

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN A TEMPERATURA ALTA DE UN ACERO
ASTM A335 P92 EN CONTACTO CON UNA MEZCLA DE SALES DE K_2SO_4 -
NaCl**

JESSICA MARLENA RODRÍGUEZ PEREZ

EDUARDO SANTOS SÁNCHEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2010

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN A TEMPERATURA ALTA DE UN ACERO
ASTM A335 P92 EN CONTACTO CON UNA MEZCLA DE SALES DE K_2SO_4 -
NaCl**

JESSICA MARLENA RODRÍGUEZ PEREZ

EDUARDO SANTOS SÁNCHEZ

Proyecto de grado para optar el título de ingeniero metalúrgico (a)

Director

DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS

Ingeniero metalúrgico M. Sc, Ph. D

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS

ESCUELA DE INGENIERIA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2010

DEDICATORIA

A Dios por ser mi guía y darme la oportunidad de cumplir una etapa más de mi vida.

A mi mamá Marlene, por su entrega, dedicación, ejemplo de vida y apoyo invaluable en todos los logros de mi vida.

A mi hermano José Luis, a mi tía María Eugenia, y a toda mi familia por su confianza y apoyo incondicional para llevar a feliz término la culminación de mi carrera.

A mi abuelo José Antonio Rodríguez quién está en el cielo disfrutando de la gloria de Dios, porque sus enseñanzas fueron como las de un padre y porque su ser era, es y será la razón para seguir por el sendero de la vida.

A mis profesores, por la orientación impartida, por contribuir a mi formación y por enseñarme con su ejemplo que se puede ser mejor cada día.

A mis compañeros, por su amistad desinteresada y por los momentos mágicos de estudio y diversión que vivimos en la universidad.

Y a todas aquellas personas que con su granito de arena contribuyeron a ser la persona que hoy soy; a todos y cada uno de ellos les dedico este triunfo y lo que se derive de él.

GRACIAS

Jessica M.

DEDICATORIA

A mi padre, mi madre, mis hermanas y a Lumiere.

Eduardo S.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a:

La Universidad Industrial de Santander por permitir nuestra formación intelectual.

La Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales y a todos sus docentes por la calidad y profesionalismo impartido en nuestra formación integral.

Al Grupo de Investigación en Corrosión GIC por brindar las herramientas necesarias para el desarrollo del trabajo de grado.

Al profesor Darío Yesid Peña Ballesteros, Ing. Msc en Metalurgia, Ph.D en corrosión a temperatura alta por su invaluable colaboración, dirección y gran apoyo en el desarrollo de esta investigación.

A los profesores Custodio Vásquez Quintero y Jaime González por su disposición, gran colaboración y asesoría en el desarrollo de este trabajo.

Al personal técnico de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica por su amable e incondicional colaboración.

A nuestros compañeros con quienes compartimos gratas e inolvidables experiencias.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	21
1. OBJETIVOS	23
1.1 OBJETIVO GENERAL	23
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	24
2.1 CARBÓN COMO COMBUSTIBLE	24
2.1.1. Deposición de la ceniza	25
2.1.1.1. Escorificación	25
2.1.1.2. Ensuciamiento	26
2.2. CORROSIÓN DE LA CENIZA DE CARBÓN	28
2.2.2. Deposición de cenizas corrosivas	29
2.2.3. Mecanismos de la corrosión de la ceniza de carbón	31
2.2.2.1. Mecanismos de corrosión por depósitos compuestos por cloro	32
2.2.2.2. Sulfatación de los cloruros alcalinos dentro de los depósitos	33
2.2.2.3. Reacción entre las especies cloradas del depósito y los óxidos metálicos	35
2.2.2.4. Reacciones debidas a compuestos clorados fundidos	35
2.2.2.5. Estabilidad termodinámica de los óxidos y cloruros metálicos	36
2.2.2.6. Corrosión asociada a especies cloradas gaseosas	38
2.2.3. Etapas del mecanismo de corrosión	38
2.3. ESPECIFICACIONES TÍPICAS DE LOS ACEROS USADOS A TEMPERATURA ALTA	39
2.3.1. Acero ASTM A335 P92	41
2.3.2 Propiedades mecánicas del acero ASTM A335 P92	42
2.3.3. Influencia de elementos de aleación	43
3. PLAN DE TRABAJO	50
3.1. METODOLOGÍA	50

3.2 DEFINICIÓN DE VARIABLES	51
3.2.1 Tiempo de exposición	52
3.2.2 Temperatura de exposición	52
3.3 SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO	52
3.3.1 Preparación de probetas para el ensayo	52
3.3.2 Preparación de la mezcla corrosiva	53
3.3.3 Calibración del horno rotatory carbolite	54
3.4 MONTAJE EXPERIMENTAL	55
3.4.1 Aplicación de la mezcla corrosiva	55
3.4.2 Puesta en marcha del experimento	56
3.4.3 Ensayos para análisis	56
3.5. RESULTADOS	56
3.5.1. Análisis de resultados	56
3.6 CONCLUSIONES	56
3.7 PRESENTACIÓN DEL INFORME FINAL	57
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS	58
4.1. VELOCIDAD DE CORROSIÓN	58
4.1.1. CONSTANTE CINÉTICA DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN	61
4.2. ANÁLISIS METALOGRÁFICO	652
4.3. ANÁLISIS DE DUREZA	70
4.4. INSPECCIÓN VISUAL DEL ACERO ASTM A335 P92 LUEGO DE LA DEPOSICIÓN DE SALES	71
4.5. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN	72
4.5.1 Difracción de rayos X	72
4.5.1.1 Preparación y Montaje de las muestras	73
4.5.1.2. Toma de datos de difracción	73
4.5.1.3 Análisis Cualitativo	73
4.5.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)	75
4.5.3. Energía de activación	84
4.5.3.1 Cálculo de la energía de activación	85

5. CONCLUSIONES	88
6. RECOMENDACIONES	89
BIBLIOGRAFIA	90

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Temperaturas de fusión de los compuestos puros y temperatura y composición de los eutécticos	36
Tabla 2. Composición de los aceros ferríticos Cr- Mo según designación A 335/A 335M-90	40
Tabla 3. Composición química del acero ASTM A335 P92	42
Tabla 4. Ensayo de tracción del acero ASTM A335 P92	43
Tabla 5. Prueba de dureza del acero ASTM A335 P92	43
Tabla 6. Constante cinética de las velocidades de corrosión	61
Tabla 7. Prueba de dureza del acero ASTM A335 P92 al final de los ensayos.	70
Tabla 8. Compuestos detectados en la prueba de difracción de rayos X luego de la deposición de sales de la probeta de acero ASTM A335 P92 expuesta a 700°C durante 100 horas.	73
Tabla 9. Mecanismo de control, según la energía de activación.	85

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Secciones transversales de tubos colgados de sobrecalentadores secundarios corroídos.	29
Figura 2. Deposición de ceniza sobre un tubo recalentador	29
Figura 3. Diagrama de estabilidad del Ni, Cr y Fe en función de las presiones parciales de Cl ₂ (g) y O ₂ (g)	37
Figura 4. Evolución de los aceros ferrítico-martensíticos 9-12% Cr-Mo a partir de la década de 1960	41
Figura 5. Diagrama de flujo de la metodología aplicada en esta investigación.	50
Figura 6. Difractograma de los productos de corrosión a 700°C	74
Figura 7. Mapa de distribución de los elementos presentes en el SEM-EDS	76
Figura 8. Espectros de distribución elemental	81

LISTA DE GRÁFICOS

	Pág.
Gráfica 1. Variación de la ganancia de masa con el tiempo a 500°C	59
Gráfica 2. Variación de la ganancia de masa con el tiempo a 550°C	59
Gráfica 3. Variación de la ganancia de masa con el tiempo a 600°C	60
Gráfica 4. Variación de la ganancia de masa con el tiempo a 650°C	60
Gráfica 5. Variación de la ganancia de masa con el tiempo a 700°C	61
Gráfica 6. Variación de la ganancia de masa vs tiempo (temperatura de exposición constante)	62
Gráfica 7. Variación de la ganancia de masa vs temperatura (tiempo de exposición constante)	63
Gráfica 8. Variación de la ganancia de masa para el acero 2,25Cr-1Mo y para el acero ASTM A335 P92.	64
Grafica 9. Energía de activación	86

LISTA DE FOTOGRAFÍAS

	Pág.
Fotografía 1. Ataque electrolítico, laboratorio metalografía sede UIS	53
Fotografía 2. Horno Rotatory Carbolite del grupo de investigación en corrosión GIC, sede UIS Guatiguará	54
Fotografía 3. Simulación de aplicación del depósito $K_2SO_4 - NaCl$	55
Fotografía 4. Micrografía en estado de entrega del acero ASTM A335 P92 a) 10x, b) 50x, c) 100x	66
Fotografía 5. Micrografía con la aplicación del depósito de sales, expuesta a 700°C durante 100 horas. a) 10X, b)50x, c)100x	67
Fotografía 6. Micrografía con la aplicación del depósito de sales, expuesta a 700°C durante 100 horas.a) 10X, b)50x, c)100x	69
Fotografía 7. Probeta de acero ASTM A335 P92, luego de la deposición de sales	71
Fotografía 8. Estructura macro de la probeta de acero ASTM A335 P92 luego de la deposición de sales.	72
Fotografía 9. Zonas formadas en la probeta después del ensayo.	76
Fotografía 10. EDS (spectrum 5) zona 1 de la probeta de acero ASTM A335 luego de la deposición de sales a 700°C, 150 horas de exposición	77
Fotografía 11. EDS (spectrum 6) zona 2 de la probeta del acero ASTM A335 luego de la deposición de sales a 700°C, 150 horas de exposición.	78
Fotografía 12. EDS (spectrum 7) zona 3 de la probeta de acero ASTM A335 luego de la deposición de sales a 700°C, 150 horas de exposición.	78
Fotografía 13.EDS (spectrum 2) zona 4 de la probeta de acero ASTM A335 luego de la deposición de sales a 700°C, 150 horas de exposición.	
Fotografía 14. Zonas formadas en otro punto de la probeta.	80
Fotografía 15. EDS (spectrum 3) en la interfase de la zona 3 y 4, de la probeta de acero ASTM A335 luego de la deposición de sales a 700°C, 150 horas de exposición	81

Fotografía 16. EDS (spectrum 5) en la interfase de la zona 2 y 3 de la probeta de acero ASTM A335 luego de la deposición de sales a 700°C, 150 horas de exposición.	81
Fotografía 17. EDS (spectrum 6) zona 2, de la probeta de acero ASTM A335 luego de la deposición de sales a 700°C, 150 horas de exposición.	83
Fotografía 18. EDS (spectrum 7) en la interfase de la zona 1 y 2 de la probeta de acero ASTM A335 luego de la deposición de sales a 700°C, 150 horas de exposición.	84

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Dimensionamiento de las probetas y ganancia de peso en (g/cm ²)	95
ANEXO B. Datos tomados de la tesis "oxidación isotérmica y cíclica del acero ASTM A335 P92 a alta temperatura	98
ANEXO C. Calibración horno rotatory carbolite	99
ANEXO D. Energía de activación	100

RESUMEN

TITULO: Corrosión a temperatura alta de un acero ASTM A335 P92 en contacto con una mezcla de sales de K_2SO_4 -NaCl.*

AUTORES: JESSICA MARLENA RODRIGUEZ PEREZ., EDUARDO SANTOS SANCHEZ.**

PALABRAS CLAVE: Gravimetría, corrosión a temperatura alta, corrosión por sales fundidas K_2SO_4 -NaCl, acero ASTM A335 P92.

DESCRIPCIÓN

Cuando se utiliza carbón como combustible, los componentes de las calderas industriales sufren deposición de sales agresivas a temperaturas alta; estas sales se funden formando una fase líquida ocasionando corrosión acelerada.

En esta investigación se evaluó la velocidad de corrosión del acero ASTM A335 P92 en una mezcla de sales 40% K_2SO_4 -60%NaCl a temperaturas de 500°C a 700°C, a intervalos de 50°C con tiempos de exposición de 1,3,10,30,100 y 150 horas, utilizando la norma estandarizada por la Federación Europea de Corrosión. Se realizó análisis metalográfico y de dureza antes y después del ensayo para identificar el posible cambio estructural; pruebas de difracción de rayos x (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS), se realizaron para determinar los productos de corrosión presentes en el acero. Se realizó el cálculo de la energía de activación para identificar el posible mecanismo de corrosión del sistema.

Se demuestra con el análisis SEM-EDS que las especies corrosivas como el Cl^- , SO_4^- no reacciona con los elementos de aleación del acero. También se observó que las capas de óxido formadas muestran estabilidad, y buena adherencia, lo cual confirma la protección de óxidos sobre el metal. Las curvas de ganancia de peso por deposición de sales muestran un comportamiento parabólico, propio de los materiales utilizados a temperatura alta. El cálculo de energía de activación muestra un mecanismo de corrosión por reacción química.

* Investigación.

** Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Director: DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS. Ingeniero metalúrgico M. Sc, Ph. D.

ABSTRACT

TITLE: High temperature corrosion of ASTM A335 P92 steel in contact with a mixture of K₂SO₄-NaCl salts

AUTHORS: JESSICA MARLENA RODRIGUEZ PEREZ., EDUARDO SANTOS SANCHEZ.**

KEYWORDS: Gravimetry, high temperature corrosion, K₂SO₄-NaCl molten salts, ASTM A335 P92 steel.

DESCRIPTION

When using coal as fuel, industrial boilers components undergo high temperature aggressive salt deposition; these salts melt and form a liquid phase causing accelerated corrosion.

In this study the corrosion rate of ASTM A335 P92 steel and the effect of 40% K₂SO₄ - 60% NaCl salt mixture at temperatures of 500 ° C to 700 ° C in intervals of 50 ° with exposure times of 1,3,10 , 30,100 and 150 hours were evaluated using the standard standardized by the European Federation of Corrosion. Metallographic analysis and hardness analysis were performed before and after the test to identify the possible structural change; evidence of x-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM-EDS) were performed to determine the corrosion products present in the steel. The activation energy calculation was done to identify the possible mechanism of corrosion of the system.

By SEM-EDS analysis it is shown that corrosive species such as Cl⁻ , SO₄⁻ do not react with the alloying elements of steel. It was also noted that the oxide layers formed showed stability, and good adhesion which confirms the oxides protection on the metal. The "gained weight by salts deposition" curves showed a parabolic behavior, typical of high temperature materials. The activation energy calculation showed a corrosion mechanism by chemical reaction.

* Investigation

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

INTRODUCCIÓN

Existe una variedad de condiciones a temperatura alta que influyen notablemente en el funcionamiento de una caldera: diversidad de tipos de plantas y diversidad en las composiciones químicas del carbón, son factores a tener en cuenta. Una característica fundamental y clave a nivel industrial es que el uso de carbón como combustible causa graves problemas de deposición y corrosión, principalmente en los tubos sobrecalentadores de las calderas. En la corrosión de estos tubos, influyen factores como temperatura del metal y de los gases de la caldera, material del tubo y composición química de los depósitos formados sobre los sobrecalentadores.

Con el uso de carbón en plantas generadoras de vapor es necesario conocer la temperatura del vapor para no tener problemas de corrosión; esto es debido al alto contenido de potasio y cloro que tiene la ceniza de este combustible sólido. El cloro puede causar corrosión acelerada debido a la pérdida de metal del sobrecalentador, ataque interno y formación de capas de óxidos no adherentes.

El problema más relevante relacionado con la ceniza es el de la acumulación, ya que durante el proceso de combustión, el mineral que forma la ceniza se libera del carbón a temperaturas del orden de 1650°C , que están muy por encima de la temperatura de fusión de la mayor parte de los minerales. Al arder el combustible, dicha ceniza se libera en forma viscosa, y una fracción de ella impacta y se adhiere a las paredes del hogar que, dadas las enormes cantidades involucradas en el proceso, pueden interferir en el funcionamiento normal de la caldera.

La acumulación de ceniza en las paredes del hogar, dificulta la transferencia de calor, retrasa la refrigeración de los humos, por lo que se incrementa la

temperatura de los gases que salen del hogar, y provoca aumento de la temperatura del vapor, extiende los problemas de deposición de ceniza a los sobrecalentadores verticales y a otras superficies del paso de convección.

El azufre y el cloro de la ceniza tienen una gran influencia en el comportamiento termodinámico del potasio durante la combustión del carbón. El cloro incrementa la volatilidad del potasio, que se encuentra principalmente como $KCl(g)$ y $KOH(g)$ en la fase gaseosa. A las temperaturas de trabajo de los sobrecalentadores, el potasio condensa como sulfato, cloruro y silicato formando depósitos sobre los tubos. El cloro puede influir de muchas formas en la corrosión de los tubos, los gases procedentes de la combustión aceleran la oxidación de las aleaciones; conociéndose a este mecanismo como oxidación activa, esos gases pueden también influir en la corrosión causada por otros mecanismos, como la corrosión de los sobrecalentadores por sulfatos alcalinos fundidos. El cloro puede, también, depositarse en los tubos sobrecalentadores, e influir en la corrosión. En definitiva, se puede originar corrosión por componentes de la fase gaseosa, por efectos de los depósitos sobre los tubos sobrecalentadores ó por una combinación de los dos.

Este estudio se centra en evaluar el comportamiento del acero ASTM A335 P92 utilizado en los tubos sobrecalentadores y recalentadores de las calderas para lo cuál se simulan condiciones de concentración de sales de K_2SO_4 -NaCl tiempos y temperaturas de operación.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

- Evaluar la velocidad de corrosión del acero ASTM A335 P92 en contacto de una mezcla de sales K_2SO_4 - NaCl a temperaturas de exposición entre 500°C y 700°C.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar por medio de gravimetría la velocidad de corrosión del acero ASTM A335 P92 en contacto con una mezcla de sales de 40% K_2SO_4 – 60% NaCl, a temperaturas de exposición de 500 a 700°C.
- Estudiar la influencia de la temperatura y el tiempo de exposición sobre la velocidad de corrosión del acero ASTM A335 P92, luego de la deposición de sales de K_2SO_4 – NaCl.
- Caracterizar los posibles productos de corrosión mediante difracción de rayos X y espectroscopía electrónica de barrido SEM-EDS.

2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1 CARBÓN COMO COMBUSTIBLE

El carbón es la segunda fuente más importante de combustible; es el 32% de la energía mundial, y es el combustible fósil más común en la generación de energía eléctrica.¹

Es utilizado en la industria como combustible porque es un recurso económico, de fácil extracción y porque hay numerosas reservas alrededor del mundo. Es probable que continúe su explotación en el futuro y se contempla la sustitución de los aceites de petróleo y de gas natural por combustibles derivados del carbón. Actualmente se investigan métodos y técnicas para obtener combustibles que sean limpios y tengan una combustión eficiente.²

El carbón es muy heterogéneo y puede variar ampliamente su composición química, según sea el yacimiento de procedencia. Además de los componentes orgánicos (carbono, hidrógeno y oxígeno), el carbón contiene impurezas, como la ceniza y el azufre.

La ceniza procede del material mineral o inorgánico, aportado o absorbido durante el período de la carbonización, reduce el calor absorbido por la unidad generadora de vapor, aumenta la temperatura de vapor, erosiona las partes a presión y causa paradas forzosas.

Los constituyentes de las cenizas son de relevante importancia sobre el rendimiento de la caldera y su conexión con los procesos de ensuciamiento, escoriación y corrosión de las superficies calientes.³

2.1.1. Deposición de la ceniza

El paso de la ceniza a través de la caldera va acompañado de reacciones químicas y de fuerzas que facilitan la deposición de la ceniza sobre las superficies absorbentes de calor. La amplitud y naturaleza de la deposición de ceniza y la estructura de los depósitos varían debido a una serie de factores como: la composición, tamaño y perfil de las partículas, la temperatura de las partículas y de las superficies termointercambiadoras, la velocidad de los humos y la configuración de flujo. Las diferencias entre los mecanismos de deposición utilizados, implican dos tipos de deposición de ceniza a temperatura alta.⁴

2.1.1.1. Escorificación

Es la formación de depósitos fundidos, parcialmente derretidos en las paredes del hogar y en otras superficies expuestas al calor por radiación. La escorificación se puede extender a las superficies de convección; si las temperaturas de los humos no se han reducido lo suficiente al salir del hogar. Para que una partícula de ceniza se pueda adherir a una superficie limpia y constituir una deposición debe tener una viscosidad lo suficientemente baja como para que pueda mojar la superficie. En las superficies tubulares limpias, raras veces se forman depósitos de escoria, ya que antes de que se produzcan deposiciones significativas tiene que transcurrir un período determinado de acondicionamiento, en las siguientes fases:

a) Conforme las partículas de ceniza se aproximan a un tubo limpio, si no existe un impacto directo de la llama sobre la superficie considerada, la mayoría de ellas tiende a re-solidificar debido a la temperatura relativamente baja de la superficie tubular.

b) Debido al impacto con la superficie tubular, las partículas se fracturan y dispersan parcialmente en el flujo de humos; sin embargo, tras un período de tiempo se comienza a formar sobre el tubo una capa base, como consecuencia de

la sedimentación de partículas finas o de la acumulación gradual de partículas con componentes de bajo punto de fusión.

c) Conforme crece el espesor de la capa base, la temperatura de la cara del lado del fuego aumenta de forma significativa respecto a la temperatura de la superficie tubular.

d) La temperatura exterior de la capa algunas veces supera la del punto de fusión de la mayoría de los componentes de la ceniza, con lo que la superficie exterior de la deposición comienza a derretirse, y el proceso se acelera porque la escoria en estado plástico atrapa todas las partículas que impactan sobre la deposición.

e) Finalmente, el espesor de la deposición llega a un estado de equilibrio cuando la escoria comienza a fluir, o bien cuando alcanza un peso tan grande que se desprende de los tubos y cae.

Según sean la resistencia y características físicas de la deposición, los sopladores de aire o de vapor tienen que controlar y eliminar la mayor parte de la misma; la deposición base queda adherida al tubo, facilitando deposiciones interiores que se suelen acumular con mucha más rapidez.⁵

2.1.1.2. Ensuciamiento

Se define como la formación de deposiciones aglomeradas a temperatura alta, sobre las superficies termointercambiadoras de convección (sobrecalentadores y recalentadores), que no están expuestas en ningún caso, al calor por radiación.

El ensuciamiento está causado por la vaporización, durante el proceso de la combustión, de los elementos volátiles inorgánicos que contiene el carbón. Como en la sección de convección de la caldera se absorbe calor a menor temperatura, los compuestos formados condensan sobre las partículas de ceniza y sobre la

superficie termointercambiadora, formando una sustancia viscosa sobre la que se inicia la deposición del polvo de ceniza.⁶

Los factores que afectan a la deposición (escorificación y ensuciamiento) son debido a las características de la ceniza y al diseño de la caldera. Las variables de funcionamiento, tanto en la escorificación como en el ensuciamiento, pueden tener un efecto significativo y están asociadas a la optimización de la combustión, que tienden a reducir los problemas relacionados con la deposición de la ceniza, estas variables incluyen: distribución de aire, distribución y finura del combustible, exceso de aire.⁷

Relaciones de combustible/aire elevadas pueden prolongar la combustión y perturbar la distribución de calor, dando lugar a temperaturas elevadas en la parte alta del hogar y a la salida del mismo. Un prolongado tiempo de quemado incrementa la probabilidad de que partículas en combustión entren en contacto con las paredes del hogar y otras superficies termointercambiadoras.⁸

Una finura baja del pulverizador puede provocar problemas asociados a una combustión prolongada, por cuánto las partículas más bastas requieren mayores tiempos de residencia para su combustión completa y pueden provocar escorificaciones, especialmente en la parte inferior del hogar.⁹

Los sopladores constituyen el medio principal de tratar directamente la escorificación en el hogar y el ensuciamiento en el paso de convección; los sopladores son muy efectivos en el control de depósitos secos mal adheridos, que se presentan en las primeras etapas de una deposición. Si se permite que la acumulación de escoria progrese en el hogar hasta el estado plástico, o que el polvo en el paso de convección crezca y sinterice durante un largo período de tiempo, la retirada de la deposición es mucho más difícil.¹⁰

2.2. CORROSIÓN DE LA CENIZA DE CARBÓN

La corrosión por ceniza de combustible es un fenómeno de corrosión en fase líquida y a temperatura alta que, por lo general, ocurre en donde las temperaturas del metal se encuentran en el rango de 593 a 816°C. Esta puede dañar los tubos, los cuales se enfrían, o bien puede alterar el equipo de la corrosión del lado del hogar o bien convertirse en un problema cuando se cambian la alimentación del combustible o el tipo de éste. Se presenta la corrosión por ceniza de combustible cuando, sobre el tubo, se forma escoria fundida. La rápida oxidación resultante del metal reduce el espesor de la pared, lo cual, a su vez, reduce el área que soporta la carga. Esta área que soporta la carga conduce a un incremento en los esfuerzos a través de la región adelgazada. Llega un momento en que la influencia combinada del nivel incrementado de los esfuerzos y las temperaturas altas del metal conducen a una falla por rotura por flujo plástico.¹¹

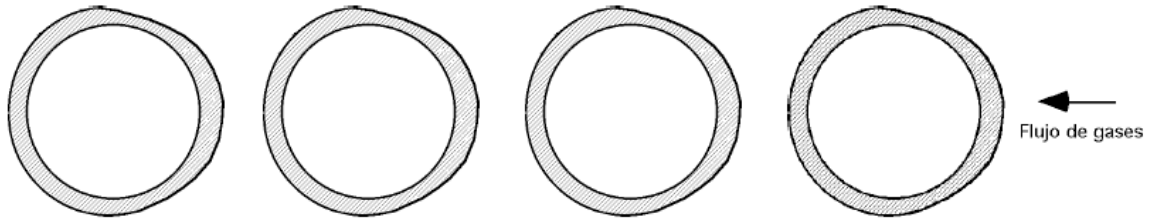
La corrosión externa de los tubos de los sobrecalentadores y recalentadores se concentra aguas arriba del tubo, tal como se observa en la figura 1.

a) La superficie corroída del tubo está recubierta por un tipo de ataque de macropicaduras poco profundas (corrosión alveolar superficial).

b) La magnitud de la corrosión se mide por la disminución del espesor de la pared. Según sean las condiciones locales varía considerablemente a lo largo del tubo, dependiendo de: la posición del tubo en el banco o en la placa colgada, proximidad de sopladores, composición de las deposiciones de ceniza, temperatura de los humos y del metal tubular.

