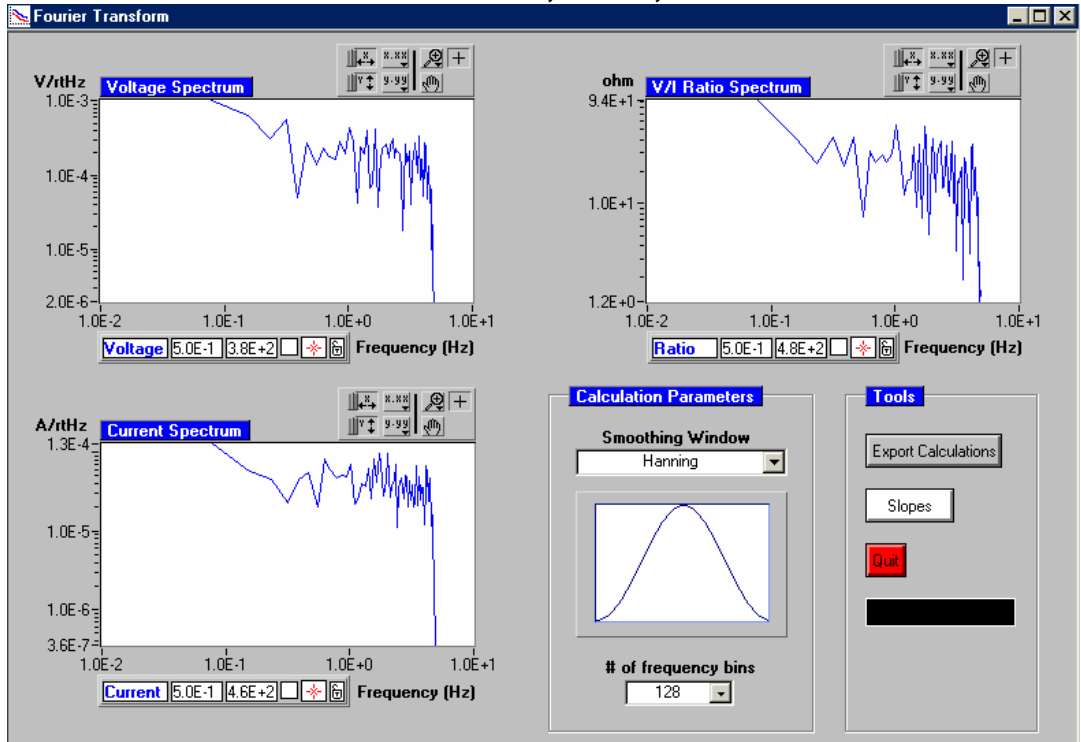
Método de la máxima entropía del acero T22, 700°C, 2 horas.



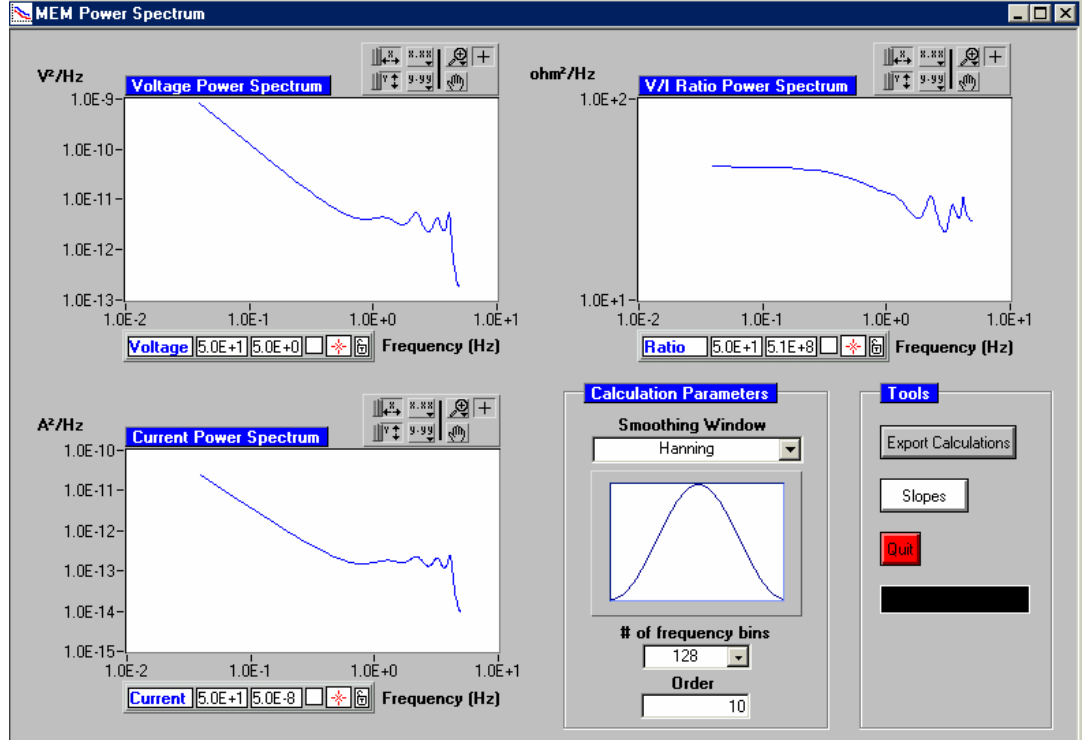
Espectro de voltaje y corriente del acero T91, 700°C, 0 horas.



