

**EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN POR SALES  
FUNDIDAS DE LOS ACEROS PREOXIDADOS 304H Y 9Cr - 1Mo  
(MODIFICADO), POR MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS**

**MARIANA AMADO PORRAS  
DIEGO EFRAÍN RICARDO LEÓN ARIZA**

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

**2004**

**EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN POR SALES  
FUNDIDAS DE LOS ACEROS PREOXIDADOS 304H Y 9Cr – 1Mo  
(MODIFICADO), POR MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS**

**MARIANA AMADO PORRAS  
DIEGO EFRAÍN RICARDO LEÓN ARIZA**

**Trabajo de Grado**

**Director**

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

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

**2004**

## **DEDICATORIA**

Para mi Dios, por estar siempre a mi lado, por colmarme de bendiciones, porqué en aquellos momentos en los que me aleje de su presencia él nunca se olvidó de mi, por ser luz, paz y amor en mi vida.

Para Rosa Lida Porras y Rubén Amado, mis padres, por su infinito amor, su fortaleza, su gratificante educación en el transcurso de mi vida, porque han sido quienes me han colmado de valores y a quienes les debo, entre otras muchas cosas, la magnífica experiencia de estar viva. A ellos a quienes amo, respeto y valoro.

**Mariana**

## **DEDICATORIA**

A Dios por ser mi guía y por haberme bendecido con una familia tan maravillosa.

A mis padres Teresa y Miguel por el amor, dedicación y sacrificio que me ofrecieron en cada etapa de mi vida, por sus enseñanzas y por todas las cosas buenas que me aportaron, las cuales han dejado huella en mi.

A mis hermanos Javier, Doris y Diana, a quienes quiero y respeto, a ellos que me dieron su cariño, apoyo y el ánimo necesario para seguir siempre adelante.

A mi mamá Chavita quien me brindó su cariño, cuidado y comprensión. A mis tíos, quienes siempre dieron lo mejor de si para aconsejarme y apoyarme en todo cuanto necesite.

A mis amigos y amigas que siempre estuvieron animándome y con quienes compartí mis momentos inolvidables, aquellos con los que estude hasta el cansancio y que siempre tuvieron una voz de aliento y una mano amiga cuando más las necesite.

**Diego**

## **AGRADECIMIENTOS**

Presentamos nuestro más sincero agradecimiento a:

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

Al ingeniero Aníbal Serna, por su oportuna asesoría y aportes, que facilitaron la realización del presente estudio.

A los técnicos de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica, Daniel, Ambrosio, Javier, Wilson, Mario y Fermín, quienes siempre estuvieron dispuestos a colaborar y aportar sus conocimientos y habilidades.

A los integrantes del Grupo de Investigación en Corrosión (GIC), por su apoyo y entusiasmo que demostraron durante la elaboración del proyecto.

A todos los miembros de las familias Amado-Porras y León-Ariza, por ser la base de nuestro hogar, por su infinita comprensión y confianza, por la fortaleza que siempre nos brindaron, porque sin su apoyo no estaríamos culminando esta etapa de nuestra vida.

A nuestros amigos, compañeros de tertulias, cómplices de vocación, a aquellos que estuvieron siempre dispuestos a ayudarnos, a esos amigos que compartieron sus ideas para realizar nuestro proyecto de la mejor manera.

**GRACIAS**

## CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN	1
1. CORROSIÓN EN CALIENTE DE MATERIALES	3
1.1 Mecanismos de la corrosión en caliente	5
1.1.1 Corrosión en caliente tipo I	6
1.1.2 Corrosión en caliente tipo II	8
1.2 ESTUDIOS REALIZADOS CON LA MEZCLA 20% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 80% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9
1.3 ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO	14
1.4 ACERO FERRÍTICO 9Cr-1Mo MODIFICADO (T91)	15
1.5 PRUEBAS DE CORROSIÓN POR TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	16
1.5.1 Medidas de polarización electroquímica (MPE)	17
1.5.2 Medidas de resistencia de polarización lineal (MRPL)	19
1.5.3 Medida de impedancia electroquímica (MIE)	20

1.6 CELDA ELECTROQUÍMICA	22
2. METODOLOGÍA	26
2.1 Revisión Bibliográfica	27
2.2 Definición de variables	27
2.3 Obtención y Preparación de materiales	28
2.3.1 Caracterización Química y Mecánica de los aceros	29
2.3.2 Análisis Metalográfico	30
2.4 Calibración de Equipos	32
2.5 Preoxidación	34
2.6 Preparación del agente corrosivo y selección de la condiciones de trabajo	34
2.7 Realización de pruebas preliminares	35
2.8 Pruebas experimentales	36
2.9 Análisis de resultados	38
2.10 Informe final	38
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	39

3.1 Evaluación del estado de preoxidación	39
3.2 Determinación de las velocidades de corrosión	44
3.2.1 Gráficas de polarización electroquímica (MPE)	45
3.3 Comparación de la resistencia de corrosión de los aceros 304H y T91	55
4. CONCLUSIONES	60
5. RECOMENDACIÓN	62
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
BIBLIOGRAFÍA	67
ANEXO A	74
ANEXO B	81

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág</b>
Figura 1. Mecanismo de corrosión por cenizas de combustible	5
Figura 2. Reprecipitación de un óxido MO poroso por el gradiente de solubilidad en una película de sal fundida	7
Figura 3. Casos de corrosión a alta temperatura de un metal puro (I es la interfase óxido/sal, y II es la interfase sal/gas)	8
Figura 4. Efecto de la composición de la mezcla $V_2O_5$ - $Na_2SO_4$ sobre la corrosión en aire de la aleación JA-5 (18.5Cr9.18Ni0.4Si1.13Mo0.056C, Bal. Fe)	12
Figura 5. Comparación del tiempo de respuesta de métodos electroquímicos vs el tiempo de respuesta de antiguos métodos	17
Figura 6. Gráfica de la medida de polarización electroquímica	18
Figura 7. Gráfica de resistencia a la polarización lineal	20
Figura 8. Gráfica de impedancia electroquímica	21
Figura 9. Detalle del arreglo de la celda electroquímica utilizada para las pruebas de polarización potenciodinámica en sales fundidas	25

Figura 10. Diagrama utilizado en el plan de trabajo	26
Figura 11. Gráfica de la calibración del horno de resistencia del GIC	32
Figura 12. Isotermas de calibración del horno horizontal del GIC, utilizado para la preoxidación de las probetas	33
Figura 13. Curvas de impedancia electroquímica del acero 304H preoxidado, en una solución de NaCl al 3% a 25 °C. a) diagrama de Nyquist, b) diagrama de Bode	39
Figura 14. Curvas de impedancia electroquímica del acero 304H sin preoxidar, en una solución NaCl al 3% a 25 °C. a) diagrama de Nyquist b) diagrama de Bode	40
Figura 15. Curvas de impedancia electroquímica del acero T91 preoxidado, en una solución NaCl al 3% a 25 °C. a) diagrama de Nyquist b) diagrama de Bode	42
Figura 16. Curvas de impedancias electroquímica del acero T91 sin preoxidar, en una solución NaCl al 3% a 25 °C. a) diagrama de Nyquist b) diagrama de Bode	43
Figura 17. Curvas de polarización electroquímica del acero 304H preoxidado, a temperaturas de 550 °C hasta 700 °C, a la 6 horas, en una mezcla de sal de 80% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -20% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	45
Figura 18. Curva de polarización electroquímica del acero 304H sin preoxidar, a 550 °C, a la 6 horas en una mezcla de sal de 80% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -20% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	46

- Figura 19. Curva de polarización electroquímica del acero 304H sin preoxidar, a 700 °C, a la 6 horas, en una mezcla de sal de 80% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-20% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 46
- Figura 20. Curvas de polarización electroquímica del T91 preoxidado, a temperaturas de 550 °C hasta 700 °C, a la 6 horas, en una mezcla de sal de 80% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-20% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 47
- Figura 21. Curva de polarización electroquímica del acero T91 sin preoxidar, a 550 °C, a la 6 horas, en una mezcla de sal de 80% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-20% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 47
- Figura 22. Curva de polarización electroquímica del acero T91 sin preoxidar, a 700 °C, a la 6 horas, en una mezcla de sal de 80% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-20% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 48
- Figura 23 Gráfica de velocidad de corrosión Vs tiempo del acero 304H preoxidado, a temperaturas de 550 °C hasta 700 °C, en corriente directa 55
- Figura 24. Gráfica de velocidad de corrosión Vs tiempo del acero T91 preoxidado, a temperaturas de 550 °C hasta 700 °C, en corriente directa 56
- Figura 25. Gráfica de velocidad de corrosión Vs tiempo del acero 304H sin preoxidar, a temperaturas de 550 °C y 700 °C, en corriente directa 56
- Figura 26. Gráfica de velocidad de corrosión Vs tiempo del acero T91 sin preoxidar, a temperaturas de 550 °C y 700 °C, en corriente directa 57

Figura 27. Gráfica de velocidad de corrosión Vs tiempo de los aceros T91 y 304H preoxidados a 700 °C, en corriente directa 57

Figura 28. Gráfica de velocidad de corrosión Vs tiempo de los aceros T91 y 304H sin preoxidar a 700 °C, en corriente directa 58

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág</b>
Tabla 1. Compuestos identificados al someter a tratamiento térmico la mezcla 80% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -20% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Estudio realizado por: J. Porcayo-Calderón	11
Tabla 2. Composición química de los aceros 304H y T91. Caracterización realizada en los laboratorios del ICP	29
Tabla 3. Propiedades mecánicas de los aceros 304H y T91	29
Tabla 4. Detalle del normalizado realizado a los aceros 304H y T91	30
Tabla 5. Descripción del tipo de ataque realizado a las probetas para análisis metalográfico	30
Tabla 6. Condiciones en la cuales se realizó la preoxidación de las probetas de los aceros 304H y T91	34
Tabla 7. Condiciones en las que se realizaron las pruebas electroquímicas	35
Tabla 8. Condiciones en las que se realizaron las pruebas finales por métodos electroquímicos	37

Tabla 9. Valores de Rp y Capacitancias obtenidos para el acero 304H preoxidado y sin preoxidar mediante la técnica de impedancia electroquímica en una solución de NaCl al 3% a 25 °C	41
Tabla 10. Valores de Rp y Capacitancias obtenidos para el acero T91 preoxidado y sin preoxidar mediante la técnica de impedancia electroquímica en una solución de NaCl al 3% a 25 °C	44
Tabla 11. Valores de las constantes de tafel anódica (Ba) y catódica (Bc), y la constante de Stern-Geary (B), obtenidas a partir de las curvas de Tafel a temperaturas de 550 °C hasta 700 °C, en un acero 304H preoxidado y sin preoxidar	50
Tabla 12. Valores de las constantes de tafel anódica (Ba) y catódica (Bc), y la constante de Stern-Geary (B), obtenidas a partir de las curvas de Tafel a temperaturas de 550 °C hasta 700 °C, a la 6 horas, en un acero T91 preoxidado y sin preoxidar	50
Tabla 13. Valores de Rp y velocidades de corrosión en corriente directa, obtenidas a partir de las curvas de Tafel a temperaturas de 550 °C hasta 700 °C, en un acero 304H preoxidado y sin preoxidar	51
Tabla 14. Valores de Rp y velocidades de corrosión en corriente directa, obtenidas a partir de las curvas de Tafel a temperaturas de 550 °C hasta 700 °C, en un acero T91 preoxidado y sin preoxidar	52
Tabla 15. Valores de Rp y velocidades de corrosión en corriente alterna, obtenidas a partir de las curvas de impedancias electroquímica a temperaturas de 550 °C hasta 700 °C, en un acero 304H preoxidado y sin preoxidar	53

- Tabla 16. Valores de Rp y velocidades de corrosión en corriente alterna, obtenidas a partir de las curvas de impedancias electroquímica a temperaturas de 550 °C hasta 700 °C, en un acero T91 preoxidado y sin preoxidar 54
- Tabla 17. Velocidades de corrosión promedio a temperaturas de 550 °C hasta 700 °C, de los aceros 304H y T91 preoxidados y sin preoxidar mediante técnicas de corriente directa 59

## LISTA DE FOTOGRAFIAS

	<b>Pág</b>
Fotografía 1. Electrodo de referencia, electrodo de trabajo y contraelectrodo	28
Fotografía 2. Microestructura del acero T91 en estado de entrega. Ataque con Villela, a) 20X, b) 50X, c) 100X	31
Fotografía 3. Microestructura del acero T91 normalizado. Ataque con Villela, a) 20X, b) 50X, c) 100X	31
Fotografía 4. Microestructura del acero 304H en estado de entrega. Ataque con ácido oxálico. a) 10X, b) 20X, c) 100X	31
Fotografía 5. Microestructura del acero 304H normalizado. Ataque con ácido oxálico, a) 10X, b) 20X, c) 100X	32
Fotografía 6. Horno de resistencias dentro de la celda de Faraday en el laboratorio del GIC	33
Fotografía 7. Arreglo de los electrodos de trabajo, referencia y contraelectrodo de la celda electroquímica	36
Fotografía 8. Probeta del acero T91 preoxidado, a 650 °C después de realizar las pruebas electroquímicas en la mezcla de sal 80%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 20% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , durante 6 horas	49

Fotografía 9. Probeta del acero 304H preoxidado, a 650 °C después de realizar las pruebas electroquímicas en la mezcla de sal 80%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- 20% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, durante 6 horas

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág</b>
Anexo A. Gráficas de resistencia de polarización lineal (MRPL)	74
Anexo B. Gráficas impedancias electroquímica (MIE)	81

## RESUMEN

**Palabras claves:** Acero 304H, acero T91, preoxidación, sal fundida, técnicas electroquímicas, sulfato de sodio, pentóxido de vanadio, velocidad de corrosión.

En el presente trabajo se evaluó la corrosión de dos tipos de aceros 304H y T91 preoxidados, en presencia de una mezcla de sal fundida 20%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -80%  $\text{V}_2\text{O}_5$  empleando técnicas electroquímicas, como impedancia electroquímica, resistencia a la polarización y pendientes de tafel a temperaturas entre 550 °C y 700 °C.

La capa de óxido formada en la preoxidación fue evaluada por medio de impedancia electroquímica en una solución de NaCl al 3%, se observó el comportamiento del doble semicírculo sin presentarse la impedancia de Warburg, lo que indica que la capa de óxido es protectora o sea que no permite la difusión de especies, sin embargo la preoxidación resultó no ser benéfica para los aceros, ya que a altas temperaturas la diferencia entre los coeficientes de dilatación del acero y la capa de óxido producen el desprendimiento de dicha capa.

La determinación de la velocidad de corrosión a temperaturas cercanas al punto de fusión de la sal se dificultó, debido a la disolución de la capa del óxido metálico y del propio metal que ocasionan que la sal fundida cambie su naturaleza de conductor iónico a conductor electrónico, causando alteraciones en las medidas electroquímicas, también se observó que por encima de los 650 °C la velocidad de corrosión aumentó con el aumento de la temperatura, ocurriendo la mayor degradación de los aceros a estas temperaturas; entre los dos aceros evaluados el más apto y resistente para trabajar a altas temperaturas resultó ser el acero 304H.

## ABSTRACT

**Keywords:** Steel 304H, steel T91, preoxidation, molten salt, electrochemicals techniques, sodium sulfate, vanadium pentoxide, corrosion rate.

In this project the corrosion of two types of preoxidated steel (304H and T91) was evaluate in a mix of molten salt (20%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -80%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) using electrochemicals techniques, such as electrochemicals impedance, resistance polarization and tafel curves at temperatures between 550 °C y 700 °C.

The oxide layer formed in the preoxidation was evaluate with electrochemicals impedance in a solution of NaCl at 3%, double semicircular behavior was observe with out indication of the impedance of Warburg, indicating that this is a protector oxide layer in other words, this layer does not permit the diffusion of species, however the preoxidation was not beneficial to the steels because at high temperatures the difference between dilatation coefficients of steel and the oxide layer leads to the lost of the layer.

Determining the corrosion rate at temperatures approaching the point of salt fusion was complicate, by the dissolving of the metallic oxide layer and of the metal itself, this dissolution causes the molten salt to change its nature from ionic conductor to electronic conductor, causing alterations in the electrochemicals measumerements, it was also observe that at temperatures greater than 650 °C the corrosion rate increase with the increase of temperature, and the bulk of the steel degradation occurred at high temperatures or the two steels, 304H was the most resistant to high temperatures.

## OBJETIVOS

### OBJETIVO GENERAL:

- ❖ Evaluar el comportamiento a la corrosión de los aceros preoxidados AISI 304H y 9Cr-1Mo modificado, en contacto con una sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$  a temperaturas entre 550 y 700 °C, por medio de técnicas electroquímicas.

### OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- ❖ Evaluar el estado de preoxidación de los aceros AISI 304H y 9Cr-1Mo modificado por medio de la técnica de impedancia electroquímica.
- ❖ Determinar la resistencia a la corrosión de los aceros preoxidados en una sal fundida de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$  por medio de técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización, pendientes de Tafel e impedancias.
- ❖ Comparar la resistencia a la corrosión de los aceros preoxidados AISI 304H y 9Cr-1Mo modificado, en contacto con una sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$  a altas temperaturas.

## INTRODUCCIÓN

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

Fue observada primero por ingenieros e investigadores en fallas de calderas, después en materiales de control y turbinas de avión. En este tipo de ataque los metales y aleaciones están sujetos a una degradación a muy altas velocidades de corrosión, en comparación con la oxidación gaseosa.

La corrosión en caliente es un problema serio en equipos de generación de energía, en turbinas de gas para barcos y aeronaves, y en otros procesos químicos y sistemas de conversión de energía. De ahí la importancia de evaluar la velocidad de corrosión en caliente para los diferentes tipos de aceros, a altas temperaturas, en este caso en particular se evaluaron dos tipos de aceros (AISI 304H y 9Cr-1Mo modificado) en presencia de una mezcla de sal fundida (20%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - 80%  $\text{V}_2\text{O}_5$  en peso), empleando técnicas electroquímicas como impedancia electroquímica, pendientes de tafel, y resistencia a la polarización, a temperaturas entre 550 y 700 °C.

El  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  es el componente dominante en la sal depositada, debido a su alta estabilidad termodinámica. El azufre es la impureza principal de los combustibles fósiles, al igual que el sodio, introducidos dentro del fluido de combustión. Durante la combustión de combustibles fósiles de bajo grado, componentes del vanadio tales como el  $\text{NaVO}_3$  y el  $\text{V}_2\text{O}_5$  también se depositan en la película de sal.

La finalidad de utilizar esta mezcla, se basa en el análisis de los depósitos de muchas calderas, observándose que el principal constituyente y causante de la corrosión por compuestos de vanadio, son los vanadatos  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$  y  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 11\text{V}_2\text{O}_5$ .

Además, en condiciones de laboratorio, el tratamiento térmico de la mezcla  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{SO}_4$  puede dar origen a toda la gama de compuestos de vanadio que pueden estar presentes en los depósitos de calderas.

## 1. CORROSIÓN EN CALIENTE DE MATERIALES

La presencia de impurezas en combustibles fósiles de bajo grado y en la entrada de aire de combustión usadas por industrias especializadas como la automotriz, tratamientos térmicos, generación de energía, electrónica, procesamiento químico, procesamiento de minerales, pulpa y papel, incineración de desperdicios, manufactura de vidrios y petroquímica entre otros, forman sales que se depositan en la superficie de los materiales, las cuales debido a la alta temperatura de trabajo, se funden y rompen la capa de óxido protector generando una corrosión acelerada del metal, a la que se le denomina corrosión en caliente.<sup>1,2</sup>

Un gran número de sistemas de ingeniería que operan a altas temperaturas (480 - 1100 °C), involucran contacto de materiales metálicos o cerámicos con el producto de gases de combustión u otros gases oxidantes que contienen impurezas inorgánicas, como por ejemplo: las turbinas de gas, los generadores de vapor, los incineradores. Cuando los gases se enfrían, las películas de sal fundida se pueden condensar sobre la superficie metálica para generar condiciones altamente corrosivas, análogas en algunos aspectos a la corrosión atmosférica acuosa.

La corrosión a alta temperatura es el resultado de una acción electroquímica donde participan los gases de combustión y la escoria depositada sobre las superficies metálicas. Además de los gases, en la combustión se produce una ceniza rica en azufre, sodio y vanadio, que forma una escoria que se va depositando sobre las paredes de los tubos, formando una capa de electrolito sólido fundido que a temperaturas elevadas da lugar a severos fenómenos de corrosión.

Entre los compuestos que forman el azufre, sodio y vanadio se encuentran algunos con puntos de fusión por debajo de los 600 °C. De tal manera, que durante la operación normal de la caldera se forman depósitos fundidos, en extremo adherentes, que permiten una mayor velocidad de difusión de los elementos nocivos, deteriorando el material de manera acelerada.

La siguiente secuencia muestra el mecanismo de corrosión por cenizas de combustible (véase figura 1).<sup>16</sup>

1. Los compuestos de vanadio y sodio presentes en el combustible se oxidan en la llama para formar  $V_2O_5$  (vapor) y  $Na_2SO_4$ .
2. Luego se produce la formación de  $Na_2O \cdot 6V_2O_5$ , vanadato de sodio.
3. Después, las partículas de ceniza se depositan sobre la superficie metálica, en donde el  $Na_2O$  actúa como un agente ligante.
4. El  $V_2O_5$  y el  $Na_2O$  reaccionan sobre la superficie metálica, formando una fase líquida eutéctica (escoria fusible). El líquido formado elimina la magnetita, por lo que el metal queda expuesto a la oxidación subyacente.

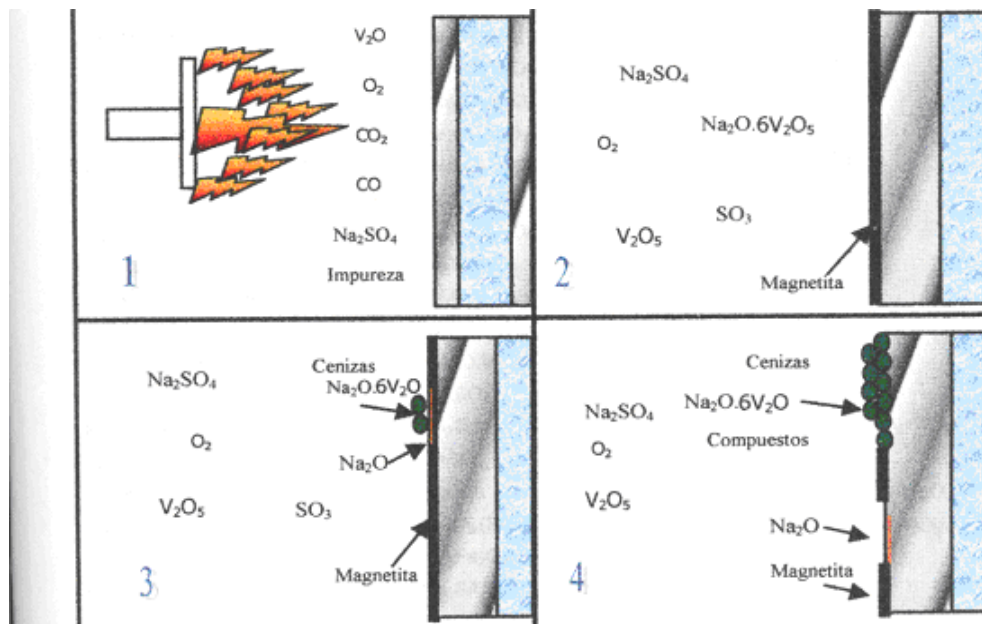
La degradación de los materiales en operación bajo condiciones severas de trabajo dan como resultado una velocidad de corrosión a elevada temperatura dependiente de los siguientes factores:

- ❖ La composición química del depósito, que es función del contenido de contaminantes en el combustóleo y de la calidad de la combustión.
- ❖ El tipo de material empleado en el proceso de fabricación del equipo.

- ❖ La temperatura de los gases de combustión.
- ❖ La temperatura de la superficie metálica, que depende del diseño específico del equipo.

De estos cuatro factores, los más importantes suelen ser la temperatura en la interfase metal-depósito y el tipo de material empleado, debido a que sobre los otros dos factores se tiene menor posibilidad de control.

Figura 1. Mecanismo de corrosión por cenizas de combustible. <sup>16</sup>



Fuente: Tesis de grado. Comportamiento corrosivo de mezclas de  $V_2O_5$  -  $Na_2SO_4$  en un acero ferrítico ASTM A178 Grado A, a altas temperaturas.

### 1.1 MECANISMOS DE LA CORROSIÓN EN CALIENTE

La corrosión de turbinas para gas en presencia de sulfato de sodio líquido, ya sea por sí misma o en combinación con cloruro de sodio, ha sido un problema; este tipo de corrosión es denominado “hot corrosion” para diferenciarlo del ataque por

sulfidación fase gas, donde dos tipos de corrosión en caliente han sido identificados: tipo I, el cuál opera a 825 - 950 °C y el tipo II, que opera entre 550 y 800 °C.<sup>3</sup>

**1.1.1 Corrosión en caliente Tipo I.** La corrosión en caliente tipo I (HTHC) tiene dos etapas: una de incubación y una de propagación, y es observada en el rango de temperatura de 825 - 950 °C cuando la película de sal está claramente líquida. (Punto de fusión del Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puro es 884 °C).

En la etapa de incubación (iniciación), las velocidades de corrosión son generalmente bajas. En la etapa de propagación, con la capa protectora destruida y no capaz de reformarse, la aleación esta sujeta a la sulfidación por difusión del azufre hacia el interior, llevando a que las velocidades de corrosión se incrementen.<sup>3</sup>

La microestructura típica para la HTHC muestra la formación de sulfuros y un agotamiento o disminución correspondiente de los componentes activos en el sustrato metálico. Los productos de corrosión externos frecuentemente comprenden precipitados de óxido dispersos en la película de sal.

Para el diagrama de estabilidad de fases, existen unas condiciones sobre las cuales los componentes metálicos pueden estar en contacto con el Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> líquido sin la formación de sulfuros, poros, grietas o agrietamiento de la película de óxido protectora, que puede seguramente llevar a la sulfidación del sustrato de la aleación y resultar en una significativa variación de la basicidad de la película de sal. Esto conduce a que la velocidad y la duración de la cinética rápida de corrosión decidirían la magnitud y el gradiente de la basicidad de la sal para las capas de óxidos.<sup>3</sup>

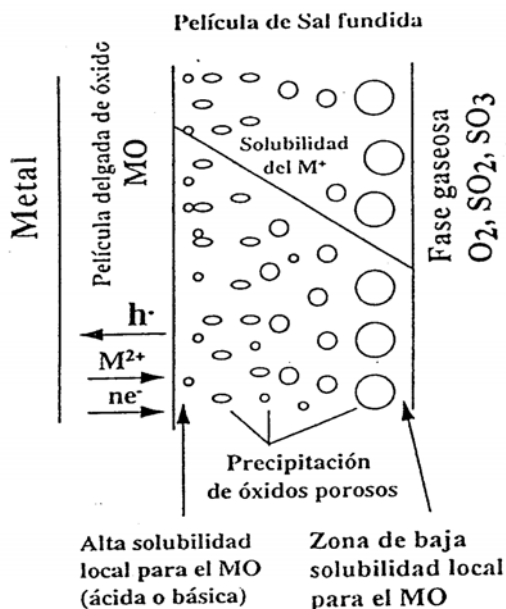
Como un criterio para la corrosión en caliente del metal puro, Rapp y Goto <sup>3</sup> sugieren que el gradiente de la solubilidad del óxido protector en la sal es negativo sobre la interfase capa/sal, es decir:

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

Luego, como es ilustrado en la figura 2, la capa de óxido se disolvería en la concentración de saturación en la interfase capa/sal.

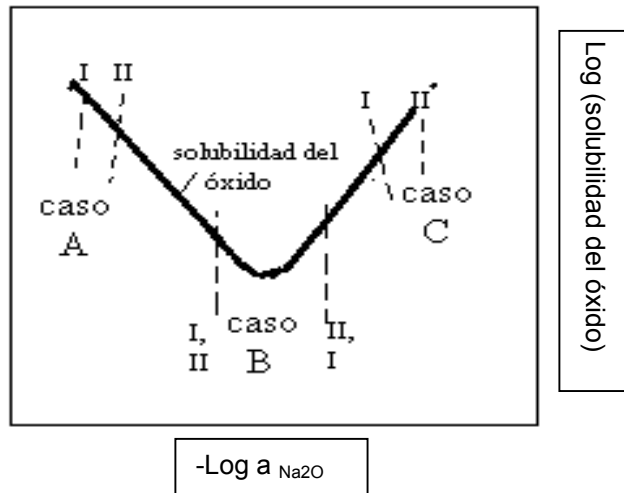
El soluto podría disolverse bajo un gradiente de concentración en la película de sal y precipitar el óxido como partículas no protectoras donde su solubilidad fuese localmente excedida.

Figura 2. Reprecipitación de un óxido MO por el gradiente de solubilidad en una película de sal fundida. <sup>2</sup>



Fuente: Artículo. Corrosión por depósitos salinos de los aceros SA213-T22 y SA213-TP347H en presencia de una mezcla 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$ .

Figura 3. Casos de corrosión a alta temperatura de un metal puro (I es la interfase óxido/sal, y II es la interfase sal/gas).<sup>3</sup>



Fuente: Artículo. Hot corrosion of materials.

**1.1.2 Corrosión en caliente tipo II.** Es una corrosión en caliente a baja temperatura que ocurre por debajo del punto de fusión del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  puro.

Los estudios realizados para este tipo de corrosión en caliente demuestran que la morfología de los productos de reacción, se caracterizan por un ataque no uniforme en forma de huecos con una pequeña formación de sulfidación cerca de la interfase aleación-capa de óxido, y una disminución del Cr-Al en el sustrato de la aleación.<sup>3</sup>

En sus últimas publicaciones Luthra<sup>3</sup> reportó el comportamiento a la corrosión en caliente tipo II de las siguientes aleaciones: Co-Cr, Co-Al y Co-Cr-Al, y encontró que la disolución y precipitación de compuestos de cobalto previene la formación de una escama protectora de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 1.2 ESTUDIOS REALIZADOS CON LA MEZCLA 20% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- 80% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

El vanadio es una impureza indeseable en los combustibles ya que causa serios problemas de corrosión debido a la formación del pentóxido de vanadio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), que tiene un punto de fusión de 670 °C. Este problema se agrava si el sodio está presente en el medio, el cual forma algunos óxidos mezclados de V-Na que tienen puntos de fusión más bajos. Estos depósitos líquidos formados de esta manera “limpian” las escamas de óxido protectora sobre la superficie de los materiales, haciéndolos vulnerables a una rápida corrosión.