Los valores máximos de la corrosión se encuentran en los tubos colgados de salida del sobrecalentador radiante, o del recalentador, que se encuentran frente a los sopladores retráctiles.¹²

Figura 1. Secciones transversales de tubos colgados de sobrecalentadores secundarios corroídos.



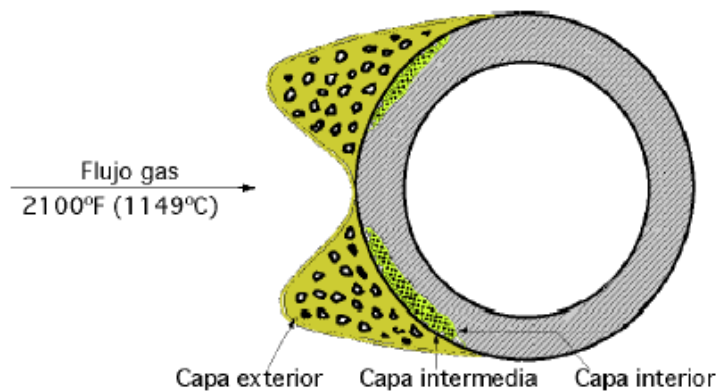
2.2.2. Deposición de cenizas corrosivas

La corrosión rara vez se presenta en los tubos de un sobrecalentador o recalentador que tengan sólo deposiciones de ceniza volante en polvo. La corrosión viene casi siempre asociada con deposiciones sinterizadas o escorias, que están fuertemente ligadas a los tubos. Las deposiciones constan al menos de tres capas distintas como se muestra en la figura 2.¹³

Capa exterior

Forma la masa de la deposición, y tiene una composición similar a la de la ceniza volante en polvo. Esta capa es dura y frágil, pero tiene una estructura porosa a través de la cual se pueden difundir los gases; es inocua por sí misma y juega un papel importante en la formación de la capa intermedia que contiene agentes corrosivos.

Figura 2. Deposición de ceniza sobre un tubo recalentador



Capa intermedia

Si la corrosión es severa es fundida y semivitrificada; la capa es muy difícil de retirar porque está firmemente ligada a la superficie corroída que constituye la capa interior. Cuando se calienta en aire, la capa intermedia funde alrededor de los 538°C y se decolora y endurece lentamente hasta formar una masa sólida que tiene aspecto de herrumbre. Los análisis químicos de la misma revelan que contiene mayores concentraciones de potasio, sodio, y azufre, que las de la ceniza originaria. Una gran parte de la deposición intermedia es ácida y soluble en agua.

La identificación de los compuestos que configuran la capa intermedia es difícil porque sus constituyentes no están bien cristalizados. Los sulfatos simples están ausentes y los sulfatos complejos alcalinos se detectan irregularmente.

Los compuestos más comunes son $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ y $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ y también pueden estar presentes otros sulfatos alcalinos complejos que, cuando funden, corroen rápidamente la mayor parte de los aceros aleados del sobrecalentador.

La corrosión comienza entre 538 y 621°C y depende de la cantidad de sulfatos complejos de sodio y potasio y de que estos compuestos sean de hierro o de aluminio.

Cuando el sulfato de hierro – sodio constituye la mayor parte de la capa intermedia, la corrosión comienza a temperaturas más bajas; la corrosión es más severa y persiste en un mayor campo de temperaturas cuando domina el sistema sulfato aluminio-potasio.

Capa interna

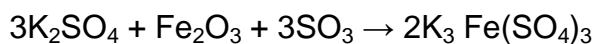
Si se retira la capa intermedia, se observa una capa interna brillante de color negro, que parece haber remplazado el óxido protector del tubo. Esta capa está compuesta por productos de corrosión, óxidos, sulfuros y sulfatos de hierro y de otros elementos de aleación que hay en el metal tubular.¹⁴

2.2.3. Mecanismos de la corrosión de la ceniza de carbón

Los elementos presentes en la corrosión de la ceniza de carbón (Na, K, Al, S, Fe) provienen de la materia mineral que tiene el carbón. Los minerales que facilitan esos elementos incluyen pizarras, arcillas y piritas que se encuentran en todos los carbones. Durante la combustión del carbón estos minerales están expuestos a temperaturas elevadas y a fuertes efectos reductores del carbono, durante períodos de tiempo muy cortos. Algunos de los alcalinos se desprenden o volatilizan como compuestos que tienen puntos de rocío entre 538 y 704°C aproximadamente. La piritita se oxida y libera SO₂ con la formación de una pequeña cantidad de SO₃ y dejando un residuo de óxido de hierro Fe₂O₃.¹⁵

La mayor parte de la materia mineral, o sus productos derivados, reacciona para formar partículas vitrificadas de ceniza volante en polvo que incluidas en el flujo de humos, tienden a depositarse sobre las superficies tubulares, de forma selectiva, con las consiguientes reacciones entre estos materiales que se producen durante largos períodos de tiempo. En la formación de las deposiciones corrosivas, el polvo se deposita en los tubos del sobrecalentador y recalentador; los alcalinos y los óxidos de azufre se difunden lentamente a través de la capa de polvo, hacia la superficie tubular.

En la zona de deposición de ceniza de menor temperatura, las reacciones entre los alcalinos, los óxidos de azufre y los componentes de hierro y aluminio del polvo, dan lugar a sulfatos alcalinos complejos, como los que se indican para el potasio en las reacciones siguientes:



La formación de trisulfatos alcalinos de hierro requiere una alta concentración de SO₃(g), generado por oxidación heterogénea de SO₂(g) dentro del depósito, es decir, el Fe₂O₃(s) cataliza la oxidación del SO₂(g) a SO₃(g)^{16,17,18,19}.

Con el sulfato de sodio (Na_2SO_4), ocurren reacciones similares, aunque los sulfatos complejos de sodio son menos aptos para formarse a temperaturas altas, debido a su baja estabilidad²⁰.

2.2.2.1. Mecanismos de corrosión por depósitos compuestos por cloro

La presencia de cloruros alcalinos produce velocidades de corrosión altas muy por debajo del punto de fusión de las sales puras. Los cloruros alcalinos incrementan significativamente la velocidad de oxidación, tanto de aceros austeníticos como de ferríticos a temperaturas por encima de los 400°C ²¹.

La presencia de cloruros en los depósitos se puede resumir, básicamente, en dos formas:

- Por generación de presiones parciales altas de especies cloradas que se generan en el depósito cerca de la superficie metálica, causando un mecanismo de corrosión similar al del ataque en fase gaseosa. La generación de especies cloradas gaseosas podría originarse a partir de la sulfatación de cloruros alcalinos ó por reacción entre cloruros del depósito y la capa de óxido del metal.
- Los cloruros en el depósito forman eutécticos a bajas temperaturas y causan la fusión de la capa de óxido.

Es importante centrar el efecto del NaCl(s) en las aleaciones, ya que este es el componente principal de los depósitos formados durante la combustión del carbón.

Varios autores afirman:

La deposición de NaCl(s) puede causar agrietamiento de la capa de óxido si las partículas de sal permanecen en contacto con la superficie de dichas capas a 700°C ²².

La adición de NaCl(s) en el acero causa oxidación activa a 500°C y la velocidad de corrosión es proporcional al área cubierta con NaCl(s) , lo cual está muy por debajo del punto de fusión del NaCl(s) (801°C). Se demostró que la temperatura

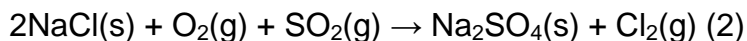
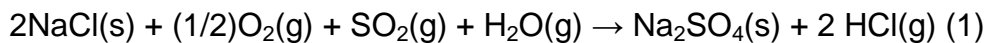
tiene una gran influencia en la ganancia de masa. A temperatura baja (450° C), la velocidad de oxidación es pequeña, y se incrementa a temperaturas altas. A 450° C, la velocidad de corrosión sigue una ley parabólica mientras que, a 650° C, la velocidad de corrosión muestra una relación casi lineal²³.

Se concluyó también que el NaCl(s) aumenta la oxidación de las aleaciones por reacciones de oxiclорación, ya que esas causaban la formación de una capa de óxido porosa²⁴.

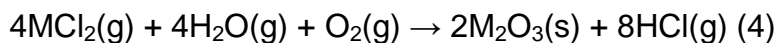
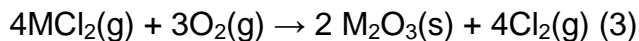
El NaCl en fase vapor puede causar la rotura de las capas de óxido protectoras, principalmente de Cr₂O₃(s) y en el mecanismo de corrosión se forma Na₂CrO₄(s). El cloro liberado puede, posteriormente, reaccionar con la aleación para formar cloruros de cromo y níquel²⁵.

2.2.2.2. Sulfatación de los cloruros alcalinos dentro de los depósitos

Muchos autores sugieren que la sulfatación de los cloruros alcalinos en los depósitos los convierte en los responsables del aumento de la corrosión^{26,27,28}. Los cloruros de sodio depositados reaccionan con el SO₂(g) y/o el SO₃(g) formando sulfatos de sodio, lo cual está de acuerdo con la termodinámica de la reacción tal como se describe en las reacciones (1) y (2), donde, el HCl(g) se forma preferiblemente en presencia de vapor de agua:



El HCl(g) difunde hacia la superficie para formar cloruros metálicos volátiles, FeCl₂(s) ó CrCl₂(s). Una parte del producto MCl₂(g) difunde a través del depósito hacia áreas con presiones más altas de O₂(g) donde el MCl₂(g) puede reaccionar con el O₂(g) para formar óxidos metálicos por las reacciones (3) y (4):



donde M= {Fe, Cr, Ni}

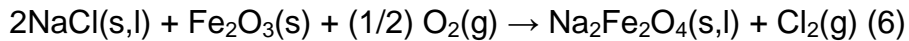
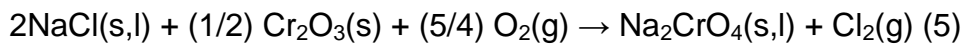
Debido a estas reacciones, el $\text{HCl}(\text{g})$ ó el $\text{Cl}_2(\text{g})$ son liberados y pueden difundir de nuevo hacia la superficie metálica, reforzando el proceso. De esta manera, la reacción neta conduce a un transporte continuo del metal desde la intercara metal óxido hasta zonas de mayor presión parcial de oxígeno en el gas circulante.

Se ha argumentado que la sulfatación de cloruros alcalinos tiene lugar, principalmente, cerca de la superficie exterior del depósito, y que la mayor parte del cloro formado en la reacción (4) se pierde en la atmósfera de la caldera y, por tanto, sólo una pequeña parte difunde hacia la superficie metálica. La sulfatación en fase sólida puede tener lugar por medio del $\text{SO}_2(\text{g})$ y $\text{SO}_3(\text{g})$ siendo, esta última, la vía más rápida. En la composición del gas de la caldera sólo existen pequeñas concentraciones de $\text{SO}_3(\text{g})$; sin embargo, el $\text{SO}_3(\text{g})$ se puede formar dentro del depósito por acción catalítica del $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ presente en la capa de óxido. Esto podría ser la causa de que la sulfatación tuviera lugar en la parte interna del depósito, liberando especies cloradas muy cerca del metal²⁹.

El NaCl en presencia del gas es una mezcla muy corrosiva para los aceros y la eliminación de $\text{SO}_2(\text{g})$ del gas hace disminuir la intensidad de corrosión. El sulfato como producto de corrosión de las muestras que tienen $\text{NaCl}(\text{s})$ como depósito y $\text{SO}_2(\text{g})$ en el gas, indica que la reacción con el $\text{SO}_2(\text{g})$ es importante ya que es la única fuente de azufre. Existe sinergia entre el $\text{SO}_2(\text{g})$ y el $\text{NaCl}(\text{s})$, ya que la corrosión es más elevada cuando el depósito de $\text{NaCl}(\text{s})$ está presente junto con $\text{SO}_2(\text{g})$, siendo menor cuando se suman sus efectos individualmente. La presencia de cloro en los residuos era responsable de la severa corrosión en incineradoras de residuos³⁰. La presencia de gases agresivos y depósitos de cenizas (consistentes básicamente en $\text{NaCl}(\text{s})$ y $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{s})$) incrementan la velocidad de corrosión de una forma sinérgica. Además la sulfatación del $\text{KCl}(\text{s})$ en el depósito por $\text{SO}_2(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$ es la iniciación de la reacción del mecanismo de oxidación activa, porque la sulfatación sólo puede ocurrir cuando tanto los depósitos como los gases agresivos están presentes³¹.

2.2.2.3. Reacción entre las especies cloradas del depósito y los óxidos metálicos

En vez de que el $\text{Cl}_2(\text{g})$ se genere por sulfatación de cloruros alcalinos, los cloruros alcalinos reaccionan con la capa de óxidos según las siguientes reacciones: ³²



Ambas reacciones dan como resultado presiones altas de $\text{Cl}_2(\text{g})$.

2.2.2.4. Reacciones debidas a compuestos clorados fundidos

El $\text{NaCl}(\text{s})$ tiene un punto de fusión de 801°C pero, junto con otras sustancias, puede formar eutécticos a temperaturas más bajas. Las fases fundidas incrementan la velocidad de corrosión y la presencia de una fase fundida es normalmente necesaria para que existan velocidades de corrosión altas ³³.

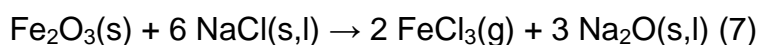
Las razones principales son:

- Las reacciones químicas suelen ser más rápidas en fase líquida que en una reacción sólido- sólido.
- Una fase líquida proporciona un electrolito o una vía para la transferencia de carga iónica.

El cloruro de potasio puede formar eutécticos con bajos puntos de fusión, con diferentes especies químicas. Son destacables las formadas por compuestos de $\text{FeCl}_2(\text{s})$ y el $\text{CrCl}_2(\text{s})$, a temperaturas entre 355°C y 470°C , respectivamente. Finalmente, el $\text{NaCl}(\text{s})$ forma, incluso eutécticos de temperatura más baja (202 - 220°C), con el $\text{FeCl}_3(\text{s})$.

En la tabla 1 se muestran los puntos de fusión de las sustancias puras y la temperatura de las mezclas eutécticas de los sistemas binarios de interés.

El $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ actúa como agente fundente en los cloruros fundidos que son los responsables de la corrosión en las incineradoras de residuos japonesas³⁴.



Se piensa que la reacción de corrosión del hierro y del cromo es autocatalítica debido a que sus cloruros son altamente volátiles a las temperaturas de trabajo de los tubos sobrecalentadores. Por el contrario, se espera que el NiO(s) sea protector ya que el producto de la reacción de disolución no es volátil y, por consiguiente la reacción de corrosión no puede automantenerse.

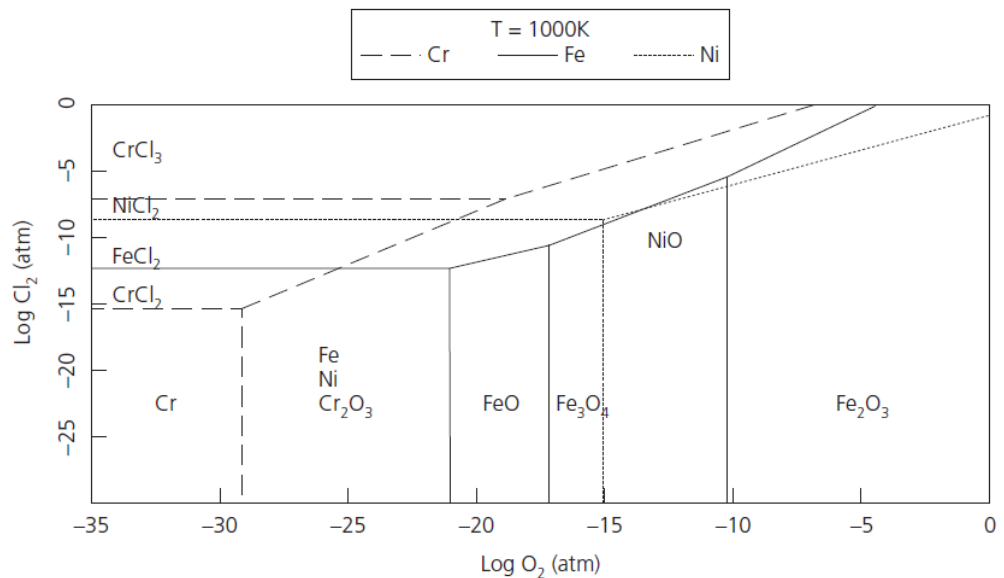
Tabla 1. Temperaturas de fusión de los compuestos puros y temperatura y composición de los eutécticos.

Compuestos	Temperatura (°C) de fusión / eutéctico
NaCl	801
KCl	772
FeCl ₂	677
FeCl ₃	300
NaCl-FeCl ₂	370-374
NaCl-FeCl ₃	151
NaCl-CrCl ₂	437
NaCl-CrCl ₃	544-593
Na ₂ Cr ₂ O ₄	792
K ₂ Cr ₂ O ₄	980
NaCl-Na ₂ Cr ₂ O ₄	557
K ₂ Cr ₂ O ₇	398

2.2.2.5. Estabilidad termodinámica de los óxidos y cloruros metálicos

A partir de los diagramas de Ellingham-Pourbaix (Fig. 3) se puede explicar la estabilidad de los óxidos y cloruros metálicos en términos de presiones parciales de cloro y oxígeno a una temperatura de 1000 K ó 727°C. Estos diagramas proporcionan información sobre qué productos de oxidación serán termodinámicamente estables en función de las presiones parciales O₂(g) y Cl₂(g).

Figura 3. Diagrama de estabilidad del Ni, Cr y Fe en función de las presiones parciales de $\text{Cl}_2(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$



Se observa que, a bajas presiones parciales de $\text{Cl}_2(\text{g})$ y moderadas de $\text{O}_2(\text{g})$, varios óxidos metálicos son estables. Por otra parte, a altas presiones de $\text{Cl}_2(\text{g})$ y bajas presiones de $\text{O}_2(\text{g})$ los cloruros metálicos presentan estabilidad.

Aunque los cloruros metálicos son sólidos a las temperaturas de trabajo de los sobrecalentadores, se caracterizan por tener una presión de vapor significativamente alta, incluso a temperaturas bajas, lo cuál puede conducir a su vaporización y rápida pérdida del metal en la superficie. Se ha sugerido que la volatilización puede contribuir al mecanismo de corrosión cuando la presión de vapor de las especies excede de 10^{-6} atm³⁵. Varios autores aseguran que la volatilización puede ser el mecanismo de corrosión dominante si la presión de vapor excede de 10^{-4} atm^{36,37}. Las velocidades del mecanismo de oxidación/cloración pueden ser sustancialmente aceleradas si se forman cloruros líquidos, los cuales pueden causar un efecto fundente en la capa de óxido. Los cloruros metálicos líquidos estarán presentes en un rango de temperatura

estrecho, justo por encima del punto de fusión de los cloruros metálicos. A temperaturas más altas los cloruros metálicos se evaporan.

2.2.2.6. Corrosión asociada a especies cloradas gaseosas

La presencia de $\text{Cl}_2(\text{g})$ y $\text{HCl}(\text{g})$ en la fase gas acelera la velocidad de corrosión de las aleaciones utilizadas para sobrecalentadores. Cuando este fenómeno ocurre en ambientes oxidantes se le conoce como oxidación activa. Se acepta, generalmente, que las especies cloradas pueden producir una rotura de la capa de óxido protectora de la superficie.

2.2.3. Etapas del mecanismo de corrosión

La mayor parte de los procesos de corrosión en caliente constan al menos de dos etapas:⁴⁰

Etapas de iniciación: En esta etapa los productos son semejantes a los obtenidos por la reacción entre el gas y la aleación en ausencia de depósitos, es decir, una formación de todos los óxidos termodinámicamente estables y protectores, con una posterior difusión en fase sólida de los elementos, a través de la capa de productos de corrosión. El oxígeno disuelto o atómico, difunde hacia el interior del material y los iones de los elementos reactivos de aleación lo hacen en sentido inverso. La reacción suele tener lugar en una de las interfases metal-óxido u óxido-metal, donde los factores cinéticos desempeñan un papel importante a la hora de determinar qué óxidos deben seguir creciendo, estos factores cinéticos están influenciados por el tipo de capa protectora.

El crecimiento de la capa de óxido depende de la clase de material metálico, atmósfera y temperatura. Si la capa formada es continua, la velocidad de corrosión es inversamente proporcional al espesor de la capa y disminuye con el tiempo de modo parabólico, o si la capa es porosa y discontinua su cinética de ataque es lineal. Sin embargo, al comienzo de la oxidación a altas temperaturas, si la capa formada no es gruesa o si el proceso ocurre a temperatura moderada, las leyes

que rigen este sistema son de tipo logarítmico o asintótico, garantizando una larga duración en servicio de las piezas metálicas. Una vez el material esté en servicio, la capa oxidada puede deteriorarse por erosión, tensiones o por depósitos. La longitud de ésta etapa varía desde unos segundos hasta miles de horas^{39,40}.

Etapa de propagación o ataque acelerado: Está directamente relacionada con las propiedades de los productos del óxido formadas en la etapa anterior, se caracteriza por un fuerte ataque sobre el material. En ésta pueden presentarse dos diferentes procesos entre los depósitos fundidos y los óxidos, dependiendo de la composición de la sal. Si la reacción tiene lugar entre los óxidos y los iones procedentes del depósito fundido, se habla de reacción en condiciones de flujo básico, y si tiene lugar entre los depósitos y los iones procedentes de los óxidos será del tipo flujo ácido^{41,42}.

2.3. ESPECIFICACIONES TÍPICAS DE LOS ACEROS USADOS A TEMPERATURA ALTA

Los aceros ferrítico-martensíticos con unas cantidades de cromo en su composición en el intervalo del 9-12% en peso, son la clase de materiales utilizados por excelencia en componentes de plantas de producción energética y otras aplicaciones que exijan el mantenimiento de las propiedades mecánicas del material durante su vida en servicio.

Los requerimientos que se han de exigir a los materiales que vayan a trabajar en plantas de generación de energía, y en general en cualquier proceso industrial que opere a temperatura elevada, son:

- Facilidad de fabricación y buena soldabilidad.
- Alto límite de rotura por fluencia en caliente hasta temperaturas de 600-650°C.
- Resistencia a fatiga térmica.
- Alta tenacidad y resistencia a la fragilización a temperatura alta durante largos periodos de tiempo.

- Resistencia a la oxidación en vapor.

Los aceros ferrítico-martensíticos cumplen con la mayoría de los requerimientos exigidos para ser utilizados en plantas de generación de energía. En general, estos aceros han sido desarrollados con el principal objetivo de maximizar el límite de rotura por fluencia en caliente⁴³.

Los aceros ferrítico-martensíticos fueron desarrollados durante la primera mitad del siglo pasado y aplicados principalmente en las industrias de generación de energía.