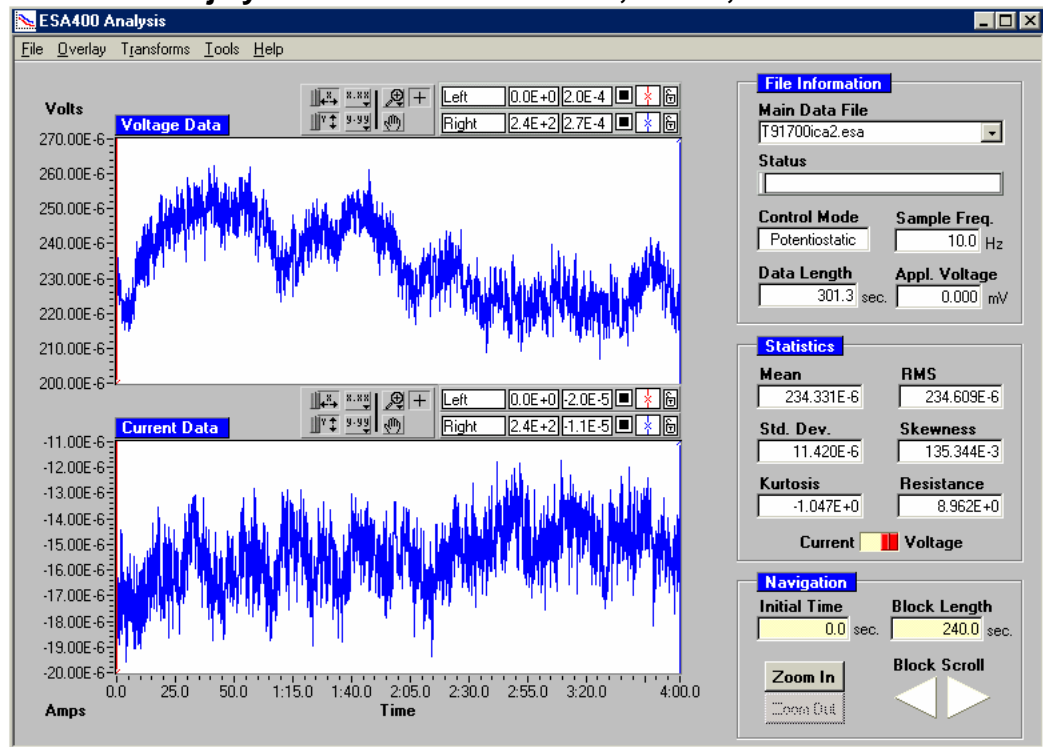
Transformada de Fourier del acero T91, 700°C, 0 horas.



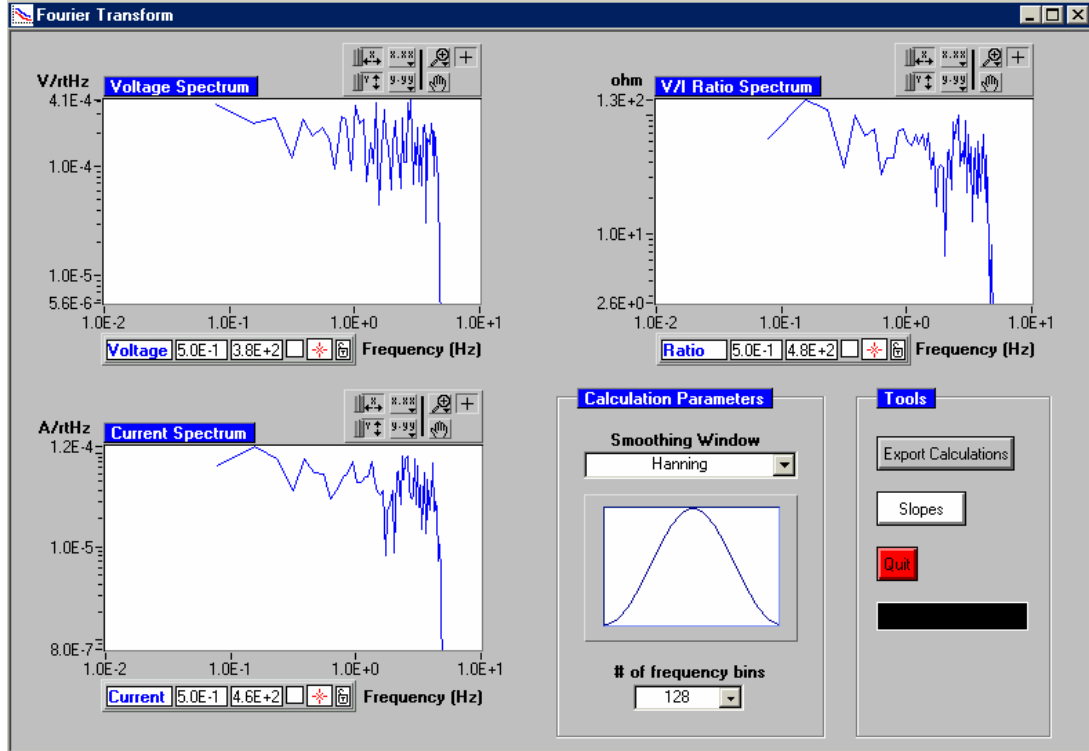
Método de la máxima entropía del acero T91, 700°C, 0 horas.



Espectro de voltaje y corriente del acero T91, 700°C, 2 horas.



Transformada de Fourier del acero T91, 700°C, 2 horas.



Método de la máxima entropía del acero T91, 700°C, 2 horas.