La mejor solución para resolver este problema es remover todo el vanadio durante el proceso de refinación del crudo. Esto se realiza en países desarrollados, sin embargo, en aquellos en vía de desarrollo que tienen que comprar el combustible o sencillamente no pueden eliminarlo totalmente, siempre habrá pequeñas cantidades de impurezas que pueden ocasionar problemas de corrosión.

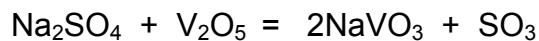
Otros problemas comunes ocasionados por estos contaminantes están presentes en turbinas a gas, calderas que queman combustible fósil e incineradores industriales para eliminar basuras y desperdicios. Para el caso de las turbinas a gas se tienen ejemplos como las hélices del rotor y paletas guías de la boquilla, debido a depósitos de sal (principalmente, sulfato de sodio).<sup>7</sup>

En el proceso de corrosión en incineradores industriales los contaminantes corrosivos principales son el azufre, plomo, cloro, zinc y potasio. Se cree que la reacción de corrosión se relaciona con depósitos de sal formados sobre la superficie o una mezcla de diferentes sales fundidas entre otros.

También, se ha detectado corrosión en caliente en supercalentadores y recalentadores de calderas que queman carbón, la cual afecta dramáticamente la disponibilidad y vida útil de la unidad. Con el uso de carbones con altos

contenidos de azufre, este tipo de corrosión es importante cuando la superficie del material sobrepasa los 550 °C.<sup>13</sup>

En aplicaciones industriales los depósitos de sales fundidas pueden consistir de una mezcla de sulfatos y vanadatos. La composición de un depósito será determinada por la reacción:



El desplazamiento de la reacción será determinada por la presión parcial del  $\text{SO}_3$  en el medio ambiente y las actividades de los componentes en el fundido.

Con finalidad de determinar el tipo de compuestos de vanadio que se formarían a partir de la mezcla 80%  $\text{V}_2\text{O}_5$ -20%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Porcado<sup>4</sup> realizó un tratamiento térmico durante 5 horas a diferentes temperaturas (600 a 1000 °C) en aire estático, y por difracción de rayos X determinó los compuestos formados; ver tabla 1.

De acuerdo con los resultados obtenidos se puede observar que los compuestos identificados, formados a las diferentes temperaturas, corresponden a compuestos cuya estequiometría está de acuerdo con los arreglos del tipo  $\text{NV}_6$  (el compuesto que mejor los representa es el  $\text{Na}_2\text{OV}_2\text{O}_4\cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ ) y  $\text{NV}_3$  (el compuesto que mejor lo representa es el  $5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_4\cdot 11\text{V}_2\text{O}_5$ ) donde  $\text{N} = \text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{V} = \text{V}_2\text{O}_5$ . En general, se ha demostrado que la corrosividad mostrada por los distintos tipos de vanadatos es función de su capacidad de absorción de oxígeno.<sup>4</sup>

Resultados similares son reportados por Longa y Takemoto<sup>4</sup> al someter a tratamiento térmico a 900 °C la mezcla 85%  $\text{V}_2\text{O}_5$ - 15%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Los compuestos identificados fueron los vanadatos  $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$  (tipo  $\text{NV}_6$ ) y  $\text{NaV}_3\text{O}_8$  (tipo  $\text{NV}_3$ ), y consideraron que esta sal fundida es muy corrosiva ya que incrementa la

solubilidad ácida de los óxidos protectores. Además, los principales compuestos de vanadio identificados en los depósitos de cenizas de las zonas de alta temperatura de calderas mexicanas corresponden a este tipo de compuestos. <sup>4</sup>

Tabla 1. Compuestos identificados al someter a tratamiento térmico la mezcla 80% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-20% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Estudio realizado por: J. Porcayo-Calderón. <sup>4</sup>

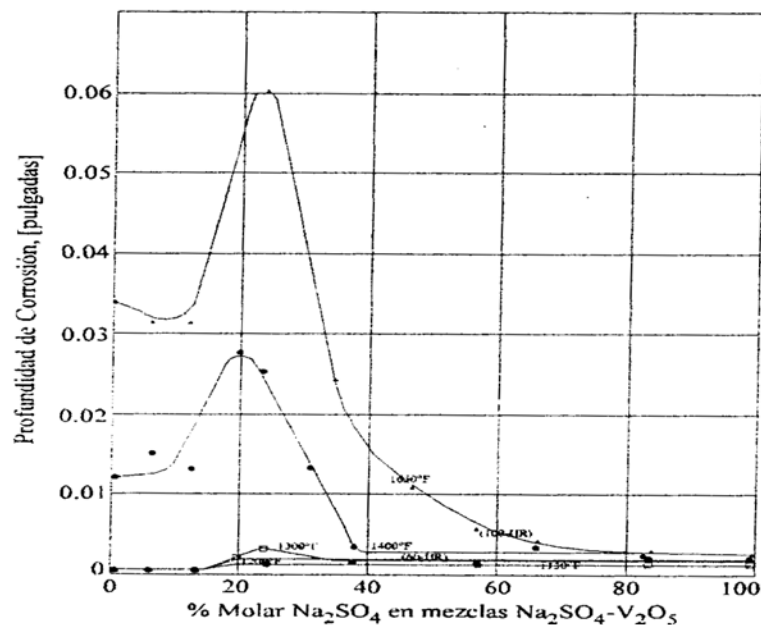
Temperatura de la mezcla 80% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 20% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Compuestos identificados
600 °C	Na <sub>2</sub> OV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 5V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub>
700 °C	Na <sub>2</sub> OV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 5V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub> , NaV <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , Na <sub>8</sub> V <sub>24</sub> O <sub>63</sub>
800 °C	Na <sub>8</sub> V <sub>24</sub> O <sub>63</sub> , NaV <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub> , Na <sub>2</sub> OV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 5V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,
900 °C	Na <sub>8</sub> V <sub>24</sub> O <sub>63</sub> , NaV <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub> , Na <sub>2</sub> OV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 5V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,
1000 °C	Na <sub>8</sub> V <sub>24</sub> O <sub>63</sub> , NaV <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , NaV <sub>6</sub> O <sub>15</sub> , Na <sub>2</sub> OV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 5V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,

Fuente: Informe. Protección contra corrosión a alta temperatura por medio de recubrimientos base silicio aplicados por proyección térmica, capítulo V.

La caracterización química de una mezcla 20% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 80% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, confirma que esta es altamente agresiva debido a que es precursora de la formación de los vanadil vanadatos complejos, Na<sub>2</sub>O.V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.5V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y 5Na<sub>2</sub>O.V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.11V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> <sup>4</sup>, consideradas las especies más corrosivas de las sales de vanadio y que además, se encuentran presentes en los depósitos de cenizas del quemado del combustóleo.

Cunningham y Brasunas <sup>5</sup> realizaron estudios con la misma mezcla donde encontraron que el mayor grado de corrosión ocasionada por este sistema se acentúa con la adición de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  hasta el 30%, siendo la región de mayor corrosión la que se encuentra en el intervalo del 15-20% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; ver figura 4.

Figura 4. Efecto de la composición de la mezcla  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{SO}_4$  sobre la corrosión en aire de la aleación JA-5 (18.5Cr9.18Ni0.4Si1.13Mo0.056C, Bal. Fe). <sup>5</sup>



Fuente: Informe. Protección contra corrosión a alta temperatura por medio de recubrimientos base silicio aplicados por proyección térmica, capítulo IV.

Otros estudios también coinciden con estas observaciones donde se puntualiza que en este intervalo de composiciones, la mezcla exhibe la más alta capacidad de absorción de oxígeno. Phillips y Wagoner señalan que la temperatura de solidificación de estos compuestos, es más baja que sus temperaturas de fusión, encontrando una diferencia hasta de 50 °C. <sup>5</sup>

La presencia de depósitos de sulfatos y vanadatos en medios con presiones parciales suficientemente altas de  $\text{SO}_3$ , pueden producir ataques inducidos de

sulfatos y/o vanadato relativamente rápidos y combinados. Esto se observó en la corrosión de recubrimiento de NiCrAlY con depósitos de vanadato, los cuales reaccionaron en  $O_2 + 4\% SO_2$  a  $600 - 850\text{ }^\circ\text{C}$  y fueron estudiados por medio de termogravimetría.<sup>1</sup>

Las velocidades de reacción fueron hasta 10 veces más rápidas que el ataque por vanadatos en oxígeno. En este caso gran parte de la capa consistió de una capa dúplex, interna y porosa de óxidos y sulfuros y en una parte más externa de esta misma capa, se detectaron pequeñas cantidades de  $NiSO_4$ . Además, el cromo también fue internamente sulfidizado como  $CrS$  en la capa más exterior del metal.

La capa cercana a la fase de gas consistió de una capa de vanadato de níquel y una capa más exterior delgada de  $NiO$ . De estos estudios se observó que el ataque de la mezcla sulfato-vanadato es más agresivo que el de vanadato o sulfato solos. Una razón de ello es que el vanadato sirve como un agente efectivo de flujo mientras que el sulfato al mismo tiempo reacciona de acuerdo con el mecanismo sulfato-sulfuro.

La corrosión por vanadatos puede ser contrarrestada por el uso de adiciones de magnesio, ya que el  $MgO$  (óxido de magnesio) reacciona con el  $V_2O_5$  y vanadatos de sodio para formar vanadatos de magnesio de más alto punto de fusión tales como el  $Mg_3V_2O_8$ , el cual tiene un punto de fusión de  $1125\text{ }^\circ\text{C}$ .

Sin embargo, en presencia de  $SO_3$  el magnesio es consumido por formación de  $MgSO_4$  y adiciones continuas y relativamente grandes de magnesio son necesarias si hay posibilidad de corrosión por los gases de combustión.

Similares resultados fueron obtenidos por Wong-Moreno<sup>6</sup> para un rango de temperatura entre  $600$  y  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . Además, se observó que la naturaleza y extensión de la corrosión están directamente relacionados con las proporciones

relativas en los depósitos de Na, V y S. Nuevamente la corrosión aumentó con el incremento de la temperatura, lo cual fue ratificado en otros estudios con el mismo tipo de acero.<sup>2,11,12</sup>

Los materiales utilizados en la fabricación de los intercambiadores de calor desarrollan una capa protectora de óxido de silicio, pero algunas veces estas capas están agrietadas, tienen defectos o presentan fallas por descascaramiento. Normalmente, la capa de óxido protector se regenera durante el servicio, pero, si los componentes de la aleación se disminuyen, entonces la actividad de la corrosión aumenta.<sup>14</sup>

### 1.3 ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO

Los aceros inoxidable comprenden un grupo de aleaciones base Fe que contienen de 16 a 25% de cromo y 8% a 12% de níquel se caracterizan por su ductilidad y formabilidad. Según una clasificación, ellos exhiben una mejor y considerable resistencia a la corrosión que los aceros martensíticos o ferríticos y además, tienen una excelente resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas, no son magnéticos y no pueden ser endurecidos por tratamiento térmico. Son muy dúctiles y presentan excelente soldabilidad.<sup>23</sup>

El inoxidable austenítico más popular es el **Tipo AISI 304**, que contiene básicamente 18% de cromo y 8% de níquel. Tiene gran aplicación en las industrias químicas, farmacéuticas, de alcohol, aeronáutica, naval, uso en arquitectura, alimenticia, y de transporte. Es también utilizado en cubiertos, vajillas, piletas, revestimientos de ascensores y en un sin número de aplicaciones.

Acero inoxidable AISI 304H: Es un acero inoxidable de bajo carbono, no magnético en estado recocido, pero ligeramente magnético cuando ha sido trabajado en frío. El grado H indica el alto % de C, una mejor resistencia al

deslizamiento y ruptura por deslizamiento, debido a que se le somete a un recocido a altas temperaturas.<sup>23</sup>

En un estudio<sup>8</sup> realizado en un acero tipo AISI 304 en contacto con mezclas sintéticas de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a temperaturas entre 550 y 800 °C se determinó que dicho acero sufrió severa corrosión debido a que no contenía ningún elemento estabilizador; como es el caso de precipitados de carburos de cromo.

Para el caso de un acero tipo AISI 310, el cual se utiliza en la fabricación de calderas, se observó que la corrosión se incrementó para temperaturas superiores a 1120 °K, cuando el material fue expuesto a mezclas de 85%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 15%  $\text{NaCl}$  en contacto con aire estático<sup>9</sup>. Además, la cantidad de deterioro aumentó con el aumento del contenido de ceniza presente en la superficie. Utilizando el mismo tipo de mezcla anterior, un acero AISI 304H fue estudiado en un rango de temperaturas entre 565 y 650 °C por 500 horas en aire estático. Se observó que las mezclas con mayor contenido de sulfatos fueron las más agresivas y que su corrosividad se aumentó con el incremento de la temperatura en el rango estudiado.<sup>10</sup>

#### **1.4 ACERO FERRÍTICO 9Cr-1Mo MODIFICADO (T91)**

El acero T91 tiene muchas ventajas comparada con otros aceros ferríticos como la buena facilidad de conformación (fabricabilidad), excelentes propiedades de tensión, impacto, fatiga y termofluencia, alta soldabilidad, alta resistencia al ataque por hidrógeno y a la decarburación en atmósferas con sodio. Adicionalmente la aleación posee alta estabilidad dimensional a alta temperatura, buena conductividad térmica y bajo coeficiente de expansión térmica lo cual reduce considerablemente el riesgo de daño por fatiga térmica y por termofluencia, causados por esfuerzos térmicos transitorios.<sup>22</sup>

El acero T91 posee resistencia a la tensión y a la termofluencia comparable o superior a la de todos los aceros ferríticos cromo molibdeno para alta temperatura; posee ventajas sobre el acero inoxidable austenítico AISI 304 hasta temperaturas de 625 °C. El 9Cr-1Mo convencional posee propiedades estables en termofluencia hasta 600 °C, mientras que el acero modificado (T91 o P91) es estable hasta 704 °C lo cual se explica por su alta estabilidad microestructural y dimensional a alta temperatura.<sup>22</sup>

Actualmente, las plantas industriales operan a altas temperaturas y presiones para incrementar la eficiencia de los procesos, lo cual hace del acero T91/P91 una solución técnica y económicamente superior a otros materiales. Este material obedece las especificaciones de diseño, planeación, fabricación y operación de las modernas plantas de generación, y cumple con las bases de las 5 E's: Ecología, Eficiencia, Elasticidad, Experiencia y Economía.

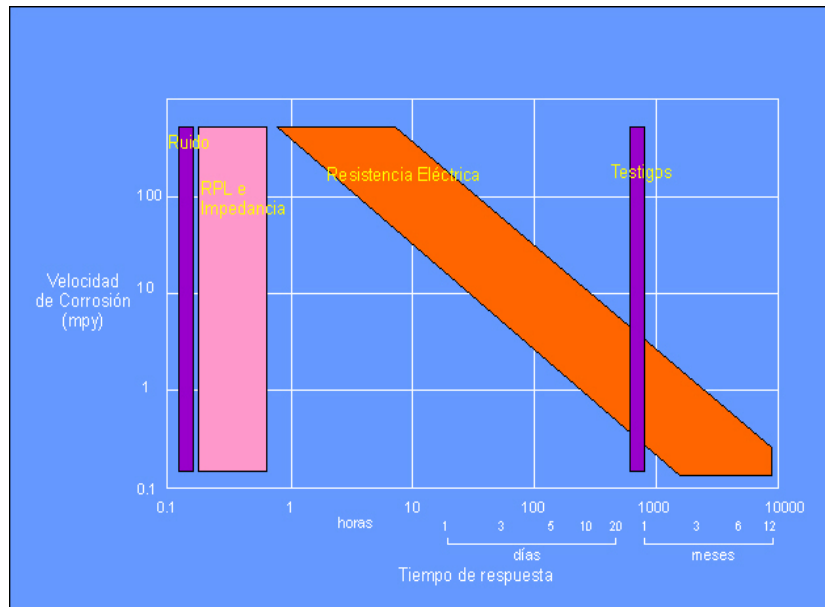
## **1.5 PRUEBAS DE CORROSIÓN POR TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS**

Las técnicas electroquímicas permiten realizar evaluaciones en tiempo real (mediciones instantáneas), son más rápidas que técnicas anteriormente empleadas como el uso de cupones a los que se les determina el peso perdido después de un periodo de exposición, ó como el empleo de mediciones de resistencia eléctrica que no consideran las contribuciones electroquímicas a la impedancia total involucrada<sup>5</sup>, ver figura 5.

Las técnicas electroquímicas son efectivas ya que además proporcionan información en relación a la morfología del ataque ó deterioro de una estructura distinguiendo, por ejemplo, entre corrosión localizada, corrosión general, corrosión galvánica, etc. Los métodos electroquímicos básicos empleados son: Medida de

la polarización electroquímica (MPE), medidas de la resistencia de polarización lineal (MRPL) y medida de la impedancia electroquímica(MIE).

Figura 5. Comparación del tiempo de respuesta de métodos electroquímicos vs. el tiempo de respuesta de antiguos métodos.



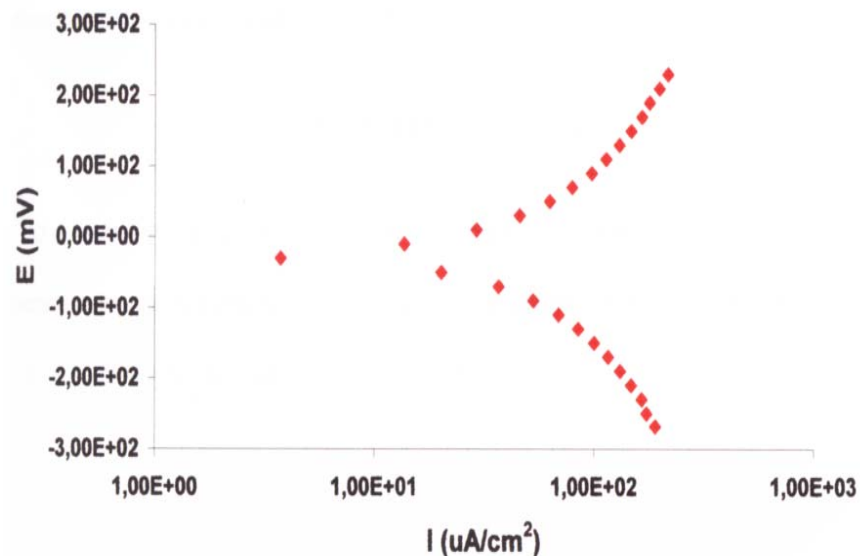
Fuente: Artículo. Métodos electroquímicos.

**1.5.1 Medidas de polarización electroquímica (MPE).** El potencial del electrodo se gráfica contra el logaritmo de la corriente aplicada, las curvas anódicas y catódicas no son lineales a bajas corrientes, pero a altas corrientes éstas se vuelven lineales con respecto al logaritmo de la corriente. Estas regiones se llaman regiones de Tafel, donde la corriente aplicada es igual a la diferencia entre la corriente correspondiente al proceso de reducción y oxidación. Cuando se aplican altas densidades de corriente, la corriente se acerca a la corriente total anódica o catódica de la reacción de corrosión, las regiones de Tafel son normalmente identificadas en la práctica a  $\pm 50$  mV aproximadamente desde el potencial de corrosión. La figura 6 muestra una gráfica de polarización electroquímica. <sup>14</sup>

La determinación de la velocidad de corrosión por medio de las curvas de polarización, normalmente se hacen por extrapolación de las regiones de Tafel hacia el potencial libre de corrosión ( $E_{corr}$ ).

En el potencial de corrosión la velocidad de las reacciones anódicas y catódicas es igual y la corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ) se puede medir. Las curvas de polarización también son usadas para investigar los mecanismos de reacción de corrosión, típicamente, las regiones de pasividad y actividad para metales que exhiben transiciones activo-pasivo pueden ser identificadas y así los requerimientos de corriente para sistemas de protección catódica y anódica son establecidos. Además, los sistemas de corrosión bajo control difusional frecuentemente exhiben un desplazamiento del potencial entre la región de potencial de mezcla, identificado en los segmentos de proceso anódico y catódico durante las determinaciones de polarización.

Figura 6. Gráfica de la medida de polarización electroquímica.<sup>14</sup>



Fuente: Tesis de postgrado. Adaptación y construcción de una celda electroquímica para la evaluación de la corrosión por sales fundidas.

**1.5.2 Medidas de resistencia de polarización lineal (MRPL).** El método de resistencia a la polarización lineal (MRPL) es muy usado tanto para monitorear la corrosión como para la investigación en el laboratorio. Este método cuenta con el análisis de la corriente responsable de la corrosión del electrodo que es aproximadamente lineal en la región del potencial de corrosión, por ejemplo dentro de  $\pm 20$  mV del  $E_{\text{corr}}$ , a potenciales más grandes que 50 mV está en regiones donde E (potencial) es proporcional a  $\log I$  (corriente), aquí la cinética individual anódica y catódica son observables, estas son llamadas las regiones de Tafel donde: <sup>14</sup>

$$E = a \pm b \log I$$

E = Potencial de corrosión (V)

I = Corriente de corrosión ( $\mu\text{A}$ )

La pendiente de la región lineal,  $\Delta E / \Delta I = R_p$ : resistencia de polarización y se relaciona con la densidad de corriente de corrosión  $I_{\text{corr}}$ , así:

$$I_{\text{corr}} = B / R_p$$

$R_p$  = Resistencia de polarización ( $\text{Ohms} \cdot \text{cm}^2$ )

B = Constante de Stern-Geary

La constante de proporcionalidad B “constante de Stern-Geary” se determina experimentalmente por comparación con los datos de pérdida de peso o puede ser calculada por las pendientes de Tafel del ánodo y cátodo ( $b_a, b_c$ ):

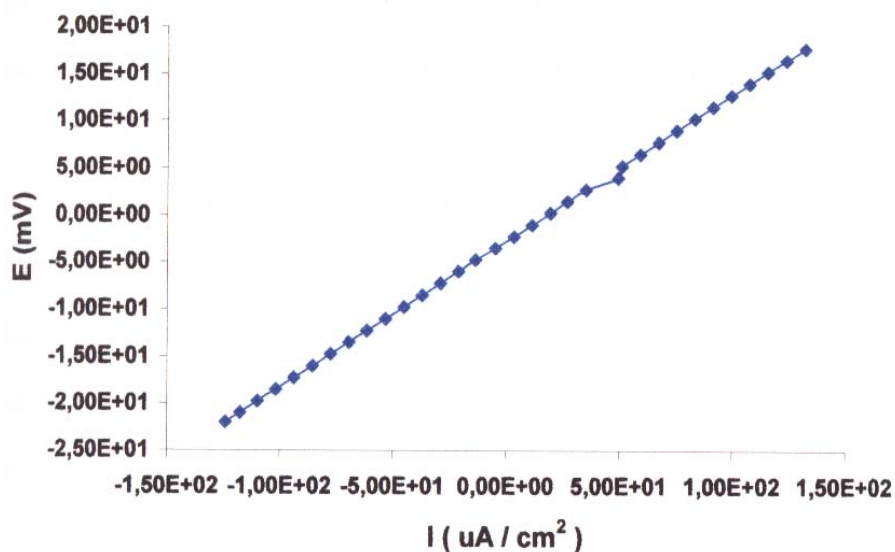
$$B = b_a * b_c / 2.3 * (b_a + b_c)$$

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

bc = Pendiente de tafel catódica (V/década)

La técnica es usualmente implementada por aplicación de pequeñas polarizaciones cerca de 10 mV en el electrodo de prueba en ambos sentidos o direcciones positiva y negativa y observando el comportamiento de la corriente resultante, en la figura 7 se observa una gráfica de resistencia a la polarización lineal.

Figura 7. Gráfica de resistencia a la polarización lineal. <sup>14</sup>



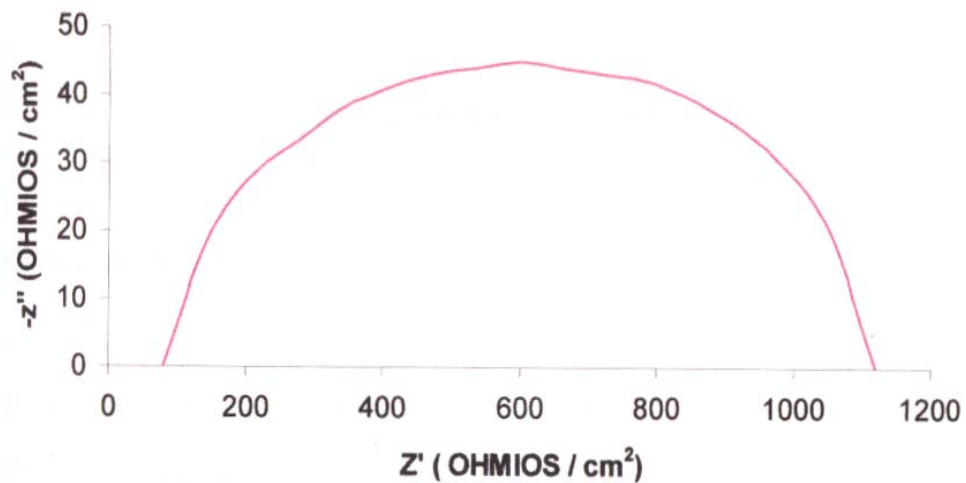
Fuente: Tesis de postgrado. Adaptación y construcción de una celda electroquímica para la evaluación de la corrosión por sales fundidas.

**1.5.3 Medida de impedancia electroquímica (MIE).** La interfase del metal corroído se puede representar por un circuito eléctrico equivalente simple que consiste de un capacitor,  $C_{dl}$  representado por la capacitancia de la doble capa en paralelo con un resistor,  $R_{ct}$ .

La resistencia de transferencia de carga ( $R_{ct}$ ), se determina separadamente de la resistencia de la solución ( $R_s$ ), esta técnica se aplica donde  $R_s$  es alta, como en

algunos casos donde la condición de la película delgada condensada prevalece, por lo que la estimación de la velocidad de corrosión está basada en la medida de la resistencia de transferencia de carga  $R_{ct}$ . A altas frecuencias de impedancia medida se obtiene la resistencia de la solución y a bajas frecuencias medidas se obtiene la  $R_s + R_{ct}$ , la diferencia entre ellas da una aproximación de  $R_{ct}$ . En la figura 8 se observa una gráfica de impedancias electroquímica.

Figura 8. Gráfica de impedancia electroquímica. <sup>14</sup>



Fuente: Tesis de postgrado. Adaptación y construcción de una celda electroquímica para la evaluación de la corrosión por sales fundidas.

Cuando un valor directo para la resistencia de transferencia de carga no es posible, por ejemplo, donde predomina el efecto difusional, una estimación razonable se obtiene tomando el módulo de impedancia  $|Z_p|$  a bajas frecuencias ( $\approx 100mHz$ ). <sup>14</sup>

$$i_{corr} = \frac{i}{2.3} \times \frac{babc}{(ba + bc)} \times \frac{1}{R_{ct}, R_o \text{ o } |Z_p|} = \frac{B}{R_{ct}}$$

donde:

$i_{corr}$  = Corriente de corrosión, amp / cm<sup>2</sup>.

$R_{ct}$  = Resistencia de transferencia de carga, ohm x cm<sup>2</sup>.

$|Z_p|$  = Impedancia de polarización, ohm x cm

$$B = \frac{babc}{2.3 (ba + bc)}, \text{ volts}$$

ba, bc constantes de Tafel, volts.

Se han realizado diversas investigaciones de evaluación de la corrosión por sales fundidas mediante técnicas electroquímicas entre las cuales se encuentran las siguientes: D.M. Farrell, F.H. Stott, G. Rocchini, A. Colombo <sup>18</sup> quienes trabajaron en la factibilidad de usar la técnica de impedancia electroquímica para monitorear la corrosión por sales fundidas de materiales como el Nimonic 75 en el rango de temperatura de 750-950 °C y Xuejin Zheng y Robert A. Rapp, <sup>17</sup> quienes investigaron por medio de las impedancias electroquímicas, el efecto de la temperatura, basicidad, potencial de oxígeno y potencial de polarización en una sal fundida con un contenido de 90% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 10% NaVO<sub>3</sub> en el rango de temperatura de 1150-1200 °C.

## 1.6 CELDA ELECTROQUÍMICA

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

La parte más crítica de cualquier sistema electroquímico, como en el caso de una celda electroquímica, es el electrodo de referencia. El diseño y construcción de los electrodos de referencia para pruebas de corrosión a alta temperatura es de gran importancia ya que debe suministrar un potencial estable de referencia, “en relación con los potenciales de otros electrodos de referencia comunes”, con el cual el electrodo de trabajo pueda ser comparado. Además, debe tener un tiempo de vida razonable durante el tiempo que permanezca en la prueba.

El conocimiento del comportamiento del potencial de un material bajo estudio, “Electrodo de trabajo”, en presencia de un electrolito es fundamental para la mayoría de las investigaciones de corrosión por medio de métodos electroquímicos. El conocimiento del potencial de corrosión libre o el potencial de equilibrio, así como las reacciones parciales, posibilitan interpretaciones importantes del estado del material, “activo, pasivo, o pseudo pasivo”.