Los aceros originales eran aleaciones compuestas por 12 %Cr y 9-12%Cr-Mo⁴⁴, pero la necesidad de reducir los costes y aumentar la eficiencia de este tipo de plantas llevó al desarrollo de aceros mucho más aleados tal como se muestra en la tabla 2. Es a partir de la década de 1960 cuando su desarrollo ha sido más importante, incrementando sustancialmente la temperatura máxima de operación y el límite de fluencia en caliente después de 100.000 horas en servicio⁴⁵. La figura 4 presenta esta evolución, en ella se muestra, tanto la evolución química de la aleación como la mejora de las propiedades mecánicas y temperatura máxima de operación, también se muestran los ejemplos más representativos de cada generación de aceros ferrítico-martensíticos.

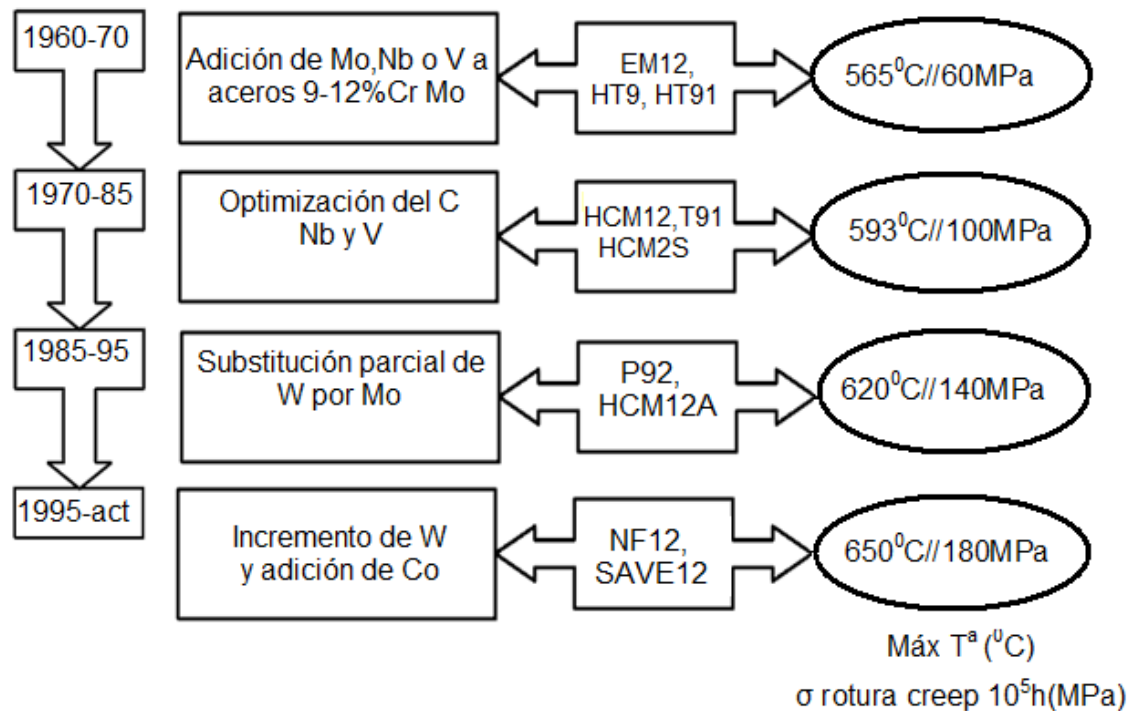
Tabla 2. Composición de los aceros ferríticos Cr- Mo según designación A 335/A 335M-90

Composición %								
Grado	% C	% Mn	% P	% S	%Si	%Cr	%Mo	Otros
P1	0,10-0,20	0,30-0,80	0,025	0,025	0,10-0,50		0,44-0,65	V 0,18 - 0,25
P2	0,10-0,20	0,30-0,61	0,025	0,025	0,10-0,30	0,50-0,81	0,44-0,65	
P5	0,15 máx	0,30-0,60	0,025	0,025	0,50 máx	4,00-6,00	0,45-0,65	N 0,030- 0,070
P5b	0,15 máx	0,30-0,60	0,025	0,025	1,00-2,00	4,00-6,00	0,45-0,65	

P5c	0,12 máx	0,30-0,60	0,025	0,025	0,50 máx	4,00-6,00	0,45-0,65	Ni máx 0,40
P7	0,15 máx	0,30-0,60	0,025	0,025	0,50-1,00	6,00-8,00	0,44-0,65	
P9	0,15 máx	0,30-0,60	0,025	0,025	0,25-1,00	8,00-10,0	0,90-1,10	Al máx 0,04
P11	0,05-0,15	0,30-0,60	0,025	0,025	0,50-1,00	1,00-1,50	0,44-0,65	
P12	0,05-0,15	0,30-0,61	0,025	0,025	0,50 máx	0,80-1,25	0,44-0,65	Cb 0,06 - 0,10
P15	0,05-0,15	0,30-0,60	0,025	0,025	1,15-1,65		0,44-0,65	
P21	0,05-0,15	0,30-0,60	0,025	0,025	0,50 máx	2,65-3,35	0,80-1,06	
P22	0,05-0,15	0,30-0,60	0,025	0,025	0,50 máx	1,90-2,60	0,87-1,13	
P91	0,08-0,12	0,30-0,60	0,020	0,010	0,20-0,50	8,00-9,50	0,85-1,05	

Fuente: Standard specification for seamless ferritic alloy-steel pipe for high temperature service.

Figura 4. Evolución de los aceros ferrítico-martensíticos 9-12% Cr-Mo a partir de la década de 1960.



Fuente: SÁNCHEZ Laura, Efecto de elementos reactivos en recubrimientos base aluminuro de hierro mediante “cvd-fbr” para aplicaciones en turbinas supercríticas.

2.3.1. Acero ASTM A335 P92

Este es un tipo de acero utilizado a temperatura alta en calderas industriales. Fue fabricado específicamente para emplearse en los tubos que transportan el vapor en su temperatura más alta, desde los sobrecalentadores a la turbina de vapor y de ésta hacia los recalentadores.

Esta aleación estandarizada por la ASTM muestra buena relación entre la resistencia a la fluencia y resistencia a la oxidación.

La composición química del acero P92 fue suministrada por la empresa Tenaris de Italia, tal como se muestra a continuación.

Tabla 3. Composición química del acero ASTM A335 P92

Grado	% C	% Mn	% P	% S	%Si	% Ni	%Cr
P92	0,115	0,454	0,013	0,0033	0,220	0,119	9,14
	% Mo	% V	% N	% W	% Nb	% B	%Al
	0,40	0,155	0,039	1,979	0,055	0,0022	0,011

La resistencia del acero a temperatura alta aumenta con la adición de elementos aleantes, haciéndolos más susceptibles a la fragilidad por revenido y agrietamiento por ciclos de calentamiento. En general, los aceros con mayor contenido de cromo son más resistentes a la corrosión por cenizas. Sin embargo, los aceros ferríticos empleados en tubos de caldera han dado mejores resultados que los austeníticos⁴⁶.

2.3.2 Propiedades mecánicas del acero ASTM A335 P92

Pruebas de dureza, resiliencia, resistencia a la tensión, fueron evaluadas por el laboratorio SMT laboratorio Prove tecnologiche ed analisi para el acero ASTM

A335 P92 obteniéndose así los siguientes resultados tal y como se muestran en la tabla 4 y 5.

Tabla 4. Ensayo de tracción del acero ASTM A335 P92

PRUEBA DE TRACCIÓN		
Esfuerzo 0,2% Mpa	Esfuerzo de rotura Mpa	Elongación %
666	805	23

Fuente: SMT Laboratorio Prove tecnologiche ed analisi (tenaris)

Tabla 5. Prueba de dureza del acero ASTM A335 P92

PRUEBA DE DUREZA ROCWELL HRC			
Superficial	22,6	23,1	22,6
Intermedia	22,7	22,2	22,4
Interna	22,7	22,7	22,6

Fuente: SMT Laboratorio Prove tecnologiche ed analisi (tenaris)

2.3.3. Influencia de elementos de aleación

La adición de uno o más elementos a la aleación hierro-carbono, puede tener efectos significativos sobre el tamaño relativo que adquieren los distintos campos de fases en el diagrama hierro-cementita⁴⁷.

Carbono

Es el elemento de aleación más importante del acero; un incremento del contenido en carbono produce una resistencia y una dureza finales mucho más altas, pero al mismo tiempo reduce la ductilidad y la tenacidad.

En aceros de baja aleación y aplicaciones a temperatura alta, el contenido en carbono se disminuye hasta un 0,15% C para asegurar la óptima ductilidad en las operaciones de soldeo, doblado y plegado; para alcanzar una adecuada resistencia a la termofluencia no se debe bajar del 0,07% carbono.

Para temperaturas inferiores a 441°C, la resistencia a la fluencia se incrementa cuando el contenido en carbono aumenta hasta el 0,04% carbono. Para temperaturas superiores a ésta, cuando el contenido en carbono se modifica, existen pequeñas variaciones en las propiedades de los materiales frente a la fluencia.

En general, un aumento en el contenido de carbono reduce las conductividades térmica y eléctrica del acero y se incrementa su dureza en el templado.

Manganeso

Es infinitamente soluble en la austenita y soluble en la ferrita hasta contenidos del 10% Mn. Cuando el acero está fundido, el manganeso se combina con el azufre residual formando sulfuros de manganeso, que tienen un punto de fusión muy superior al de los sulfuros de hierro.

Sin el manganeso se podrían formar sulfuros de hierro que funden a 982°C, lo que conduciría a una fragilidad en caliente, que es el mecanismo de falla durante las operaciones de conformación a esas temperaturas.

El manganeso facilita la maleabilidad que distingue al acero del hierro fundido, forma carburos estables, siendo la tendencia a la formación de éstos ligeramente superior a la de la formación de carburos de hierro, aunque no llega a ser tan importante como la del cromo, refuerza la disolución de sólidos, es mejor que el níquel y casi tan bueno como el cromo.

Molibdeno

Cuando se añade al acero aumentan: su resistencia, límite elástico, duración frente al rozamiento, cualidades frente a impactos y templabilidad; contribuye a la resistencia a temperaturas altas y permite calentar los aceros hasta el rojo intenso, sin pérdida de dureza.

El molibdeno incrementa la resistencia al ablandamiento durante el templado y limita el crecimiento del grano estructural del acero; hace que los aceros al cromo sean menos susceptibles a la fragilidad por revenido, siendo el aditivo simple más efectivo que incrementa la resistencia a la fluencia a temperatura alta, también aumenta la resistencia a la termofluencia a temperaturas elevadas.

Cromo

Es el único elemento altamente soluble en el hierro, pues puede llegar hasta el 20% cromo en austenita y prácticamente infinito en ferrita.

Es irremplazable para la resistencia a la oxidación en aplicaciones a temperatura alta, y a temperatura ambiente incrementa el límite elástico, la dureza y la ductibilidad del acero.

En general, las propiedades químicas del acero resultan afectadas por el contenido en carbono; altos niveles de cromo y bajos de carbono, conducen a mayor resistencia frente a la corrosión.

La adición suficiente de cromo impide la grafitización durante prolongados períodos de servicio a temperaturas altas.

El contenido en cromo disminuye la conductividad térmica y eléctrica y aumenta la resistencia a la corrosión y a la exfoliación.

Níquel

Cuando al acero se le añade níquel aumenta su tenacidad, especialmente si su contenido es superior al 1% Ni. Mejora la resistencia a la corrosión en algunos medios, si se llega a contenidos en Ni del 5%.

En los aceros ferríticos de baja aleación, el Ni es ligeramente beneficioso para elevar las propiedades frente a la fluencia, ya que reduce el coeficiente de dilatación térmica y disminuye las conductividades eléctrica y térmica.

A temperaturas elevadas, el Ni no favorece la resistencia frente a los compuestos sulfurosos. El níquel en cantidades apropiadas restituye la austenita del acero.

Cobalto

Es el único elemento que impide el templado de los aceros, por lo que cuando se añade cobalto a una matriz austenítica, se convierte en un potente reforzador de la disolución y formador de carburos. Mejora la resistencia a la fluencia.

Wolframio

El wolframio actúa de forma parecida al molibdeno, siendo un potente formador de carburos y un reforzador de disoluciones sólidas.

Forma carburos resistentes a la abrasión en los aceros especiales para herramientas, desarrolla dureza frente a las temperaturas altas de templado y en algunos aceros contribuye a la resistencia frente a la termofluencia.

Vanadio

Es un agente desgasificador y desoxidante, aunque esta peculiaridad se usa poco debido a su elevado costo. En los aceros se emplea como elemento de aleación para aumentar la resistencia, la tenacidad y la dureza; forma carburos, y estabiliza la estructura, especialmente a temperaturas altas; minimiza la tendencia al crecimiento del grano lo que permite el tratamiento térmico a temperaturas más elevadas, e intensifica las propiedades de los elementos que se suelen incluir en la composición de los aceros aleados.

Pequeños contenidos en vanadio, entre 0,1 y 0,5%, acompañados del correspondiente tratamiento térmico, en aceros que contienen entre 0,5 y 1,0% de molibdeno, producen mejoras notables en las propiedades frente a la termofluencia a temperaturas altas.

Niobio

El niobio es uno de los formadores de carburos más potentes que se conocen. Es efectivo en las aleaciones austeníticas de Cr-Ni (en las que reaccionan rápidamente con el C), que en las aleaciones de Cr, circunstancia que permite que el Cr quede en la disolución sólida y en la concentración necesaria para poder mantener la resistencia a la corrosión.

El Nb se emplea mucho para reducir las tendencias al templado al aire y para incrementar la resistencia a la oxidación de los aceros con un máximo de 14% Cr. En los aceros es empleado para mejorar sus propiedades a temperaturas altas.

Boro

El boro combinado con el molibdeno es un potente estabilizador de la bainita. Pequeñas cantidades de boro, en presencia de molibdeno, impiden la formación de martensita y facilitan la completa transformación a bainita, antes de que se alcance la temperatura de transformación Ms.

La bainita mejora la resistencia y la estabilidad de los aceros al Cr-Mo, destinados a la fabricación de recipientes a presión.

Nitrógeno

En aceros al carbono de baja aleación se emplea en casos de endurecimiento superficial, lo que se consigue mediante la difusión de níquel naciente en la superficie del acero.

El N₂ y el C son reforzadores intersticiales en las disoluciones sólidas.

Aluminio

El aluminio es un componente secundario, propio de los aceros de baja aleación. Es un eficiente desoxidante y se utiliza mucho en la producción de los llamados aceros calmados (desgasificados).

Cuando el aluminio se añade en cantidades apreciables, puede llegar a formar escamas fuertemente adheridas de óxido refractario, aumentando la resistencia

frente a la exfoliación. Sin embargo, resulta difícil añadir cantidades notables de aluminio, sin que se presenten otros efectos indeseables. Las proporciones normales del orden del 0,015 y 0,080%, no mejoran la resistencia frente a las formas ordinarias de corrosión.

Como resultado de su afinidad por el O_2 , los aceros altos en aluminio suelen contener numerosas inclusiones de alúmina, que pueden provocar corrosiones y picaduras.

El aluminio cuando se aplica sobre el acero como revestimiento superficial, aumenta la resistencia a la oxidación, tal como se hace en el proceso de impregnación con aluminio o calorización.

Una excesiva cantidad de aluminio tiene un efecto negativo sobre las propiedades del material, frente a la termofluencia, particularmente en el caso del acero al carbono: lo que se puede atribuir a la influencia que tiene el aluminio sobre el afino del grano y sobre la aceleración de la esferoidización y grafitización de los carburos.

Silicio

El Si contribuye a la calidad del acero, como consecuencia de sus propiedades desoxidantes y desgasificadoras elevadas. La resistencia a la oxidación y la estabilidad superficial del acero se pueden mejorar mediante la adición de silicio.

Cuando el silicio se añade en cantidades inferiores al 2,5%, la resistencia máxima del acero aumenta sin perder ductilidad. Contenidos en silicio superiores al 2,5% provocan fragilidad.

El silicio aumenta la conductividad eléctrica del acero y disminuye sus pérdidas por histéresis, por lo que los aceros al silicio se utilizan en toda clase de aparatos eléctricos.

Fósforo

Cuando se disuelve una cantidad menor a un 0,20% P, es un endurecedor muy efectivo.

En los aceros aleados destinados a la construcción de calderas, el contenido permisible de fósforo es menor que en los aceros mecanizables, siendo la presencia de fósforo censurable con vistas a las operaciones de soldadura.

El fósforo se utiliza como elemento de aleación (hasta el 0,15%) en aceros de baja aleación y en aceros de resistencia alta, que requieran mayor límite elástico y más resistencia a la corrosión atmosférica. Frente a ciertos ácidos, un alto contenido en fósforo puede aumentar la velocidad de corrosión.

Azufre

Es un elemento indeseable en todos los aceros, por lo que se han desarrollado muchos procesos para evitar su presencia en los mismos. No obstante, en algunos casos se añade azufre al acero para aumentar su maquinabilidad, empleándolo como los demás aditivos que mejoran la mecanización, como el P, Ca, Pb, Bi, Se y Te.

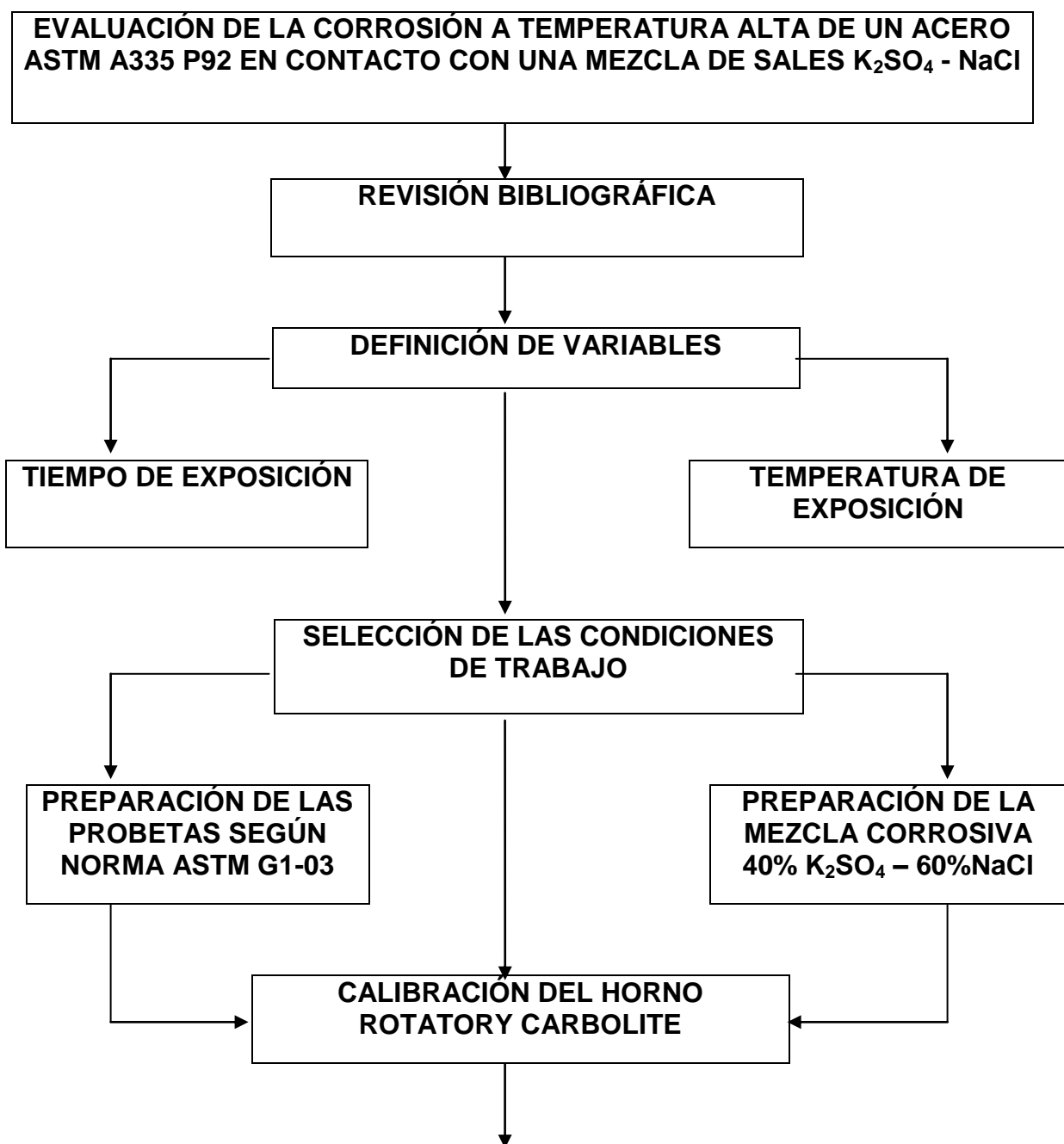
Varios de estos elementos son virtualmente insolubles en el acero; tienen puntos de fusión muy bajos o forman compuestos que tienen bajos puntos de fusión. Estos compuestos pueden dar lugar a fragilidad del metal líquido o fragilidad en caliente, incluso a temperaturas moderadamente altas⁴⁸.

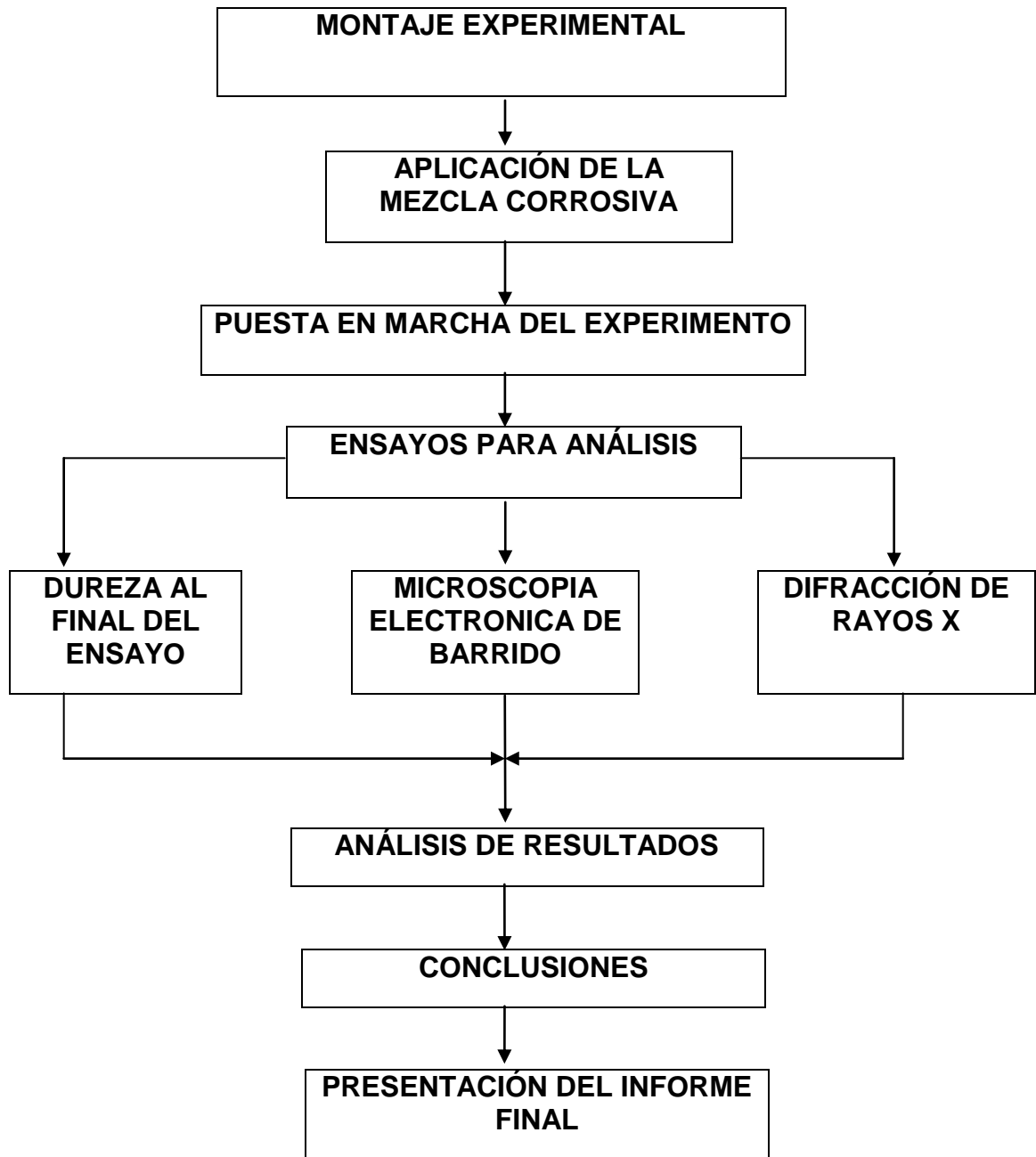
3. PLAN DE TRABAJO

3.1. METODOLOGÍA

La metodología que se aplicó en la investigación se describe en la figura 5.

