

00574

1
21



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**"Evaluación Electroquímica de los Aceros SA213-T22 y SA213-TP347H
en Presencia de Sales Fundidas 80% V_2O_5 - 20% Na_2SO_4 "**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
MAESTRIA EN METALURGIA**

**PRESENTA
FACUNDO ALMERAYA CALDERON**

ASESORES:

**DR. MARIO A. ROMERO ROMO
DR. ALBERTO MARTINEZ VILLAFANE**

**U.A.M. - A
CIMAV**

Mexico, D. F.

1997

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

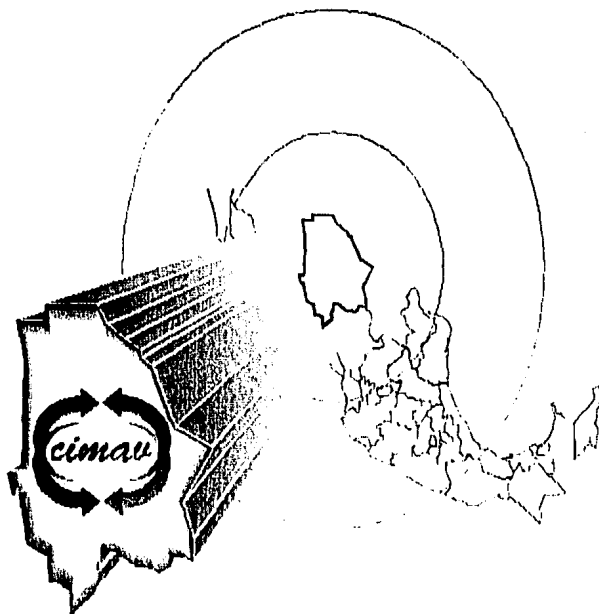
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado Asignado:

Presidente	Dr. Joan Genescá Llongueras.	UNAM
Primer Vocal	Dr. Jose María Malo Tamyó.	IIE
Secretario	Dr. Gonzalo González R.	UAEM
1er. Suplente	Dr. Enrique Martínez Martínez	IMICORR
2do. Suplente	M. C. Carlos R. Arganis	ININ

Lugar donde se realizó la Tesis:

**Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.
División de Deterioro de Materiales
Departamento de Corrosión
Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua.
Chihuahua, Chih. 31109.**



INDICE

Pag.

AGRADECIMIENTOS

INTRODUCCION	1
--------------------	---

CAPITULO I. CORROSION POR DEPOSITOS SALINOS, CDS. *HOT CORROSION*.

1.1 Revisión Bibliográfica de Corrosión en Alta Temperatura	7
1.1.1 Definición: Corrosión en Alta Temperatura	11
1.2 Generalidades sobre los Procesos de Corrosión por Depósitos Salinos: Aspectos Básicos	12
1.2.1 Aspectos Químicos y Electroquímicos de Corrosión por Depósitos Salinos.....	16
1.2.1.1 Aspectos Químicos	16
1.2.1.2 Aspectos Electroquímicos	17
1.2.1.3 Mecanismos de Corrosión por Depósitos Salinos..	18
1.3 Corrosión por Depósitos de Cenizas y Sales Fundidas	20
1.3.1 Mecanismos de Formación de los Depósitos	26
1.4 Corrosión en Cloruros	29
1.5 Corrosión por Nitritos/Nitratos.....	30
1.6 Corrosión en Hidróxido de Sodio (Sosa Cáustica).....	30
1.7 Corrosión por Fluoruros	31
1.8 Corrosión por Carbonatos	31

CAPITULO II. TECNICAS ELECTROQUIMICAS Y TERMOGRAVIMETRICAS

2.1. Técnicas de Medición Empleadas en Corrosión por Depósitos Salinos	32
2.2 Técnicas Electroquímicas	33
2.2.1 Medición de Potenciales de Corrosión	37
2.2.2 Cinética de Corrosión	38
2.2.2.1 Curvas de Polarización	38
2.2.2.2 Extrapolación de Tafel	40
2.2.2.3 Resistencia a la Polarización	40
2.2.2.4 Impedancia Electroquímica	41