La medida de la diferencia de potencial entre el espécimen y el electrolito como valor significativo no se puede realizar en forma directa y por eso es necesario, un electrodo de comparación o referencia (ER), con el cual se pueda medir el voltaje de la celda. Además, se debe buscar una aplicación que posibilite usar un electrodo de referencia sin cambios, cuyo potencial debe ser conocido entre el alambre metálico al espécimen y el alambre metálico al ER, como se observa a continuación.<sup>7,14</sup>

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

En casos especiales se puede sumergir el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia en el mismo electrolito, es decir una celda sin transferencia, por ejemplo el sistema:



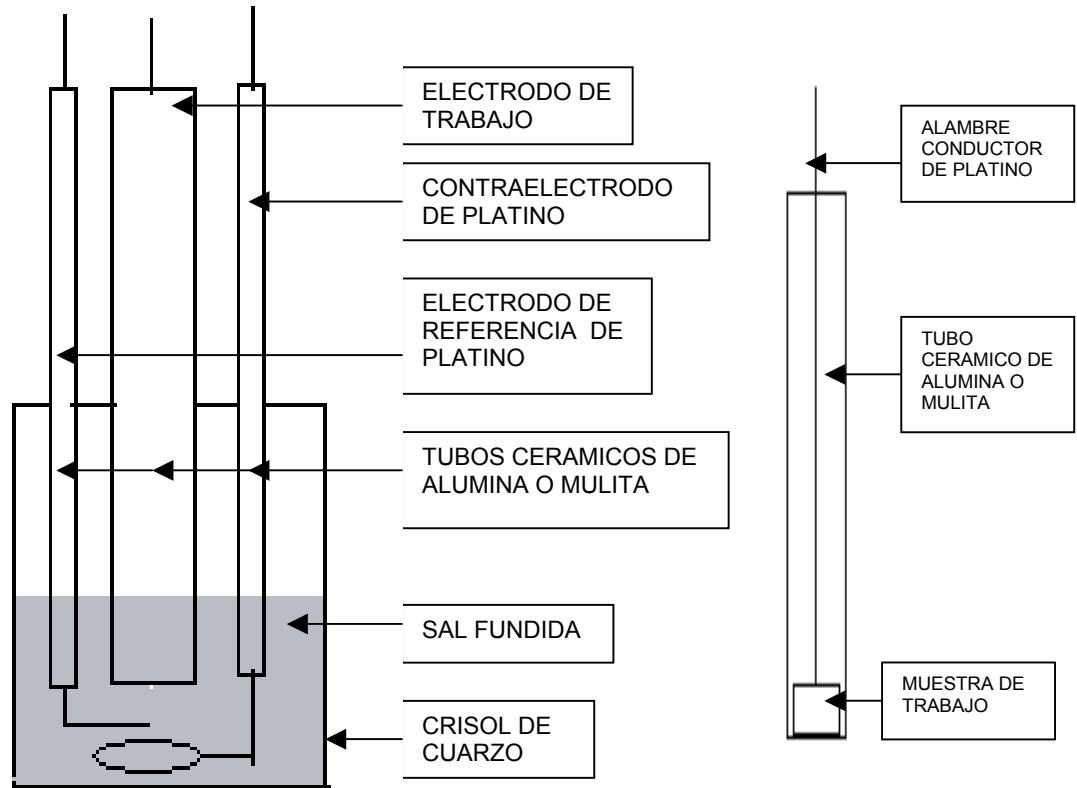
Donde M es cualquier material con conductividad eléctrica

Las medidas de los potenciales de corrosión a altas temperaturas son necesarias para el control y monitoreo de procesos industriales y es de importancia realizar tales mediciones bajo condiciones de proceso; cuando se van a realizar pruebas de corrosión a altas temperaturas.<sup>14</sup>

Para el estudio de la corrosión en caliente por medio de técnicas electroquímicas, se utiliza el diseño de una celda electroquímica similar a la mostrada en la figura 9. En este arreglo el medio corrosivo se coloca en un crisol de cuarzo, y como electrodos de referencia y contraelectrodo se utiliza alambre de platino de 0.5mm de diámetro, protegidos por tubos cerámicos para que no hagan contacto con ninguna superficie que no sea el medio corrosivo. De acuerdo a algunos autores, el platino se puede usar como electrodo de referencia debido a su estabilidad y reproducibilidad.

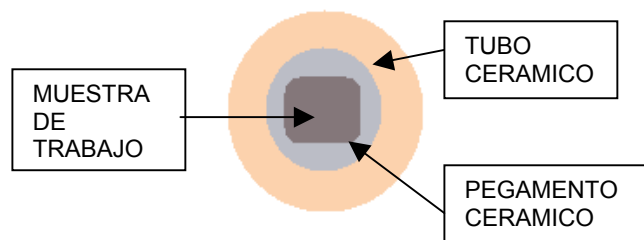
En la figura también se muestra el diseño del electrodo de trabajo, donde se puede observar que la probeta con o sin recubrimiento es embebida por medio de un pegamento cerámico en un tubo de forma tal, que solo una cara de la probeta este expuesta al efecto corrosivo de la sal fundida para poder controlar el área de reacción. Para monitorear la señal obtenida durante la prueba, es necesario que a la probeta de trabajo se le fije un alambre conductor de referencia de platino.

Figura 9. Detalle del arreglo de la celda electroquímica utilizada para las pruebas de polarización potenciodinámica en sales fundidas.<sup>5</sup>



**DETALLE DEL ARREGLO DE LA CELDA ELECTROQUIMICA**

**DETALLE DEL ARREGLO DEL ELECTRODO DE TRABAJO**



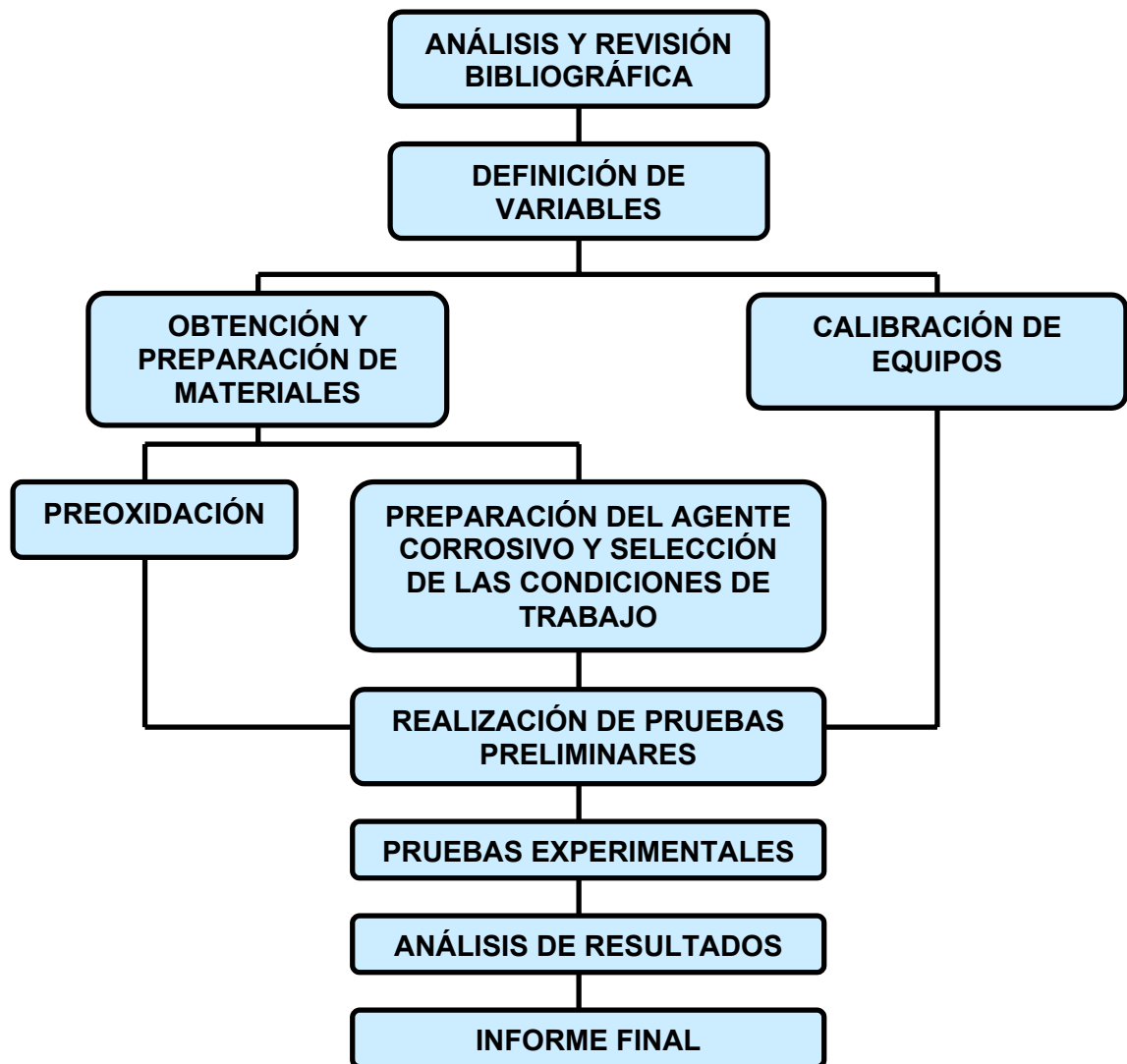
**VISTA INFERIOR DEL ELECTRODO DE TRABAJO**

Fuente: Informe. Protección contra corrosión a alta temperatura por medio de recubrimientos base silicio aplicados por proyección térmica, capítulo IV.

## 2. METODOLOGÍA

La presente investigación se realizó ejecutando las tareas descritas en la siguiente figura.

Figura 10. Diagrama utilizado en el plan de trabajo.



Fuente: Autores

## 2.1 ANÁLISIS Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La búsqueda se realizó en diferentes medios como la internet, libros, revistas y tesis relacionados con el tema, además se tuvieron en cuenta algunas recomendaciones realizadas por especialistas en el tema.

## 2.2 DEFINICIÓN DE VARIABLES

En la parte preliminar del proyecto se determinaron las variables críticas del proceso corrosivo por sales de  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ . Dentro de los parámetros a considerar se encuentran: la temperatura, el tiempo de exposición de las probetas, el tipo de acero y la composición de la mezcla de sal, los tres primeros parámetros constituyen las variables manipulables y el último parámetro es la variable fija.<sup>16</sup>

Los niveles de temperatura dependieron del punto de fusión de la mezcla de sal (80%  $\text{V}_2\text{O}_5$ -20%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), en este caso se utilizaron dos temperaturas por debajo del punto de fusión y dos por encima del punto de fusión.

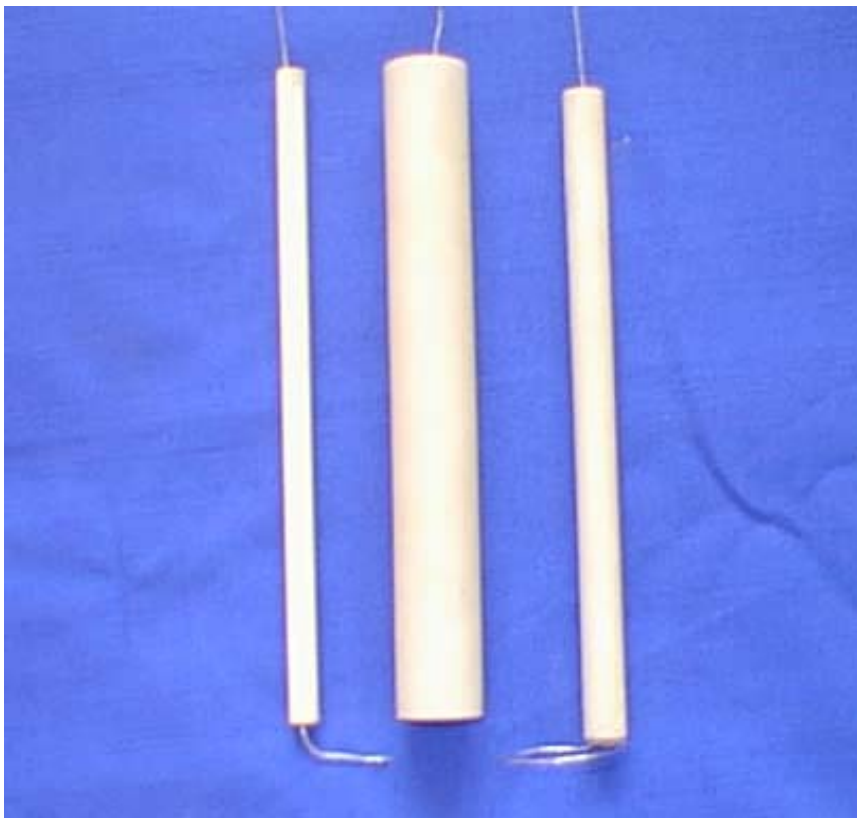
El diseño experimental fue utilizado para estimar el efecto de las diferentes variables en la velocidad de corrosión. El método empleado fue el diseño factorial de dos niveles,  $2^n=N$ , donde n es el número de variables y N la cantidad de ensayos a realizar.

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

### 2.3 OBTENCIÓN Y PREPARACIÓN DE MATERIALES

Las aleaciones utilizadas para las probetas fueron de un acero inoxidable austenítico AISI 304H y un acero 9Cr-1 Mo modificado (T91), el maquinado de las probetas con dimensiones 9x9x3 mm se realizó a partir de unos tubos suministrados por el ICP (Instituto Colombiano del Petróleo), los electrodos de referencia y contraelectrodo se fabricaron con tubos de mullita en cuyo interior llevaban un alambre de platino (ver fotografía 1). Los reactivos utilizados para la mezcla de sal fueron  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$  cuya composición fue 20%-80% en peso respectivamente.

Fotografía 1. Electrodo de referencia, electrodo de trabajo y contraelectrodo.



Fuente: Autores

**2.3.1 Caracterización Química y Mecánica de los aceros.** Esta actividad se realizó en el laboratorio de tecnología de materiales del ICP. La tabla 2 muestra los resultados obtenidos para los dos aceros. La tabla 3 muestra las propiedades mecánicas del AISI 304H y T91.

Tabla 2. Composición química de los aceros AISI 304H y T91. Caracterización realizada en los laboratorios del ICP.

<b>COMPOSICIÓN QUIMICA</b>	<b>AISI 304H</b>	<b>T91</b>
%C	0.045	0.094
%Mn	1.475	0.431
%P	0.013	0.016
%S	0.003	0.006
%Si	0.457	0.37
%Cu	0.494	0.02
%Ni	8.333	0.077
%Cr	18.06	8.618
%Mo	0.456	0.965
%V	0.063	0.204
%Nb	0.034	0.086
%Ti	0.002	0.009
%Al	.....	0.029
%Co	0.154	0.019
%Sn	.....	0.006

Fuente: Autores

Tabla 3. Propiedades mecánicas de los aceros AISI 304H y T91.

<b>PROPIEDADES MECÁNICAS</b>	<b>AISI 304H</b>	<b>T91</b>
<b>RESISTENCIA ÚLTIMA (Mpa)</b>	<b>631.85</b>	<b>671.04</b>
<b>ESFUERZO DE FLUENCIA (Mpa)</b>	<b>277.715</b>	<b>489.75</b>
<b>%e</b>	<b>69.24</b>	<b>25.56</b>
<b>DUREZA (HB)</b>	<b>162</b>	<b>219</b>

Fuente: Autores

**2.3.2 Análisis Metalográfico** <sup>19,20,21</sup>. Se tomó una muestra de cada acero suministrado por el ICP y se le realizó un normalizado bajo las siguientes condiciones; ver tabla 4.

Tabla 4. Detalle del normalizado realizado a los aceros AISI 304H y T91.

<b>Tipo de acero</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Tiempo</b>
<b>AISI 304H</b>	<b>1100°C</b>	<b>2h</b>
<b>T91</b>	<b>850°C</b>	<b>2h</b>

Fuente: Autores

Luego se cortaron cuatro probetas, dos de cada acero, se limpiaron, se pulieron y se prepararon según tabla 5, para observar la microestructura.

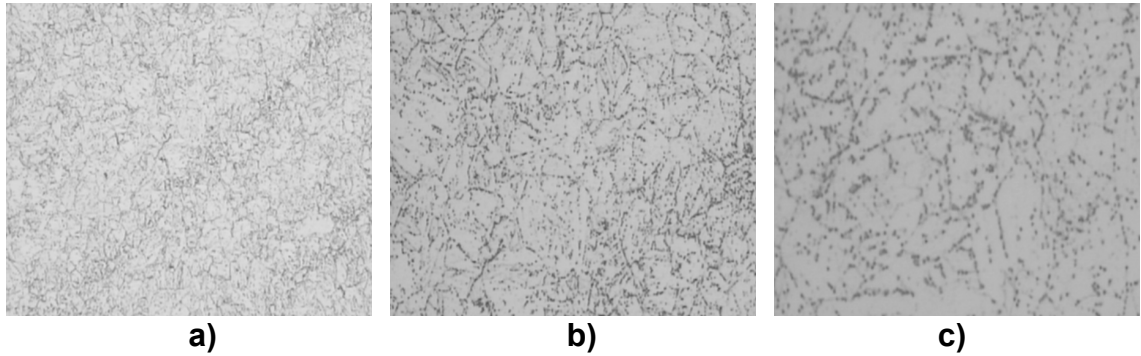
Tabla 5. Descripción del tipo de ataque realizado a las probetas para análisis metalográfico. <sup>19</sup>

<b>Tipo de acero</b>	<b>Tipo de Ataque</b>	<b>Descripción del ataque</b>
<b>AISI 304H</b>	<b>Electrolítico</b>	<b>Con Ácido Oxálico (10g de ácido oxálico y 100 ml H<sub>2</sub>O destilada), por 2 min a 0,5 A, se atacó dos veces y se pulió con silica coloidal (0,5μ)</b>
<b>T91</b>	<b>Químico</b>	<b>Con Nital Villela's, inmersión por 10s</b>

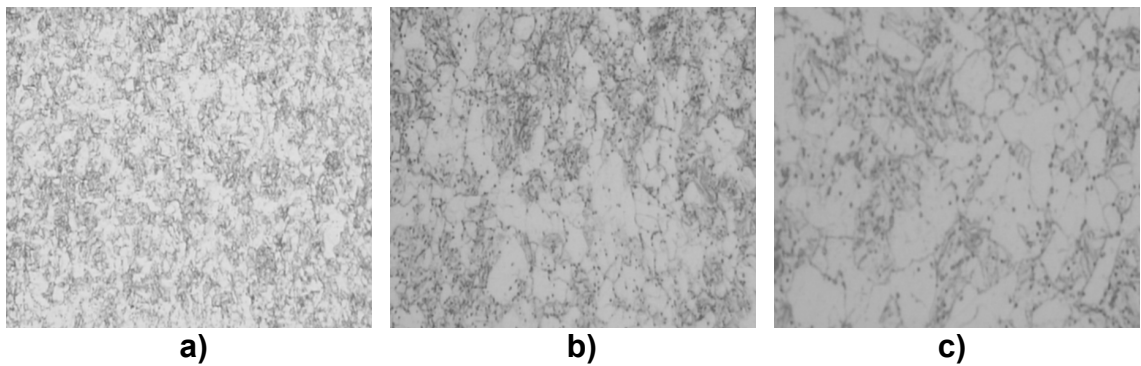
Fuente: Autores

Las microestructuras obtenidas se observan en las fotografías 2 a la 5.

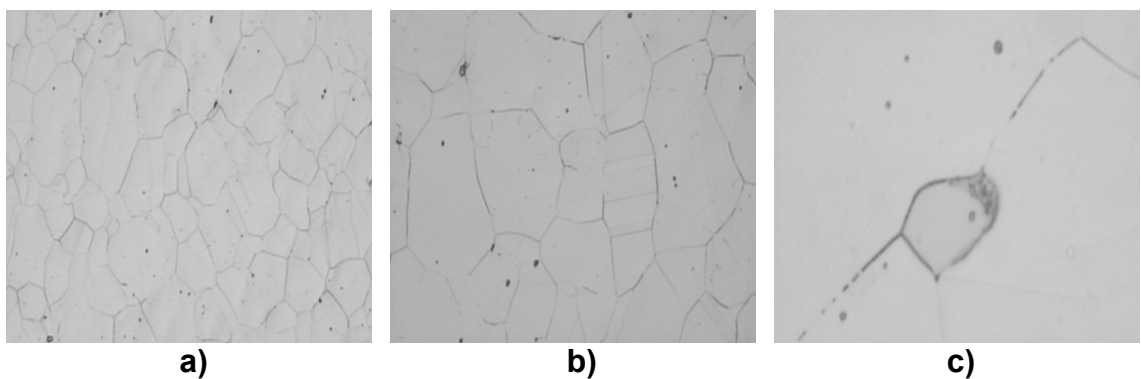
Fotografía 2. Microestructura del acero T91 en estado de entrega. Ataque con Vilella, a) 20X, b) 50X, c) 100X.



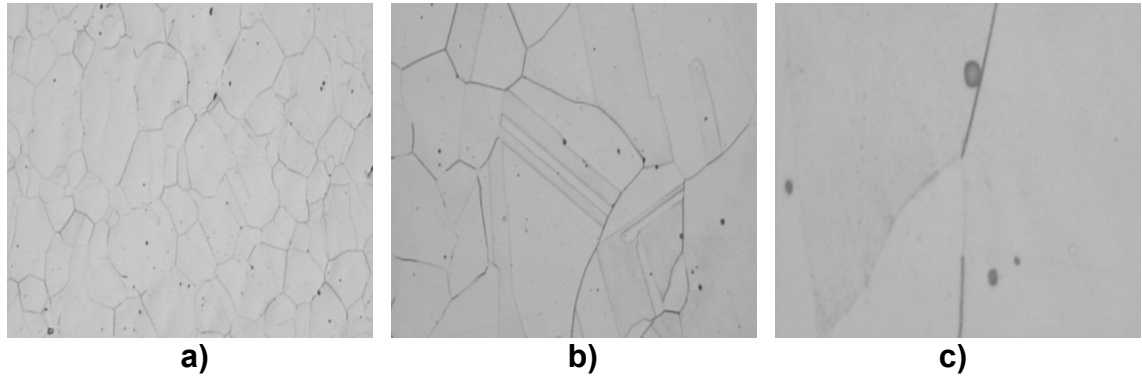
Fotografía 3. Microestructura del acero T91 normalizado. Ataque con Vilella, a) 20X, b) 50X, c) 100X.



Fotografía 4. Microestructura del acero AISI 304H en estado de entrega. Ataque con ácido oxálico. a) 10X, b) 20X, c) 100X.



Fotografía 5. Microestructura del acero AISI 304H normalizado. Ataque con ácido oxálico, a) 10X, b) 20X, c) 100X.



## 2.4 CALIBRACIÓN DE EQUIPOS

Se realizó la respectiva calibración de todos los equipos que se utilizaron en el proyecto, como fue el horno horizontal (fotografía 6) en el que se realizó la preoxidación de las probetas, el horno de resistencia en el cual se realizaron las pruebas y el potencióstato 6310 EG&G, ver figuras 11 y 12.

Figura 11. Gráfica de la calibración del horno de resistencia del GIC.

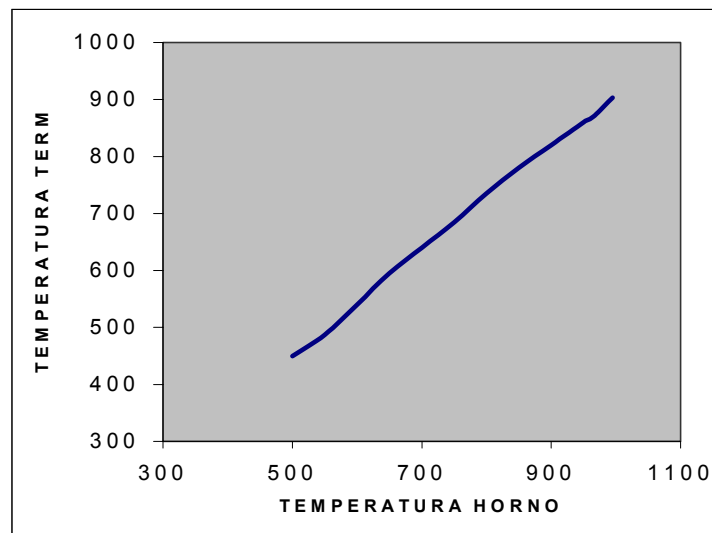
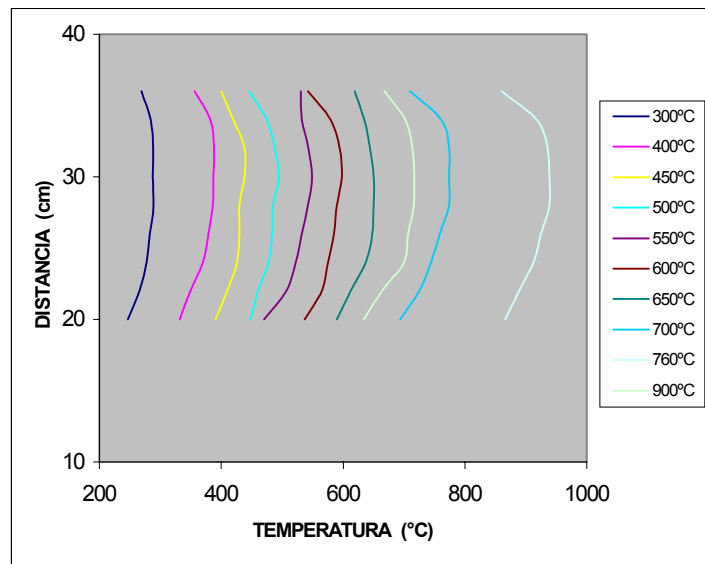


Figura 12. Isotermas de calibración del horno horizontal del GIC, utilizado para la preoxidación de las probetas.



Fotografía 6. Horno de resistencias dentro de la celda de Faraday en el laboratorio del GIC.



Fuente: Autores

## 2.5 PREOXIDACIÓN

La preoxidación de las probetas se realizó de acuerdo a las siguientes condiciones, ver tabla 6.

Tabla 6. Condiciones en la cuales se realizó la preoxidación de las probetas de los aceros AISI 304H y T91.

TIPO DE ACERO	TEMPERATURA DE PREOXIDACIÓN	FLUJO DE AIRE	TIEMPO DE PREOXIDACIÓN
AISI 304H	850°C	30 cm <sup>3</sup> /h	20 min
T91	700°C	30 cm <sup>3</sup> /h	20 min

Fuente: Autores

## 2.6 PREPARACIÓN DEL AGENTE CORROSIVO Y SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO. <sup>14,15,16</sup>

El procedimiento de preparación de la sal fundida fue:

- Pesar los porcentajes requeridos del Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, cada uno por separado.
- Mezclar los porcentajes de cada uno de los componentes lo más homogéneamente posible en un recipiente cerrado agitando por 10 minutos.

- Una vez mezclados, en un mortero (de porcelana), se vierten cantidades pequeñas de la mezcla y se pulverizan hasta lograr una mezcla con textura de talco.
- Las porciones ya homogeneizadas se adicionan en otro recipiente. Cuando se termina de macerar toda la mezcla, se recomienda agitar nuevamente la mezcla pulverizada para homogenizarla totalmente, ver tabla 7.

Tabla 7. Condiciones en las que se realizaron las pruebas electroquímicas preliminares.

TEMPERATURA	MEZCLA DE SAL FUNDIDA
550°C – 700°C (intervalos de 50°C)	20% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - 80% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

Fuente: Autores

## 2.7 REALIZACIÓN DE PRUEBAS PRELIMINARES

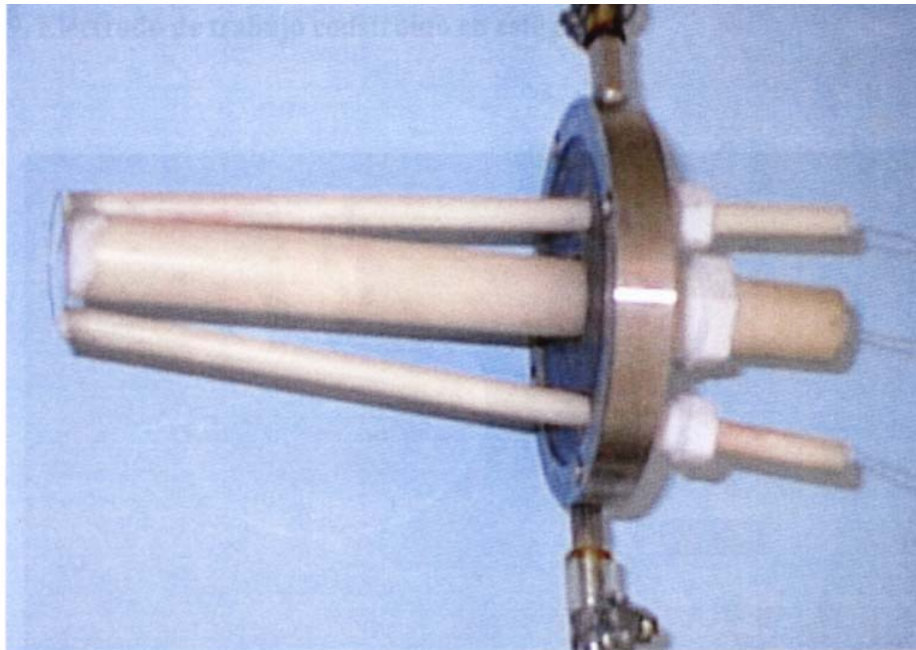
Estas pruebas se realizaron con el fin de establecer el tiempo de los ensayos finales.

Se tomaron 8 g de la mezcla de sal (80% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-20% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y se colocaron en el crisol dentro del horno, posteriormente se introdujeron los electrodos asegurando que quedaran totalmente inmersos dentro de la sal y que no hubiera contacto directo entre los electrodos. Se fijó la temperatura del horno y se llevó a cabo la prueba por 10 horas para observar su comportamiento. Durante este tiempo se tomaron medidas electroquímicas de impedancias y de resistencia de polarización después de 1-3-5-7-10 horas, al final se trazó la curva de pendiente de Tafel; se

analizaron los datos y las gráficas, observando que después de 6 horas no se presentaron cambios notorios en la resistencia a la polarización y en los datos obtenidos, por lo tanto se estableció un tiempo máximo de 6 horas como el más adecuado para los ensayos finales.

El montaje de los electrodos en la celda electroquímica se observa en la fotografía 7.

Fotografía 7. Arreglo de los electrodos de trabajo, referencia y contraelectrodo de la celda electroquímica.



Fuente: Tesis de postgrado. Adaptación y construcción de una celda electroquímica para la evaluación de la corrosión por sales fundidas.

## **2.8 PRUEBAS EXPERIMENTALES**

Teniendo establecidas todas las condiciones de trabajo, se procedió con las pruebas finales de corrosión por sales fundidas, ver tabla 8.