Figura 5. Diagrama de flujo de la metodología aplicada en esta investigación.





3.2 DEFINICIÓN DE VARIABLES

Las variables a considerar son la temperatura y el tiempo de exposición.

3.2.1 Tiempo de exposición

Los tiempos de ensayo de las probetas fueron de 1,3,10,30,100 y 150 horas de exposición según lo indica la norma europea Discontinuous Corrosion Testing in High Temperature Gaseous Atmospheres.

3.2.2 Temperatura de exposición

Se tomaron intervalos de temperatura de 50°C, y las evaluadas fueron a 500, 550, 600, 650 y 700°C.

3.3 SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO

3.3.1 Preparación de probetas para el ensayo

La composición química del acero ASTM A335 P92 fue suministrada por el laboratorio de pruebas tecnológicas y de análisis de Italia (Ansaldo Caldaie S.p.A) tal como se muestra a continuación

Tabla 3. Composición química del acero ASTM A335 P92

Grado	% C	% Mn	% P	% S	%Si	% Ni	%Cr
P92	0,115	0,454	0,013	0,0033	0,220	0,119	9,14
	% Mo	% V	% N	% W	% Nb	% B	%Al
	0,40	0,155	0,039	1,979	0,055	0,0022	0,011

El acero ASTM A335 P92 utilizado en la investigación fue maquinado en forma de paralelepípedo regular a dimensiones de $\approx 20\text{mm} \times 15\text{mm} \times 2\text{mm}$. Las probetas fueron lijadas en todas sus caras con papel de carburo de silicio hasta alcanzar un acabado superficial con lija número 600, posteriormente fueron desengrasadas sumergiéndolas en alcohol isopropílico e introduciéndolas en un baño ultrasónico

durante 5 minutos. Se tomaron las dimensiones de cada una de las probetas usando un calibrador digital y se registraron los valores generados. Posteriormente se secaron con aire caliente y se almacenaron en un desecador.

El procedimiento anterior es la caracterización de la norma ASTM G1-03 Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.

Para hacer la respectiva comparación de la microestructura metalográfica final e inicial, se preparó una probeta en las condiciones de entrega del material y una probeta en la condición final del ensayo. Para esto se utilizó lija 400 hasta grado 600, posteriormente se pulió en paño y finalmente se sometió a ataque electrolítico con reactivo de ácido oxálico cuyo contenido fue de 10g de ácido oxálico y 100 cc de H₂O. Este reactivo revela la estructura y los posibles carburos presentes en esta microestructura.⁴⁹

Fotografía 1. Ataque electrolítico, laboratorio metalografía sede UIS



Fuente: Los autores

3.3.2 Preparación de la mezcla corrosiva

La mezcla corrosiva utilizada fue una solución de sales de sulfato de potasio y cloruro de sodio (K₂SO₄ –NaCl), disueltas en agua destilada en una relación 40% de K₂SO₄ y 60% de NaCl. Para esto se preparó por separado una solución de

40% p/v de K_2SO_4 y otra solución al 60% p/v de NaCl, luego se agregaron en cantidades iguales en una sola solución.

La aplicación de la mezcla corrosiva se realizó usando un atomizador o spray según lo indica la norma Discontinuous Corrosion Testing in High Temperature Gaseous Atmospheres.

3.3.3 Calibración del horno rotatory carbolite

Este horno está construido de un acero recubierto con zinc y epoxi estufado, y tiene un rango de operación de 100-1000°C; cuenta con un controlador eléctrico de temperatura cuya precisión es de $\pm 5^\circ C$.

Fotografía 2. Horno Rotatory Carbolite del grupo de investigación en corrosión GIC, sede UIS Guatimar



Fuente: Los autores

La calibración del horno se realizó buscando el punto de menor variación de temperatura, para esto se ubicó un lector de temperatura y una termocupla en un punto fijo para medir externamente las temperaturas en distintas posiciones dentro del horno, ver anexo C.

3.4 MONTAJE EXPERIMENTAL

Se inició con el calentamiento del horno rotatory carbolite a la temperatura de ensayo, posteriormente se le aplicó la mezcla de sales a cada una de las probetas y se introdujeron en el horno para dar inicio al ensayo. Para cada temperatura se utilizaron seis probetas, una para cada tiempo de exposición, para un total de 30 probetas.

3.4.1 Aplicación de la mezcla corrosiva

Para la aplicación de la mezcla corrosiva, las probetas fueron calentadas a una temperatura de $\approx 200^{\circ}\text{C}$ durante 3 minutos en una plancha de calentamiento. Posteriormente la mezcla corrosiva fue rociada con un spray hasta un peso promedio de $1\text{-}10\text{ mg/cm}^2$, dando como resultado un fino y homogéneo depósito de sales. Para garantizar la uniformidad en peso de la mezcla corrosiva sobre las probetas se diseñó el siguiente dispositivo el cuál asegura que la distancia de rociado fue la misma durante la aplicación del depósito.

Fotografía 3. Simulación de aplicación del depósito $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$



Fuente: Los autores

3.4.2 Puesta en marcha del experimento

Se ubicaron las probetas en el horno y se inició el conteo del tiempo de ensayo. Después de 1,3,10,30,100 y 150 horas respectivamente, las probetas fueron retiradas del horno y fueron rociadas nuevamente con la misma solución de sales a tiempos de 10, 30 y 100 horas de exposición. Finalmente y después del enfriamiento las probetas fueron pesadas y almacenadas en un desecador.

3.4.3 Ensayos para análisis

Después de finalizar el experimento se realizaron pruebas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido SEM-EDS, así como ensayos de dureza y análisis metalográfico. La prueba de SEM-EDS se realizó a la probeta de 700°C a un tiempo de exposición de 150 horas; la prueba de difracción de rayos X se realizó a la probeta de 700°C a un tiempo de exposición de 100 horas. Estos parámetros fueron seleccionados ya que la velocidad de corrosión presenta mayor criticidad bajo estas condiciones de temperatura y tiempos de exposición. Además se realizó la prueba de dureza al final del ensayo a las probetas expuestas a 150 horas y temperaturas de 500, 550, 600, 650 y 700°C con el fin de establecer posibles cambios debido a la variación de la temperatura.

3.5. RESULTADOS

Los datos obtenidos en el experimento y los resultados de las pruebas fueron registrados.

3.5.1. Análisis de resultados

En base a la información y los resultados, se discutieron datos obtenidos.

3.6 CONCLUSIONES

En las conclusiones se representan las síntesis de los resultados obtenidos durante la investigación.

3.7 PRESENTACIÓN DEL INFORME FINAL

La fundamentación teórica recopilada, los resultados obtenidos, y las conclusiones serán compiladas en este informe final.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se mostrarán con detalle los resultados obtenidos en la presente investigación.

Para evaluar la velocidad de corrosión del acero ASTM A335 P92 en presencia de una mezcla de sales de K_2SO_4 y NaCl, se analizaron las curvas obtenidas de ganancia de peso en función del tiempo y temperatura de exposición.

En relación, se tomaron los datos obtenidos de ganancia de masa del trabajo de grado “oxidación isotérmica y cíclica del acero ASTM A335 P92 a alta temperatura”⁵⁰, con el fin de comparar las curvas de ganancia de masa por oxidación de las probetas sin deposición de sales con las curvas de ganancia de masa por deposición de sales.

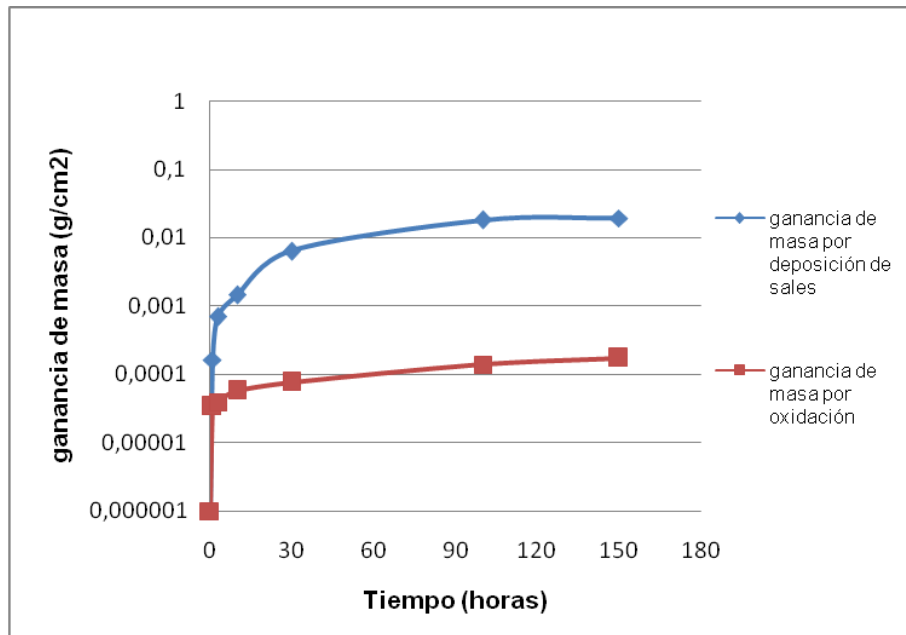
Las pruebas de rayos X y microscopía electrónica de barrido con sonda EDS fueron empleadas para hacer la respectiva caracterización de los productos de corrosión. A su vez se tomaron datos de dureza al final del ensayo y se realizó un análisis metalográfico del material en estado de entrega y posterior al ensayo con el fin de comparar el posible cambio microestructural en el acero por efecto de la temperatura y el tiempo de exposición.

4.1. VELOCIDAD DE CORROSIÓN

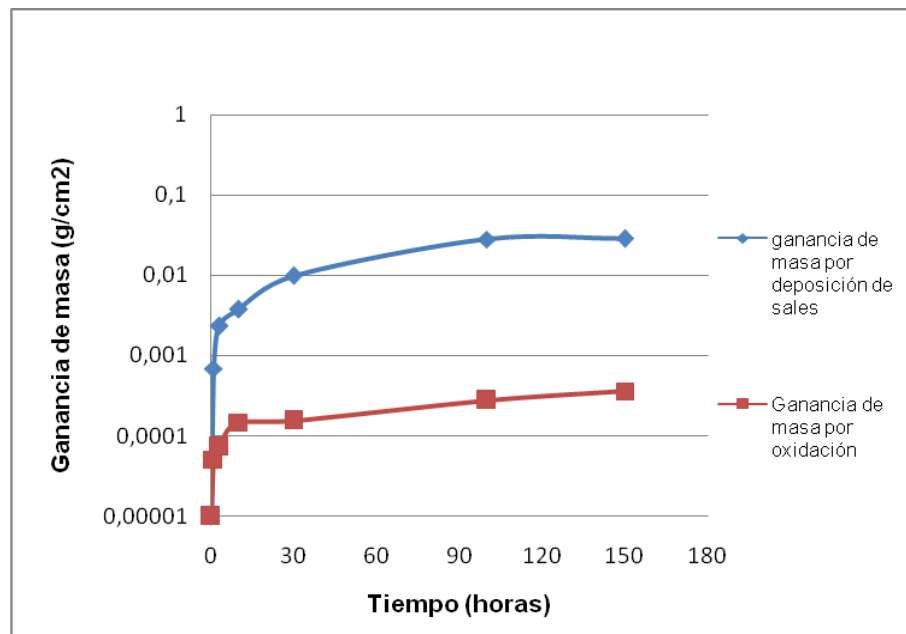
Los datos que se registraron para calcular la velocidad de corrosión expresadas en ganancia de masa por unidad de área (g/cm^2), a las respectivas temperaturas y tiempos de exposición se muestran en el anexo A.

En las gráficas 1 a 5, se muestran las curvas características de ganancia de masa por deposición de sales y ganancia de masa por oxidación para cada una de las temperaturas de ensayo de las probetas de acero ASTM A335 P92.

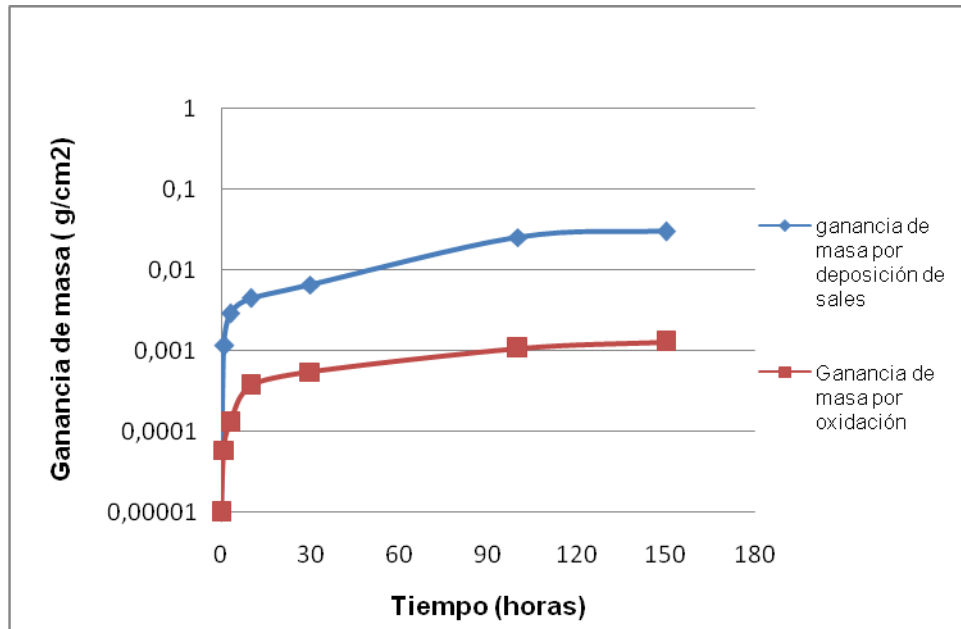
Gráfica 1. Variación de la ganancia de masa con el tiempo a 500°C



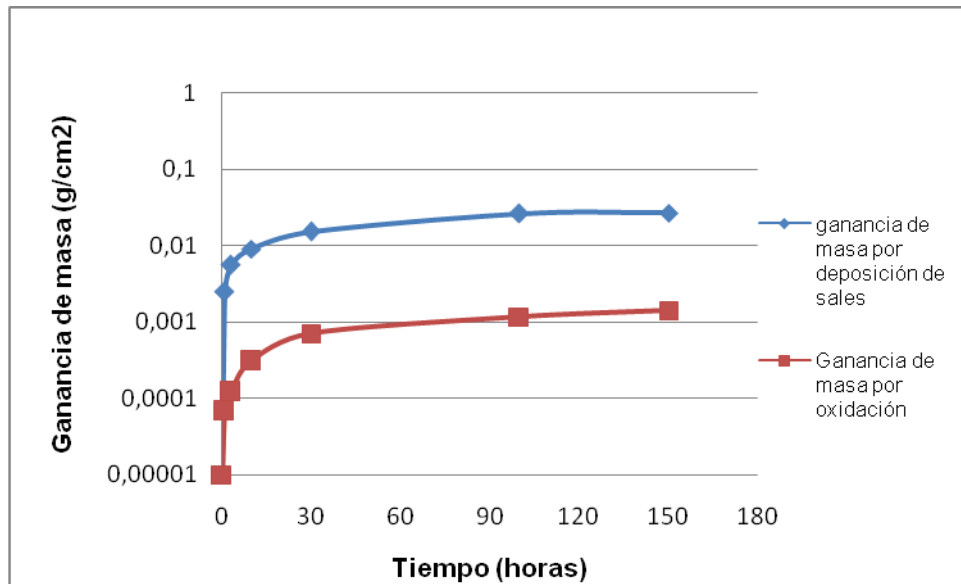
Gráfica 2. Variación de la ganancia de masa con el tiempo a 550°C



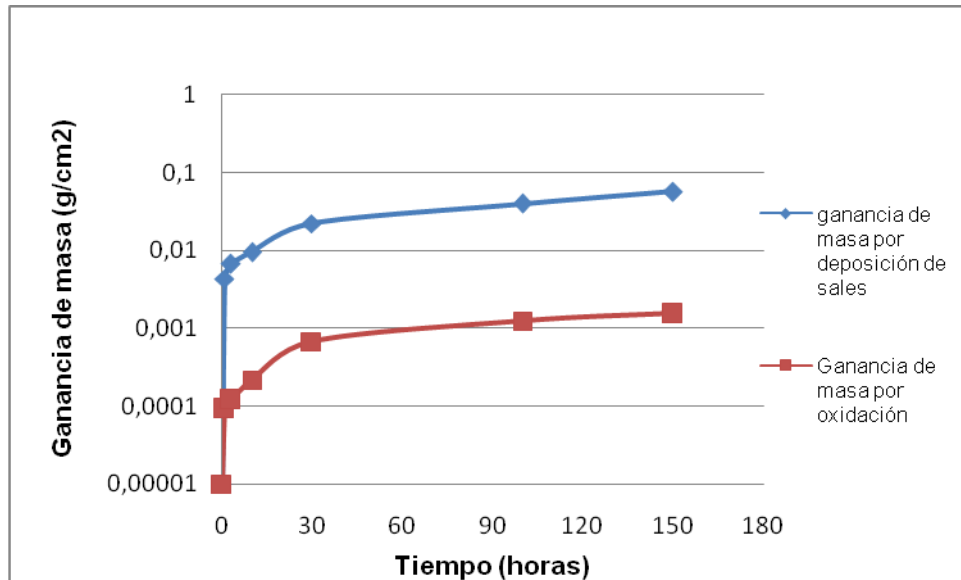
Gráfica 3. Variación de la ganancia de masa con el tiempo a 600°C



Gráfica 4. Variación de la ganancia de masa con el tiempo a 650°C



Gráfica 5. Variación de la ganancia de masa con el tiempo a 700°C



Las curvas de ganancia de masa por unidad de área, muestran un claro y notorio incremento de las velocidades de corrosión de las probetas con la deposición de la mezcla de sales en comparación con las obtenidas en ganancia de masa por oxidación.

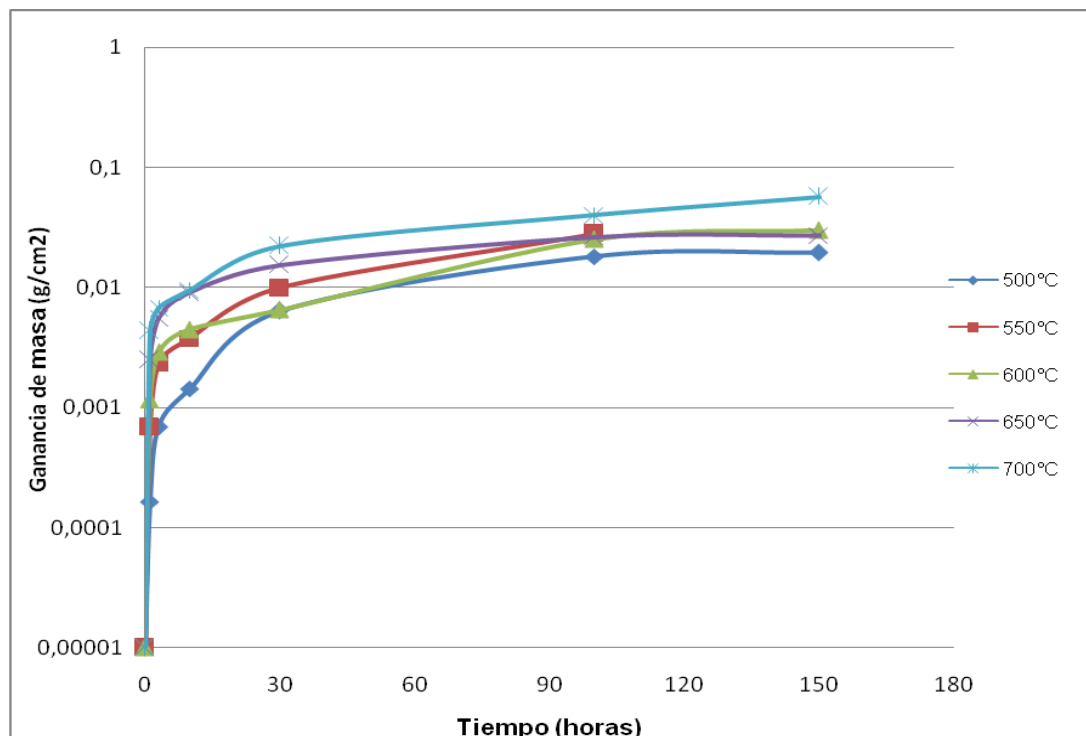
Los valores de ganancia de masa de las dos curvas varían y su aumento viene determinado por la influencia que ejerce la aplicación de la mezcla corrosiva, lo que generó incrementos en la ganancia de masa del orden de 0,0001 hasta 0,05 g/cm² en las probetas con el depósito comparadas con las de oxidación.

La ganancia de masa hasta las 150 horas de exposición, muestra una proporcionalidad directa con el tiempo, lo que indica que a mayores tiempos de exposición del acero en el horno, mayor es ganancia de masa. Las gráficas inicialmente muestran un comportamiento de tipo parabólico, lo que demuestra que sobre los primeros tiempos de exposición, aproximadamente en las primeras 30 horas se da un aumento progresivo de ganancia de masa mostrando un

fenómeno de corrosión acelerada. Sobre las 30 horas, y por encima de estos tiempos de permanencia, se asume un aumento mínimo, aparentemente constante, es decir la capa de óxidos adquiere un comportamiento protector. Este es el comportamiento típico que se espera obtener con los materiales utilizados a temperaturas altas.

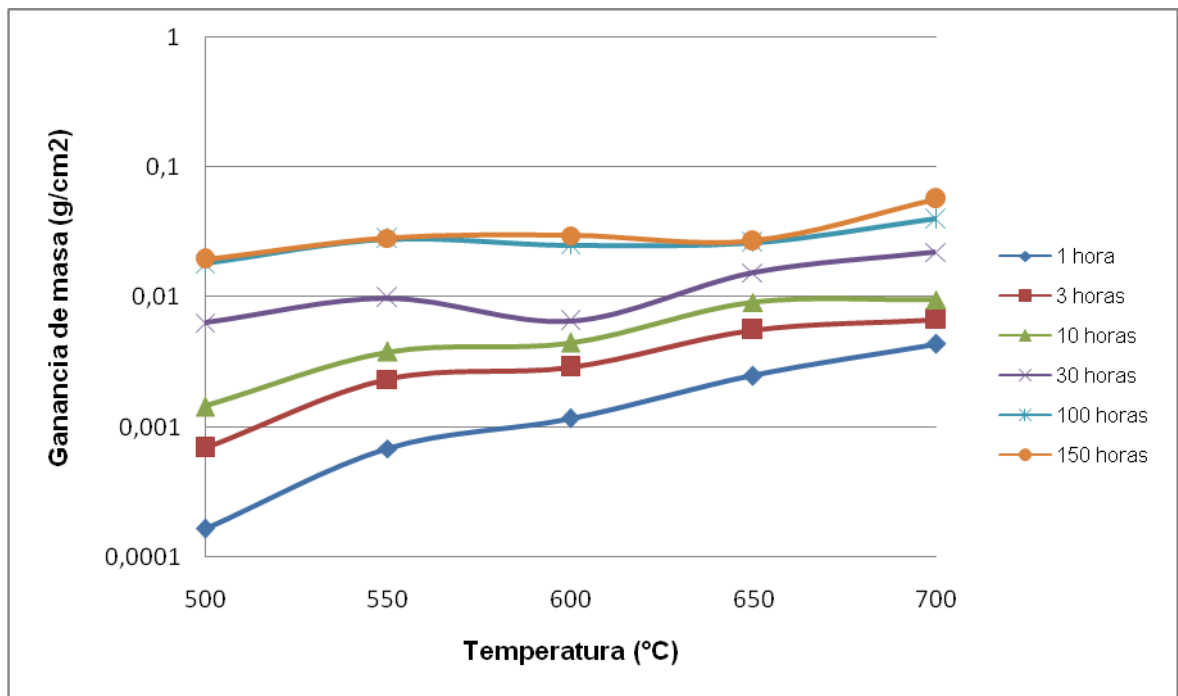
A mayor temperatura, mayores son los daños por corrosión en los elementos estructurales de las calderas, y mayores las velocidades de corrosión en las paredes del tubo (incremento de ganancia de masa), como se muestra en la gráfica 6, donde se aprecia que las probetas expuestas a 700°C experimentaron ganancias de masa más elevadas comparadas con las expuestas a temperaturas más bajas.

Gráfica 6. Variación de la ganancia de masa vs tiempo (temperatura de exposición constante)



Además, al aumentar la temperatura, aumenta la fluidez de la sal líquida permitiendo reacciones entre la capa intermedia (óxidos) y la capa externa (deposición de sales), por lo que los óxidos protectores están siendo eliminados constantemente. Esto también lo muestra la gráfica 6 donde la curva correspondiente a 500°C muestra una ganancia de masa baja, comparada con la curva obtenida a temperaturas más elevadas, esto es debido, a que a temperaturas bajas la sal no alcanza totalmente la fase líquida.