2.2.2.5 Ruido Electroquímico	44
2.3 Métodos Termogravimétricos	48

CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Materiales	52
3.2 Construcción del Sistema	53
3.2.1 Construcción de la Celda Electroquímica	53
3.2.2 Construcción del Electrodo de Referencia	55
3.2.3 Preparación de los Electroodos de Trabajo	56
3.2.4 Preparación de las Sales Fundidas	57
3.2.5 Atmósferas	58
3.2.6 Determinación de la Resistencia Eléctrica de las Sales Fundidas	59
3.3 Mediciones de las Técnicas Electroquímicas	59
3.3.1 Mediciones del Potencial a Circuito Abierto/Tiempo	60
3.3.2 Curvas de Polarización	60
3.3.3 Ruido Electroquímico	61
3.4 Análisis Termogravimétrico, TGA	61
3.4.1 Preparación de Muestras	61
3.4.2 Análisis Termogravimétrico	62
3.5 Caracterización de las Sales	62
3.5.1 Análisis Térmico Diferencial, DTA	62
3.6 Análisis Microscópico	65
3.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido	65

CAPITULO IV. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

4. 1. Análisis Químico de los Materiales	66
4.1.1 Horno de Alta Temperatura	66
4.2 Construcción del Sistema	68
4.2.1 Mediciones del Electrodo de Referencia de Platino	68
4.3 Mediciones de las Técnicas Electroquímicas	69
4.3.1 Determinación de la Resistencia Eléctrica de las Sales Fundidas	69
4.3.2 Mediciones del Potencial a circuito Abierto/tiempo	70
4.3.3 Mediciones de Curvas de Polarización	72
4.3.4 Ruido Electroquímico	83
4.4 Análisis Termogravimétrico, TGA	96
4.5 Análisis Térmico Diferencial, DTA	98
4.6 Evaluación Microscópica	99
4.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido	99
4.6.2.1 Muestras de Técnicas Electroquímicas	99
4.6.2.2 Muestras de Análisis Termogravimétrico	108

CAPITULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones 120
5.2 Recomendaciones 121

BIBLIOGRAFIA 123

APENDICE A: Puntos de Fusión de Algunos Constituyentes de los Depósitos .. 128

APENDICE B: Fotos de los Equipos de Experimentación 129

Agradecimientos



Agradezco al Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. y al Director Dr. David Ríos Jara por las facilidades otorgadas en la realización de mi Tesis de Maestría.

A mí Asesor Dr. Alberto Martínez Villafañe, deseo expresarle mi agradecimiento por haberme inspirado a trabajar sobre este tema, transmitiéndome la importancia de realizarlo. Dándome todo tipo de oportunidades, compartiéndome sus conocimientos, experiencias y puntos de vista.

A la Ing. Citlalli Gaona T. por su gran y valioso apoyo en los trabajos de laboratorio.

Al Dr. Mario Miki Y. por haberme apoyado en los trabajos de Microscopía Electrónica de Barrido, así como también al Ing. José Solís C. por el apoyo en los trabajos de computo.



Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, expreso mi más sincero agradecimiento por haberme otorgado la beca de manutención durante mis estudios de Maestría.



A mí Asesor y Amigo Dr. Mario A. Romero Romo, debo en mucho los conocimientos que ha transmitido, además de compartir sus experiencias y puntos de vista, y así permitiéndome entender el concepto de corrosión y su importancia en la práctica.



A los Doctores, Jorge Uruchurtu Ch., José María Malo T. y Esteban M. García O. Investigadores del Departamento de Físicoquímica Aplicada les expreso mi mas sincero agradecimiento por las acertadas asesorías, sugerencias y conocimientos que siempre me brindaron cuando así lo necesite.

Al Dr. Gonzalo González R. por haberme facilitado algunos de los materiales empleados en la investigación.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

Agradezco a mis maestros de corrosión:

Dr. Joan Genescá Ll., Dr. Enrique Martínez M. y Dr. Mario A. Romero.

Por compartir sus conocimientos los cuales me brindaron en sus cursos, pláticas y seminarios durante la maestría.

También le doy las gracias a mis demás profesores de la Maestría.



Al Director de IMICORR, Dr. Enrique Martínez Martínez, deseo expresarle mi agradecimiento por el apoyo desinteresado que siempre me brindo, además de haberme permitido colaborar dentro del Instituto.

Gracias a todos los que de una u otra forma colaboraron para la realización de mi Tesis de Maestría.

Dedicatoria



Muy en especial a mi esposa **CITLALD** por su comprensión, apoyo y muy valiosos comentarios en la elaboración de esta tesis, así como también la perseverancia, el tiempo y su gran amor que siempre me ha brindado.

A mis padres por su gran ímpetu y porque siempre han sido un ejemplo de lucha tenaz, al haberme brindado la posibilidad de contar con una educación. Y a mis hermanos, muy en especial a José Luis por apoyarme en diversas actividades correspondientes a la maestría.

Y a mis suegros por la confianza que siempre han puesto en mí.

INTRODUCCION.