Tabla 8. Condiciones en las que se realizaron las pruebas finales por métodos electroquímicos.

**RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN**

ACEROS PREOXIDADADOS	t (h)	T			
		550 °C	600 °C	650 °C	700 °C
AISI 304H	1-2-3-4-5-6				
9Cr-1Mo MODIFICADO	1-2-3-4-5				

**PENDIENTE DE EXTRAPOLACIÓN TAFEL**

ACEROS PREOXIDADADOS	t (h)	T			
		550 °C	600 °C	650 °C	700 °C
AISI 304H	6				
9Cr-1Mo MODIFICADO	5				

**IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS**

ACEROS PREOXIDADADOS	t (h)	T			
		550 °C	600 °C	650 °C	700 °C
AISI 304H	1-2-3-4-5-6				
9Cr-1Mo MODIFICADO	1-2-3-4-5				

Fuente: Autores

## **2.9 ANÁLISIS DE RESULTADOS**

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

### **2.10 INFORME FINAL**

Después de analizar los resultados finales, se recopiló y ordenó toda la información obtenida, y se hicieron las conclusiones y recomendaciones para posteriores investigaciones.

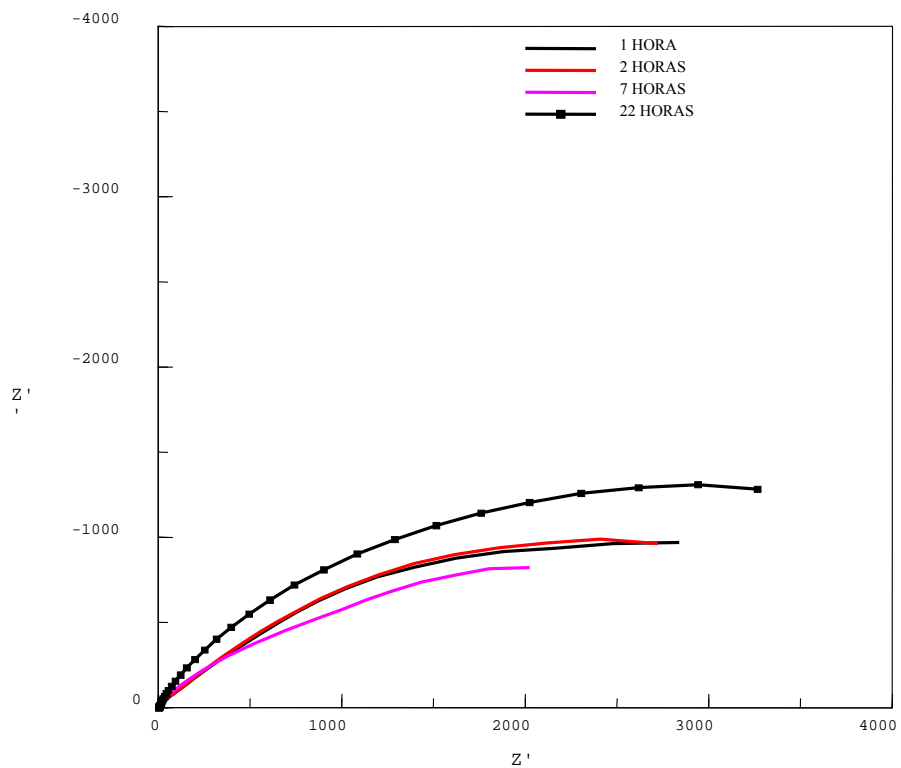
### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 3.1 EVALUACIÓN DEL ESTADO DE PREOXIDACIÓN

Para evaluar el estado de preoxidación de las probetas, se realizaron medidas de impedancia electroquímica en una solución al 3% NaCl a temperatura ambiente (25 °C). A partir de las figuras 13,14,15 y 16 se determinaron los valores de las capacitancias del óxido, ver tablas 9 y 10, los valores fueron del orden de  $10^{-6}$  y  $10^{-7}$  lo cual indica que la capa de óxido sobre la superficie del acero se formó y posiblemente es protectora.

Figura 13. Curvas de impedancia electroquímica del acero AISI 304H preoxidado, en una solución de NaCl al 3% a 25 °C. a) diagrama de Nyquist, b) diagrama de Bode.

a)



b)

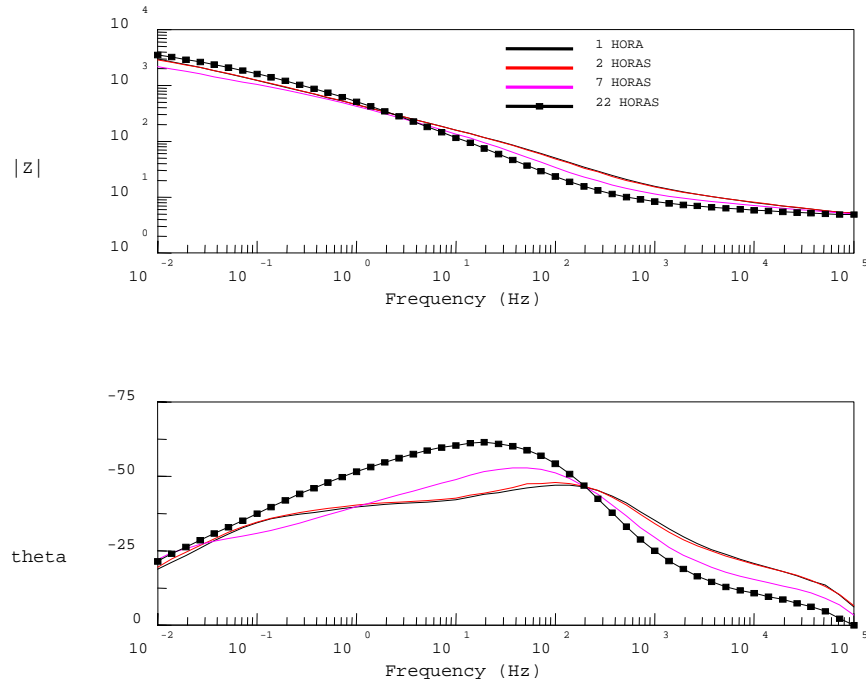
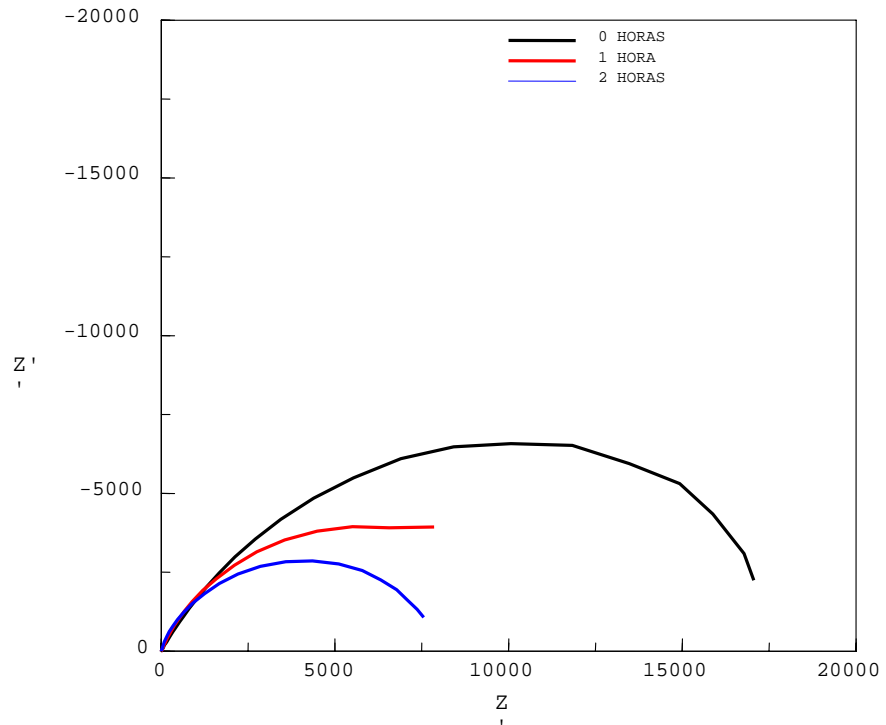


Figura 14. Curvas de impedancia electroquímica del acero 304H sin preoxidar, en una solución NaCl al 3% a 25 °C. a) diagrama de Nyquist b) diagrama de Bode.

a)



b)

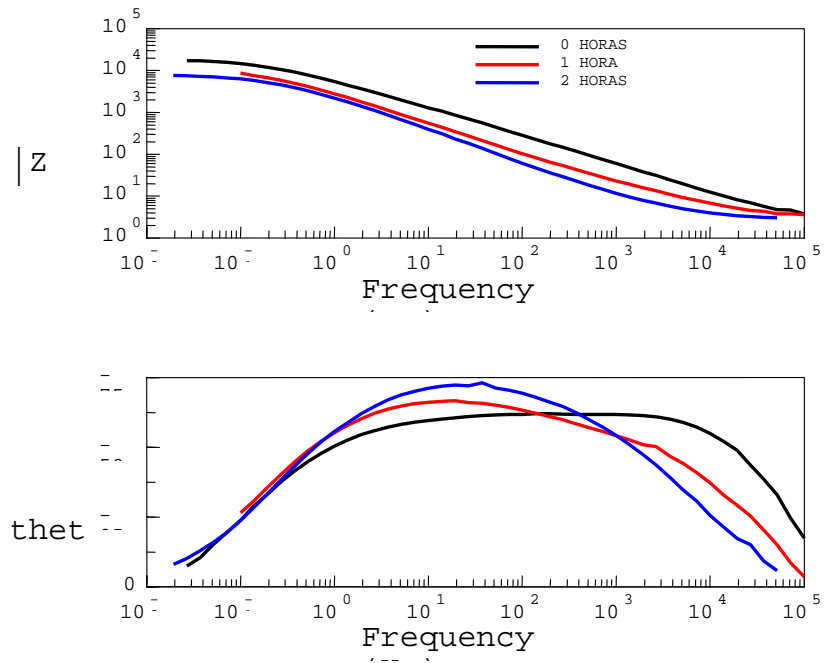


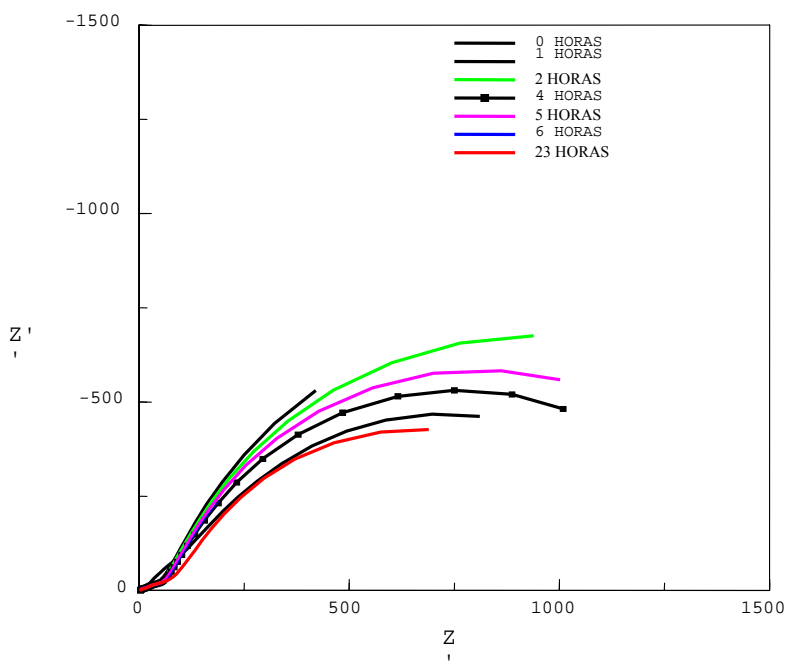
Tabla 9. Valores de  $R_p$  y Capacitancias obtenidos para el acero AISI 304H preoxidado y sin preoxidar mediante la técnica de impedancia electroquímica en una solución de NaCl al 3% a 25 °C.

ACERO AISI 304H					
T °C	TIEMPO(h)	$R_p$ CA [Ohm*cm <sup>2</sup> ]	C [Faradios]	$R_p(ox)$ CA [Ohm*cm <sup>2</sup> ]	C(ox) [Faradios]
PREOXIDADO 25	1	4679,75	8,895E-04		
	2	602,27	2,188E-05	4,8876	8,600E-07
	4	423,99	2,395E-05	3,63	1,160E-06
	6	440,58	2,036E-05	4,87	9,450E-07
	7	1011,39	6,875E-05	3,7	1,560E-06
SIN PREOXIDAR 25	0	20184,7	3,780E-05		
	1	11578,3	6,630E-05		
	2	8142,08	8,382E-05		

(OX): CAPA DE ÓXIDO

Figura 15. Curvas de impedancia electroquímica del acero T91 preoxidado, en una solución NaCl al 3% a 25 °C. a) diagrama de Nyquist b) diagrama de Bode

a)



b)

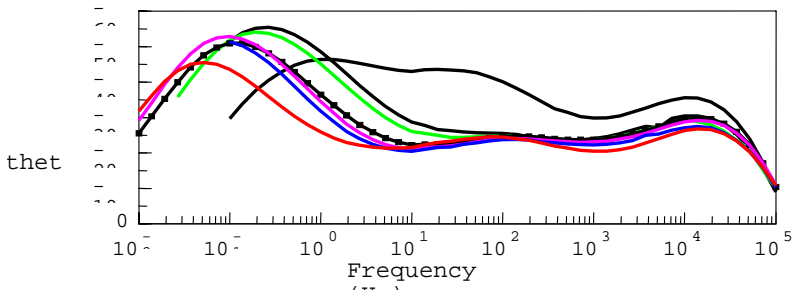
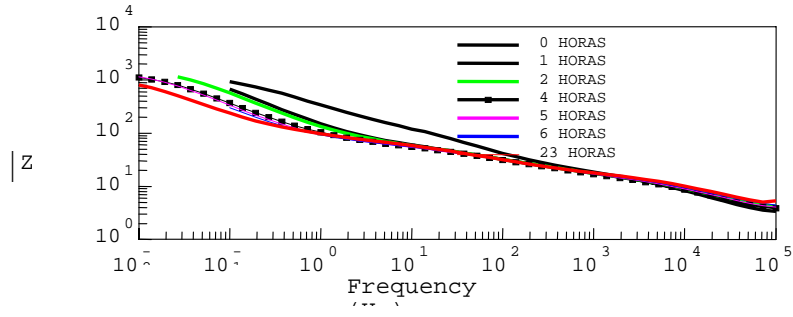
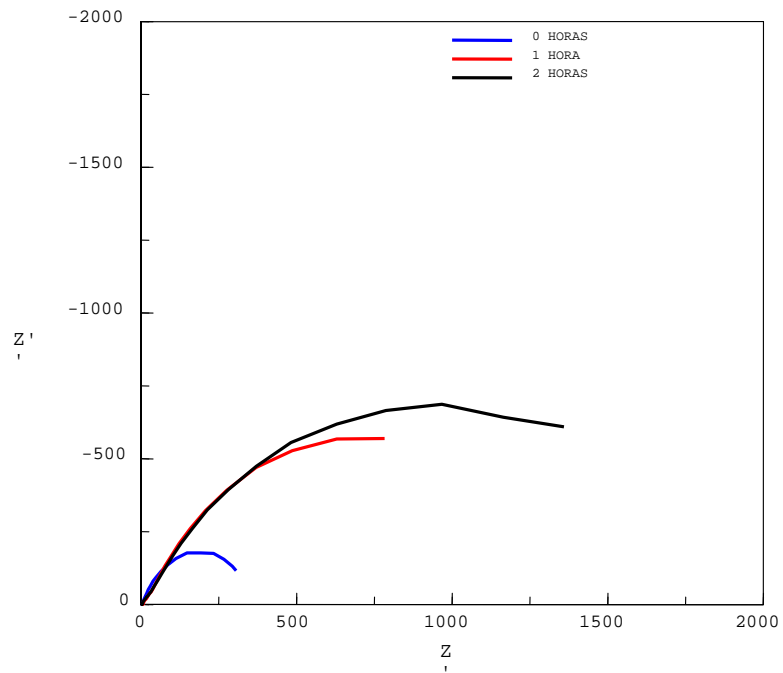


Figura 16. Curvas de impedancias electroquímica del acero T91 sin preoxidar, en una solución NaCl al 3% a 25 °C. a) diagrama de Nyquist b) diagrama de Bode.

a)



b)

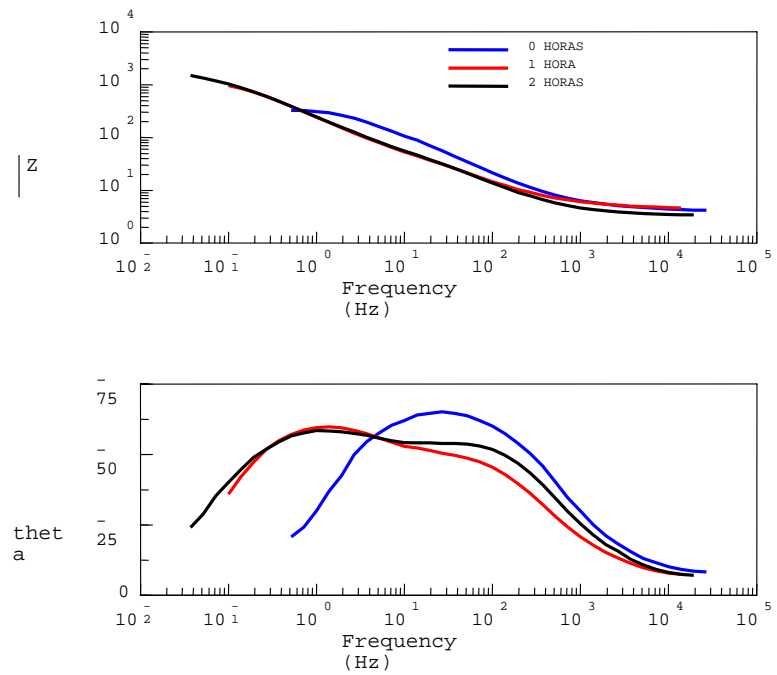


Tabla 10. Valores de Rp y Capacitancias obtenidos para el acero T91 preoxidado y sin preoxidar mediante la técnica de impedancia electroquímica en una solución de NaCl al 3% a 25 °C.

ACERO T91					
T °C	TIEMPO(h)	Rp CA [Ohm*cm2]	C [Faradios]	Rp(ox) CA [Ohm*cm2]	C(ox) [Faradios]
PREOXIDADO	0	1455,3	9,1840E-04	30,4738	2,2478E-06
25	1	4301,05	3,2697E-04	15,24	1,3600E-06
	2	1883,56	2,996E-03	19,0374	1,425E-06
	4	1427,19	5,880E-03	14,59	1,962E-06
	5	1531,96	6,7170E-03	14,7281	1,9300E-06
	6	12,5148	1,2027E-06	12,5148	1,2027E-06
SIN PREOXIDAR					
25	0	406,03	2,33E-04		
	1	1506,7	1,02E-03		
	2	1972,54	1,053E-03		

(OX): CAPA DE ÓXIDO

De acuerdo con la prueba realizada para evaluar la capa de óxido, se puede decir que la capa fue estable durante el tiempo de ensayo, con un valor de capacitancia que indica que es adherente y de buena resistencia mecánica; lo cual se observó comparando la probeta preoxidada y sin preoxidar; tablas 9 y 10, además, en las curvas de impedancia se observa el comportamiento del doble semicírculo sin presentarse la impedancia de Warburg, lo que indica que la capa de óxido es protectora, o sea no permite la difusión de especies. Comparando las dos capas de óxido metálico, se puede decir que el óxido formado por el AISI 304H tiene mejor resistencia debido al valor de sus capacitancias.

### 3.2 DETERMINACIÓN DE LAS VELOCIDADES DE CORROSIÓN

La velocidad de corrosión se determinó por medio de las curvas de polarización, mediante la extrapolación de las regiones de tafel hacia el potencial libre de corrosión, además se identificaron los segmentos del proceso anódico y catódico

durante la polarización como se observa en las figuras 17 a la 22 y en las tablas 11 y 12. También, se realizaron medidas de resistencia a la polarización lineal e impedancias electroquímicas mostradas en las figuras de los anexos A y B y tablas 13-16, para comparar las velocidades de corrosión por corriente directa, y corriente alterna.

### 3.2.1 Gráficas de polarización electroquímica (MPE).

Figura 17. Curvas de polarización electroquímica del acero AISI 304H preoxidado, a temperaturas de 550 °C hasta 700 °C, a la 6 horas, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$ .

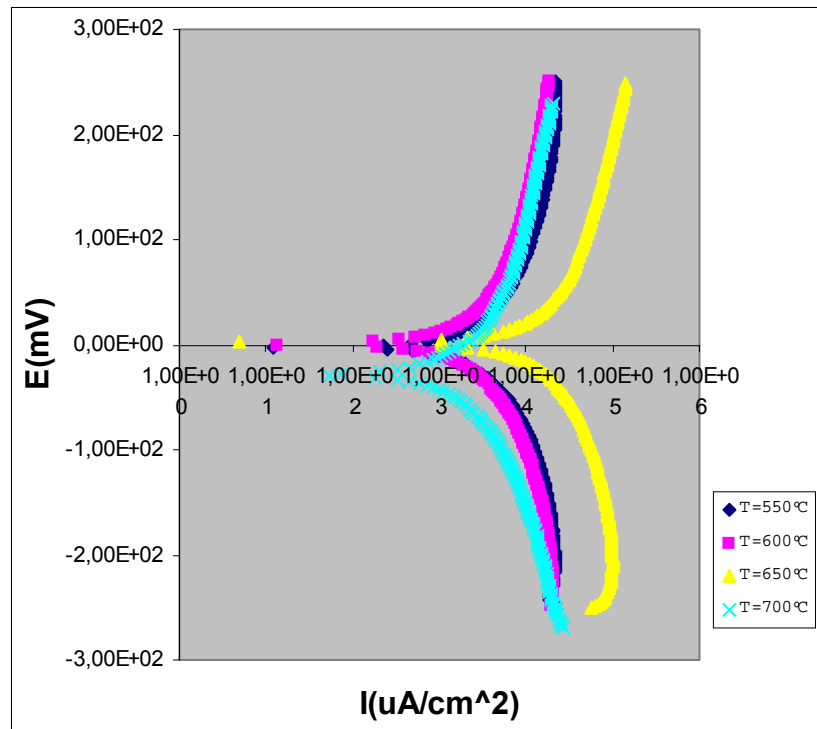


Figura 18. Curva de polarización electroquímica del acero AISI 304H sin preoxidar, a 550 °C, a la 6 horas en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$ .

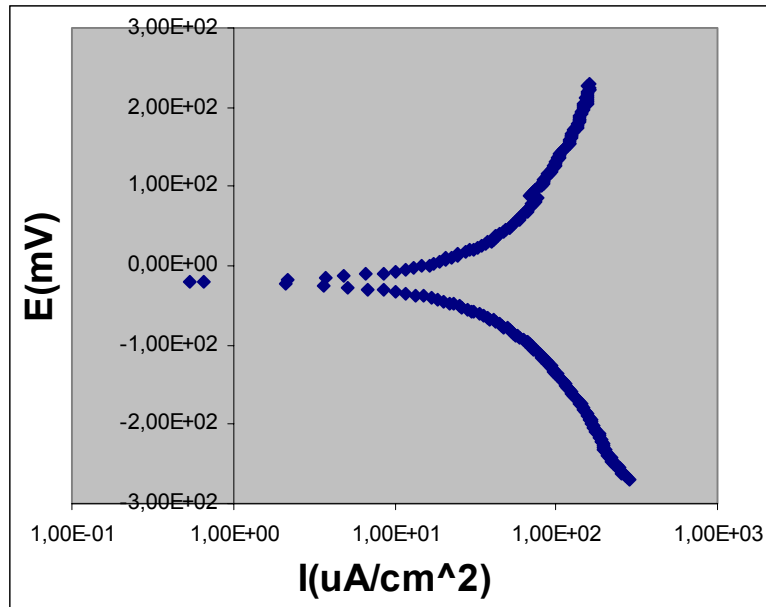


Figura 19. Curva de polarización electroquímica del acero AISI 304H sin preoxidar, a 700 °C, a la 6 horas, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$ .

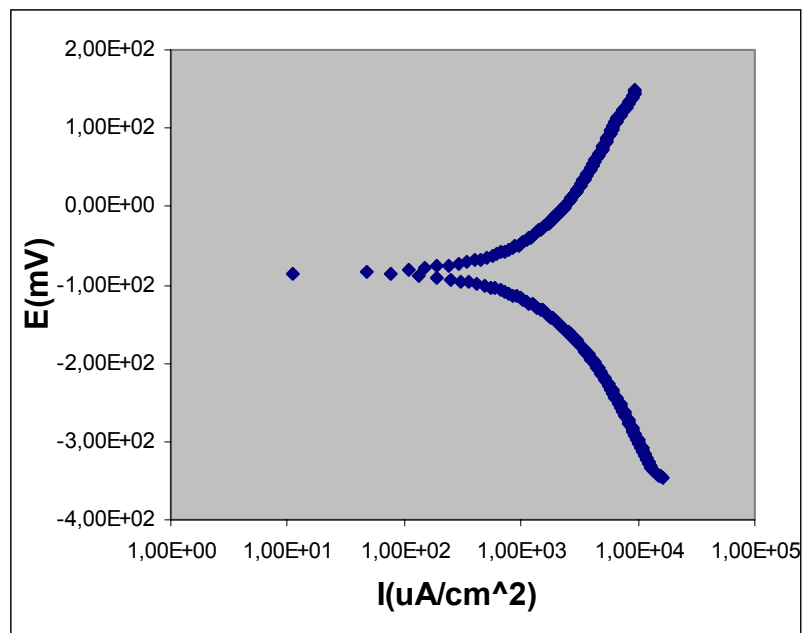


Figura 20. Curvas de polarización electroquímica del T91 preoxidado, a temperaturas de 550 °C hasta 700 °C, a la 6 horas, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$ .

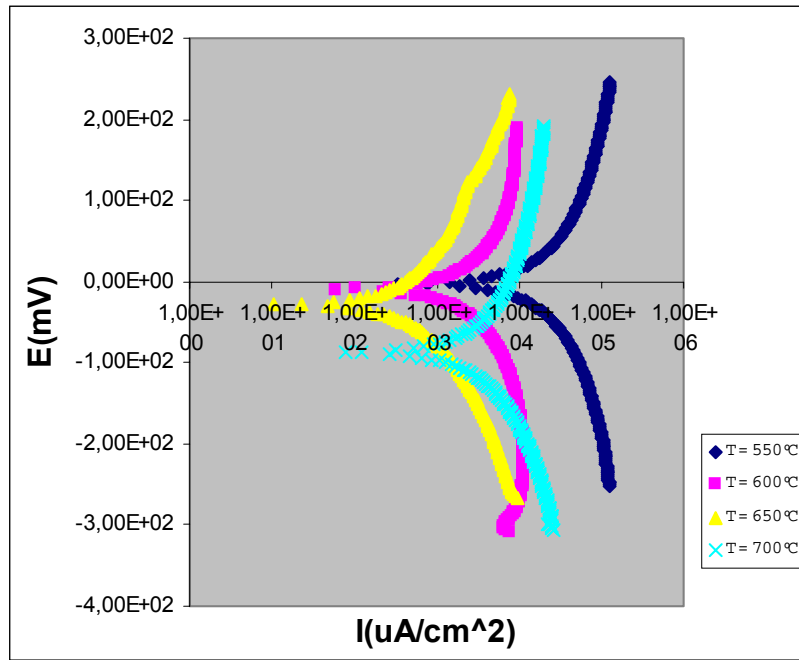


Figura 21. Curva de polarización electroquímica del acero T91 sin preoxidar, a 550 °C, a la 6 horas, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$ .

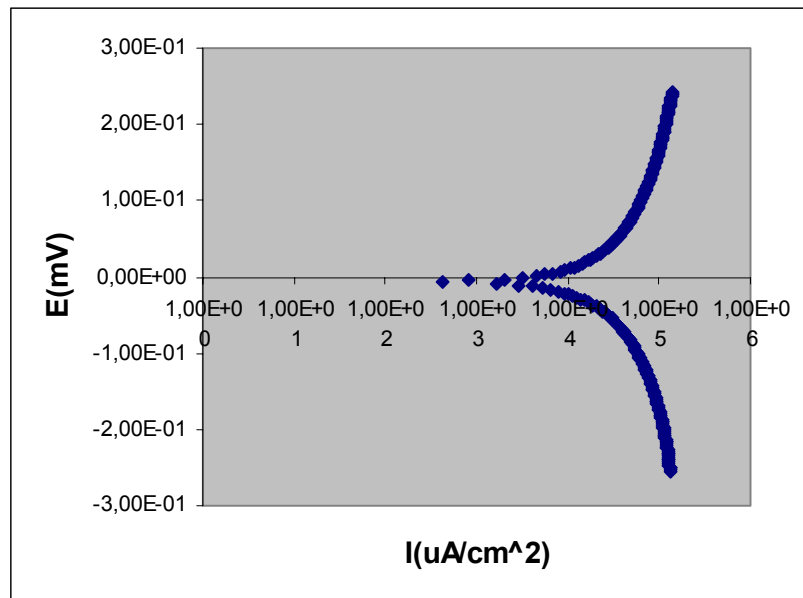
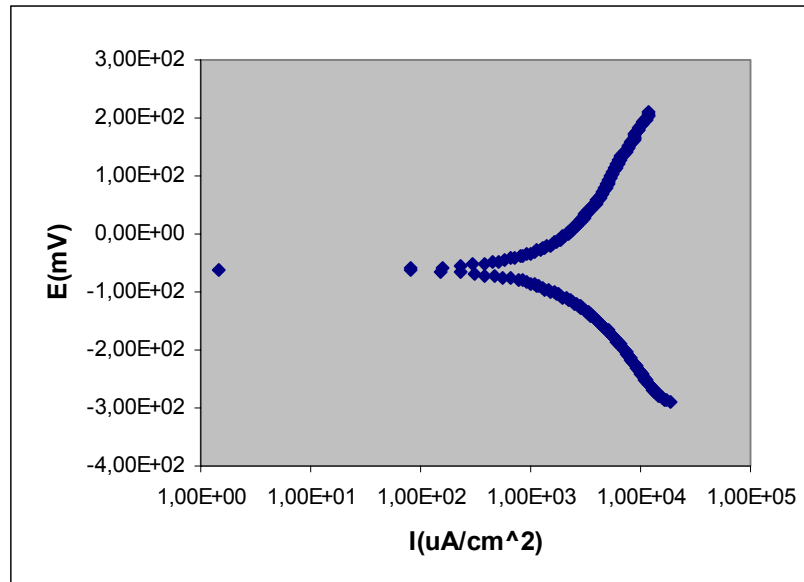


Figura 22. Curva de polarización electroquímica del acero T91 sin preoxidar, a 700 °C, a la 6 horas, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$ .