Gráfica 7. Variación de la ganancia de masa vs temperatura (tiempo de exposición constante)

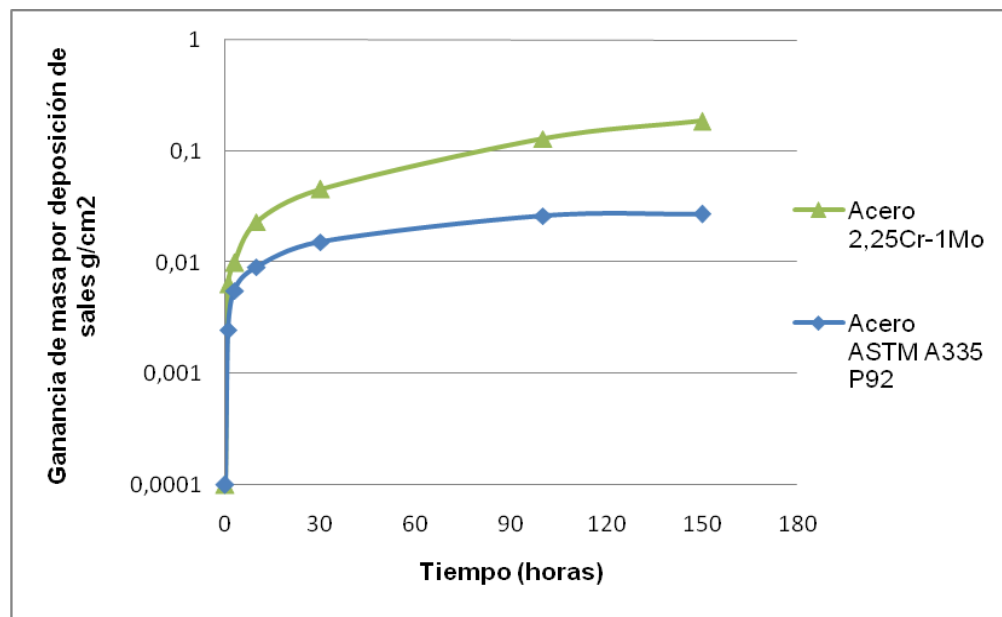


En la gráfica 7 se representan las curvas del ensayo para todos los tiempos de exposición. A medida que aumenta la temperatura, el comportamiento frente a la corrosión con respecto a la ganancia de masa aumenta de forma creciente y significativa al aumentar proporcionalmente el tiempo de exposición. Esto indica que a la temperatura de 700°C y 150 horas de exposición, el acero muestra las

mayores velocidades de corrosión, comparadas con otros valores de temperatura y tiempo de exposición del mismo ensayo. La ganancia de masa para este valor de temperatura y tiempo de exposición es de aproximadamente $0,05674 \text{ g/cm}^2$, dato muy elevado comparado con la ganancia de masa a temperaturas bajas, lo que confirma velocidades altas de corrosión para temperaturas y tiempos de exposición elevados.

Comparando los resultados obtenidos con investigaciones anteriores realizadas por el GIC de la Universidad Industrial de Santander de un acero 2,25Cr-1Mo y trabajando en las mismas condiciones de ensayo, (temperatura, tiempo de exposición, composición de sales y técnica de aplicación de sales)⁵¹, se demuestra que el acero ASTM A335 P92, experimentó menores velocidades de corrosión frente a las obtenidas por el acero 2,25Cr-1Mo. Diferencias del orden de $0,0022$ hasta $0,15 \text{ g/cm}^2$ demuestra que el acero ASTM A335 P92 presenta un comportamiento superior frente a la corrosión, comparado con los obtenidos por el acero 2,25Cr-1Mo como se muestra en la gráfica 8.

Gráfica 8. Variación de la ganancia de masa para el acero 2,25Cr-1Mo y para el acero ASTM A335 P92.



4.1.1 CONSTANTE CINÉTICA DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Las curvas de ganancia de masa en función del tiempo, mostraron dos comportamientos característicos. La primera, muestra una constante cinética sobre las primeras 30 horas de exposición donde se observa un aumento considerable en la ganancia de masa, y la segunda, muestra una cinética donde su comportamiento es constante después de las 30 horas de exposición.

La tabla 6 muestra las constantes cinéticas en $\text{g}^2/\text{cm}^4\text{h}$ para cada temperatura y el cálculo se detalla en el anexo D.

Tabla 6. Constante cinética de las velocidades de corrosión

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	De 1 a 30 horas de exposición ($\text{g}^2/\text{cm}^4\text{h}$)	De 30 a 50 horas de exposición ($\text{g}^2/\text{cm}^4\text{h}$)
500	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$
550	$3 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$
600	$1 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$
650	$8 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$
700	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$

Con base en los datos de las constantes cinéticas obtenidas en función de la temperatura; la velocidad de corrosión expresada en términos de la constante cinética aumenta proporcionalmente conforme aumenta la temperatura. Lo que indica que a temperatura de 700°C , los tubos sobrecalentadores y recalentadores de las calderas sufren mayor degradación con el tiempo de exposición comparadas con la temperatura a 500°C .

La primera y la segunda constante cinética calculada en las primeras 30 horas y después de las 30 horas respectivamente muestran una tendencia de aumento de la velocidad de corrosión para cada una de las temperaturas (ver anexo D).

4.2. ANÁLISIS METALGRÁFICO

El análisis metalográfico se realizó a las probetas de acero ASTM A335 P92 con el fin de evaluar los posibles cambios microestructurales por efecto de la temperatura y el tiempo de exposición al contacto con la deposición de sales.

En la fotografía 4 se muestran las micrografías obtenidas a 100, 500 y 1000 aumentos, de las probetas en su estado inicial, en esta se muestra que el acero en estado de entrega está compuesto por una matriz martensítica revenida homogénea en forma de placas tal como se aprecia en la fotografía 4.

Fotografía 4. Micrografía en estado de entrega del acero ASTM A335 P92 a) 100x, b) 500x, c) 1000x

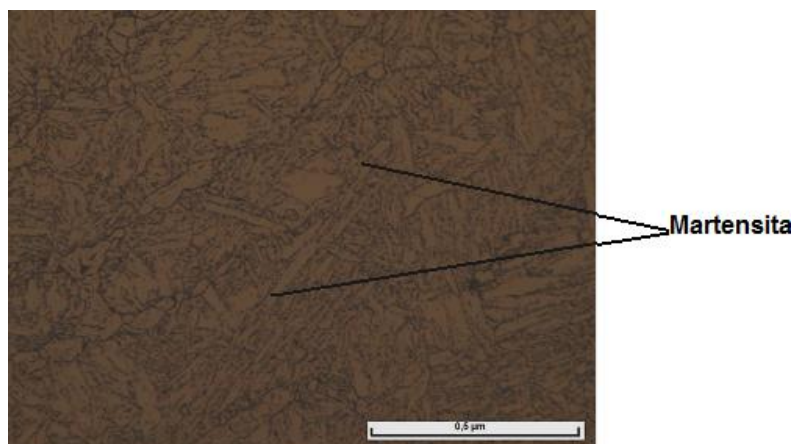
a)



b)



c)



Las fotografías 5 y 6 muestran las micrografías después de la aplicación del depósito de sales a 700°C y 100 horas de exposición. Las micrografías fueron tomadas en el microscopio OLYMPUS del GIC.

Fotografía 5. Micrografía con la aplicación del depósito de sales, expuesta a 700°C durante 100 horas. a) 100x, b) 500x, c) 1000x

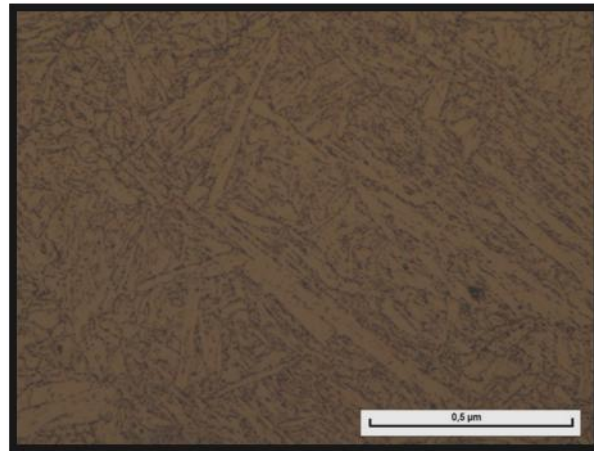
a)



b)



c)



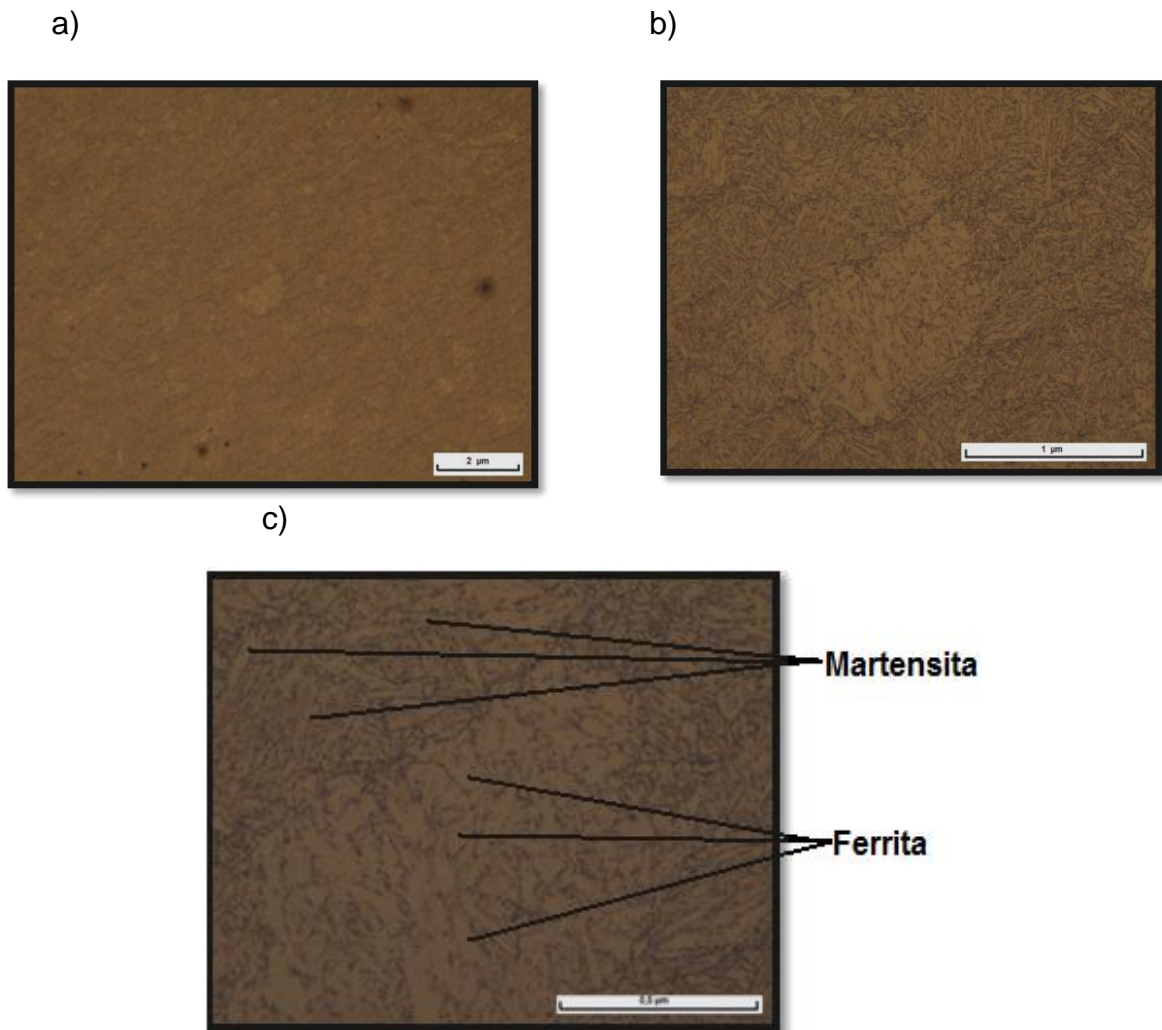
La fotografía 5 muestra la micrografía luego de la deposición de sales a 700°C y 100 horas de exposición, donde se observa la presencia de carburos precipitados posiblemente de molibdeno, vanadio, wolframio entre otros en las zonas más oscuras. La formación de estos carburos es debida al nivel de difusión atómica por efecto de la temperatura. La movilidad de sus átomos permite que la martensita se desdoble a ferrita y a temperaturas elevadas el carbono empieza a liberarse de la matriz ya que se encuentra sobresaturado y se combina con los elementos de aleación para su formación y posterior precipitación de carburos. Además la estructura martensítica se va convirtiendo en ferrita por el efecto del cromo que actúa como elemento estabilizador de la matriz.

Los carburos en la matriz son importantes porque éstos hacen que el acero adquiera resistencia mecánica. Para la disolución de estos carburos se necesitan temperaturas muy elevadas permitiendo que no se globulicen con facilidad.

La principal diferencia encontrada en las fotografías 4 y 5, es decir con la probeta en estado de entrega y la probeta luego de la deposición de sales a 700°C, radica en la formación de carburos precipitados en la probeta de 700°C, esto es debido a la difusión atómica que sufre el material por efecto de la temperatura.

La fotografía 6, muestra otro punto de interés de la probeta a 700°C y 100 horas de exposición, luego de la deposición de sales.

Fotografía 6. Micrografía con la aplicación del depósito de sales, expuesta a 700°C durante 100 horas. a) 100x, b) 500x, c) 1000x



La fotografía 6 es semejante a la fotografía 5; en ella se destaca la difusión atómica a temperatura de 700°C y la estructura martensítica revenida que tiende a ser ferrita. Se observa claramente el desdoblamiento de la martensita a ferrita y la precipitación de carburos.

Comparando la fotografía 4 con las fotografías 5 y 6, es decir la probeta en estado de entrega con la probeta al final del ensayo luego de la deposición de sales a

700°C y 100 horas de exposición, se concluye que hay una ligera variación en la estructura de la martensita que se convierte en ferrita y la formación de carburos precipitados. Esta variación aparentemente es poco significativa por lo que se puede concluir que el acero mantiene su microestructura después de ser expuesto a períodos prolongados de tiempo y temperaturas altas.

4.3. ANÁLISIS DE DUREZA

Los valores de dureza registrados para el acero después del ensayo se muestran en la tabla No. 6.

Tabla 7. Prueba de dureza del acero ASTM A335 P92 al final de los ensayos.

Temperaturas de exposición	Dureza después del ensayo Rocwell(HRC)
500°C	26,1
550°C	25,2
600°C	25,0
650°C	24,3
700°C	22,2

La prueba de dureza en estado de entrega suministrada por el laboratorio Prove tecnologiche ed analisi muestra una dureza inicial de 22,6 HRC. La probeta expuesta a la temperatura más baja muestra una dureza de 26,1 HRC como se presenta en la tabla 6. Este aumento de aproximadamente 4 grados en HRC es poco significativo y se debe posiblemente al maquinado o corte realizado a las probetas en el dimensionamiento de la forma de paralelepípedo regular.

Con el aumento de temperatura como se muestra en la tabla 6, la dureza muestra un decrecimiento constante, generado por la segregación de precipitados en los bordes de grano, esto es debido al envejecimiento a que tiene lugar la probeta

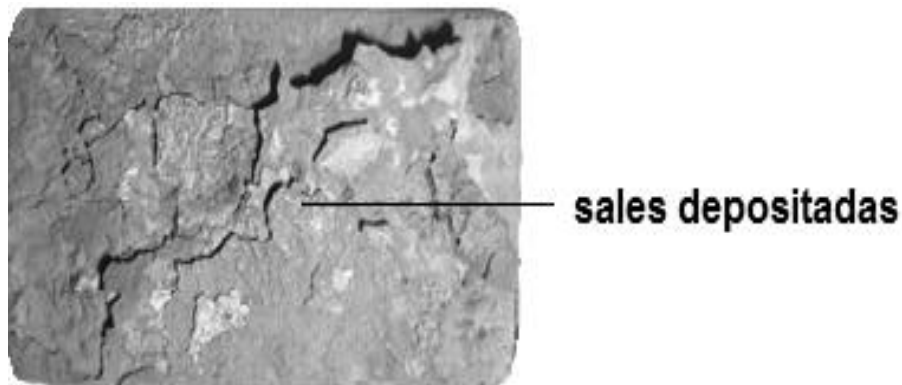
dentro del horno, por lo que el acero no muestra una notoria recristalización y reacomodación del grano.

Después de los ensayos, y analizando los datos obtenidos a las diferentes temperaturas luego de la deposición de sales, se observó un ligera variación de la dureza, lo que indica que el cambio a nivel microestructural es poco significativo debido al efecto del envejecimiento; corroborando con ello lo observado en las micrografías de las fotografías 4, 5 y 6.

4.4. INSPECCIÓN VISUAL DEL ACERO ASTM A335 P92 LUEGO DE LA DEPOSICIÓN DE SALES

En la fotografía 7 se muestra el acero luego de la deposición de sales, después de ser retirada la probeta del horno.

Fotografía 7. Probeta de acero ASTM A335 P92, luego de la deposición de sales



La inspección visual de la probeta expuesta a 700°C y 100 horas de exposición, muestra la identificación de dos capas como se observa en la fotografía 7. Una capa externa de costras calcinadas agrietadas, frágiles, de poca adherencia y de fácil remoción de color negro; una capa interna, compacta fuertemente adherida al metal base y de tonalidad oscura.

Las costras calcinadas formadas luego de la deposición de sales $K_2SO_4 - NaCl$ muestran una adherencia débil y de fácil remoción, esto es debido a la presencia de oxígeno que puede difundir a través de la mezcla fundida; la capa interna presenta buena adherencia y uniformidad, como lo muestra la fotografía 8 tomada con el esteoscopio OPTIKA del GIC.

Fotografía 8. Estructura macro de la probeta de acero ASTM A335 P92 luego de la deposición de sales a $700^\circ C$, 100 horas de exposición.



4.5. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN

4.5.1 Difracción de rayos X

El estudio de composición complementa el estudio de morfología y tamaño y se realiza utilizando un detector de rayos X. La principal ventaja de la técnica de microanálisis es analizar pequeños volúmenes de muestra sólida. En particular permite analizar la composición de las distintas partículas en forma individual.

Los resultados de composición se presentan en forma de intensidad de energía en función del ángulo de difracción 2θ y muestra los compuestos presentes en la muestra analizada.

4.5.1.1 Preparación y Montaje de las muestras

La muestra fue pulverizada en un mortero de ágata y llevada a un tamaño de 38 μm (400 mesh). El espécimen seleccionado de la muestra fue montado en un portamuestra de aluminio mediante la técnica de llenado frontal.

4.5.1.2. Toma de datos de difracción

Se realizó en un difractómetro de polvo marca PANalytical modelo X'PERT PRO MPD bajo las siguientes condiciones:

Voltaje 45(kV)

Corriente 40(mA)

Rendijas Soller 0.04 rad (Incidencia y Difracción)

Rendijas Fijas 1/4 y 1/8 (Incidencia) y 1/4 (Difracción)

Muestreo 0.013° 2theta

Rango de Medición 4-70° 2theta

Radiación CuK α 1

Filtro Ni

Detector de estado sólido referencia PIXcel con 255 canales activos

Tipo de barrido Continuo

4.5.1.3 Análisis Cualitativo

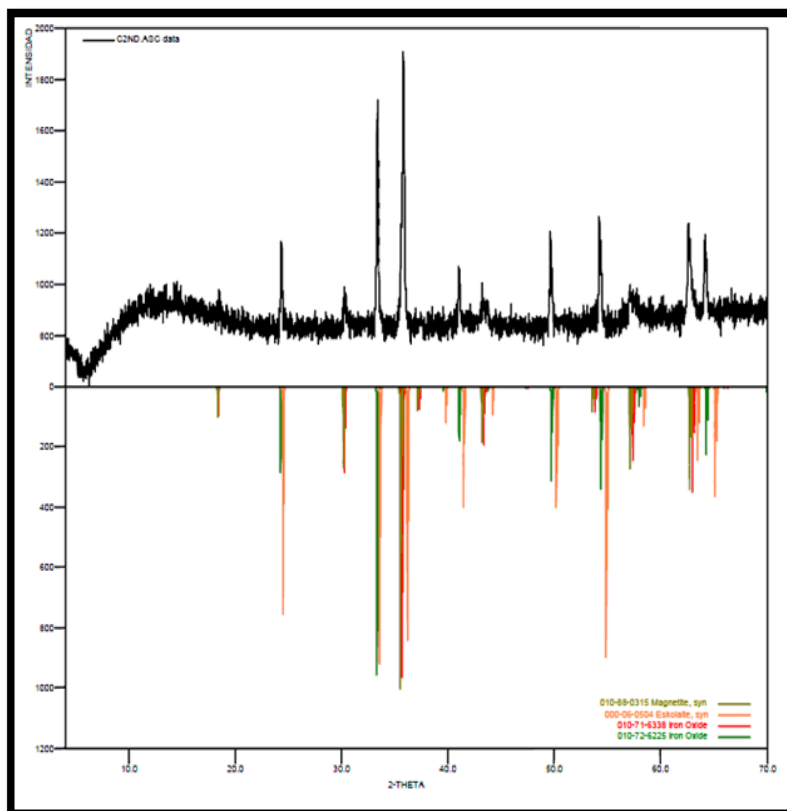
El análisis cualitativo de las fases presentes en la muestra se realizó mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Tabla 8. Compuestos detectados en la prueba de difracción de rayos X luego de la deposición de sales de la probeta de acero ASTM A335 P92 expuesta a 700°C durante 100 horas.

FASES		NOMBRE
Cristalinos	Fe_3O_4	Magnetita
	Cr_2O_3	Eskolaita
	Fe_2O_3	Hematita

La tabla 8 presenta los resultados de la difracción de rayos X realizados a los productos de corrosión a 700°C y 100 horas de exposición.

Figura 6. Difractograma de los productos de corrosión a 700°C



En el difractograma de rayos X se destacan los óxidos de hierro, compuestos principalmente por óxido férrico ($\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$), óxido ferroso ($\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$) y óxido de cromo (Cr_2O_3). La formación de gran cantidad de estos óxidos presentes en la muestra, comprueba el comportamiento protector de la capa de óxidos sobre la superficie del metal base.

La banda de la intensidad del background mostrada en la figura 6 es ancha, lo que indica la posible presencia de una gran cantidad de compuestos amorfos. Como los sulfuros y cloruros se encuentran en menor proporción que la cantidad de compuestos amorfos presentes, no fue posible su identificación.

4.5.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)

Es una técnica que permite estudiar la morfología de la corrosión, composición de capas formadas y fases presentes. Proporciona información de tipo cualitativo y semicuantitativo de un área seleccionada. Se pueden evaluar desde pequeñas secciones de capa adherida sobre la superficie metálica como porciones de capa que se desprenden de la misma. Complementa la información química obtenida por DRX⁵².

El análisis SEM-EDS se realizó a la probeta expuesta a las condiciones más severas de ensayo: 700°C y 150 horas de exposición, en ella se registra el estado de las zonas en las probetas luego de someterse a la deposición de sales de $K_2SO_4 - NaCl$.

La fotografía 9 muestra un corte transversal de la probeta ensayada y montada en resina, donde se puede observar la presencia de 4 zonas características, cada una adyacente a la otra en forma de capas. Además se muestra un mapa de distribución de los elementos presentes en las capas como se muestra en la figura 7. La zona que aparece en la parte inferior de la fotografía y que tiene un aspecto más homogéneo y claro, hace referencia al metal base de acero ASTM A335 P92 zona 1; la zona 2 ubicada justo encima de la primera, muestra una homogeneidad más irregular que el metal base y presenta una fuerte adhesión al mismo; la zona 3 presenta un aspecto más irregular que las zonas anteriores además de fisuras y grietas generadas por la deposición de sales fundidas; y la cuarta y última zona

se detectan la deposición de sales fundidas de sulfato de potasio y cloruro de sodio.

Fotografía 9. Zonas formadas en la probeta de acero después del ensayo.