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

Realizar trabajos de investigación con diferentes alcances y profundidades arrojarán resultados que contribuyan definitivamente a la definición de soluciones de aquellos problemas que *limitan la productividad industrial* y que le ocasionan a la planta productiva severas pérdidas. Los ahorros más evidentes que pueden efectuarse al evitar las pérdidas por corrosión pueden alcanzar entre 30 y 40% de los costos totales por solo aplicar las tecnologías actualmente disponibles: un 15 % adicional se podría lograr habiendo realizado las consultas a la información disponible en bancos de datos, *antes de que los daños ocasionados a las instalaciones se hayan manifestado* en mayor o menor grado de severidad [1].

“Diversos componentes metálicos son dañados por corrosión en alta temperatura (junto con otros aspectos tribológicos): los costos asociados a dichos daños generan graves consecuencias a la operación productiva. Se esperaría que los requerimientos impuestos por operaciones industriales severas (para los materiales y componentes) estipulen que las aleaciones destinadas al servicio tengan, en conjunto, *propiedades tribológicas adecuadas y elevada resistencia mecánica junto con buena resistencia a la corrosión*. Esa combinación es altamente deseable pero es casi un hecho que el producto que las exhiba no estará disponible en el mercado o su selección será económicamente prohibitiva”¹.

En la actualidad la problemática que se presenta en las centrales generadoras de energía eléctrica, sin importar su fuente de energía primaria (agua, geotermia, petróleo, carbón, gas o nuclear) está ligada fuertemente al deterioro que sufren los materiales involucrados en su diseño y/o construcción [2].

La mayoría de los componentes de los sistemas de conversión de energía, como generadores de vapor, turbinas de combustión, entre otros, requieren operar por períodos prolongados de tiempo, en ambientes hostiles, a altas temperaturas y bajo esfuerzos. El diseño de tales componentes se ha basado primeramente en los requerimientos

¹ Romero R. M.A. "Hot Corrosion". Comunicación Privada. 1996

mecánicos, sin embargo es claro que el mecanismo primordial limitante de su vida operativa es la corrosión.

Desde el punto de vista mecánico, basta con el remplazamiento (su reparación) de aquellas partes que han cesado de trabajar óptimamente para reiniciar su trabajo; cuando la corrosión ha causado deterioro, los componentes han perdido (en forma significativa) su capacidad de trabajo por efectos de la pérdida de material estructural (aleación) que efectuaba trabajo redituable.

Un enorme complejo lo constituye las instalaciones asociadas al generador de vapor o caldera de una Central Termoeléctrica. Kilómetros de tubería forman el circuito por el que el agua se calienta, se convierte en vapor y se condensa para transformar la energía química de los combustibles fósiles en energía eléctrica. En una caldera típica de una central termoeléctrica de 300MW, el hogar suele llegar a medir 10 x 11 metros de la base, alcanza una altura equivalente a la de un edificio de siete pisos, sobre el que se encuentran cerca de 115 kilómetros de tuberías que presentan una superficie de calentamiento de aproximadamente 2.5 hectáreas [3]. Ver figura 1.

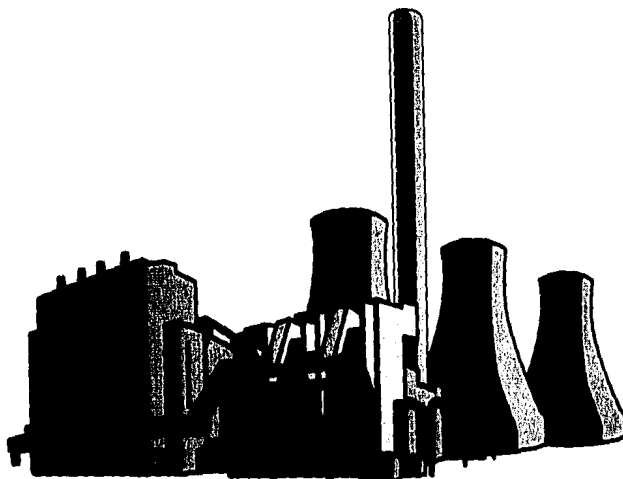


Figura 1. Vista General de una Central Termoeléctrica.

Los elementos metálicos del generador de vapor (paredes de agua, sobrecalentador, recalentador, economizador, cabezales, etc), la turbina, el condensador, los calentadores de agua y demás componentes de las centrales termoeléctricas se encuentran expuestos al efecto de esfuerzos, temperaturas y sustancias corrosivas que, en muchos casos, son muy nocivos para los materiales. Estas condiciones extremas provocan, en muchas ocasiones, las fallas de los materiales y la consiguiente salida de servicio de las unidades que integran las centrales [4].