Con las gráficas de resistencia a la polarización lineal, ver anexo A, se obtuvieron los datos de resistencia a la polarización y con las gráficas de pendientes de tafel, ver figuras 17 a la 22, se obtuvieron las constantes de tafel anódica y catódica, con estos datos se hallaron las velocidades de corrosión a diferentes temperaturas y a diferentes tiempos de exposición en la mezcla de sal fundida.

Se observó que a temperaturas de 550 °C a 600 °C cuando la sal todavía está sólida, hay un aumento en la velocidad de corrosión, la cual disminuye a los 650 °C (estado líquido de la sal) y luego aumenta nuevamente, la disminución en la velocidad de corrosión posiblemente se debe a que la sal en estado sólido reacciona con la capa de óxido que a su vez es levantada por una nueva capa de óxido que se forma debido a la temperatura, lo que produce un ataque homogéneo en la superficie de la probeta, mientras en el estado líquido la sal ataca localizadamente la capa de óxido penetrando hasta llegar a la nueva que se está formando presentándose un picado en la probeta, de ahí que se presente la variación en la velocidad de corrosión al pasar de 600 °C a 650 °C. Esto se

observa en la inspección visual de las probetas después del ensayo, ver fotografía 8 y 9.

Fotografía 8. Probeta del acero T91 preoxidado, a 650 °C después de realizar las pruebas electroquímicas en la mezcla de sal 80%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- 20% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, durante 6 horas.



Fotografía 9. Probeta del acero AISI 304H preoxidado, a 650 °C después de realizar las pruebas electroquímicas en la mezcla de sal 80%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- 20% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, durante 6 horas.



También se observó que a partir de 650 °C al aumentar la temperatura disminuyó la resistencia a la polarización, debido a que se aumenta la concentración de especies como el oxígeno y el azufre en el electrolito, por lo tanto se aumentó la velocidad de corrosión.

Tabla 11. Valores de las constantes de tafel anódica ( $B_a$ ) y catódica ( $B_c$ ), y la constante de Stern-Geary ( $B$ ), obtenidas a partir de las curvas de Tafel a temperaturas de 550 °C hasta 700 °C, en un acero AISI 304H preoxidado y sin preoxidar.

T°C	$B_c$ [V/D]	$B_a$ [V/D]	B
550	0,132	0,129	0,028
600	0,148	0,132	0,030
650	0,176	0,170	0,038
700	0,182	0,179	0,039
Sin preoxidar			
550	0,173	0,157	0,036
700	0,202	0,172	0,041

Tabla 12. Valores de las constantes de tafel anódica ( $B_a$ ) y catódica ( $B_c$ ), y la constante de Stern-Geary ( $B$ ), obtenidas a partir de las curvas de Tafel a temperaturas de 550 °C hasta 700 °C, a la 6 horas, en un acero T91 preoxidado y sin preoxidar.

T°C	$B_c$ [V/D]	$B_a$ [V/D]	B
550	0,168	0,160	0,036
600	0,086	0,083	0,018
650	0,164	0,120	0,030
700	0,173	0,145	0,034
Sin preoxidar			
550	0,170	0,159	0,036
700	0,153	0,127	0,030

Tabla 13. Valores de Rp y velocidades de corrosión en corriente directa, obtenidas a partir de las curvas de Tafel a temperaturas de 550 °C hasta 700 °C, en un acero AISI 304H preoxidado y sin preoxidar.

T°C	TIEMPO (h)	Rp CD [Ohm*cm2]	Icorr [uA/cm2]	vel corr CD (mpy)
550	1	30,1	943	397
	2	23,9	1188	500
	3	21,8	1302	548
	4	18,6	1527	643
	5	17,1	1660	699
	6	16,4	1731	729
600	2	12,1	2505	1055
	3	14,3	2120	892
	6	13,8	2196	925
650	1	60,5	621	261
	2	77,5	485	204
	3	86	437	184
	4	52,4	717	302
	6	20,3	1851	779
700	1	14,7	2665	1122
	2	13,7	2860	1204
	4	9,5	4124	1736
	6	10,5	3732	1571
Sin preoxidar				
550	1	102,4	349	147
	2	119,8	298	126
	3	147,3	243	102
	4	145,2	246	104
	5	134,8	265	112
	6	115,2	310	131
700	1	15,1	2680	1128
	2	13,2	3066	1291
	5	16,5	2453	1033

Tabla 14. Valores de Rp y velocidades de corrosión en corriente directa, obtenidas a partir de las curvas de Tafel a temperaturas de 550 °C hasta 700 °C, en un acero T91 preoxidado y sin preoxidar.

T°C	TIEMPO (h)	Rp CD [Ohm*cm2]	Icorr [uA/cm2]	vel corr CD (mpy)
550	1	29,1	1226	562
	2	37,2	959	439
	3	31,2	1144	524
	4	26,6	1342	614
	5	24	1487	681
600	1	34,4	532	243
	2	27,8	658	301
	3	29,7	616	282
	4	34,7	527	241
	5	26,2	698	320
650	2	15,9	1897	869
	3	21,1	1429	655
	4	38,7	779	357
	5	23,2	1300	595
700	2	27,3	1254	574
	3	14,2	2411	1104
	4	23,5	1457	667
	5	13,3	2575	1179
Sin preoxidar				
550	1	123,2	289	132
	2	120,1	297	136
	3	18,2	1958	896
	4	18,2	1958	896
	5	17,1	2084	954
700	4	19,1	1577	722
	5	16,5	1825	836

Tabla 15. Valores de Rp y velocidades de corrosión en corriente alterna, obtenidas a partir de las curvas de impedancias electroquímica a temperaturas de 550 °C hasta 700 °C, en un acero AISI 304H preoxidado y sin preoxidar.

T°C	TIEMPO(h)	Rp CA [Ohm*cm2]	Icorr [uA/cm2]	vel corr CA (mpy)	C(Faradios)
550°C	1	14,2814	1988	837	1,00314E-05
	2	8,6709	3275	1379	1,49726E-05
	3	4,8909	5805	2444	2,50E-05
	5	4,308	6591	2775	9,980E-05
	6	5,01	5667	2386	7,102E-06
	600				
600	2	4,58	6618	2786	1,1320E-03
	3	4,01	7559	3182	5,20E-04
	6	6,9	4393	1849	1,030E-03
650	1	19,1	1967	828	5,3160E-02
	2	25,65	1465	617	5,87000E-02
	3	14,56	2581	1086	2,90E-02
	6	20,6	1824	768	2,78690E-02
700	2	22,12	1771	746	4,81E-02
	3	16,415	2387	1005	6,25E-02
	6	8,9451	4380	1844	9,36E-05
Sin preoxidar					
550	2	1017,14	35	14	7,42E-03
	3	971	37	15	6,53E-03
	4	1217,36	29	12	3,377
	6	1012,32	35	15	1,0584
700	2	182,9	221	93	1,67E-03
	3	314,4	129	54	1,25E-04
	4	245,86	165	69	1,21E-05
	6	49,81	813	342	7,88E-02

Tabla 16. Valores de Rp y velocidades de corrosión en corriente alterna, obtenidas a partir de las curvas de impedancias electroquímica a temperaturas de 550 °C hasta 700 °C, en un acero T91 preoxidado y sin preoxidar.

T°C	TIEMPO (h)	Rp CA [Ohm*cm2]	Icorr [uA/cm2]	vel corr CA (mpy)	C
550	2	16	2231	1021	6,87E-05
	3	NT	--	--	--
	5	NT	--	--	--
600	1	33,1	552	253	2,81E-02
	2	24,93	733	336	3,61E-02
	3	30,04	609	279	0,31
	4	38,17	479	219	8,86E-03
	5	18,75	975	446	5,10E-03
650	1	19,08	1581	724	1,65E-01
	2	16,2	1862	852	6,21E-02
	3	20	1508	691	2,96E-02
	4	29,2	1033	473	1,36E-02
	5	19,56	1542	706	2,43E-02
700	2	30,03	1141	522	3,80E-02
	3	16,2265	2110	966	6,63E-02
	4	20,68	1656	758	2,64E-02
	5	11,14	3074	1407	9,68E-02
Sin preoxidar					
550	2	NT	--	--	--
	3	NT	--	--	--
	4	NT	--	--	--
	5	NT	--	--	--
700	4	26,58	1133	519	2.6E-2
	5	18,88	1595	730	0.0166

NT : NO TRAZADA

Según las tablas 15 a la 16, se observó que en estado sólido (T = 550 °C) por corriente alterna se dificultó la determinación de las velocidades de corrosión, debido posiblemente, a que la capa preoxidada se desprende, disolviéndose en la sal y contaminándola con especies metálicas, por lo que se altera su

conductividad eléctrica cambiando de iónica a electrónica, lo cual perjudica las mediciones en los ensayos electroquímicos a 550 °C y 600 °C donde se presentan los mayores errores en dichas mediciones. Esto se comprueba observando las curvas de impedancias, las cuales muestran una tendencia resistiva del metal y no una polarización de éste, confirmando la significativa conductividad electrónica de la capa, ver anexo B figuras 42-45,50,51 y 54. Cabe anotar que esto fue observado en un trabajo realizado por C. Cuevas, J. Porcayo, A. Villafañe <sup>24</sup> anteriormente.

### 3.3 COMPARACIÓN DE LA RESISTENCIA DE CORROSIÓN DE LOS ACEROS AISI 304H Y T91

A continuación se comparan los resultados obtenidos de las velocidades de corrosión a diferentes tiempos y temperaturas del acero AISI 304H preoxidado y sin preoxidar con los obtenidos en el acero T91 preoxidado y sin preoxidar por medio de las técnicas en corriente directa (Rp), ver figuras 23 a la 28.

Figura 23. Gráfica de velocidad de corrosión Vs tiempo del acero AISI 304H preoxidado, a temperaturas de 550 °C hasta 700 °C, en corriente directa.

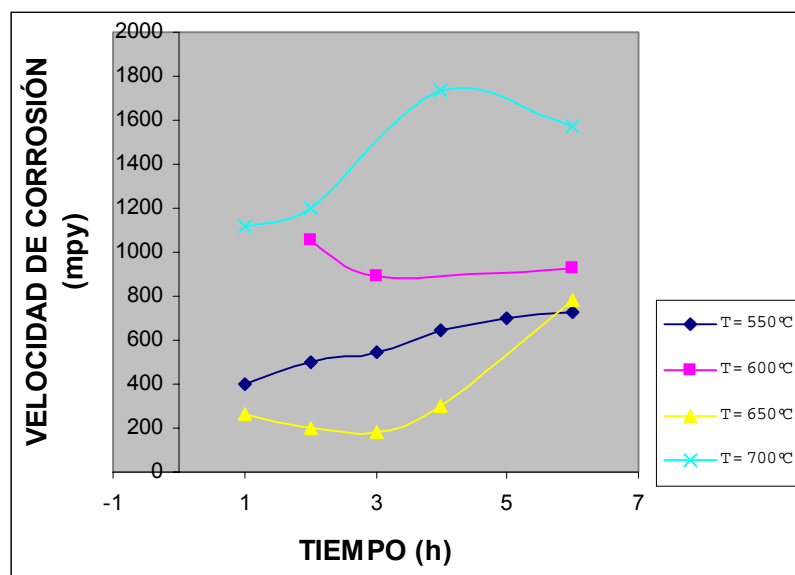


Figura 24. Gráfica de velocidad de corrosión Vs tiempo del acero T91 preoxidado, a temperaturas de 550 °C hasta 700 °C, en corriente directa.

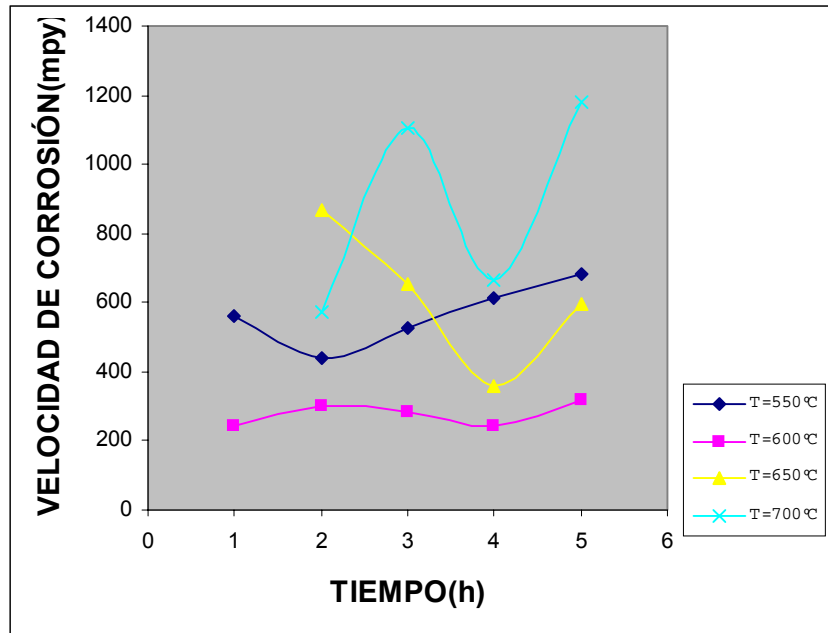


Figura 25. Gráfica de velocidad de corrosión Vs tiempo del acero AISI 304H sin preoxidar, a temperaturas de 550 °C y 700 °C, en corriente directa.

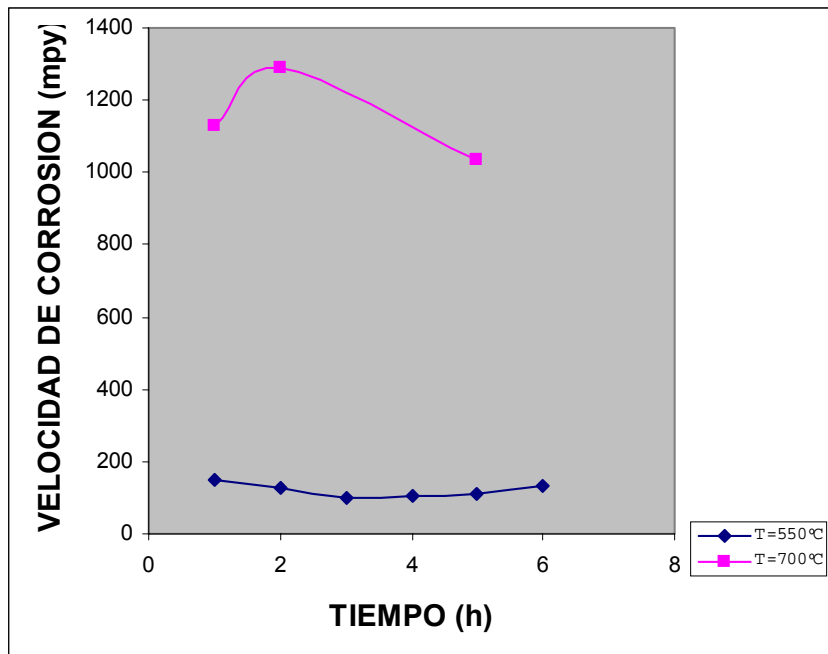


Figura 26. Gráfica de velocidad de corrosión Vs tiempo del acero T91 sin preoxidar, a temperaturas de 550 °C y 700 °C, en corriente directa

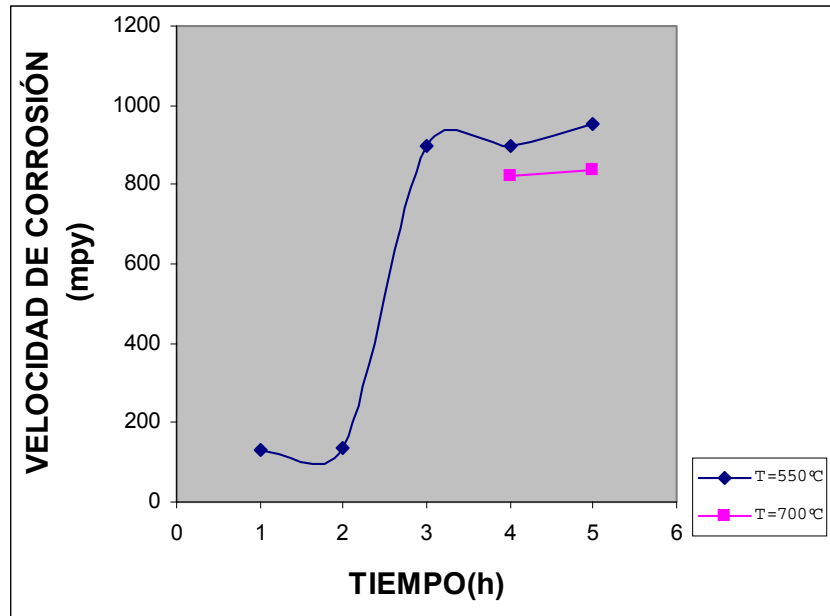


Figura 27. Gráfica de velocidad de corrosión Vs tiempo de los aceros T91 y AISI 304H preoxidados a 700 °C, en corriente directa.

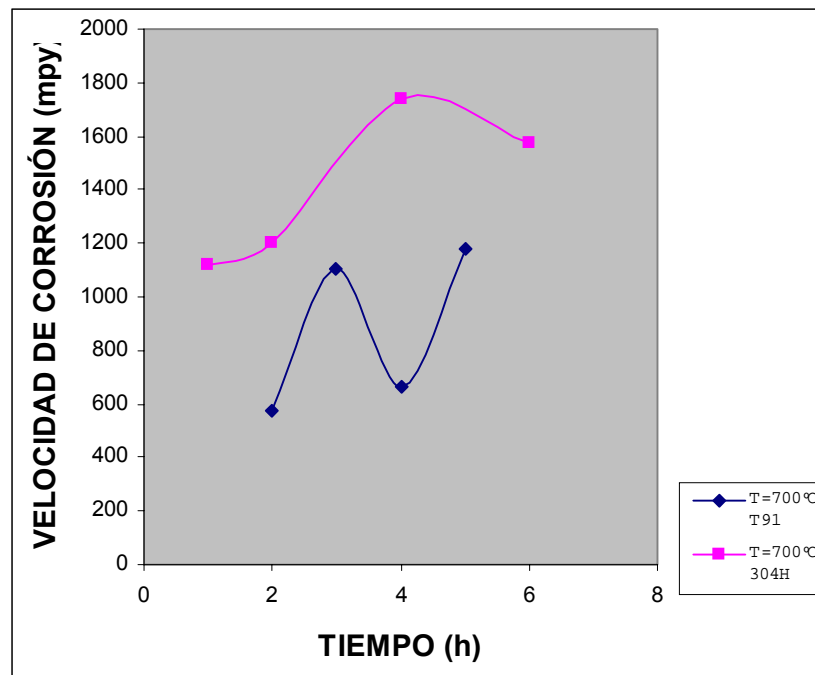
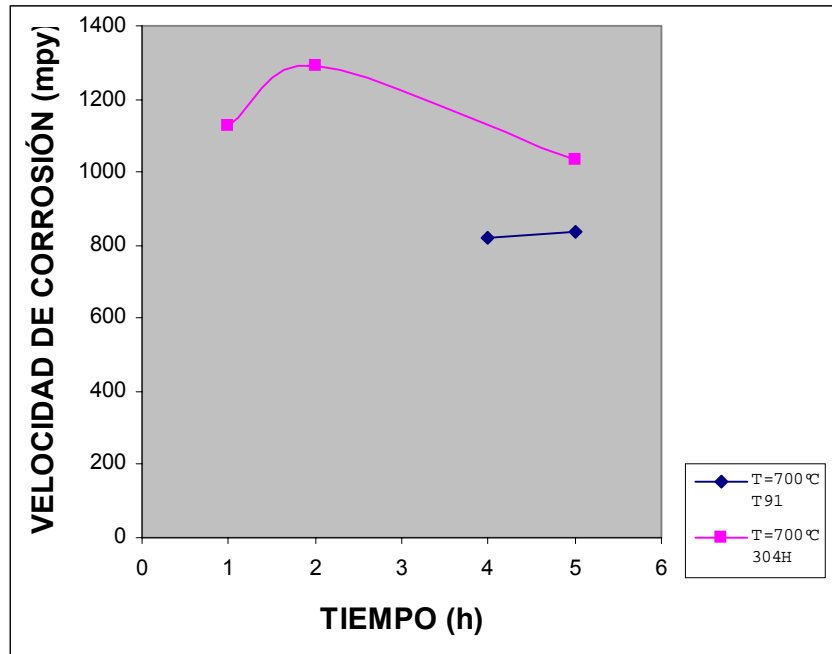


Figura 28. Gráfica de velocidad de corrosión Vs tiempo de los aceros T91 y AISI 304H sin preoxidar a 700 °C, en corriente directa.



Como se puede observar en las figuras 27 y 28, el acero T91 tiene menor velocidad de corrosión que el acero AISI 304H, lo que indica que el T91 podría mostrar mejor resistencia a la corrosión por sales fundidas que el AISI 304H, esto se debe a que los aceros ferríticos son más resistentes a la sulfidación que los aceros austeníticos. En un trabajo realizado anteriormente por C. Wong,<sup>6</sup> se obtuvieron resultados similares.

Observando las figuras 23-26, se puede determinar que a la primera hora de transcurrida la prueba se forma una capa de óxido, que se va disolviendo a medida que transcurre el tiempo y que después de cuatro horas, el sistema comienza a estabilizarse.

Al comparar las velocidades de corrosión promedio del acero 304H sin preoxidar a 550 °C con las de 700 °C, se observa un aumento drástico comparado con el

aumento de las velocidades de corrosión que sufre el acero T91 sin preoxidar, ver tabla 17. Aquí se muestra el efecto que tiene la temperatura en la velocidad de corrosión sobre el AISI 304H, en donde para el acero T91 la velocidad de corrosión promedio aumentó en menor proporción con el aumento de la temperatura.

Tabla 17. Velocidades de corrosión promedio a temperaturas de 550 °C hasta 700 °C, de los aceros AISI 304H y T91 preoxidados y sin preoxidar mediante técnicas de corriente directa.

T °C	Acero AISI 304H	Vel corr CD (mpy) promedio	Acero T91	Vel corr CD (mpy) promedio
550	Preoxidado	586	Preoxidado	564
600		957		277
650		346		619
700		1408		881
	Sin preoxidar		Sin preoxidar	
550		120		602
700		1150		779

#### 4. CONCLUSIONES

- ❖ La capa de óxido que se formó en la probeta durante la preoxidación presentó un comportamiento propio de una capa compacta y protectora durante las pruebas de impedancia electroquímica en una solución de NaCl al 3%, ya que se observó la presencia de dos semicírculos y la no formación de la impedancia de Warburg que indicaría una capa porosa y no protectora.
- ❖ A temperaturas cercanas del punto de fusión de la sal o sea en estado sólido, la disolución de la capa del óxido metálico y del propio metal ocasionan que la sal fundida cambie su naturaleza de conductor iónico a conductor electrónico, causando alteraciones en las medidas electroquímicas, por lo tanto las velocidades de corrosión calculadas a esas temperaturas no fueron confiables, ya que no responden a un comportamiento electroquímico.
- ❖ Durante las pruebas realizadas por sales fundidas se observó que después de los 600°C, al incrementar la temperatura se disminuyó la resistencia a la polarización, debido posiblemente al aumento de la concentración de especies como el oxígeno y el azufre en el electrolito, los cuales ocasionan una ataque drástico al metal, aumentando así la velocidad de corrosión.
- ❖ Por inspección visual de las probetas después de realizar los ensayos, se determinó que los aceros sufrieron mayor degradación por encima de los 650°C (por encima del punto de fusión de la sal) que por debajo de esta temperatura.

- ❖ Aunque las velocidades de corrosión determinadas por técnicas electroquímicas para el acero T91 indican que es mejor para la corrosión en caliente que el acero AISI 304H, la corrosión por picado que sufrió después de las pruebas lo hacen menos apto que el AISI 304H para ser usado en el diseño de equipos sometidos a alta temperaturas, ya que este tipo de corrosión es delicada y peligrosa.
  
- ❖ La preoxidación realizada a los aceros resultó no ser benéfica, ya que al someter la probeta a altas temperaturas la diferencia entre los coeficientes de dilatación del acero y la capa de óxido producen el desprendimiento de dicha capa.
  
- ❖ Estos aceros no necesitan de una preoxidación, ya que ellos forman por si solos una capa de óxido más compacta y protectora.

## **5. RECOMENDACIÓN**

Determinar y evaluar las velocidades de corrosión, empleando técnicas gravimétricas y técnicas electroquímicas simultáneamente en aleaciones sometidas a la corrosión en caliente por sales fundidas y así poder comparar los resultados obtenidos, observando que tan alejados o cercanos se encuentran las velocidades de corrosión halladas por dichas técnicas.

Realizar un análisis de la sal después de cada ensayo y a diferentes tiempos de exposición para determinar las especies presentes en la sal. Y su correlación con el tipo de daño observado.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KOFSTAD PER. High Temperature Corrosion. Elsevier Applied Science Publishers. 1988.
2. F. ALMERAYA, A. MARTÍNEZ-VILLAFANE, C. GAONA, M.A. ROMERO Y J.M. MALO. Corrosión por depósitos salinos de los aceros SA213-T22 y SA213-TP347H en presencia de una mezcla 80%  $V_2O_5$  - 20%  $Na_2SO_4$ . Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Complejo industrial Chihuahua (Méx). 9 de septiembre de 1997.
3. RAPP R. and ZHANG Y. Hot corrosion of materials. Fundamental Studies. JON. Diciembre de 1994.
4. CALDERÓN J PORCAYO. Resultados y Discusión parte I. Caracterización del Sistema  $V_2O_5$  -  $Na_2SO_4$ . Protección contra Corrosión a Alta Temperatura por Medio de Recubrimientos Base Silicio Aplicados por Proyección Térmica. Capítulo V.
5. CALDERÓN J PORCAYO. Procedimiento Experimental. Protección contra Corrosión a Alta Temperatura por Medio de Recubrimientos Base Silicio Aplicados por Proyección Térmica. Capítulo IV.
6. WONG A. Investigación sobre la Corrosividad a Alta Temperatura de Depósitos de Cenizas de Aceite Residual de Petróleo con Altos Contenidos de Na, S y V. Memorias X Internacional Conference in Materials Technology. 1989.

7. LAI George, Y. High Temperature Corrosion of Engineering Alloy. Group Leader. High Temperature Alloys. Haynes International, Inc. Kokomo, Indiana. 1996.
8. FUJIKAMA H., MAKIURA H., FUJINO N., MURAYAMA J., YAGI M. Y YUZAWA H. High Temperature corrosion Behaviour of Austenitic Stainless Steels for Utility Boilers. High Temperature corrosion. Edited by Rapp Robert. NACE-6 Section Hot Corrosion. 1981. p 469.
9. OTERO E., TUDELA F., TORRES F., RAUCHLE F. Y PARDO A. Corrosión a Alta Temperatura de un Acero Inoxidable Tipo 310 en contacto con mezclas  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$ . Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección. Vol. XIX.
10. RODRIGUEZ L., WONG-MORENO A. Y PERAZA A. Caracterización del Potencial Corrosivo de Mezclas  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{SO}_4$  sobre el Acero 304H. Memorias del XII Congreso. Academia Nacional de Ingeniería. Agosto de 1987.
11. WONG-MORENO A. Y PERAZA A. Corrosión de Materiales en atmósferas de Gases de Combustión. VI Encuentro de Investigación Metalúrgica. Instituto Tecnológico de Saltillo. Noviembre 21-23. 1984. p 420.
12. MARTINEZ-VILLAFañE A, ALMERAYA-CALDERON M.F, GAONA-TIBURCIO C. High Temperature Degradation of Some Steels In  $\text{V}_2\text{O}_5$  And  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  Salts. Centro de Investigación en Materiales Avanzados. Miguel de Cervantes 120, Complejo industrial Chihuahua, C.P. 31109, Chihuahua, chih., México. Nace internacional. 1998.

13. ALICE J.A AND JANISZEWSKI J.A. Liquid Ash Corrosion, Remaining Life Estimation and Superheater/Reheater Replacement Strategy in Coal Fired Boilers. The American Society of Mechanical Engineers. 1986
14. MARULANDA J. Adaptación y Construcción de una Celda Electroquímica para la Evaluación de la Corrosión por Sales Fundidas. Tesis de postgrado. UIS. 2002.
15. WONG-MORENO A. Y HUERTA M. Determinación de la Corrosividad de Depósitos Mediante Pruebas de Crisol. Instituto de Investigación Eléctricas. División Fuentes de Energía. Departamento de Combustibles Fósiles. Apartado Postal 475. Código Postal 62000. Cuernavaca. Morelos. México.
16. ARDILA N. Y PEDRAZA S. Comportamiento Corrosivo de Mezclas de  $V_2O_5$ - $Na_2SO_4$  en un Acero Ferrítico ASTM A178 Grado A, a Altas Temperaturas. Tesis de grado. 2001.
17. SHING HWANG Yie., RAPP Robert A. Stabilities of Ni-based ternary alloys and superalloys for application in gas turbines employing residual fuels. Corrosion Science, Septiembre 1989.
18. FARELL D.M., STOTT F.H., ROCCHINI G., COLOMBO A. The influence of electrochemical processes on high temperature corrosion reactions in combustion systems. Materials at high temperatures. Vol 10 febrero 1992. p. 11-19.
19. Norma ASTM E 407-70. Standard Test Methods for Microetching Metals and Alloys. 1989.