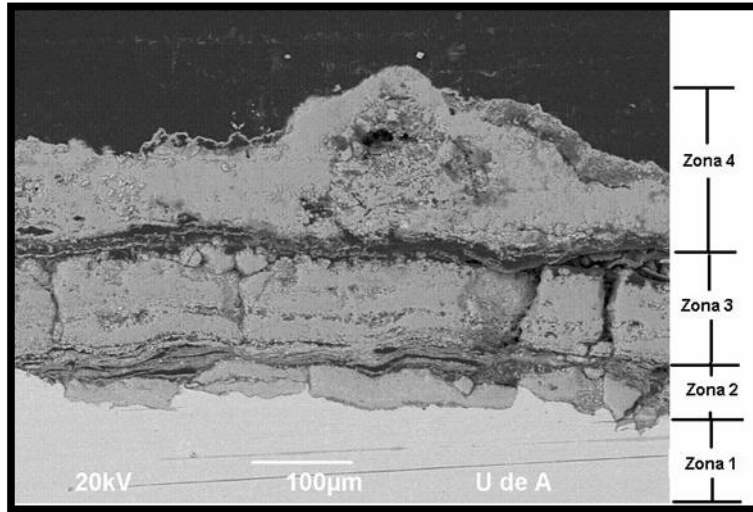
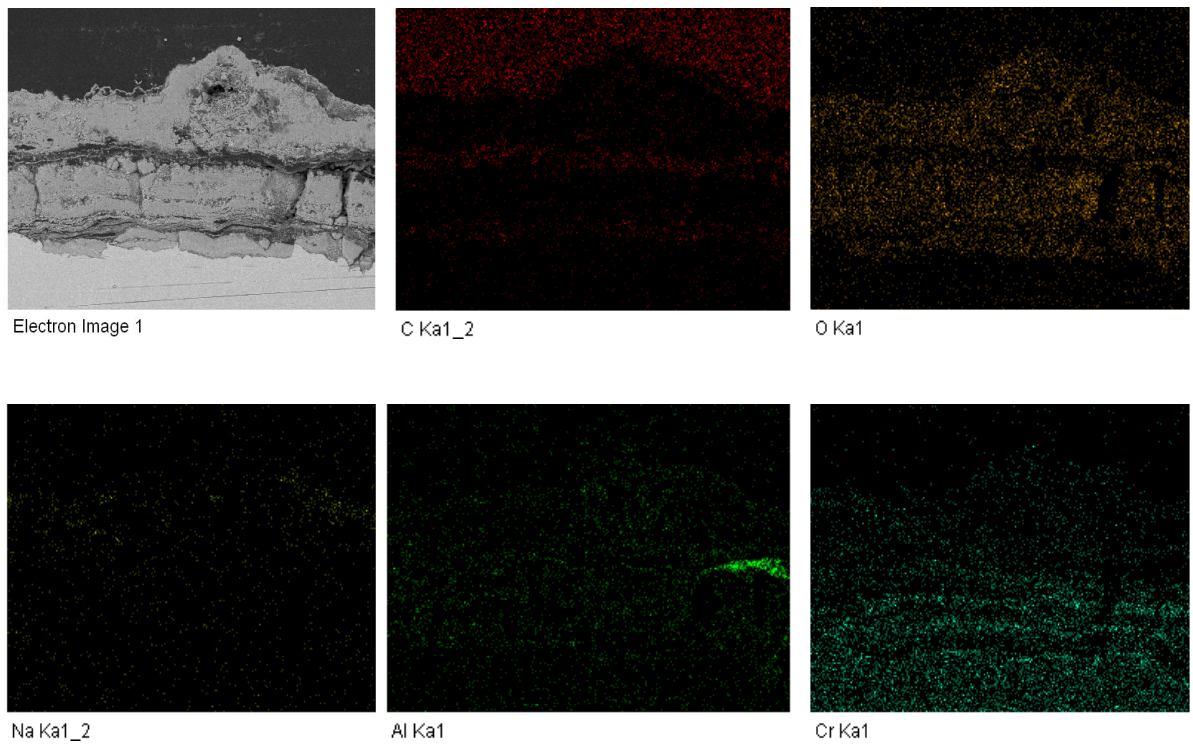
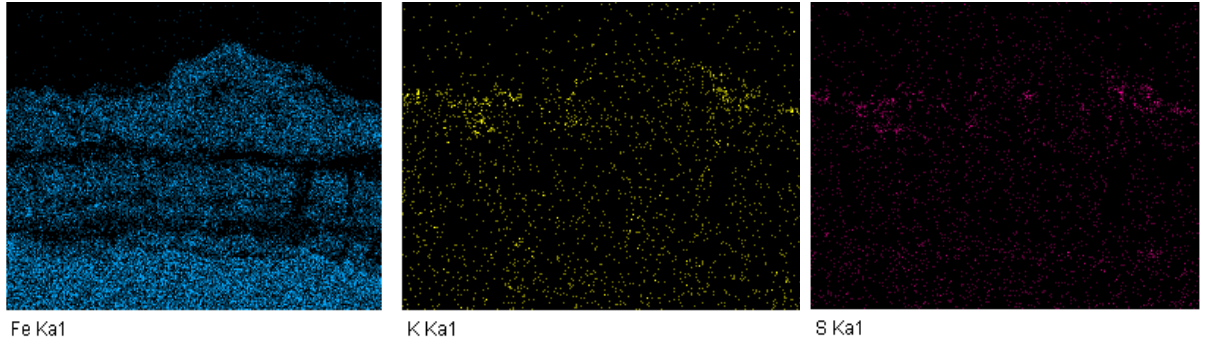


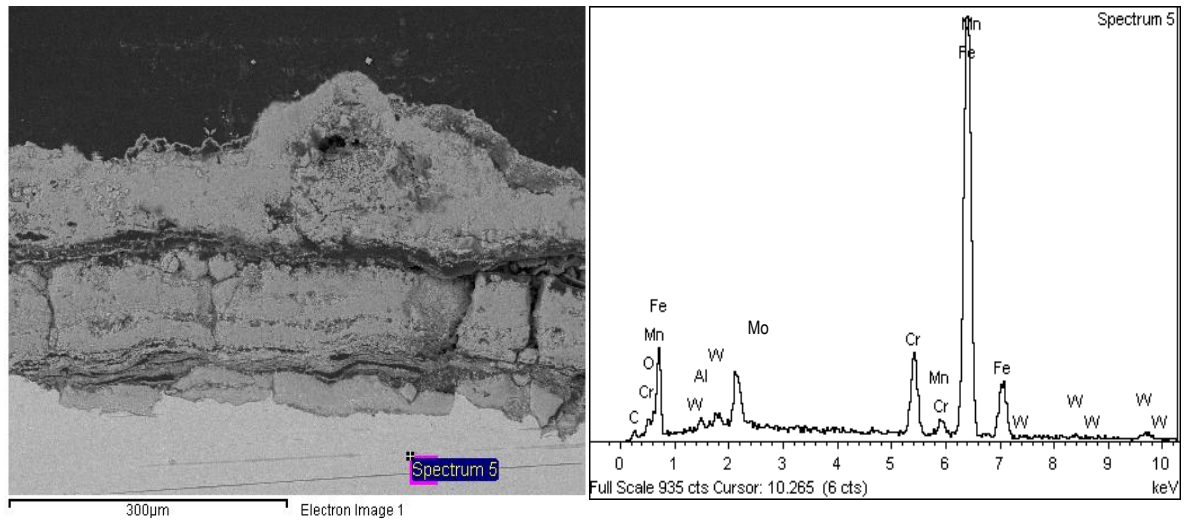
Figura 7. Mapa de distribución de los elementos presentes en el SEM-EDS





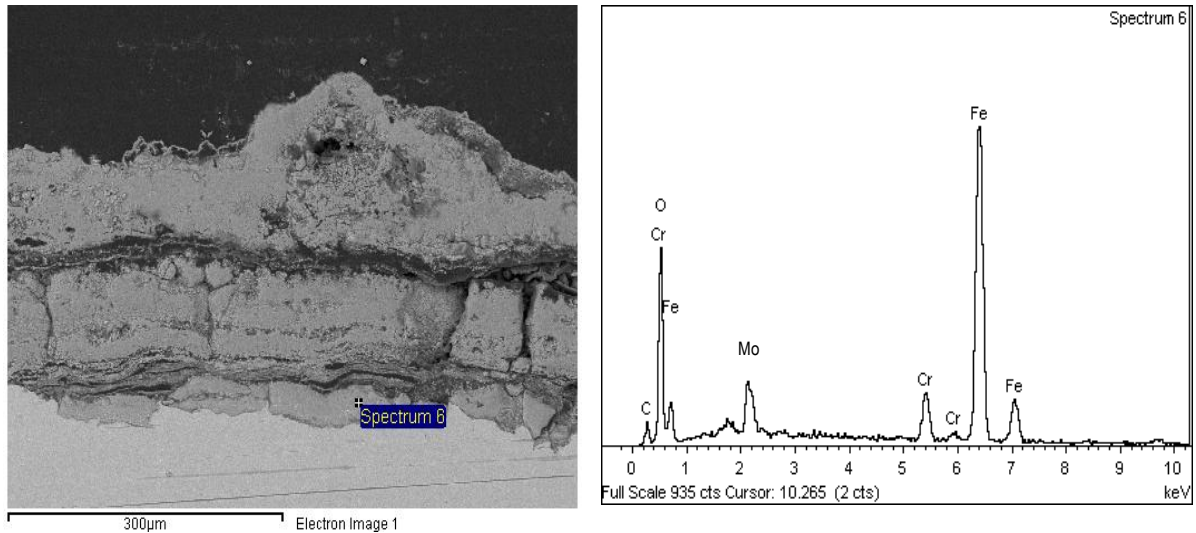
Con base en las fotografías 10 a 13 donde se muestran los espectros para cada una de las zonas de interés, se concluye que la primera zona corresponde al metal base, debido a los elementos mostrados por el espectro de la fotografía 10, donde se observa que los elementos encontrados son principalmente Fe, Mn, Cr, W, Al y C, Mo, todos elementos propios de la aleación.

Fotografía 10. EDS (spectrum 5) zona 1 de la probeta de acero ASTM A335 luego de la deposición de sales a 700°C, 150 horas de exposición.



La fotografía 11 muestra Fe, Cr, Mo, O y C; elementos presentes en la segunda zona. Esta zona tiene un espesor de aproximadamente 40 µm, y debido a la presencia de oxígeno se concluye que la zona se encuentra compuesta principalmente por mezclas de óxidos de Fe y Cr.

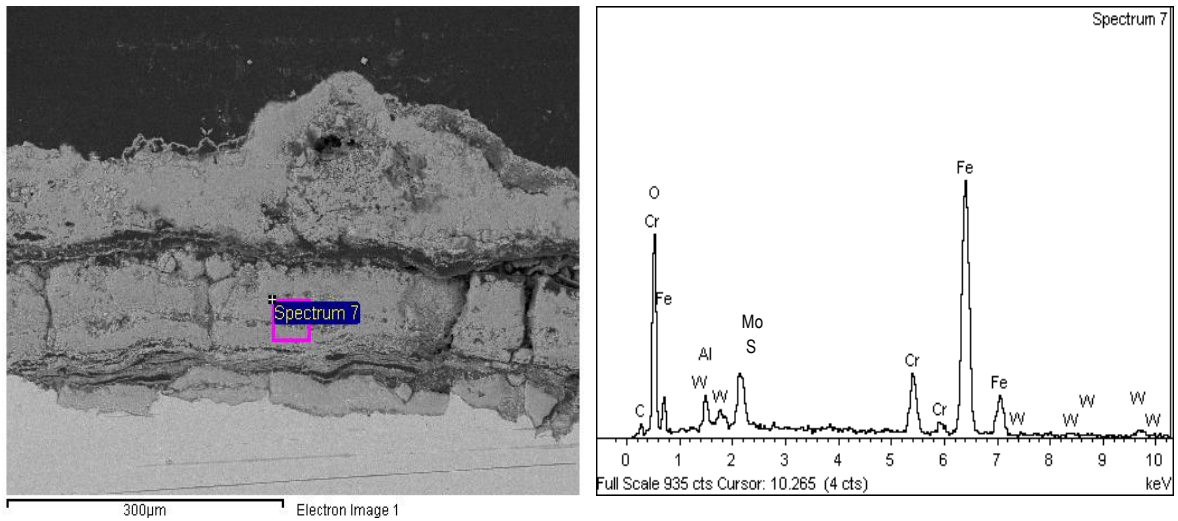
Fotografía 11. EDS (spectrum 6), zona 2 de la probeta de acero ASTM A335 luego de la deposición de sales a 700°C, 150 horas de exposición.



La fotografía 12 muestra el espectro de los elementos de la tercera zona, el cuál es muy semejante al de la fotografía 11. La presencia de oxígeno, confirma que esta zona también está formada por una mezcla de óxidos de Fe y Cr.

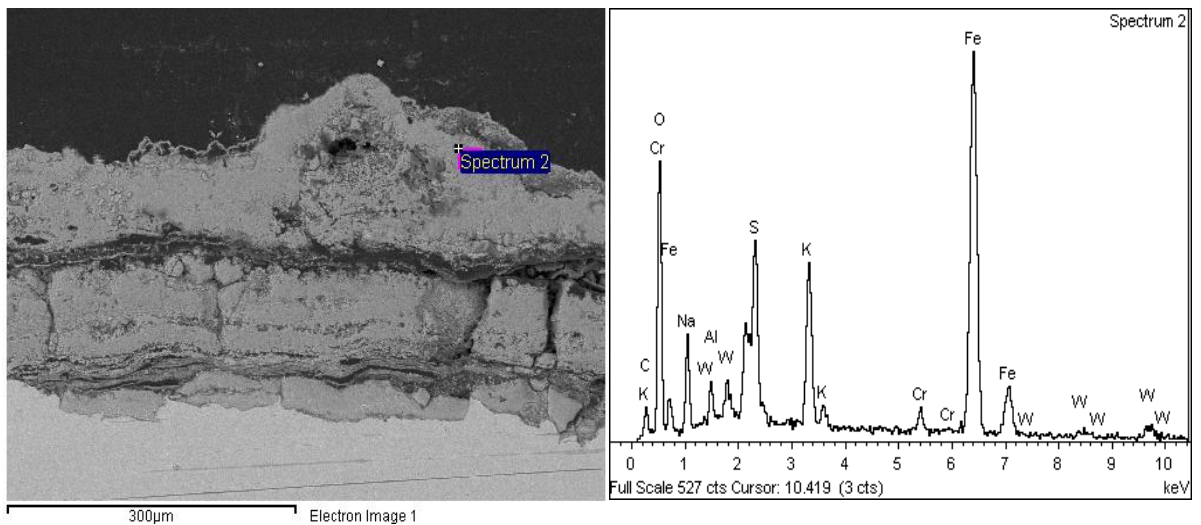
Dentro de los óxidos de Fe, se espera que los presentes en la segunda zona sean principalmente Fe_3O_4 y los presentes en la tercera zona sean principalmente Fe_2O_3 , esto, debido a que la concentración de oxígeno disponible para reaccionar cerca del metal base es menor que la presente en la zona más cercana a la atmosfera oxidante, es decir, a medida que el oxígeno se aleja del metal base la presión parcial del mismo aumenta debido a que la capa de óxido que se forma no permite una difusión fácil de elementos entre la atmosfera rica en oxígeno del ambiente y el metal base. Otra diferencia entre las zonas de óxidos 2 y 3 radica en el espesor de la zona 3 que mide aproximadamente 90 µm, comparada con el espesor de la zona 2 que mide 40 µm.

Fotografía 12. EDS (spectrum 7), zona 3 de la probeta de acero ASTM A335 luego de la deposición de sales a 700°C, 150 horas de exposición.



La fotografía 13 muestra el espectro de los elementos presentes en la cuarta zona, donde además de los elementos encontrados en las zonas anteriores se muestran picos para elementos como K, Na y S provenientes de la deposición de sales aplicadas a las probetas en la simulación del ambiente propio de una caldera que utiliza carbón como combustible. En esta zona el espesor de la capa de sales es similar a la zona 3 y es de aproximadamente 90 µm.

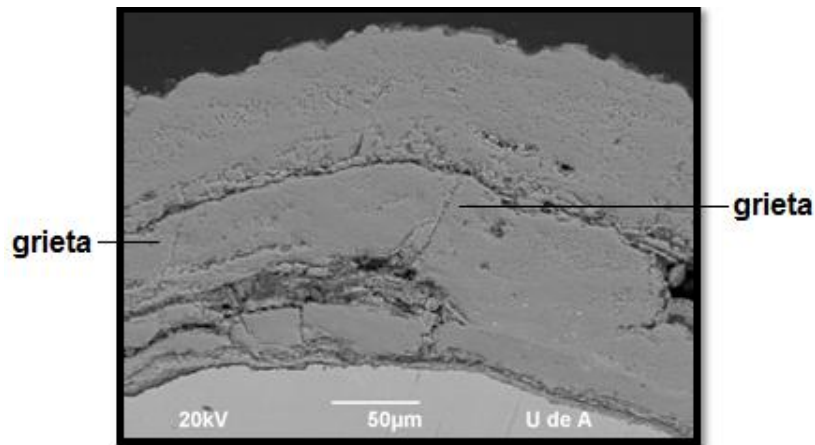
Fotografía 13. EDS (spectrum 2), zona 4 de la probeta de acero ASTM A335 luego de la deposición de sales a 700°C, 150 horas de exposición.



La morfología que muestran las fotografías anteriores, muestra en la interfase de las zonas 1 y 2 una adherencia uniforme lo que es un buen indicio de la capacidad de ser un óxido protector para el acero. Por el contrario, la adherencia de las zonas 2 y 3 no es la mejor, ya que muestra grietas bastante profundas que ponen en riesgo la integridad de la capa de óxido protector.

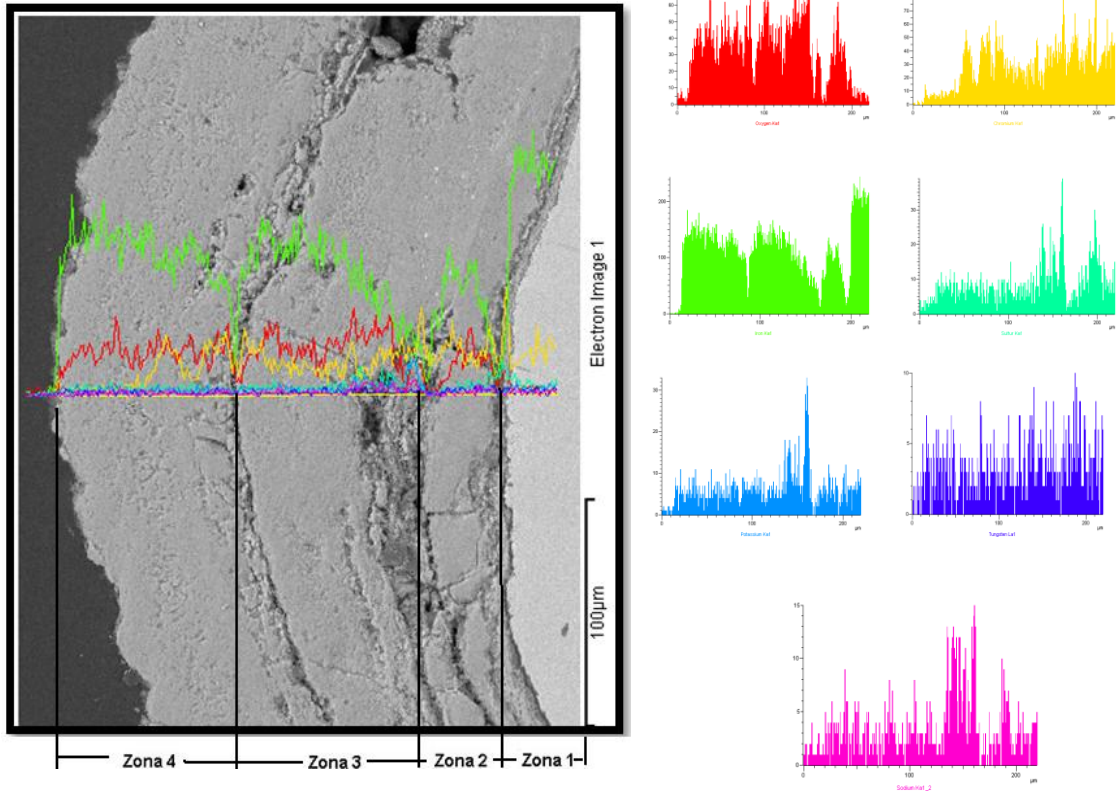
La fotografía 14 muestra otro punto de interés de la probeta observada en SEM-EDS. Se destaca la presencia de grietas en la zona 3 generadas posiblemente por la deposición de sales de sulfato de potasio y cloruro de sodio.

Fotografía 14. Zonas formadas en otro punto de la probeta donde se analiza con detalle las grietas o fisuras de la zona de transición de la interfase 2 y 3.



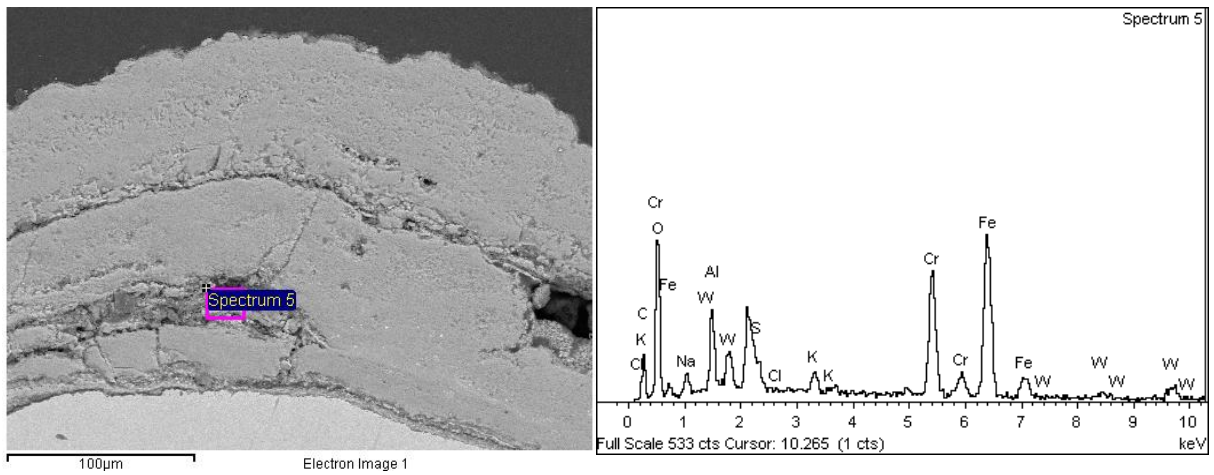
En la figura 8, se muestran los espectros de distribución de los elementos en cada una de las zonas después de realizado el ensayo. En ella se observan las cuatro zonas medidas en μm , desde el metal base hasta la resina en la que se montó la probeta. La gráfica de color verde muestra la distribución e intensidad de la presencia del elemento hierro, con lo que se comprueba la distribución en cuatro rangos bien definidos correspondientes a las 4 zonas descritas en las fotografías 10-13. El espesor de la zona 2 es de aproximadamente $40 \mu\text{m}$, el de la zona 2 y 3 es de aproximadamente $90 \mu\text{m}$, tal y como se mencionó en las zonas de las fotografías anteriores.

Figura 8. Espectros de distribución elemental



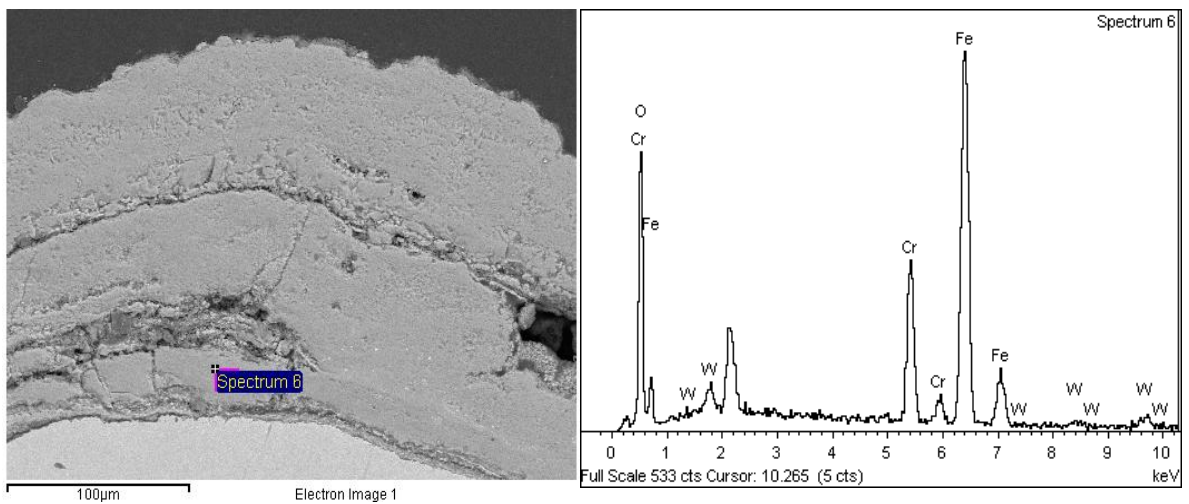
De la fotografía 15, en la interfase de la zona 3 y 4, se observa la presencia de elementos propios de la deposición de sales como lo son el sodio y el cloro, así como óxidos de Fe, Cr, W. En esta interfase de óxido-sales, la presencia de estos elementos no genera problemas de corrosión.