20. VANDER VOORT George Y HUGHSTON M. James. Metal Handbook. Wrought Stainless Steels. p. 279-285.
21. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. ASTM G1. 1991.
22. LAVERDE Dionisio Y SERNA GIL Anibal. Carburación, oxidación y sulfidación de aleaciones Fe-9Cr-1Mo en ambientes con hidrocarburos a alta temperatura. Proyecto 4305-06-005-99. Convenio UIS-ICP-COLCIENCIAS CF 412-99. 2002.
23. RINCÓN Sonia Y RUÍZ José. Corrosión a alta temperatura de un acero inoxidable 304H en presencia de sales fundidas de vanadatos y sulfatos. Tesis de grado. UIS 2001.
24. CUEVAS ARTEAGA, PORCAYO CALDERON, G. IZQUIERDO, MARTINEZ VILLAFANE Y GONZALEZ RODRÍGUEZ. Study of hot corrosion of alloy 800 using linear polarization resistance and weight loss measurement. Materials Science and Technology. 2001.

## BIBLIOGRAFÍA

ALICE J. A. and JANISZEWSKI J. A. Liquid Ash Corrosion, Remaining Life Estimation and Superheater/Reheater Replacement Strategy in Coal Fired Boilers. The American Society of Mechanical Engineers. 1986.

ARDILA N. Y PEDRAZA S. Comportamiento Corrosivo de Mezclas de  $V_2O_5$ - $Na_2SO_4$  en un Acero Ferrítico ASTM A178 Grado A, a Altas Temperaturas. Tesis de grado. 2001.

CALDERÓN J PORCAYO. Procedimiento Experimental. Protección contra Corrosión a Alta Temperatura por Medio de Recubrimientos Base Silicio Aplicados por Proyección Térmica. Capítulo IV.

CALDERÓN J PORCAYO. Resultados y Discusión parte I. Caracterización del Sistema  $V_2O_5$  -  $Na_2SO_4$ . Protección contra Corrosión a Alta Temperatura por Medio de Recubrimientos Base Silicio Aplicados por Proyección Térmica. Capítulo V.

CARVAJAL Y. Estudio Cinético de la Oxidación a Alta Temperatura del Acero Ferrítico Fe-9Cr-1Mo Modificado. Tesis de grado. UIS 2002.

CUEVAS ARTEAGA, PORCAYO CALDERON, G. IZQUIERDO, MARTINEZ VILLAFANE Y GONZALEZ RODRÍGUEZ. Study of hot corrosion of alloy 800 using linear polarization resistance and weight loss measurement. Materials Science and Technology. 2001.

CHONG O., PARK and RAPP. Electrochemical Reaction in Molten  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  at  $900^\circ\text{C}$ . J Electrochem. Soc: Electrochemical Science and Technology p. 1636-1641. Agosto 1986.

FARELL D.M., STOTT F.H., ROCCHINI G., COLOMBO A., The influence of electrochemical processes on high temperature corrosion reactions in combustion systems. Materials at high temperatures. Vol 10 febrero 1992. p. 11-19.

F. ALMERAYA, A. MARTÍNEZ-VILLAFañE, C. GAONA, M.A. ROMERO Y J.M. MALO. Corrosión por depósitos salinos de los aceros SA213-T22 y SA213-TP347H en presencia de una mezcla 80%  $\text{V}_2\text{O}_5$  - 20%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Complejo industrial Chihuahua (Méx). 9 de septiembre de 1997.

FUJIKAMA H., MAKIURA H., FUJINO N., MURAYAMA J., YAGI M. Y YUZAWA H. High Temperature corrosion Behaviour of Austenitic Stainless Steels for Utility Boilers. High Temperature corrosion. Edited by Rapp Robert. NACE-6 Section Hot Corrosion. 1981. p. 469.

GIULIANI L. Corrosion Rate Measurement Through Galvanostatic Polarization Transients. Electrochemical Techniques For corrosion Engineering. Editor R Baboian, Copyright 1986.

GÓMEZ BARROSO C.J. Oxidación- Carburación Simultánea del Acero Ferrítico 9Cr-1Mo Modificado Grado P91, En ambientes con Hidrocarburos a Alta Temperatura. Tesis de Grado. UIS 2002.

HACK H.P. The Potentiostatic Technique for Corrosion Studies. Electrochemical Techniques For corrosion Engineering. Editor R Baboian, Copyright 1986.

KANE R.D, CAYARD M.S. Select Materials for High Temperatures. Chemical Engineering Progress. March 1995.

KISZA A. Y KAZMIERCZAK J. The Application of the Relaxation Method in the Study of the Ag(I)/Ag Electrode Reaction in Pure Molten Silver Chloride. Institute of Chemistry, the University. 50-383 Wroclaw, Poland. 1984.

KOFSTAD PER. High Temperature Corrosion. Elsevier Applied Science Publishers. 1988.

KOFSTAD P. Fundamental Aspects of Corrosion by Hot Gases. Department of Chemistry, University of Oslo, P.B. 1033, Blindern, 0315 Oslo 3. Marzo 14, 1989.

LAI George Y. High Temperature Corrosion of Engineering Alloy. Group Leader. High Temperature Alloys. Haynes International, Inc. Kokomo, Indiana. 1996.

LAVERDE Dionisio Y SERNA GIL Anibal. Carburación, oxidación y sulfidación de aleaciones Fe-9Cr-1Mo en ambientes con hidrocarburos a alta temperatura. Proyecto 4305-06-005-99. Convenio UIS-ICP-COLCIENCIAS CF 412-99. 2002.

LEBLANC P.P., RAPP. R.A. A Reference Electrode to Measure the Acid/Base Property of Fused Fly-Ash Condensates. Department of Materials Science and Engineering, the Ohio State University, Columbus, Ohio 43210. Vol 132 No. 3.

LONGA-NAVA Y., ZHANG Y.S., TAKEMOTO M., and RAPP R.A. Hot corrosion of Nickel- Chromium and Nickel- Chromium-Aluminum Thermal-Spray Coatings by Sodium Sulfate- Sodium Metavanadate Salt. Corrosion Science. NACE international. Septiembre 1996.

LUENGAS ARDILA N. Y TORRES PEDRAZA S. Comportamiento Corrosivo de Mezclas de  $V_2O_5$ - $Na_2SO_4$  en un Acero Ferrítico ASTM A178 Grado A, a Altas Temperaturas. Tesis de grado. 2001.

MANSFELD F. Polarization Resistance Measurements- Today's Status. Electrochemical Techniques For corrosion Engineering. Editor R Baboian, Copyright 1986.

MARTINEZ-VILLAFANE A, ALMERAYA-CALDERON M.F, GAONA-TIBURCIO C. High Temperature Degradation of Some Steels In  $V_2O_5$  And  $Na_2SO_4$  Salts. Centro de Investigación en Materiales Avanzados. Miguel de Cervantes 120, Complejo industrial Chihuahua, C.P. 31109, Chihuahua, chih., México. Nace internacional. 1998.

MARULANDA J. Adaptación y Construcción de una Celda Electroquímica para la Evaluación de la Corrosión por Sales Fundidas. Tesis de grado. UIS. 2002.

Norma ASTM E 407-70. Standard Test Methods for Microetching Metals and Alloys. 1989.

NUMATA H. Hot Corrosion of Iron in Molten Sulfate. Corrosion Science. Vol. 44 No. 10. Octubre 1988.

OTERO E., TUDELA F., TORRES F., RAUCHLE F Y PARDO A. Corrosión a Alta Temperatura de un Acero Inoxidable Tipo 310 en contacto con mezclas  $Na_2SO_4$  -  $NaCl$ . Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección. Vol. XIX.

OTSUKA N. y RAPP R.A. Hot Corrosion of Preoxidized Ni by a Thin Fused  $Na_2SO_4$  film at 900°C. J. Electrochem soc., Vol 137 No 1. Electrochemical Society Inc. 1990.

RAHMEL, et.al, Oxidation Metals. Vol. 18 p. 195, 1982.

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

RAPP R.A. Electrochemistry of Hot Corrosion. Department of Metallurgical Engineering the Ohio State University Columbus, Ohio 43210 U.S.A. Third JIM International Symposium on High-Temperature Corrosion. Noviembre 17-20. 1982.

RAPP R. and ZHANG Y. Hot corrosion of materials. Fundamental Studies. JON. Diciembre de 1994.

RINCÓN Sonia Y RUÍZ José. Corrosión a alta temperatura de un acero inoxidable 304H en presencia de sales fundidas de vanadatos y sulfatos. Tesis de grado. UIS 2001.

RODRIGUEZ L., WONG-MORENO A. Y PERAZA A. Caracterización del Potencial Corrosivo de Mezclas  $V_2O_5$  -  $Na_2SO_4$  sobre el Acero 304H. Memorias del XII Congreso. Academia Nacional de Ingeniería. Agosto de 1987.

SHI DING-ZHU., RAPP R.A. The Solubility of  $SiO_2$  In Fused  $Na_2SO_4$  at  $900^\circ C$ . Department of Metallurgical Engineering, the Ohio State University, Columbus; Ohio 43210. Vol 133 No. 4. 1986

SHING HWANG Yie., RAPP ROBERT A. Stabilities of Ni-based ternary alloys and superalloys for application in gas turbines employing residual fuels. Corrosion Science, Septiembre 1989.

SHORES D. Corrosion. Vol. 12 p. 434, 1975.

SIEBERT O.W. Application of the Rapid Scan Potentiodynamic Polarization Technique for Corrosion Studies. Electrochemical Techniques For corrosion Engineering. Editor R. Baboian, Copyright 1986.

SILVERMAN D.C. Primer on the AC Impedance Technique. Electrochemical Techniques For corrosion Engineering. Editor R Baboian, Copyright 1986.

SRIVASTAVA S.C., GODIWALLA K.M., BANERJEE M.K. Fuel Ash Corrosion of Boiler and Superheater Tubes. National Metallurgical Laboratory, Council of Scientific and Industrial Research, Jamshedpur-831007, India. Department of Chemistry, Regional Institute of Technology, Jamshedpur-831009, India. Journal of Materials Science 1997.

Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. ASTM G1. 1991.

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

SU-MOON PARK., STANLEY HO., ARULIAH S., WEBER M.F., WARD C.A., and VENTER R D. Electrochemical Reduction of Oxygen at Platinum Electrodes in KOH Solutions – Temperature and Concentration Effects. Department of Mechanical Engineering, University of Toronto, Toronto, Ontario M5S 1A4, Canada.

Test Method for Continuous Oxidation Test at Elevated Temperatures for Metallic Materials. JIS Z 2281. 1993.

VANDER VOORT George Y HUGHSTON M. James. Metal Handbook. Wrought Stainless Steels. p. 279-285.

WONG A. Investigación sobre la Corrosividad a Alta Temperatura de Depósitos de Cenizas de Aceite Residual de Petróleo con Altos Contenidos de Na, S y V. Memorias X Internacional Conference in Materials Technology. 1989.

WONG-MORENO A. Y HUERTA M. Determinación de la Corrosividad de Depósitos Mediante Pruebas de Crisol. Instituto de Investigación Eléctricas. División Fuentes de Energía. Departamento de Combustibles Fósiles. Apartado Postal 475. Código Postal 62000. Cuernavaca. Morelos. México.

WONG-MORENO A. Y PERAZA A. Corrosión de Materiales en atmósferas de Gases de Combustión. VI Encuentro de Investigación Metalúrgica. Instituto Tecnológico de Saltillo. Noviembre 21-23. 1984. p. 420.

WONG-MORENO A., PERAZA A. Y HUERTA M. Estudio Comparativo de la Resistencia a la Corrosión por Cenizas del Combustible de Aceros Usados en Generadores de Vapor. VII Encuentro de Investigación Metalúrgica. Instituto Tecnológico de Saltillo. México. Septiembre 25-27. 1985.

## ANEXO A

### GRÁFICAS DE RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN LINEAL (MRPL)

Figura 29. Curvas de la resistencia de polarización lineal del AISI 304H preoxidado, a 550 °C, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$ .

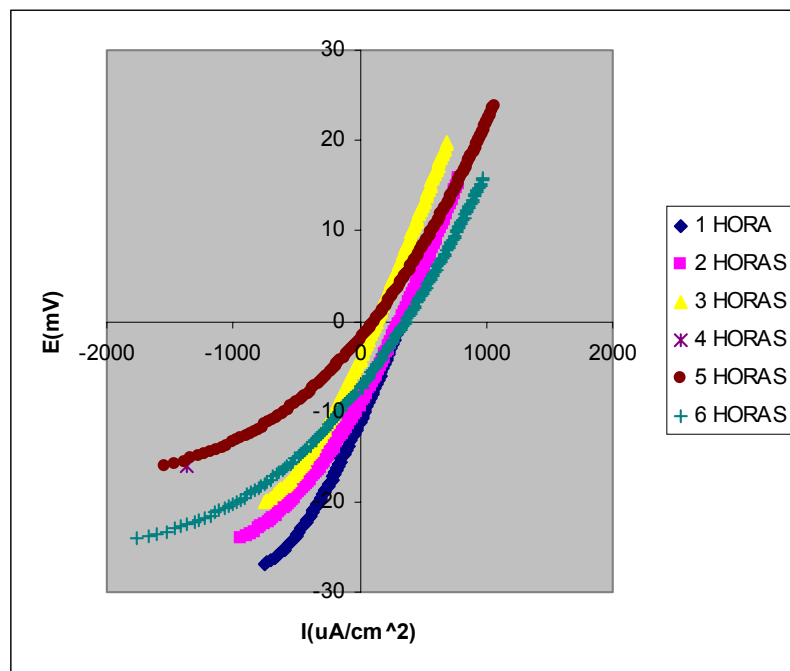


Figura 30. Curvas de la resistencia de polarización lineal del AISI 304H preoxidado, a 600 °C, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$ .

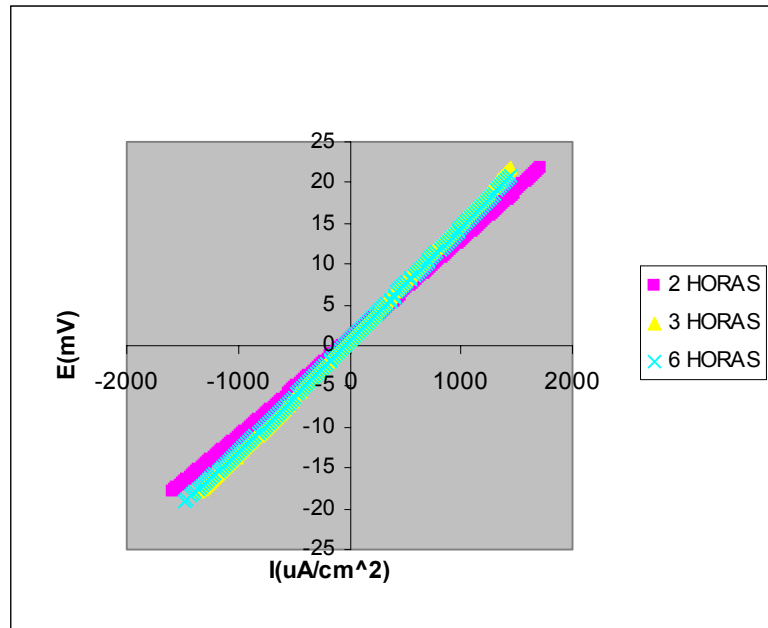


Figura 31. Curvas de la resistencia de polarización lineal del AISI 304H preoxidado, a 650 °C, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$ .

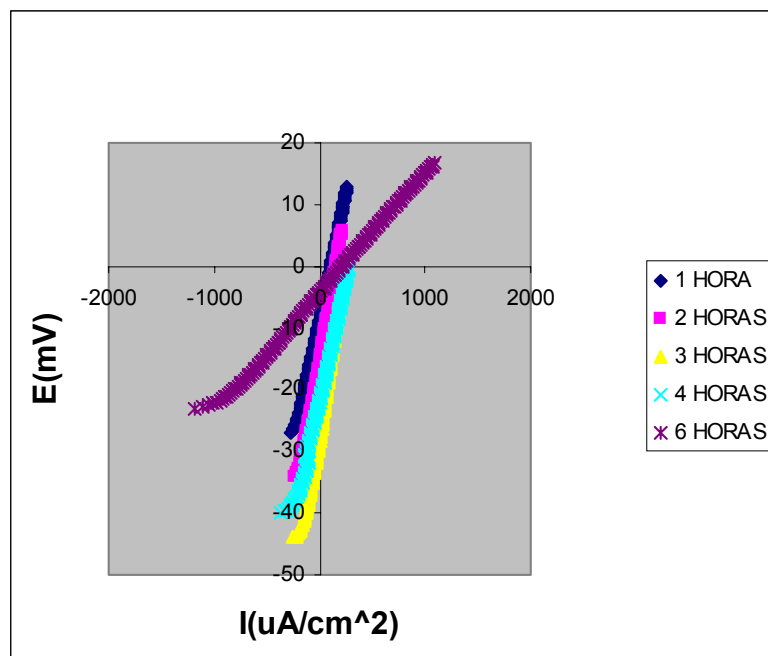


Figura 32. Curvas de la resistencia de polarización lineal del AISI 304H preoxidado, a 700 °C, en una mezcla de sal de 80% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-20% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

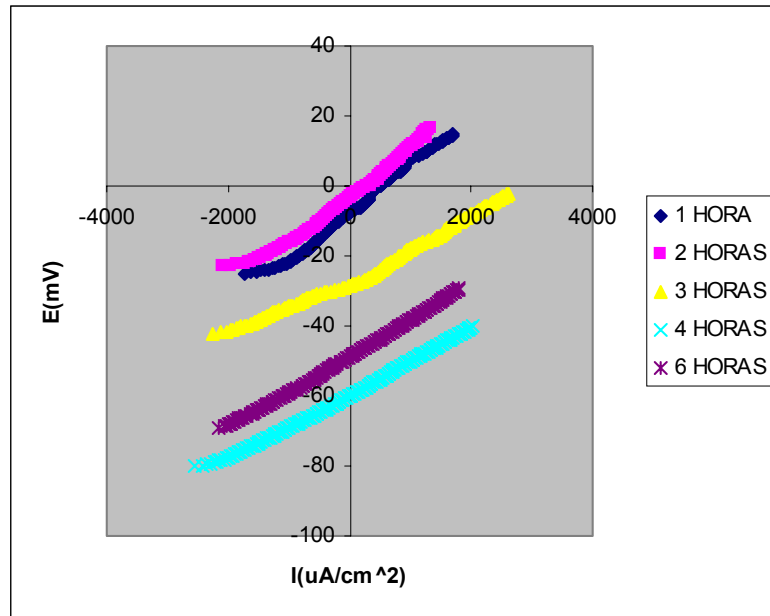


Figura 33. Curvas de la resistencia de polarización lineal del AISI 304H sin preoxidar, a 550°C, en una mezcla de sal de 80% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-20% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

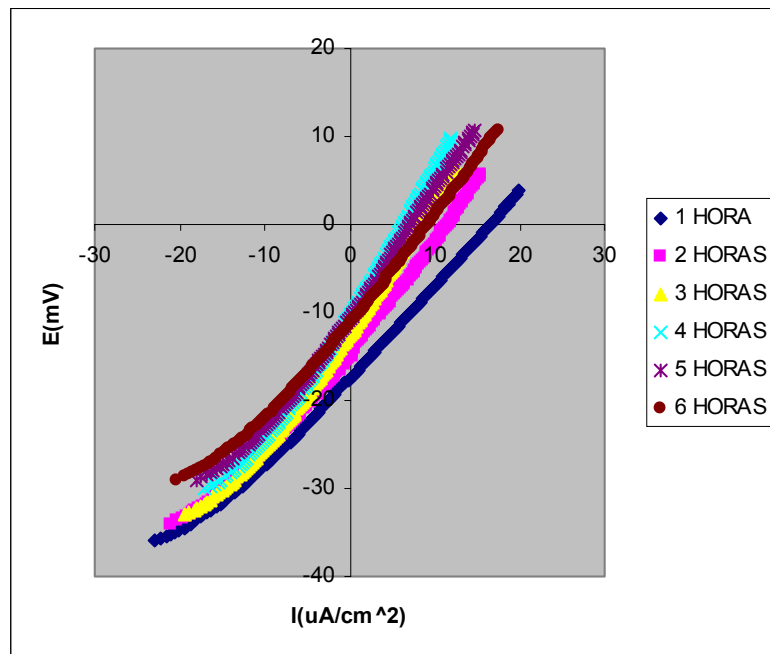


Figura 34. Curvas de la resistencia de polarización lineal del AISI 304H sin preoxidar, a 700°C, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$ .

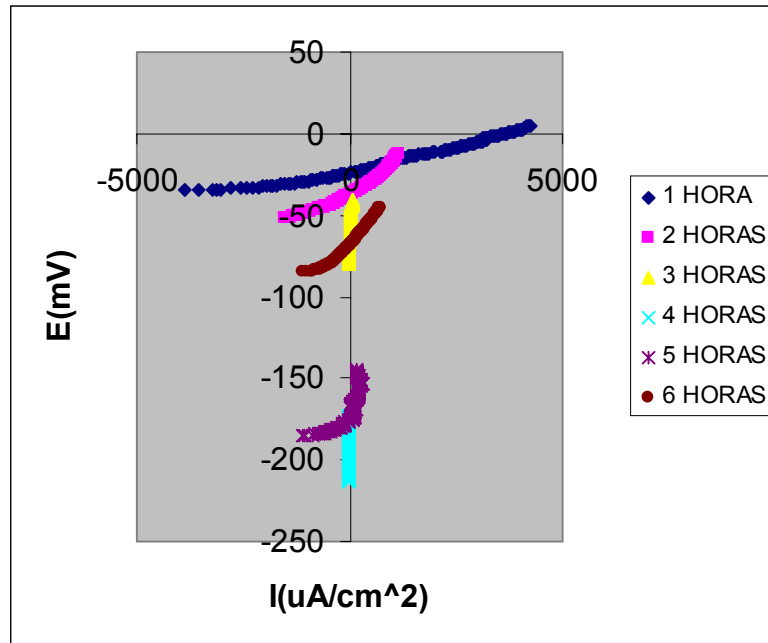


Figura 35. Curvas de la resistencia de polarización lineal del T91 preoxidado, a 550°C, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$ .

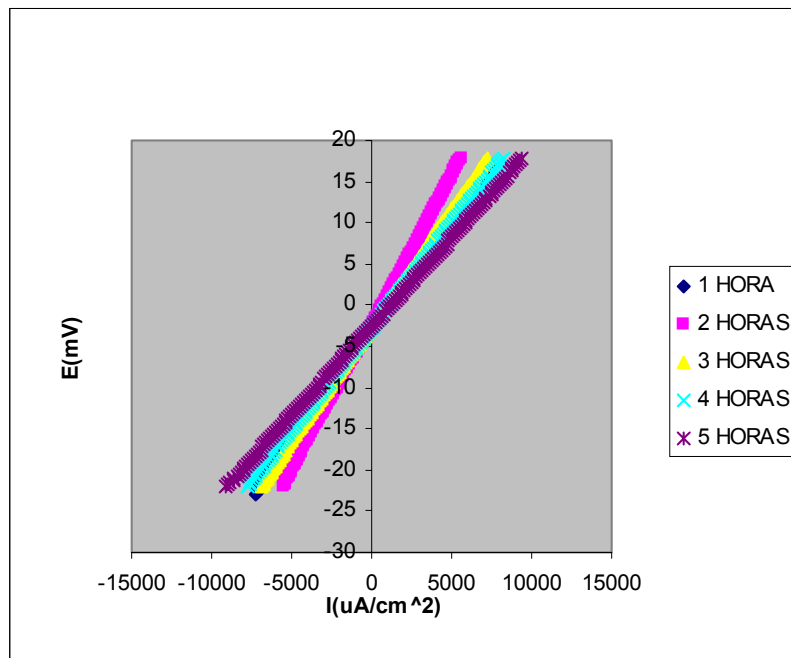


Figura 36. Curvas de la resistencia de polarización lineal del T91 preoxidado, a 600°C, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$ .

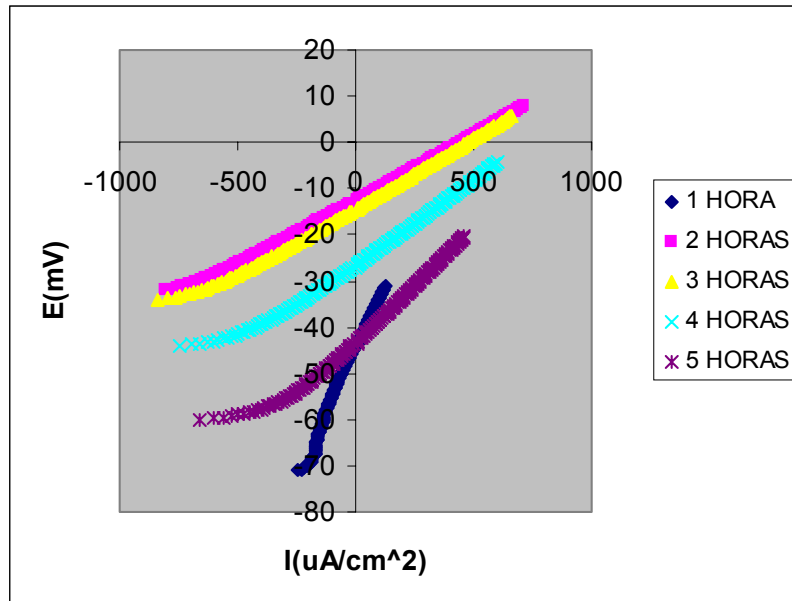


Figura 37. Curvas de la resistencia de polarización lineal del T91 preoxidado, a 650°C, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$ .

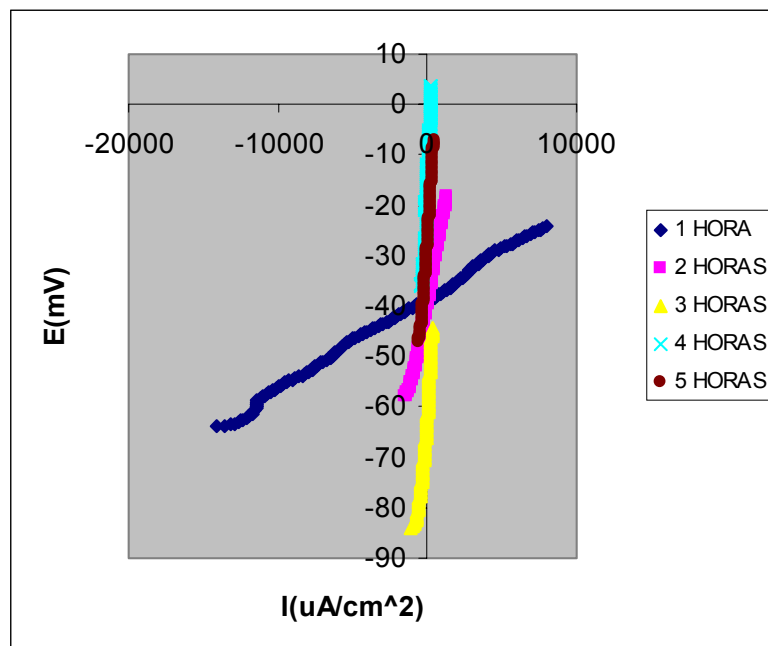


Figura 38. Curvas de la resistencia de polarización lineal del T91 preoxidado, a 700°C, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$ .

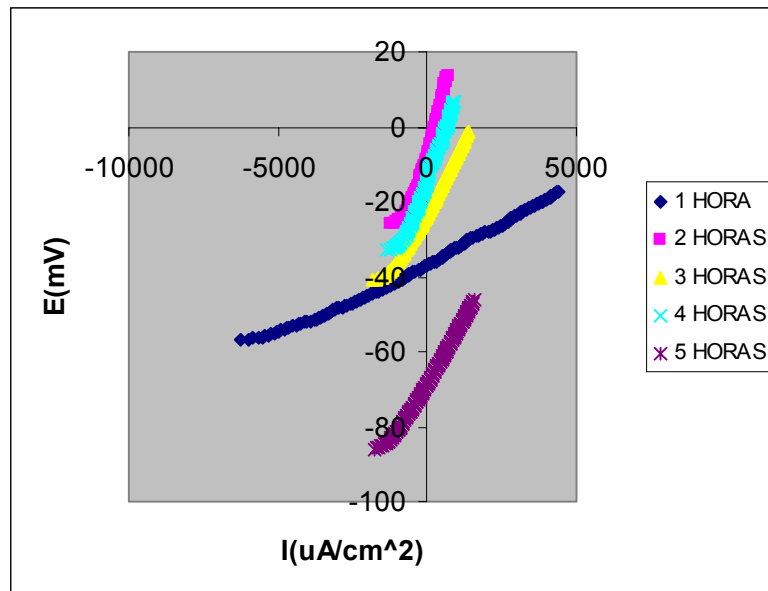


Figura 39. Curvas de la resistencia de polarización lineal del T91 sin preoxidar, a 550°C, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$ .

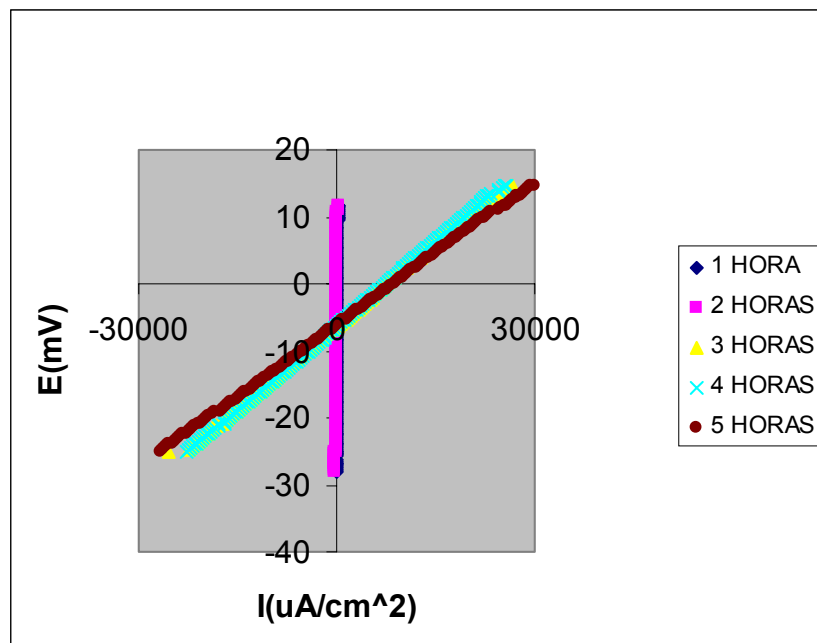
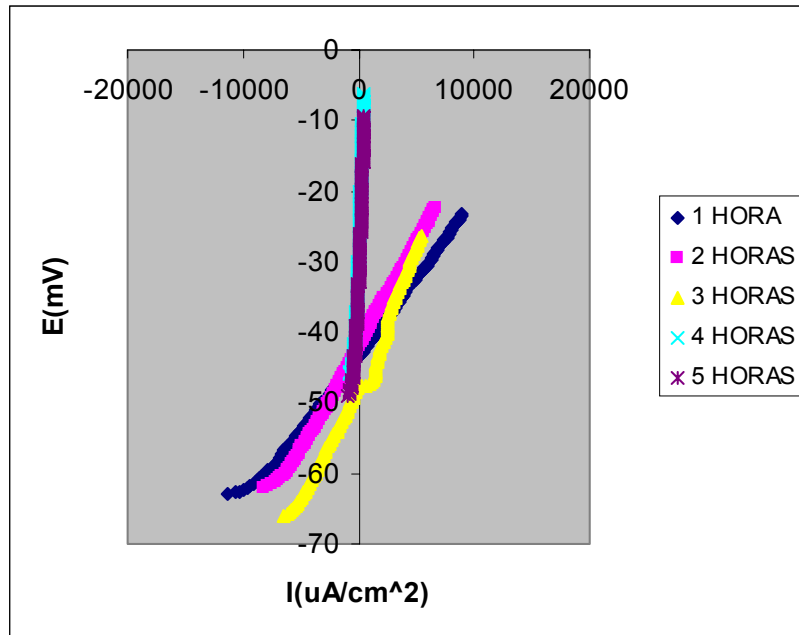


Figura 40. Curvas de la resistencia de polarización lineal del T91 sin preoxidar, a 700°C, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$ .

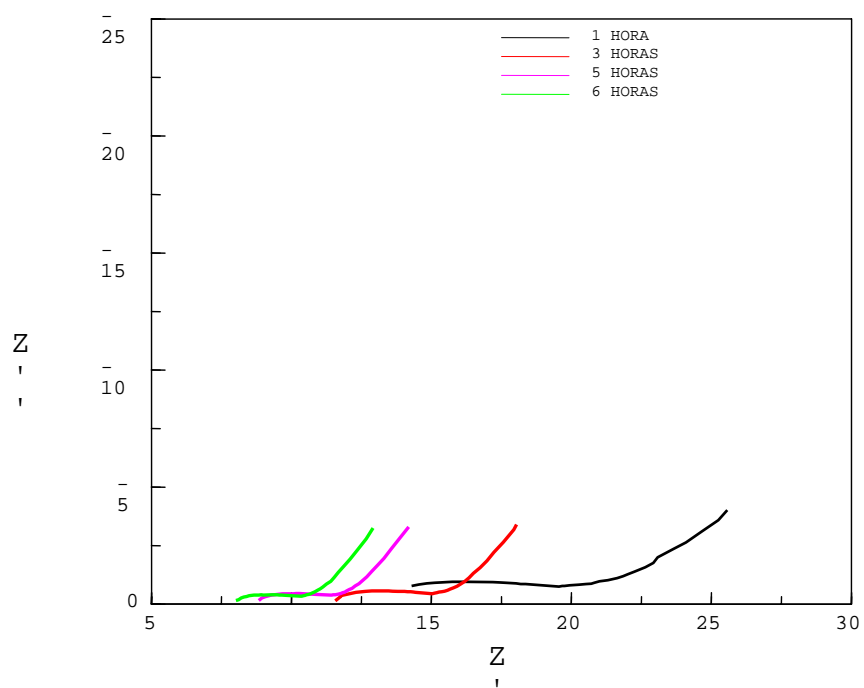


## ANEXO B

### GRÁFICAS IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICA (MIE)

Figura 41. Curvas de impedancias electroquímica del acero AISI 304H preoxidado, a 550 °C, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$  a) diagrama de Nyquist b) diagrama de Bode.

a.)



b)

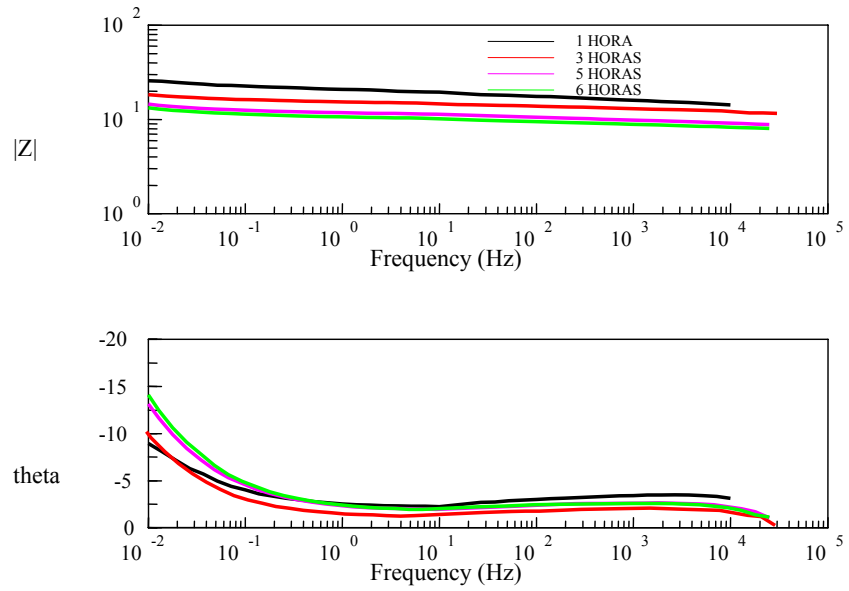


Figura 42. Curva de impedancia electroquímica del acero AISI 304H preoxidado, a 550 °C, a la 3 horas, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$ .

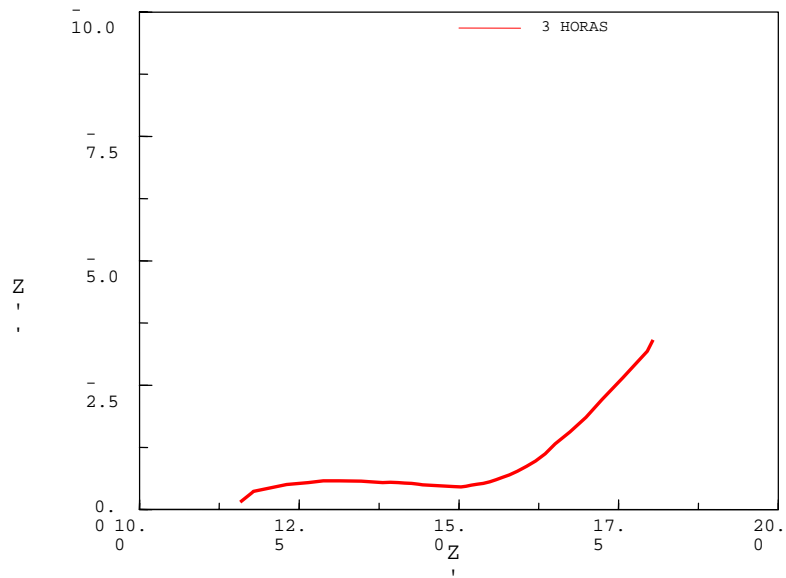


Figura 43. Curva de impedancia electroquímica del acero AISI 304H preoxidado, a 600 °C, a la 2 horas, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$ .

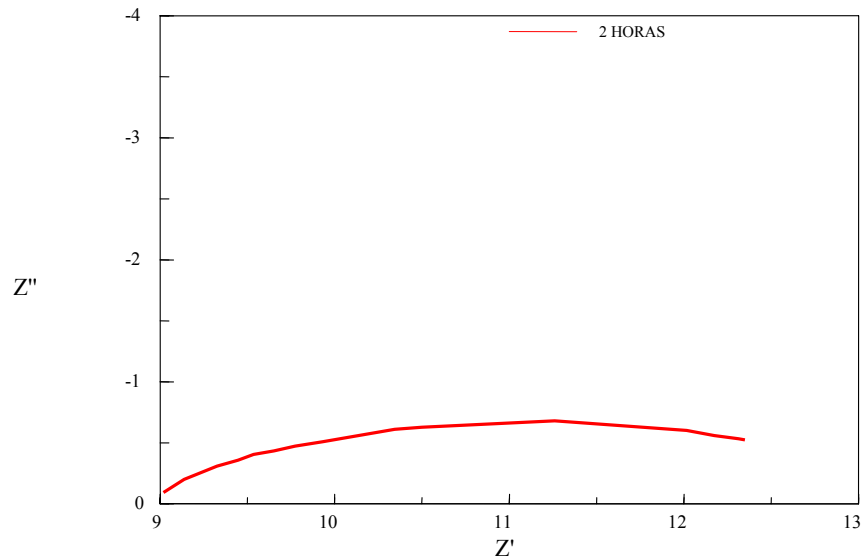
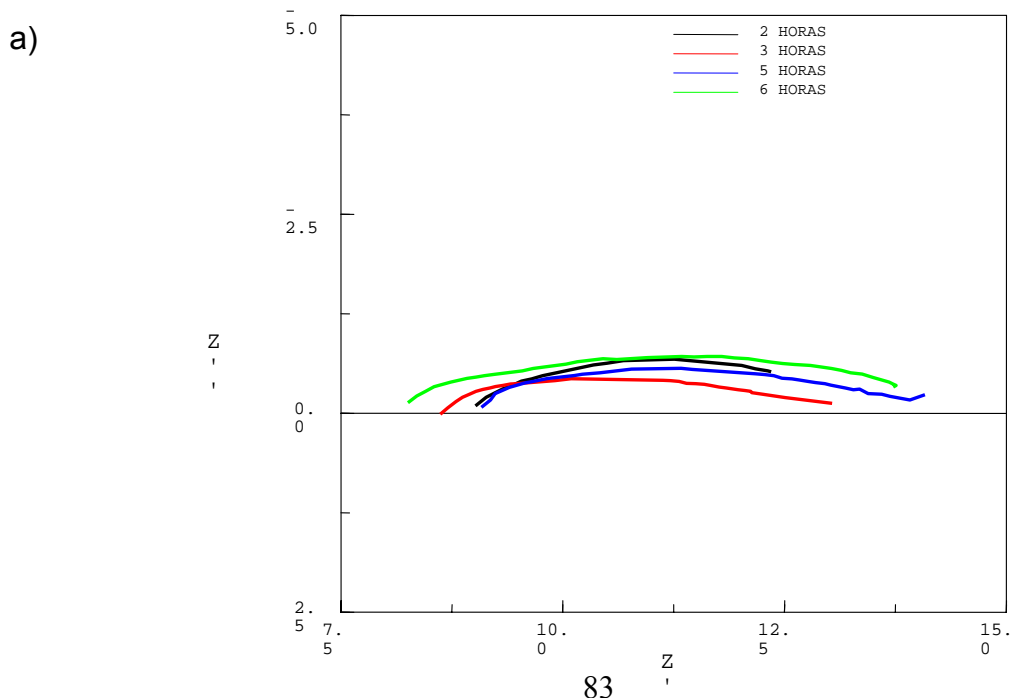


Figura 44. Curvas de impedancias electroquímica del acero AISI 304H preoxidado, a 600 °C, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$  a) diagrama de Nyquist b) diagrama de Bode.



b)

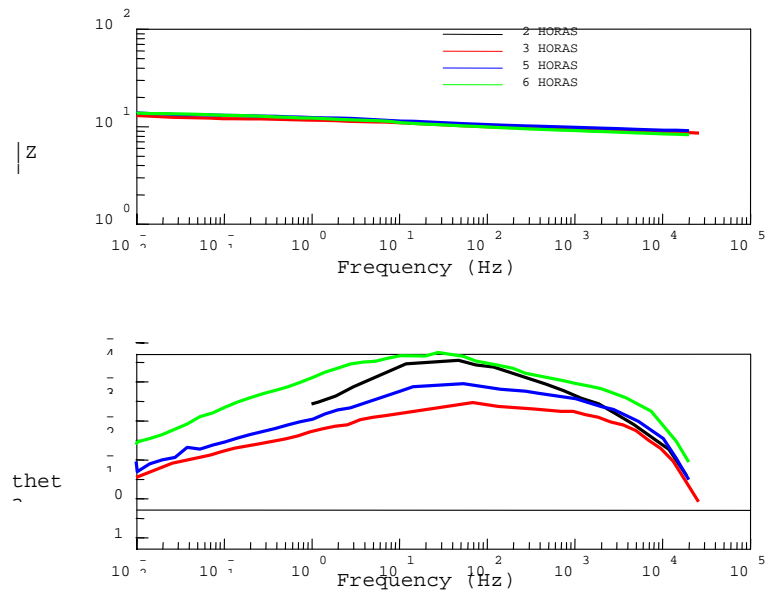
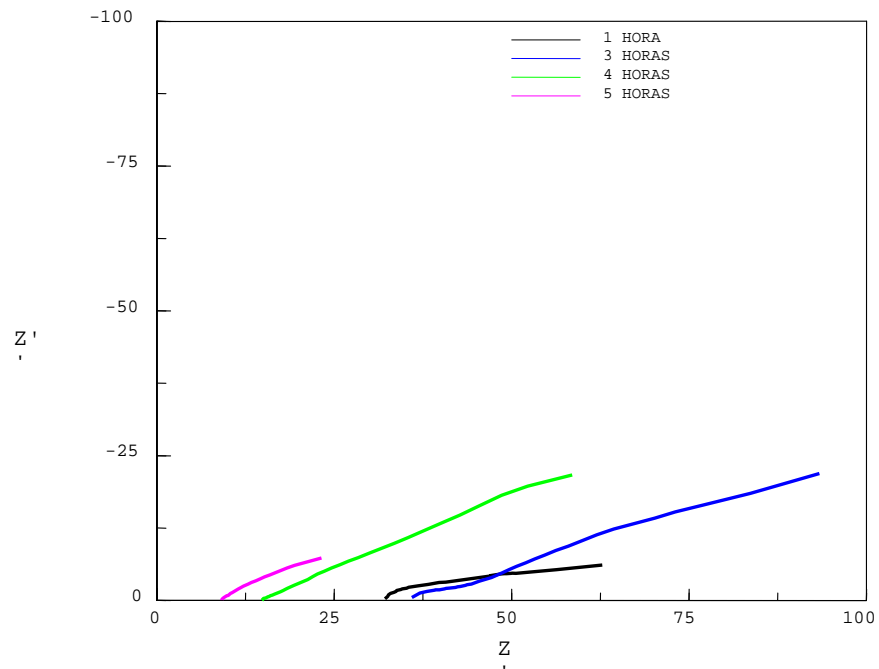


Figura 45. Curvas de impedancias electroquímica del acero AISI 304H preoxidado, a 650 °C, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$  a) diagrama de Nyquist b) diagrama de Bode.

a)



b)

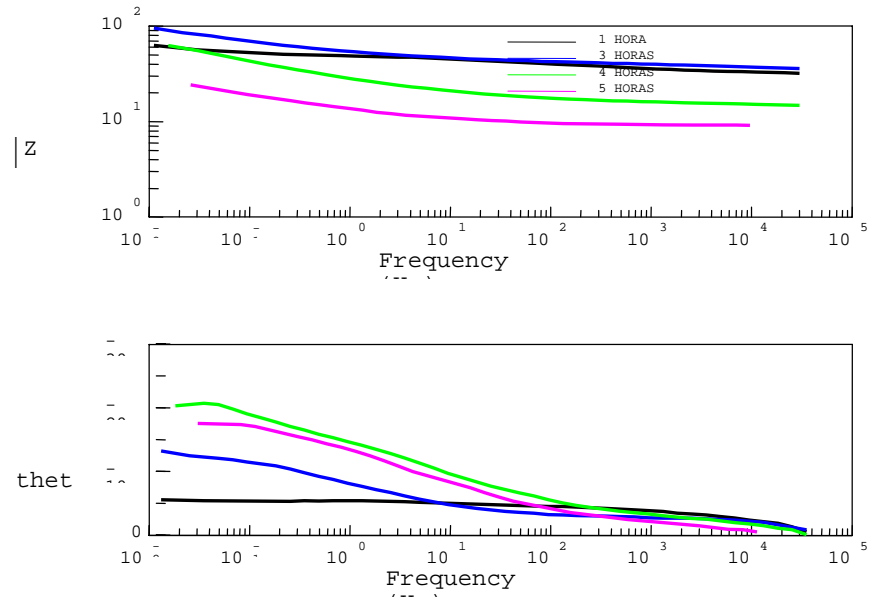


Figura 46. Curva de impedancias electroquímica del acero AISI 304H preoxidado, a 650 °C, a la 2 horas, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$ .

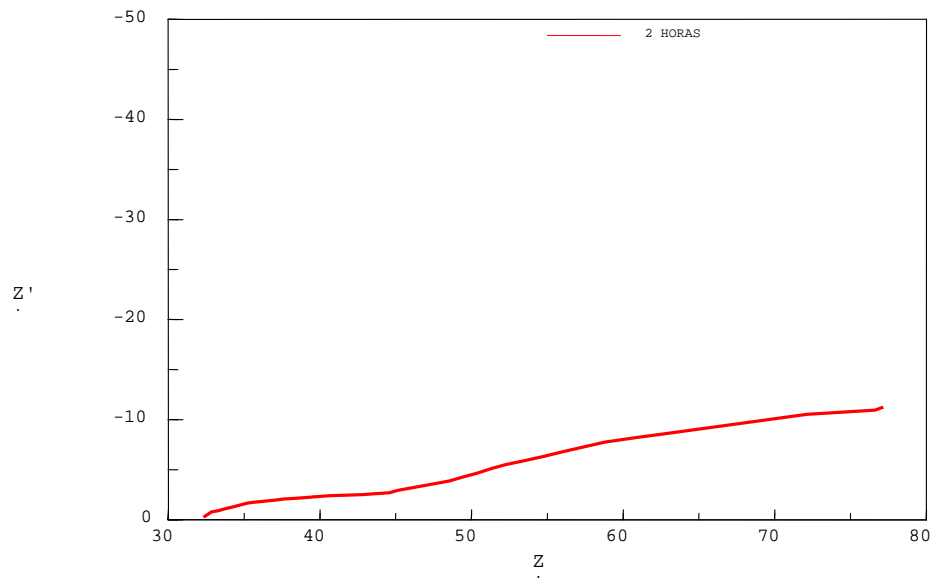
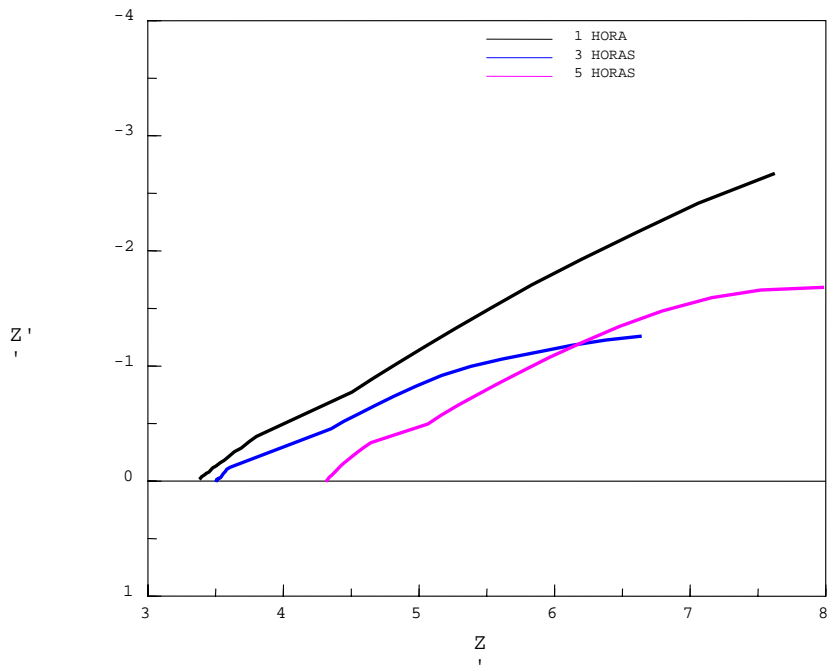


Figura 47. Curvas de impedancias electroquímica del acero AISI 304H preoxidado, a 700 °C, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$  a) diagrama de Nyquist b) diagrama de Bode.

a)



b)

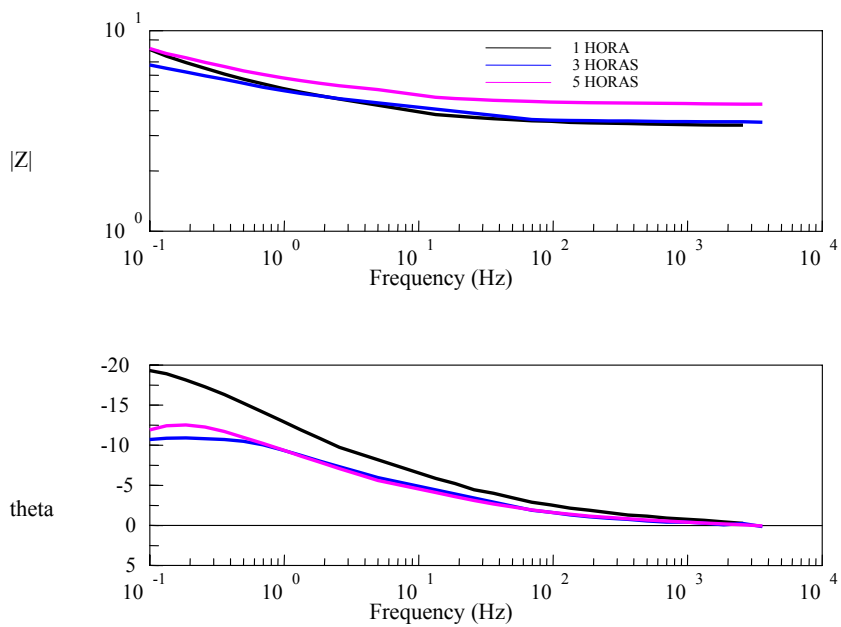


Figura 48. Curva de impedancia electroquímica del acero 304H preoxidado, a 700 °C, a la 3 horas, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$ .

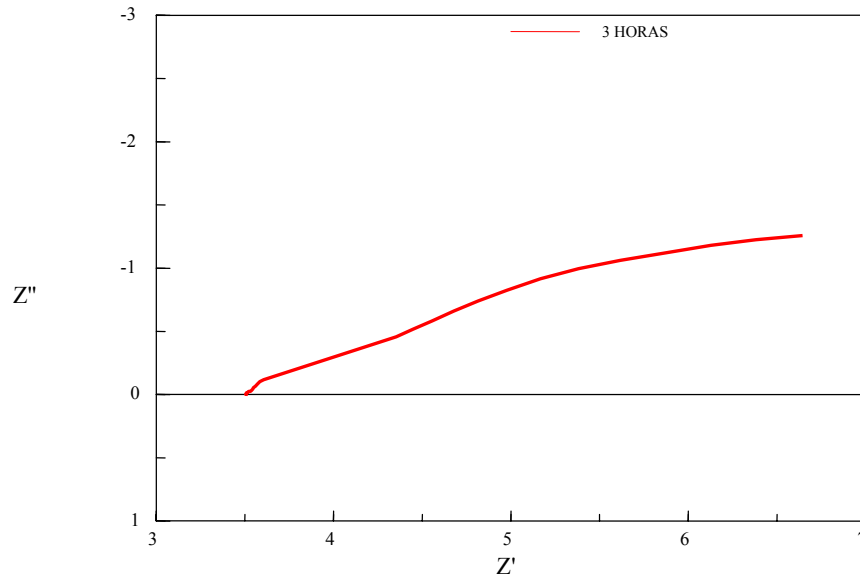
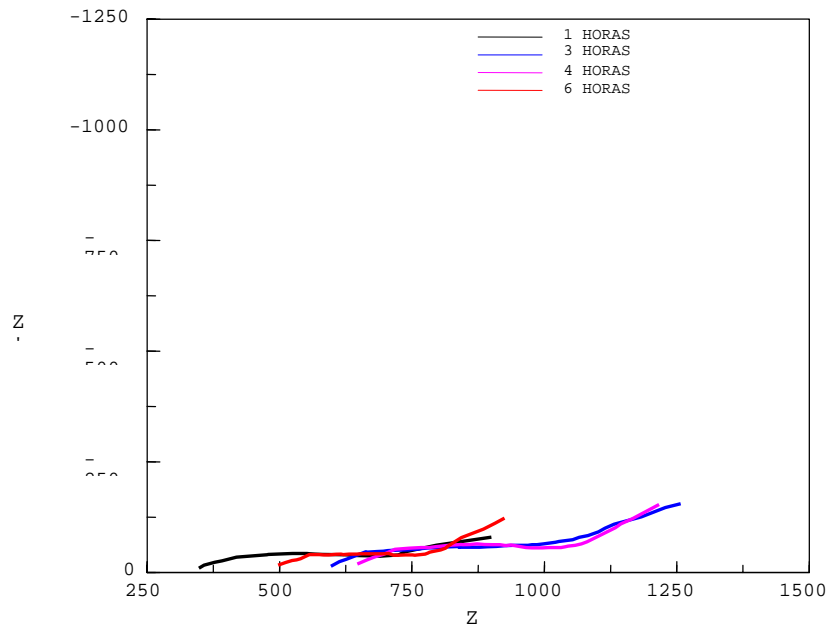


Figura 49. Curvas de impedancias electroquímica del acero AISI 304H sin preoxidar, a 550 °C, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$  a) diagrama de Nyquist b) diagrama de Bode.

a)



b)

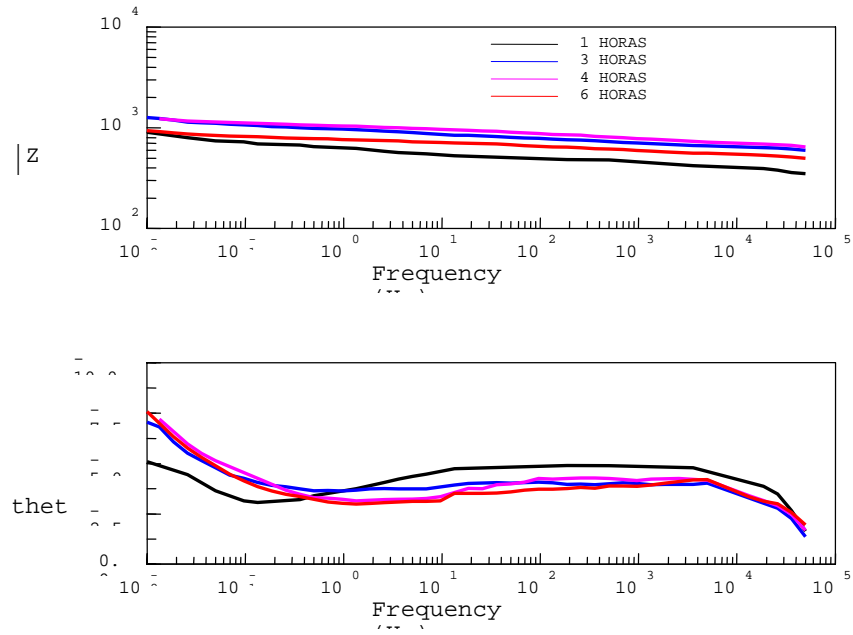


Figura 50. Curva de impedancia electroquímica del acero AISI 304H sin preoxidar, a 550 °C, a la 4 horas, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$ .