Fotografía 15. EDS (spectrum 3) en la interfase de la zona 3 y 4, de la probeta de acero ASTM A335 luego de la deposición de sales a 700°C, 150 horas de exposición.



En el EDS de la fotografía 17, realizado en segunda zona de la capa de óxidos, no se observa la presencia de elementos corrosivos como los encontrados en la tercera zona. Esto indica que la capa de óxidos se comporta de manera protectora contra el ataque corrosivo de las sales impidiendo que estos elementos se difundan hacia la superficie del metal base para reaccionar con el y causar agrietamiento y/o daños por corrosión.

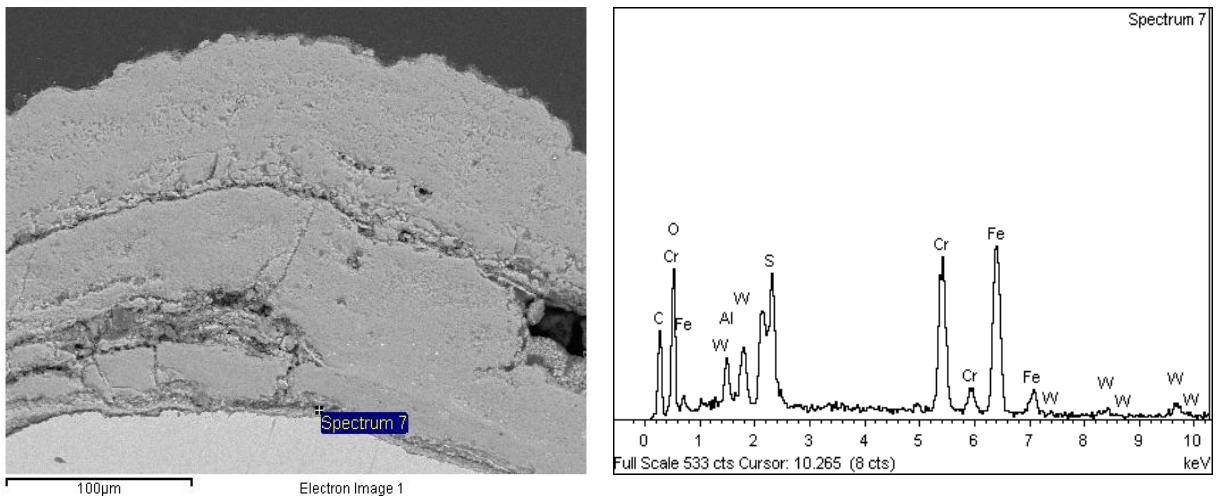
Fotografía 17. EDS (spectrum 6) zona 2, de la probeta de acero ASTM A335 luego de la deposición de sales a 700°C, 150 horas de exposición.



En la fotografía 18, se observa la interfase de la zona 1 y 2. La presencia de óxidos de Fe y Cr en esta zona óxido-metal base, muestra que no hay presencia de elementos corrosivos en contacto con el acero. Esto comprueba el comportamiento protector de la capa de óxidos sobre el metal; lo que corrobora lo registrado para las velocidades de corrosión calculados en el numeral 4.1.

Lo anterior explica que en ningún momento las especies corrosivas como el Cl^- y el SO_4^{2-} , formaron compuestos corrosivos ni reaccionaron con los elementos de la aleación.

Fotografía 18. EDS (spectrum 7) en la interfase de la zona 1 y 2 de la probeta de acero ASTM A335 luego de la deposición de sales a 700°C , 150 horas de exposición.



4.5.3. Energía de activación

La temperatura juega un papel importante sobre la velocidad de reacción; el valor de la energía de activación del proceso da información sobre el control del proceso. La tabla 8 muestra el mecanismo que controla el sistema en términos de la energía de activación del sistema.

Tabla 9. Mecanismo de control, según la energía de activación.

Energía de Activación KCal/mol	Tipo de Control
1 – 5	Transferencia de masa
5 – 10	Mixto
> 10	Reacción Química

Este valor de energía de activación puede ser encontrado de acuerdo con la ecuación de Arrhenius; tal y como se muestra a continuación:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Al aplicar logaritmo a la ecuación, esta quedará así:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} * \frac{1}{T} + \ln A$$

Esta ecuación se relaciona a la ecuación de una línea recta ($y = -mx + b$), con pendiente negativa. El término cinético k representará la velocidad de corrosión V_c y la ecuación se puede representar de la siguiente forma:

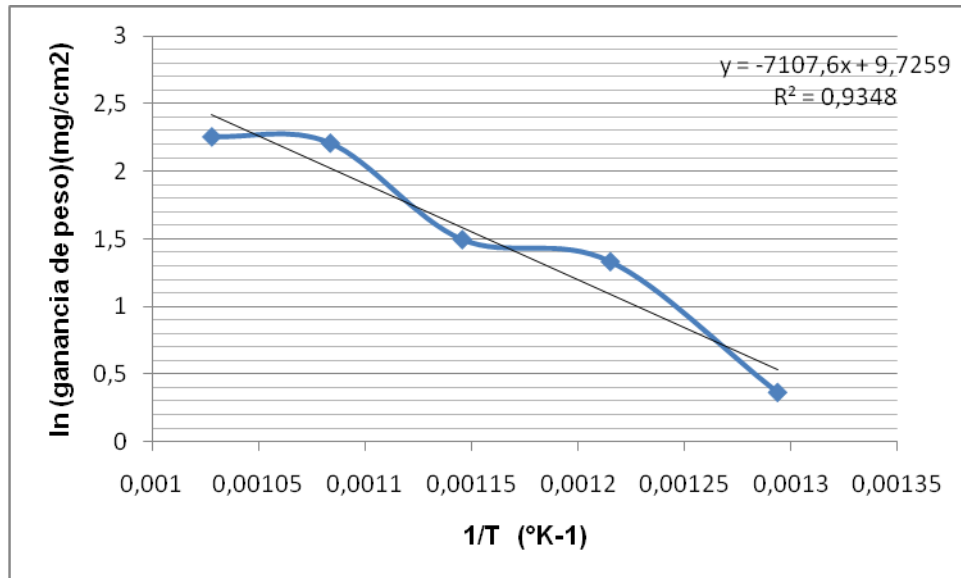
$$\ln V_c = -\frac{E_a}{R} * \frac{1}{T} + const$$

Al graficar $\ln V_c$ contra $1/T$, la pendiente de la recta está definida como, $-E_a/R$, donde E_a es la energía de activación del sistema y R es la constante universal de los gases que corresponde a 1,987cal/mol K.

4.5.3.1 Cálculo de la energía de activación

La energía de activación del sistema fue evaluada de acuerdo con la ecuación de Arrhenius. Los datos registrados para este cálculo se muestran en el anexo E.

Grafica 9. Energía de activación



De la gráfica se obtiene la pendiente, y ésta muestra un valor de:

$$m = -7,107,6 \text{ cal/mol K}$$

Entonces $m = -E_a/R$, donde $R = 1,987 \text{ cal/mol K}$

Despejando, se obtiene que la energía de activación del sistema es:

$$E_a = 14073,048 \text{ cal/mol K}$$

$$E_a = 14,0730 \text{ Kcal/mol K}$$

En la determinación de la constante de velocidad parabólica se encontró que la energía de activación del sistema es de 14,0730 Kcal/molK para el rango de temperaturas de 500 a 700°C. A estas temperaturas, predomina la formación de óxidos y su valor de energía de activación representa un valor global en la formación de las diferentes capas, las cuales presentan distintas características debido a las condiciones particulares como fueron formadas: capas compactas o con variedad de defectos con poros, vacancias, escamas, grietas etc.

La energía de activación hallada en el sistema representa un valor global, debido a que la formación de las diferentes capas no está asociada a un control específico. Aunque corresponda al mecanismo de control por reacción química debe manejarse con cuidado, ya que su valor representa un conjunto de fenómenos que suceden juntos a temperatura alta; luego es más conveniente hablar en términos de difusión cuando esta presente el comportamiento parabólico, o mejor referirse al efecto de la temperatura sobre el proceso.⁵³

5. CONCLUSIONES

- Al aumentar la temperatura de las probetas de acero ASTM A335 P92, aumenta considerablemente los valores de la cinética de corrosión, lo que indica un aumento en la degradación del material expuesto.
- Las gráficas de ganancia de masa vs el tiempo de exposición de las probetas de acero ASTM A335 P92 muestran un comportamiento parabólico propio de los óxidos protectores, indicando una degradación constante pero no significativa (catastrófica).
- Los valores de ganancia de masa para las probetas con deposición de sales son superiores comparados a los obtenidos por oxidación isotérmica⁵⁰, lo que demuestra el alto impacto que tiene la presencia de sales en la velocidad de degradación.
- El acero ASTM A335 P92 muestra velocidades de deterioro más bajas comparadas con el acero 2,25Cr-1Mo, lo que indica un mejor comportamiento frente a la corrosión para uso en calderas.
- La influencia de la temperatura de exposición se ve reflejada con la constante cinética de la velocidad de corrosión. A 700°C la constante cinética es de $2 \cdot 10^{-5} \text{ g}^2/\text{cm}^4\text{h}$, dato elevado comparado con el obtenido con las otras temperaturas de ensayo.
- El acero ASTM A335 P92 muestra un buen comportamiento frente a la velocidad de corrosión por sales fundidas de K_2SO_4 -NaCl, por tanto puede ser utilizado en la zona de sobrecalentadores y recalentadores de las calderas en Colombia.

6. RECOMENDACIONES

Para futuros trabajos de investigación se recomienda la utilización de la misma técnica de ganancia de masa con el mismo acero ASTM A335 P92, pero con diferentes sales para evaluar y comparar el efecto de la cinética de la velocidad de corrosión cuando se utiliza otro combustible en calderas industriales.

BIBLIOGRAFIA

1. GEIDL John. Estimates of u.s. coal reserves by coal type. Washington, DC, 1989. Pág. 1.
2. S.C. STULTZ and J.B. Kitto. Steam: its generation and use. 40th Edition, Ohio, USA, 1992.
3. G.A. Farthing. Properties and performance characteristics of water-coal fuels. American Chemical, Society National Meeting, Seattle, Washington, 1983.
- 4-10. S.C. STULTZ and J.B. Kitto. Steam: its generation and use. 40th Edition, Ohio, USA, 1992.
11. CHÁVEZ B.Wilson, PAREDES V Cecilia ; PACHECO José. Edición Especial ESPOL. España, 2003.
- 12-15. S.C. STULTZ and J.B. Kitto. Steam: its generation and use. 40th Edition, Ohio, USA, 1992.
16. HARB J.N, Smith E.E., Prog. Energ. Combust.16, 1990. Pág. 169-190.
17. P.A. Alexander, The Mechanics of Corrosion by Fuel Impurities, Londres, U.K, 1963. Pág. 571.
18. A.J.B. Cutler y E. Raask, Corros. Sci. 21, 1981. Pág. 789-800.
19. R.A. RAAP, Corrosion 42, 1986. Pág. 568.

20. S.C. STULTZ and J.B. Kitto. Steam: its generation and use. 40th Edition, Ohio, USA, 1992.
21. P.A. ALEXANDER, The Mechanics of Corrosion by Fuel Impurities, Londres, 1963, Pág. 571.
22. R.C. JOHN, High Temperature Corrosion in Energy Systems, AIME (Eds), EE.UU, 1984. Pág. 501.
23. H.J. GRABKE, M. SPIEGEL Y E. REESE, Corros. Sci. 37 ,1995, Pág. 1023-1043.
24. C.J. Wang, Y.C. Chang Y Y.H. Su, Oxid. Met.59, 2003. Pág. 115-133.
25. M.K. Hossain Y R.J. Saunders, Oxid. Met. 12, 1978. Pág. 1- 22.
26. J.N. Harb Y E.E. Smith, Prog. Energ. Combust.16, 1990. Pág. 169 - 190.
27. P. Hancock, Mater. Sci. Tech. 88, 1987, Pág. 303- 311.
28. A.J.B. Cutler, W.D. Halstead, J.W. Laxton y C.G. Stevens, J. Eng. Power 93, 1971, Pág. 307.
29. H.J. GRABKE, M. SPIEGEL Y E. REESE, Corros. Sci. 37 ,1995. Pág. 1023-1043.
30. D.A. Vaughan, H.H. Krause y W.D. Boyd, International Conference of Ash Deposits and Corrosion from impurities from combustion gases, New Hampshire, EE.UU, 1997. Pág. 473.

31. K. Gotthjaelp, P. Bronsted, P. Jansen, J. Markussen, M. Montgomery y E. Maahan, High Temperature Corrosion in Biomass Incineration Plants, Universidad Técnica de Dinamarca, 1996.
32. M. Spiegel, H.P. Grabke, Incineration Industrial and Municipal Waste, R.W. Bryers (Eds), Nueva York, EE.UU,1978. Pág. 758.
33. P. Kofstad, High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science (Eds), New York, EE.UU, 1988.
34. N. Otsuka, T. Kudo y Y. Saito, High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Protective Coatings, Elsevier (Eds), Amsterdam, Holanda, 1992.
35. H.P. Michelsen, O.H. Larsen Y F.J. Frandsen, Fuel Process. Technol, 1998, Pág. 54 - 59.
36. P.L. Daniel Y R.A. Rapp, Advances in Corrosion Science and Technology, Vol 5, Plenum Press (Eds), Nueva York EE. UU, 1976.
37. K.N. Strafford, P.K. Datta Y G. Foster, Mat. Sci. Eng. A 120, 1989, Pág. 61 - 68.
38. LUTHARA K, Mechanism of low Temperature Hot Corrosion, General Electric Company, New York. Pág. 510-513
39. LAI George B. High Temperature Corrosion of Engineering Alloys. Capitulo 8. Ash-Salt Deposit Corrosion. Pág. 45-48

40. SUARÉZ Baldo R.A, SALINAS D.R, SAIDMAN y Bessone J.B. Corrosión por Cenizas de Fuel-Oil en calderas. Argentina. Instituto de Ingeniería Química. Universidad Nacional del sur, 1994. Páginas 1-10.
41. LAI George B. High Temperature Corrosion of Engineering Alloys. Capítulo 8. Ash-Salt Deposit Corrosion. Pág. 45-48
42. STRINGER J, Temperature Corrosion Problems in the Electric Power Industry and their Solution. Electric Power Institute. California. 1980.
43. SÁNCHEZ Laura, Efecto de elementos reactivos en recubrimientos base aluminuro de hierro mediante “cvd-fbr” para aplicaciones en turbinas supercríticas. Pág. 20-22
44. R.L. Klueh y D.R. Harries, High-Chromium Ferritic y Martensitic Steels for Nuclear Applications.
45. R. Viswanathan y W. Bakker. International Joint Power Generation conference in Materials for boilers in ultra supercritical power plants. Miami Beach, 2000.
46. LIZCANO José Martín, ZABALA Eduardo. Evaluación de integridad y vida residual de calderas industriales. Fase O, Fundamentación. Piedecuesta: ICP-ECOPETROL, 1998.
- 47-48. E.C. Bain y H.W. Paxton.- Alloying elements in steel.- American Society for Metals.- Metals Park, Ohio, 1961.
49. L. KEHL George. Fundamentos de la práctica metalográfica. Pág. 407.

50. ÁLVAREZ Cortes E y INFANZÓN Cárdenas D. Oxidación isotérmica y cíclica del acero ASTM A335 P92 a alta temperatura, 2009.
51. CÁCERES Andrea, CAMARGO Nelson, Corrosión a alta temperatura de un acero 2, 25Cr-1Mo en contacto con una mezcla de K_2SO_4 -NaCl, 2004.
52. SERNA GIL, José Aníbal, AFANADOR Wilson. Laboratorio de Corrosión a temperatura alta. PICAT.Piedecuesta: ICP- ECOPETROL.2000.
53. Lathan J. L. Elementary reaction kinetics. London 1964.

**ANEXO A. DIMENSIONAMIENTO DE LAS PROBETAS Y GANANCIA DE MASA
EN (g/cm²)**

Dimensionamiento de las probetas y ganancia de masa en (g/cm²) a temperaturas de 500- 550- 600- 650- 700°C y 1,3,10,30,100,150 horas de exposición.

Fuente: Los autores

Temperatura : 500°C					
Probeta	Tiempo (horas)	largo (mm)	ancho (mm)	espesor (mm)	área (cm) ²
1	1	19,88	13,81	1,88	2,745428
2	3	19,92	13,98	1,62	2,784816
3	10	19,97	19,97	1,87	3,988009
4	30	19,9	13,2	1,82	2,626800
5	100	20	14,12	1,77	2,824000
6	150	19,83	13,89	1,77	2,754387

Temperatura : 500°C				
Probeta	peso inicial (g)	peso con recubrimiento (g)	peso final (g)	ganancia de masa (g/cm ²)
1	4,01022	4,01595	4,0164	0,00016391
2	3,51467	3,52201	3,52394	0,00069304
3	3,87131	3,88097	3,88670	0,00143681
4	3,71030	3,71927	3,73594	0,00634612
5	3,86479	3,87246	3,92363	0,01811969
6	3,75396	3,76275	3,81631	0,01944534

Temperatura : 550°C					
Probeta	Tiempo (horas)	largo (mm)	ancho (mm)	espesor (mm)	área (cm) ²
1	1	19,98	14,18	1,72	2,833164
2	3	19,89	13,84	1,82	2,752776
3	10	19,83	14,07	1,83	2,790081
4	30	19,89	12,58	1,77	2,502162
5	100	19,25	12,35	1,76	2,377375
6	150	19,88	13,10	1,89	2,604280

Temperatura : 550°C				
Probeta	peso inicial (g)	peso con recubrimiento (g)	peso final (g)	ganancia de masa (g/cm ²)
1	3,73205	3,73307	3,73359	0,00068354
2	3,87896	3,88061	3,88125	0,00232492
3	3,92867	3,93210	3,94266	0,00378484
4	3,36887	3,36986	3,39453	0,00985947
5	3,21362	3,21731	3,28386	0,02799306
6	3,78127	3,78517	3,85932	0,02847236

Temperatura : 600°C					
Probeta	Tiempo (horas)	largo (mm)	ancho (mm)	espesor (mm)	área (cm) ²
1	1	19,18	12,18	1,35	2,336124
2	3	19,17	13,20	1,43	2,530440
3	10	19,35	13,09	1,38	2,532915
4	30	19,32	13,33	1,47	2,575356
5	100	19,28	13,12	1,42	2,529536
6	150	19,42	13,34	1,62	2,590628

Temperatura : 600°C				
Probeta	peso inicial (g)	peso con recubrimiento (g)	peso final (g)	ganancia de masa (g/cm ²)
1	2,41816	2,41861	2,42132	0,00116004
2	2,80256	2,80264	2,80992	0,00287697
3	2,72985	2,73151	2,74280	0,00445731
4	2,90879	2,90967	2,92653	0,00654667
5	2,79997	2,80110	2,86446	0,02504807
6	3,23821	3,23939	3,3169	0,02991939

Temperatura : 650°C					
Probeta	Tiempo (horas)	largo (mm)	ancho (mm)	espesor (mm)	área (cm) ²
1	1	17,7	11,58	1,31	2,049660
2	3	17,55	11,67	1,32	2,048085
3	10	17,72	11,47	1,16	2,032484
4	30	17,84	12,12	1,32	2,162208
5	100	17,74	11,82	1,46	2,096868
6	150	18,05	11,98	1,32	2,162390

Temperatura : 650°C				
Probeta	peso inicial (g)	peso con recubrimiento (g)	peso final (g)	ganancia de masa (g/cm ²)
1	1,98488	1,98615	1,99124	0,00248334
2	2,10233	2,10356	2,11496	0,00556618
3	1,82293	1,82426	1,84276	0,00910216
4	2,17465	2,17586	2,20909	0,01536855
5	2,31192	2,31234	2,36730	0,02621052
6	2,21178	2,21271	2,27124	0,02706727

Temperatura : 700°C					
Probeta	Tiempo (horas)	largo (mm)	ancho (mm)	espesor (mm)	área (cm) ²
1	1	17,95	13,90	1,83	2,495050
2	3	19,63	13,3	1,73	2,610790
3	10	19,74	12,72	1,83	2,510928
4	30	19,70	12,01	1,78	2,365970
5	100	19,83	14,08	1,85	2,792064
6	150	19,70	12,74	1,85	2,509780

Temperatura : 700°C				
Probeta	peso inicial (g)	peso con recubrimiento (g)	peso final (g)	ganancia de masa (g/cm ²)
1	3,47256	3,47408	3,48491	0,00434059
2	3,48178	3,48308	3,50061	0,00671444
3	3,50103	3,50218	3,52612	0,00953432
4	3,18383	3,18541	3,23795	0,02220654
5	3,93476	3,93645	4,04769	0,03984149
6	3,55733	3,55833	3,70075	0,05674601

**ANEXO B. DATOS TOMADOS DE LA TESIS “OXIDACIÓN ISOTÉRMICA Y
CÍCLICA DEL ACERO ASTM A335 P92 A ALTA TEMPERATURA**

Datos tomados de la tesis “oxidación isotérmica y cíclica del acero ASTM A335 P92 a alta temperatura, realizada por: Álvarez Cortes E y Infanzón Cárdenas D.

Temperatura : 500°C	
Tiempo (horas)	ganancia de peso por oxidación g/cm ²
1	0,000033816
3	0,000039064
10	0,000057433
30	0,000076736
100	0,00013975
150	0,000174691

Temperatura : 550°C	
Tiempo (horas)	ganancia de peso por oxidación g/cm ²
1	0,000050870
3	0,000071970
10	0,000145821
30	0,000154241
100	0,000274546
150	0,000360719

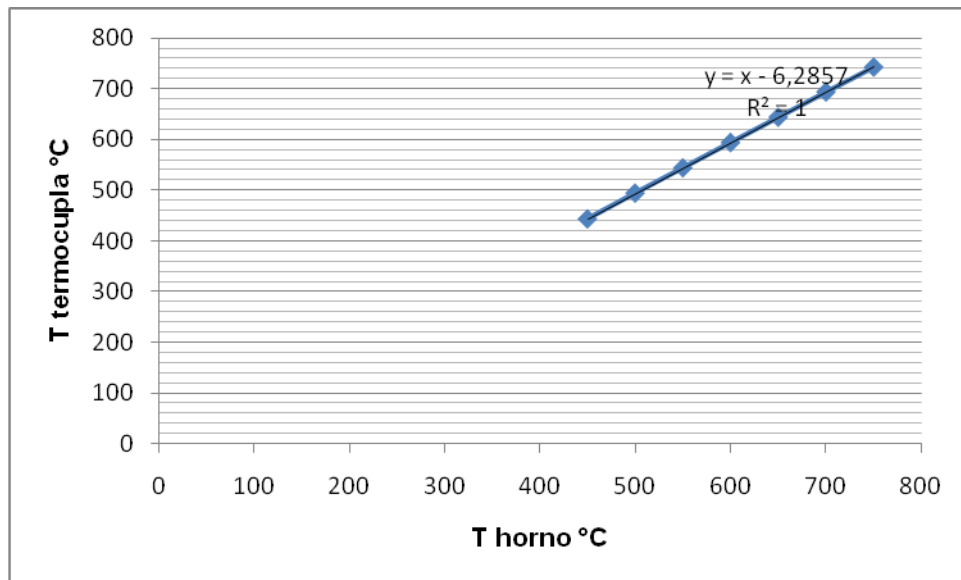
Temperatura : 600°C	
Tiempo (horas)	ganancia de peso por oxidación g/cm ²
1	0,000059084
3	0,000128407
10	0,000371039
30	0,000546242
100	0,001062143
150	0,001273802

Temperatura : 650°C	
Tiempo (horas)	ganancia de peso por oxidación g/cm ²
1	0,000068159
3	0,000121847
10	0,000309757
30	0,000700073
100	0,001162827
150	0,001425454

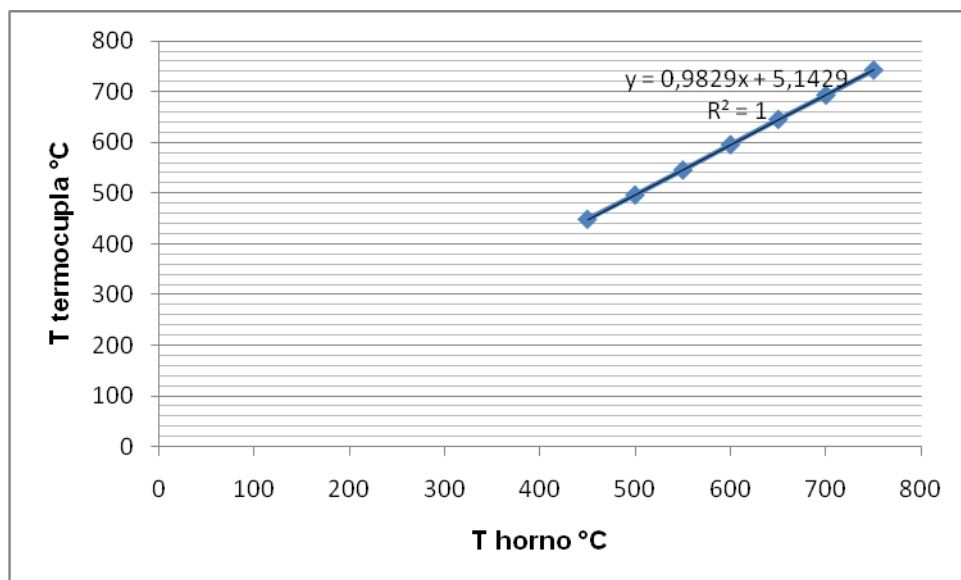
Temperatura : 700°C	
Tiempo (horas)	ganancia de peso por oxidación g/cm ²
1	0,000092473
3	0,000119953
10	0,000216135
30	0,000669948
100	0,001239187
150	0,001535373

ANEXO C. CALIBRACIÓN HORNO ROTATORY CARBOLITE

Calibración horno Rotatory Carbolite. L1, L2, L3, L4 y L5 indican distancias de 2,5 cm tomadas en la zona de calentamiento a partir de extremo derecho del horno. La distancia tomada está en el rango de 5 cm a 7,5 cm.



$X_1 = 5$ cm

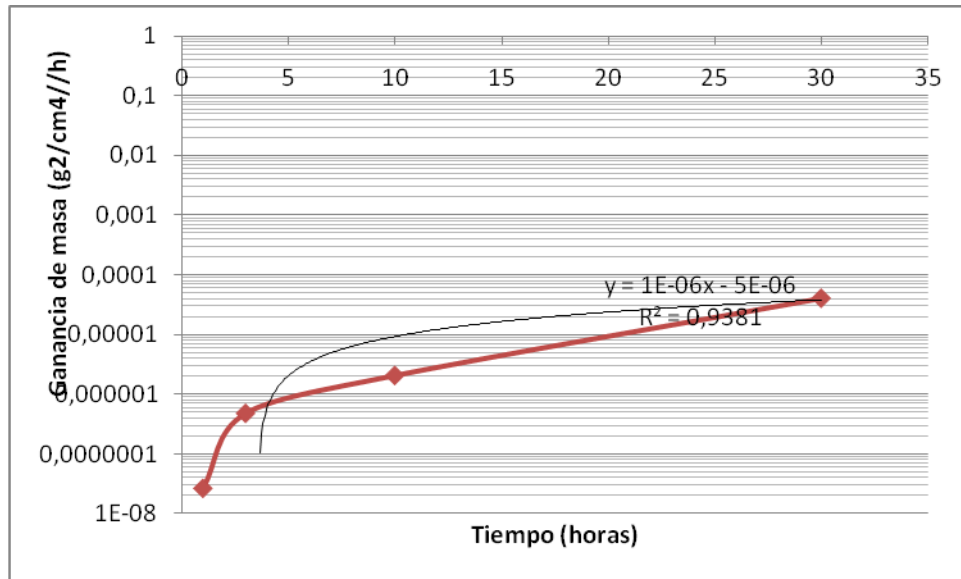


$X_2 = 7,5$ cm

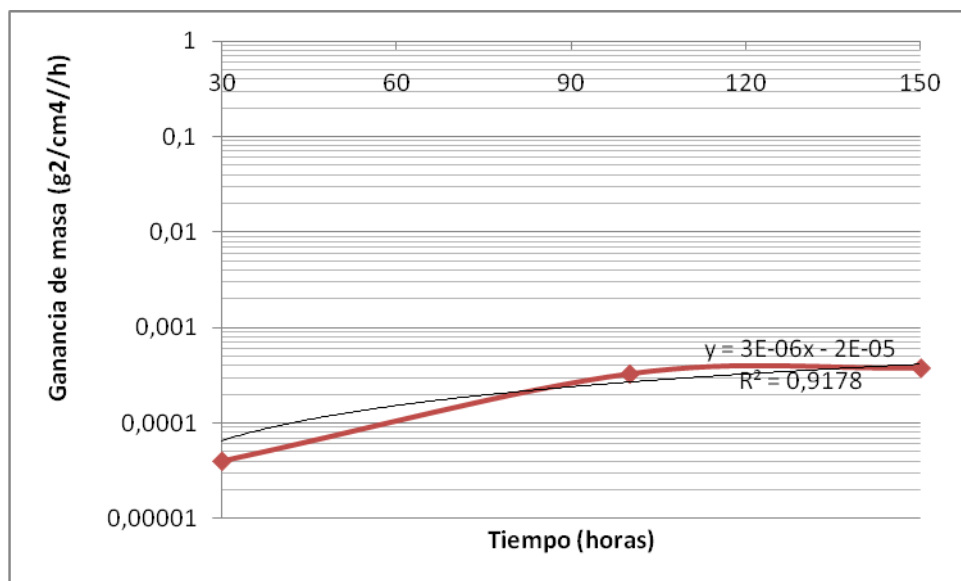
ANEXO D. CONSTANTE CINÉTICA DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Se graficó la ganancia de masa al cuadrado sobre el tiempo en horas a 700°C.

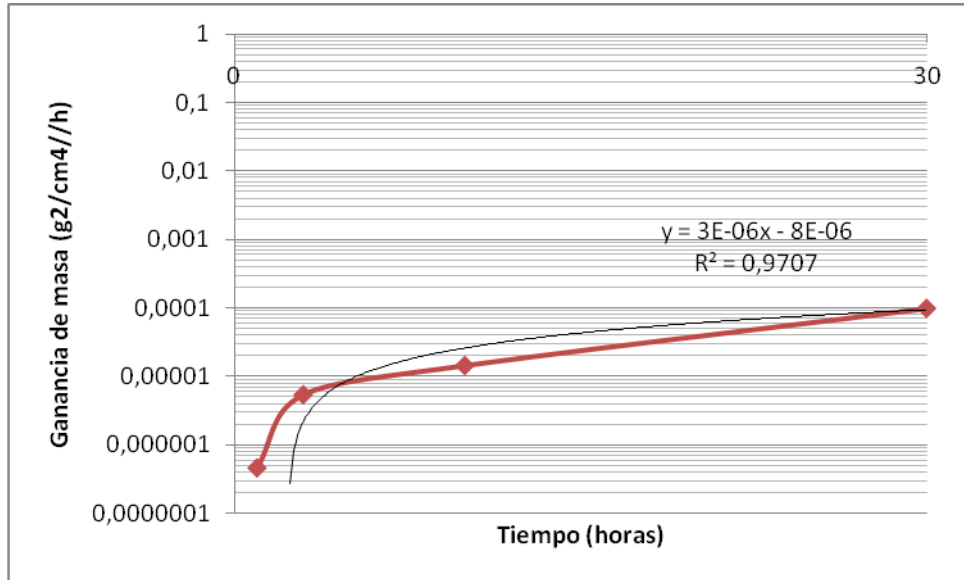
A 500°C, las primeras 30 horas de exposición



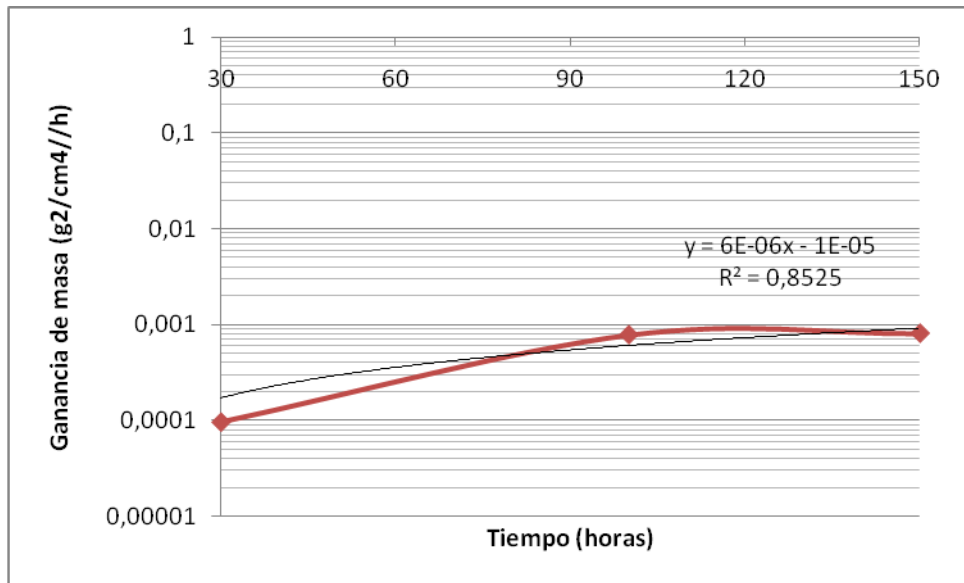
A 500°C, después de las 30 horas de exposición



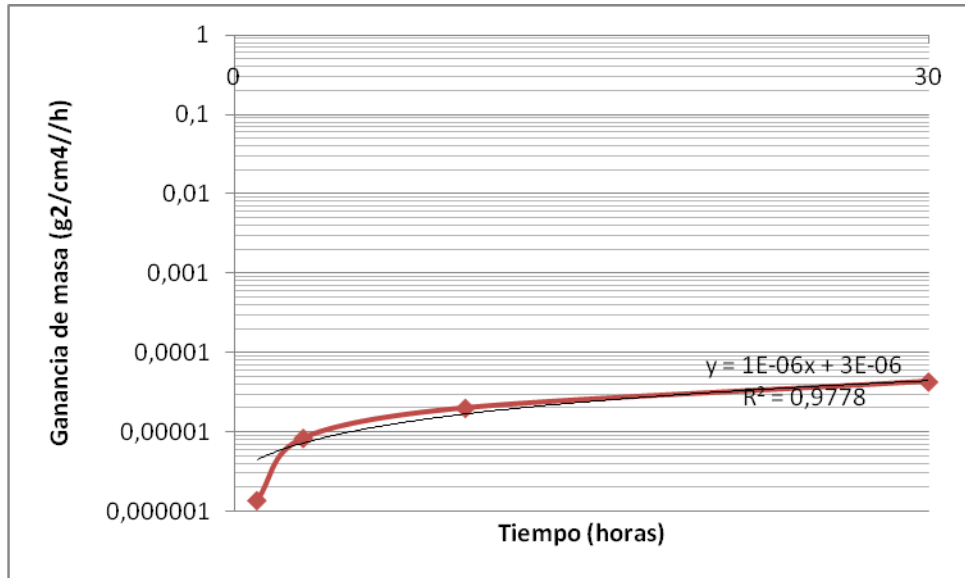
A 550°C, las primeras 30 horas de exposición



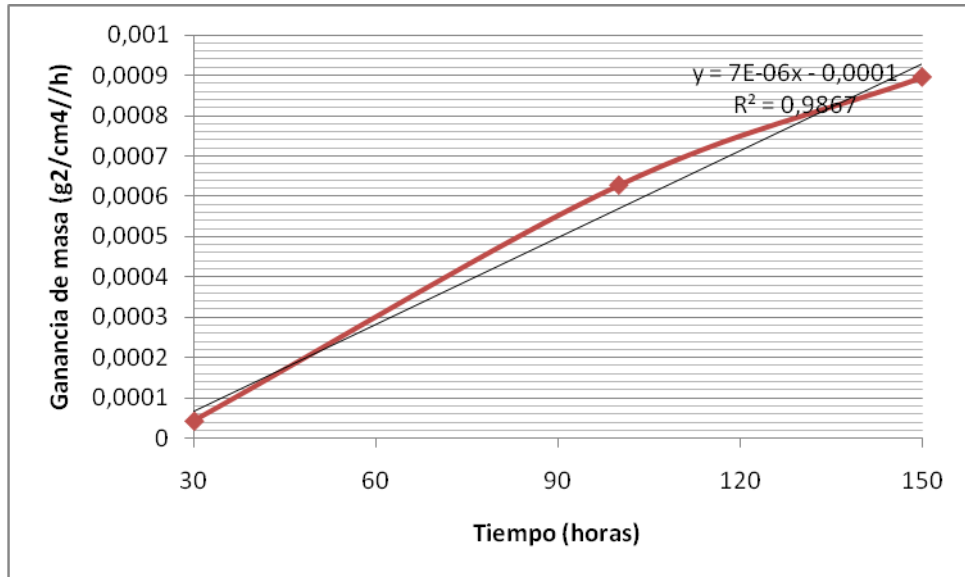
A 550°C, después de las 30 horas de exposición



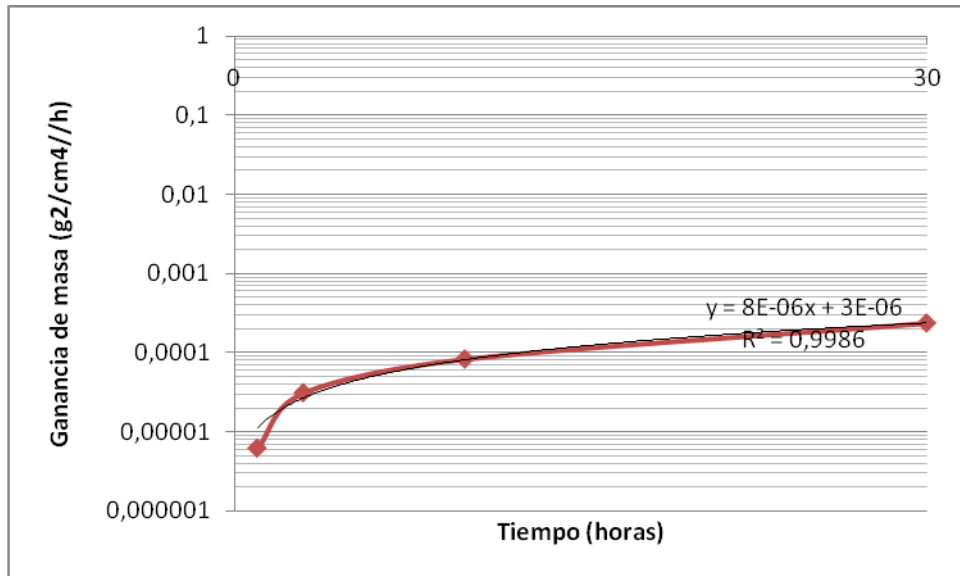
A 600°C, las primeras 30 horas de exposición



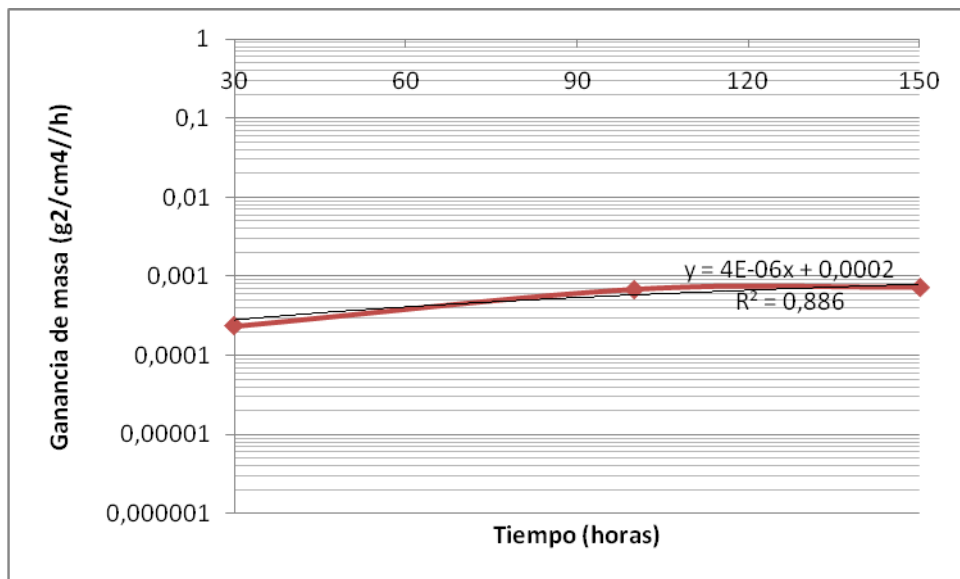
A 600°C, después de las 30 horas de exposición



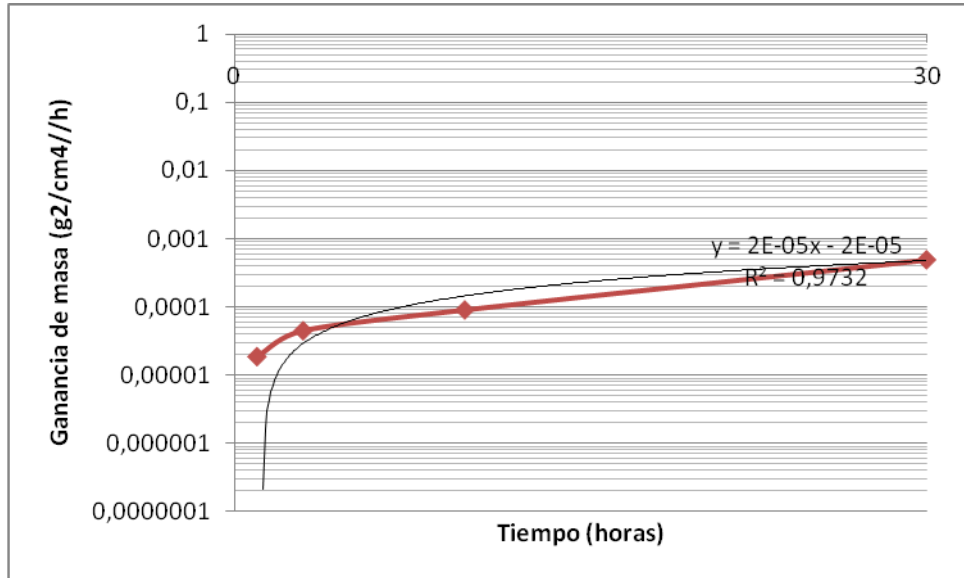
A 650°C, las primeras 30 horas de exposición



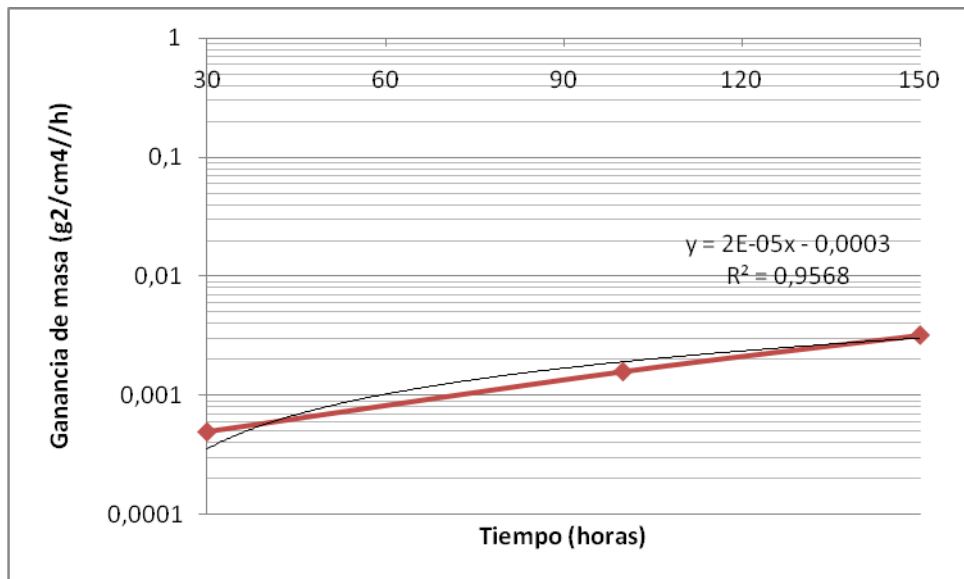
A 650°C, después de las 30 horas de exposición



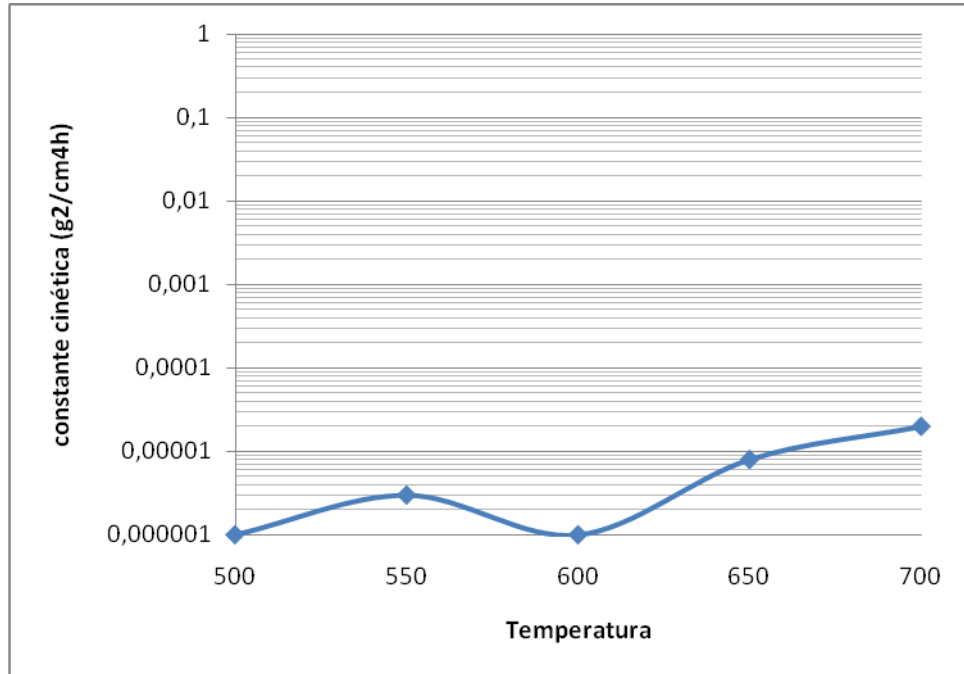
A 700°C, las primeras 30 horas de exposición



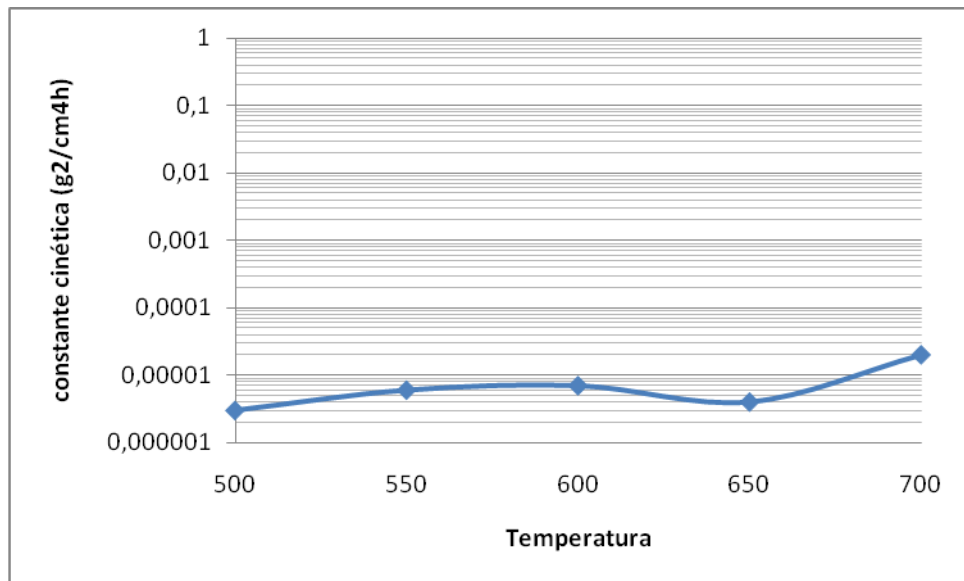
A 700°C, después de las 30 horas de exposición



Constante cinética vs temperatura sobre las primeras 30 horas de exposición



Constante cinética vs temperatura después de 30 horas de exposición



ANEXO E. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

Datos para la gráfica de energía de activación en función del inverso de la temperatura en grados kelvin vs el logaritmo natural de ganancia de peso en términos de mg/cm^2 .

Temperatura °K	1/°K	Ganancia de masa(mg/cm^2)	ln (ganancia de masa)
773	0,001293661	1,43681	0,3624253
823	0,001215066	3,78484	1,3310036
873	0,001145475	4,45731	1,4945454
923	0,001083423	9,10216	2,2085117
973	0,001027749	9,53432	2,2548979