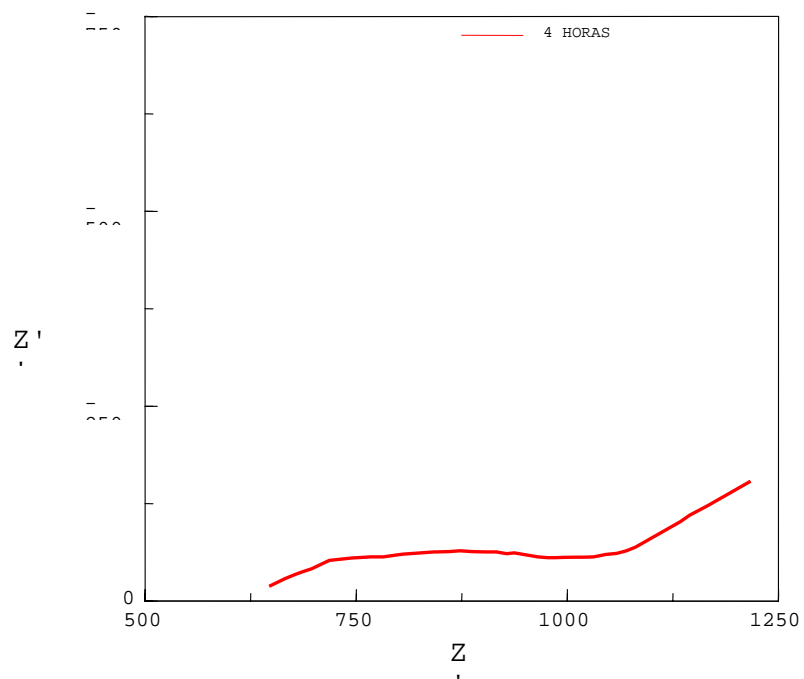
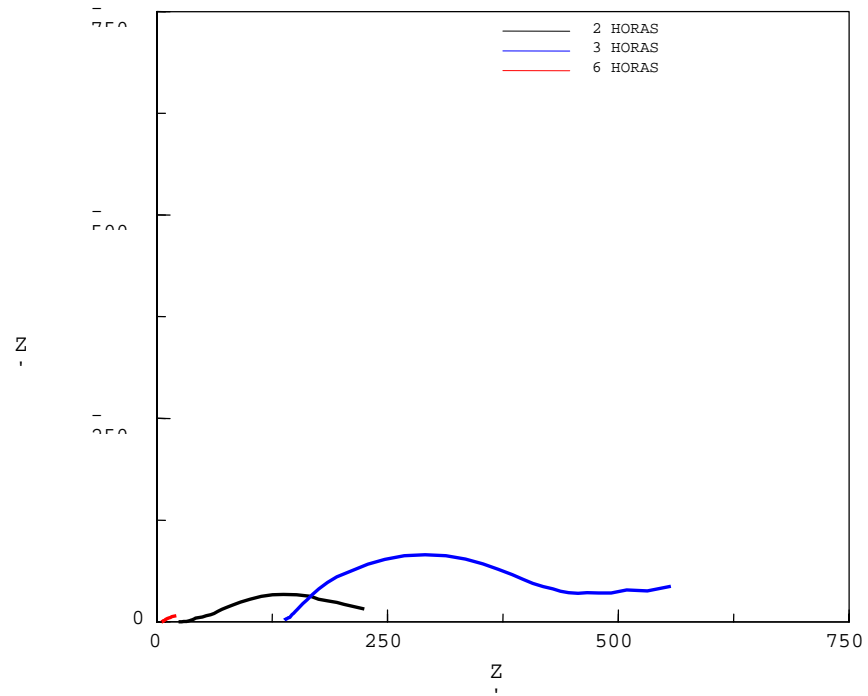


Figura 51. Curvas de impedancias electroquímica del acero AISI 304H sin preoxidar, a 700 °C, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$  a) diagrama de Nyquist b) diagrama de Bode.

a)



b)

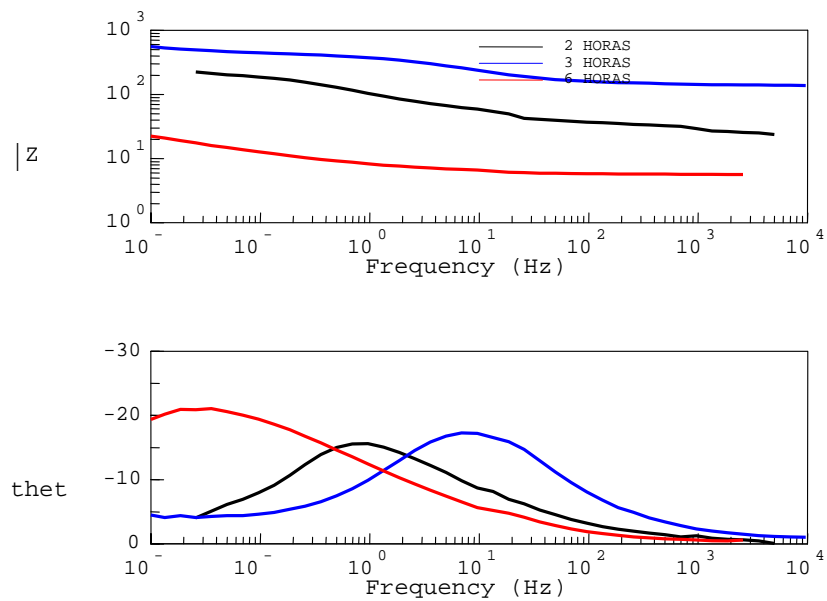


Figura 52. Curva de impedancia electroquímica del acero AISI 304H sin preoxidar, a 700 °C, a la 6 horas, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$

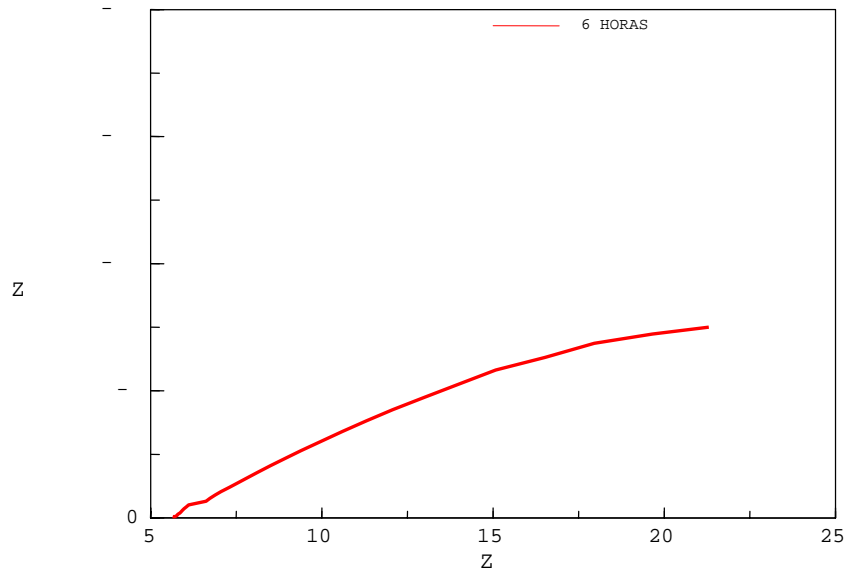
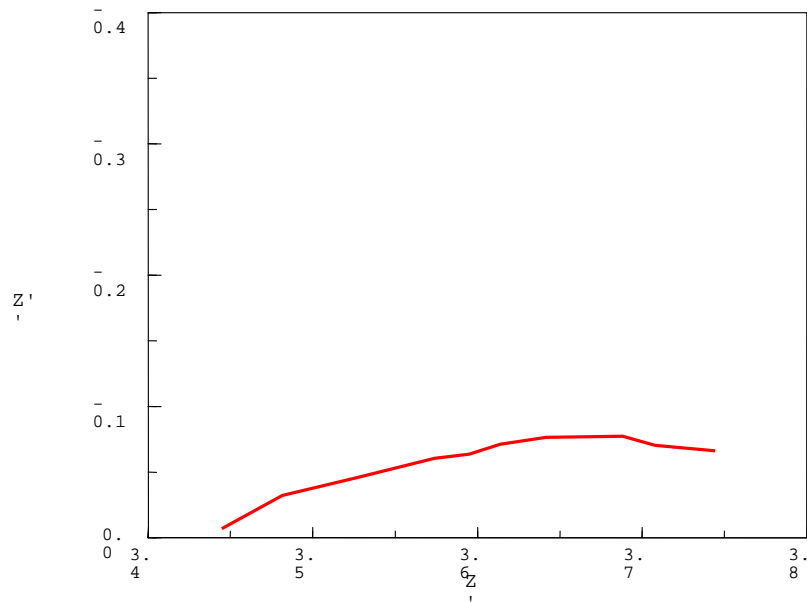


Figura 53. Curva de impedancias electroquímica del acero T91 preoxidado, a 550 °C, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$  a) diagrama de Nyquist b) diagrama de Bode.

a)



b)

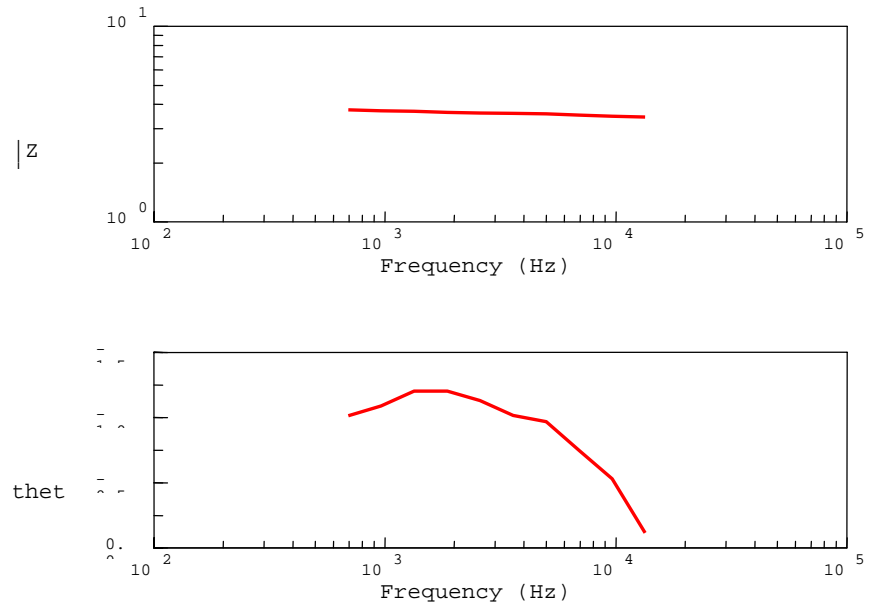
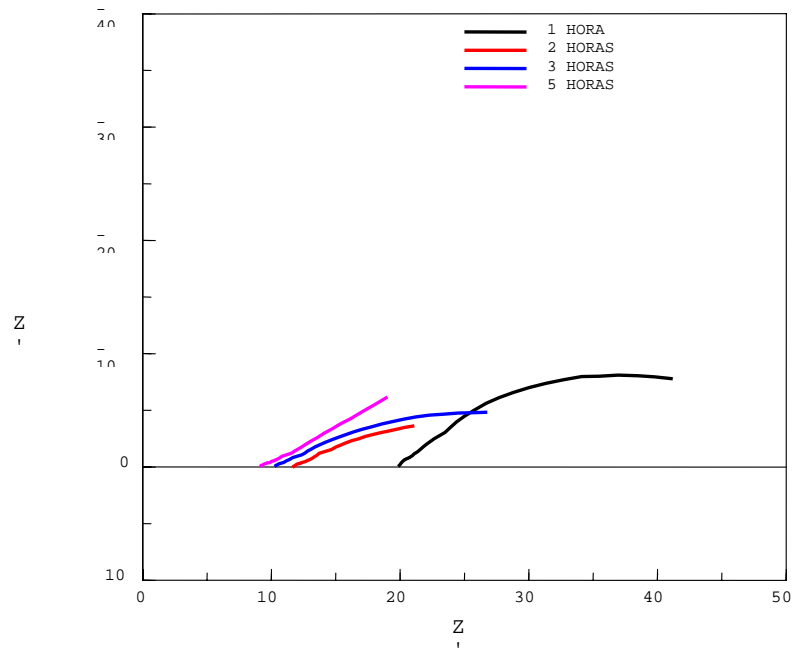


Figura 54. Curvas de impedancias electroquímica del acero T91 preoxidado, a 600 °C, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$  a) diagrama de Nyquist b) diagrama de Bode.

a)



b)

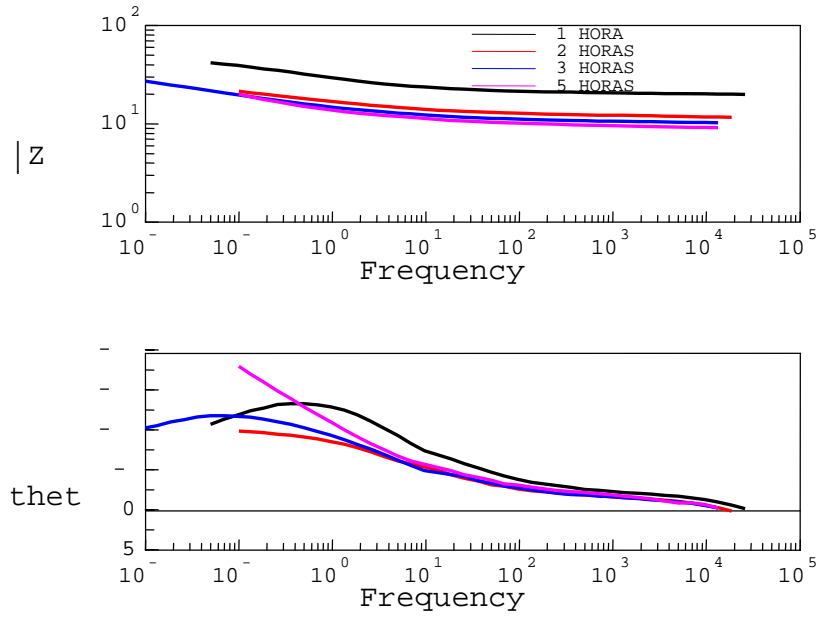


Figura 55. Curva de impedancias electroquímica del acero T91 preoxidado, a 600 °C, a las 3 horas, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$ .

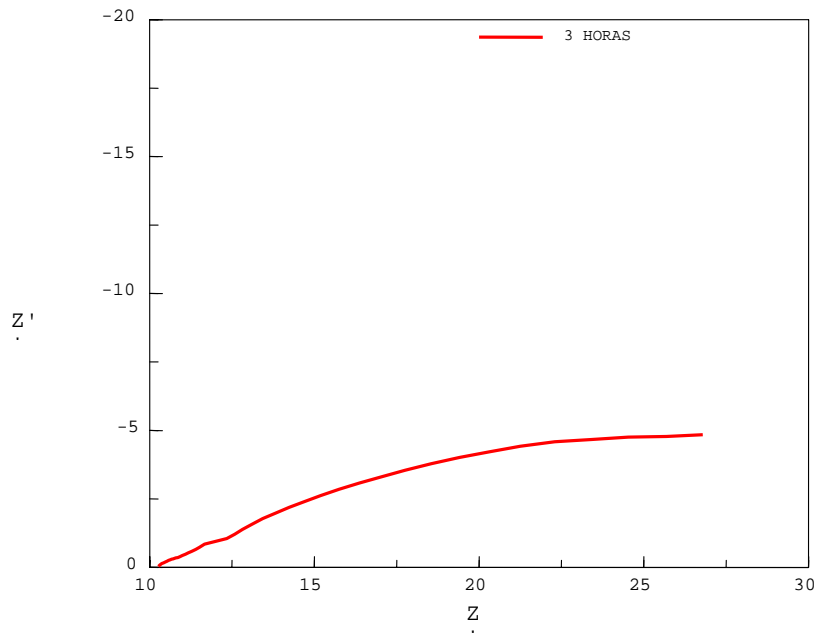
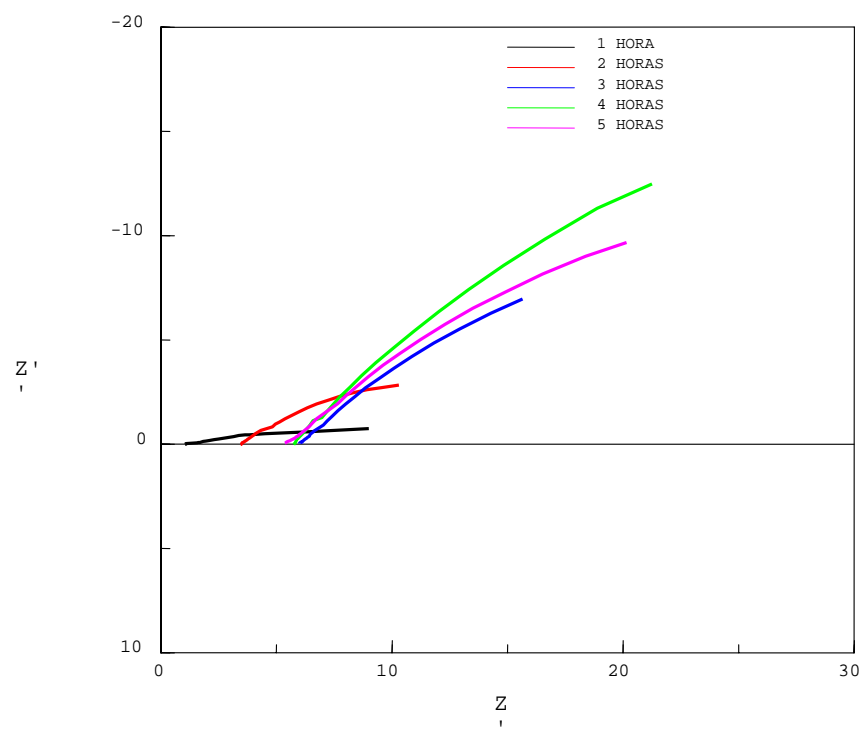


Figura 56. Curvas de impedancias electroquímica del acero T91 preoxidado, a 650 °C, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$  a) diagrama de Nyquist b) diagrama de Bode.

a)



b)

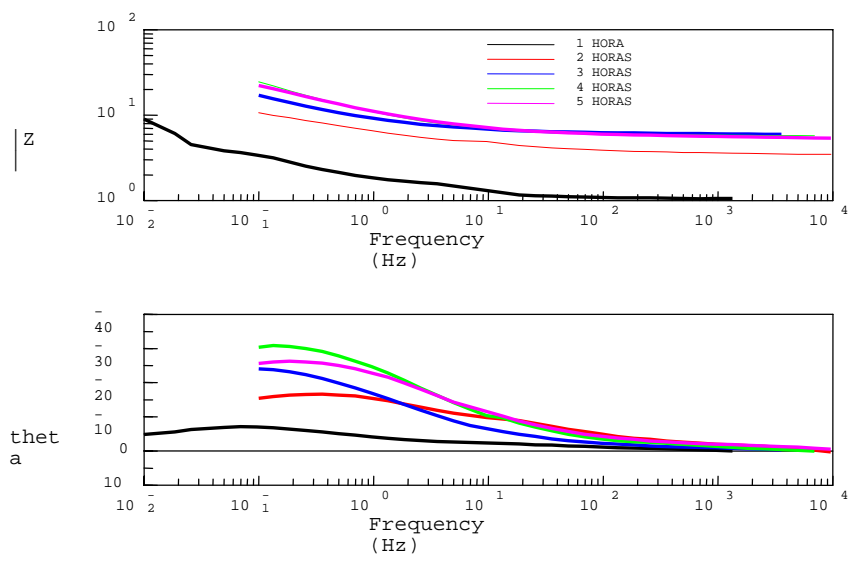


Figura 57. Curva de impedancias electroquímica del acero T91 preoxidado, a 650 °C, a las 4 horas, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$ .

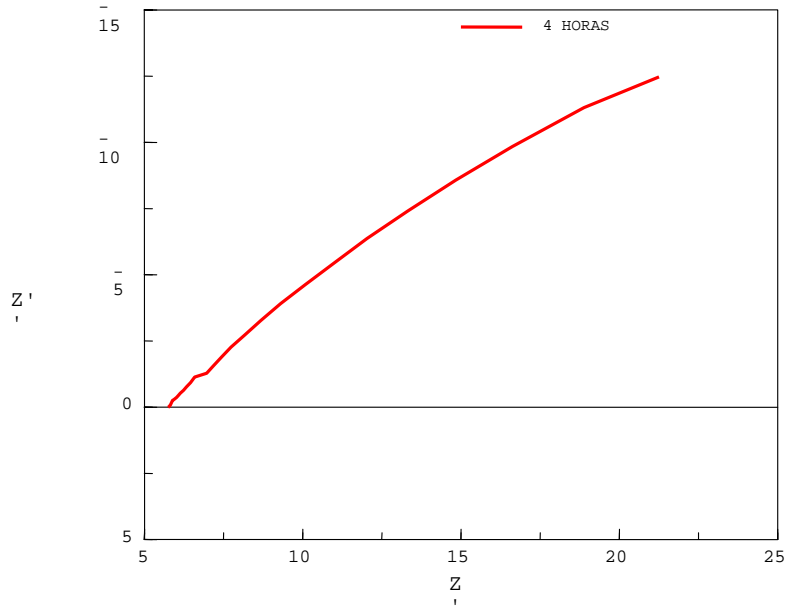
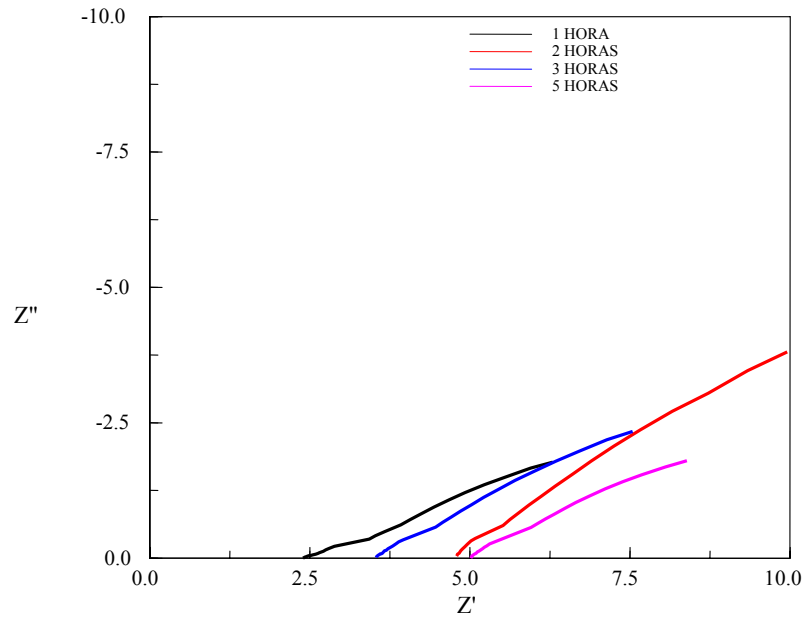


Figura 58. Curvas de impedancias electroquímica del acero T91 preoxidado, a 700 °C, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$  a) diagrama de Nyquist b) diagrama de Bode.

a)



b)

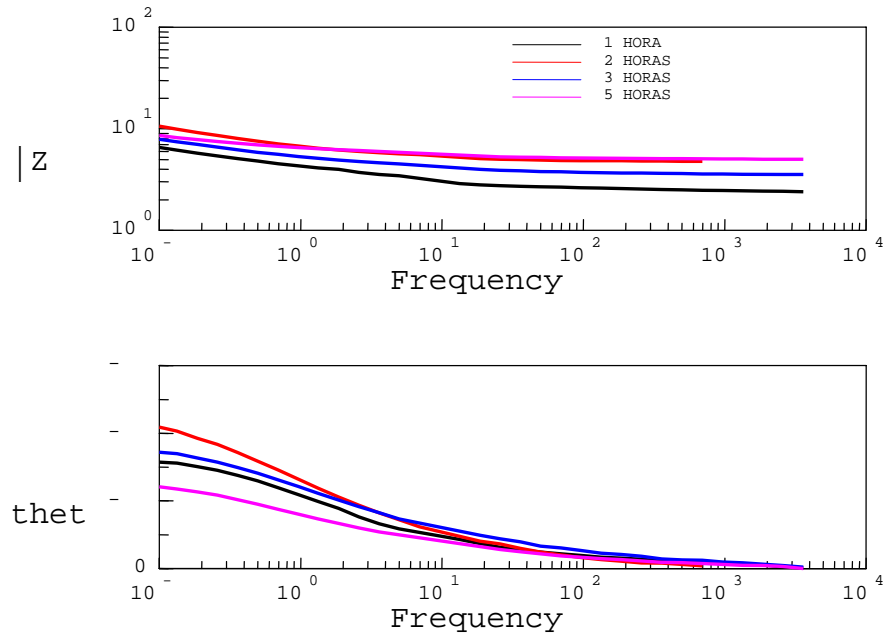


Figura 59. Curva de impedancias electroquímica del acero T91 preoxidado, a 700 °C, a las 5 horas, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$ .

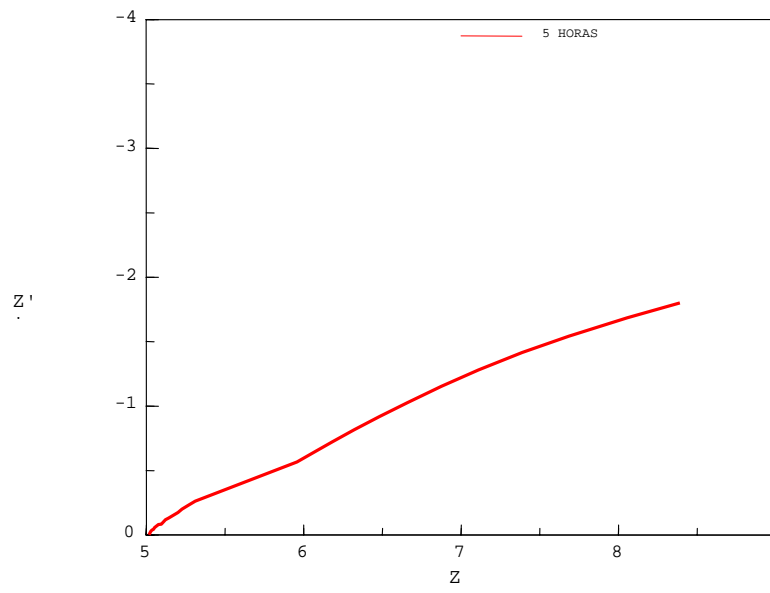
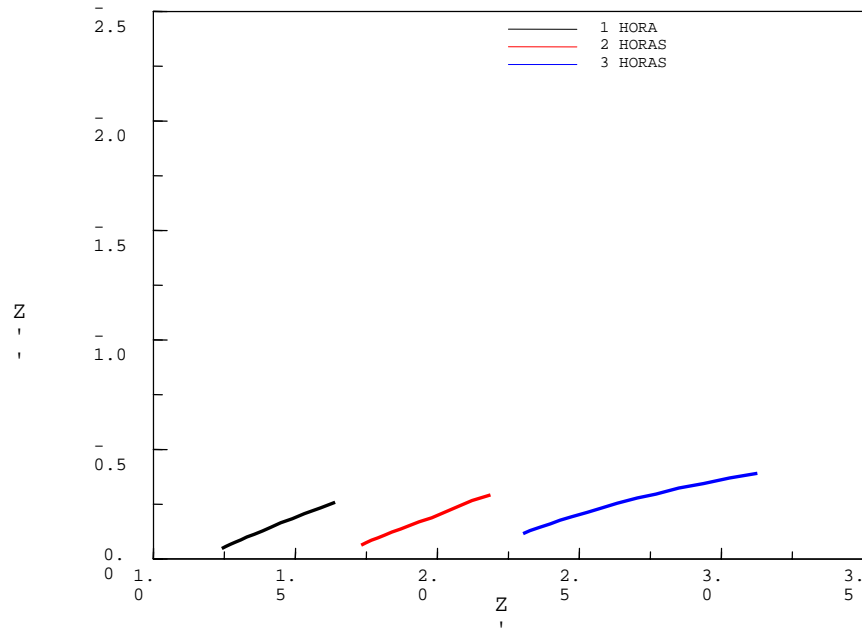


Figura 60. Curvas de impedancias electroquímica del acero T91 sin preoxidar, a 700 °C, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$  a) diagrama de Nyquist b) diagrama de Bode.

a)



b)

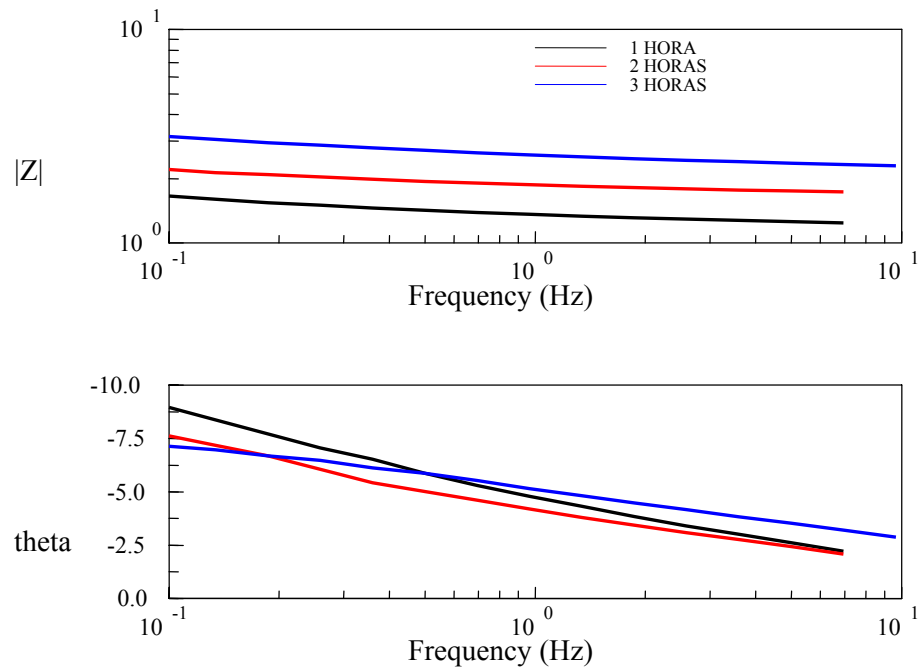
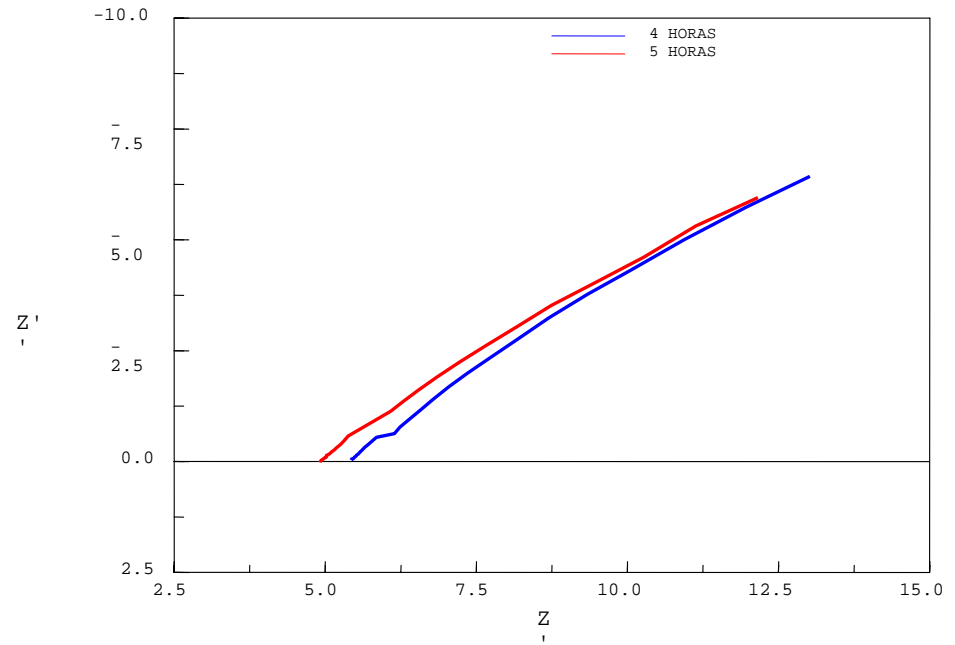


Figura 61. Curvas de impedancias electroquímica del acero T91 sin preoxidar, a 700 °C, en una mezcla de sal de 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$  a) diagrama de Nyquist b) diagrama de Bode.

a)



b)