En México, el combustóleo (residuo de la refinación del petróleo) que se consume en los generadores de vapor proviene generalmente de una mezcla de los crudos Istmo y Maya (el primero de 28° a 35° API de gravedad específica y el segundo varía entre 20° y 24° API). Siendo el combustóleo un compuesto pesado y viscoso (densidad relativa cercana a 1.0), así

como difícil de manejar y quemar. El combustóleo resultante de combinar los destilados de los productos de los yacimientos petroleros mexicanos incluye cantidades muy altas de azufre, alrededor del 4% contra menos del 2% en combustóleos de otras partes del mundo, de vanadio y asfaltenos. Estos compuestos pueden ocasionar, si no se afina el proceso de combustión, problemas de corrosión en los materiales metálicos del generador de vapor y emisiones contaminantes.

La Corrosión en Alta Temperatura, es también 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 y a temperaturas elevadas dan lugar a severos fenómenos de corrosión catastrófica. 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 degradación de los componentes en operación bajo condiciones severas de operación dan como resultado una velocidad de corrosión en alta 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 tubo.
- La temperatura de los gases de combustión.
- La temperatura de la superficie metálica, que depende del diseño específico del generador de vapor.

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

Desde el punto de vista de México, los problemas de degradación que se ocasiona a partir de los aspectos arriba mencionados se intensificarán en relación directa con el escenario energético nacional, donde la tendencia operativa se perfila hacia la obtención de mayor eficiencia, lo que se traduce en mayores presiones y temperaturas de operación de las instalaciones donde se utilizan cada vez con mayor frecuencia por razones de costos, combustibles con mayores contenido de impurezas.

Cuando se utiliza combustóleo pesado, la corrosión en alta temperatura depende exponencialmente de la temperatura en la superficie externa del metal siendo pequeña hasta

los 590°C, normal hasta los 600°C, severa hasta los 625°C y catastrófica por arriba de esta última.

De aquí que la importancia de esta investigación radica en intentar analizar los problemas de Corrosión por Depósitos Salinos CDS, o Corrosión Salina a altas Temperaturas CSAT, y mejor conocida en inglés como: *Hot Corrosion* (algunas veces Fireside Corrosión), que se tienen en centrales termoeléctricas del país. Dado que en este tipo de plantas es donde se produce la mayor parte de energía eléctrica utilizada domésticamente y por las industrias (México genera más del 70% de la energía eléctrica que consume quemando principalmente combustóleo en centrales termoeléctricas).

Los altos costos de mantenimiento y paros no programados representan fallas en los materiales que han tenido una degradación metálica en alguna sección de los componentes, dando como resultado una disminución en la productividad de la planta. La estadística de fallas ocurridas en las zonas de alta temperatura indican la problemática de cada diseño. La figura 2 muestra el porcentaje de fallas registradas desde el inicio de operación hasta marzo de 1988 en cuatro de los once diseños principales (de 158 a 350 MW) con que se genera parte de la electricidad en México.

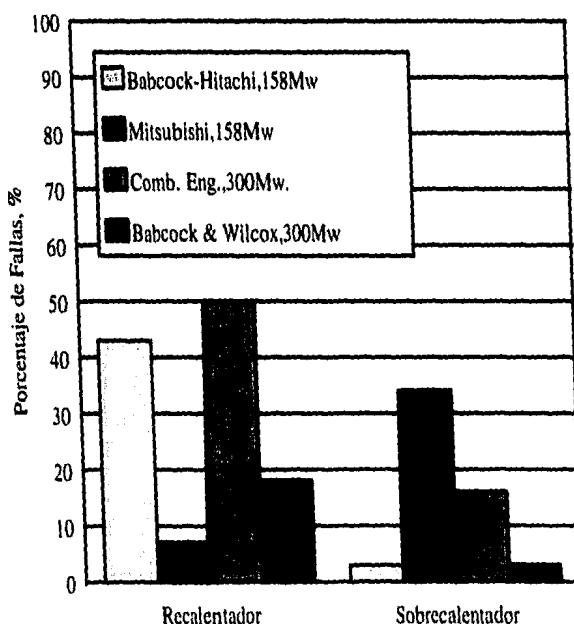


Figura 2. Porcentaje de fallas en tubería de alta temperatura, recalentador y sobrecalentador, en generadores de vapor de diversos diseños ⁱⁱ.

Pareciera ser que las irregularidades del proceso de corrosión pueden inducir fallas prematuras (o sea fugas antes de falla y fractura catastrófica) siempre inesperadas. Es importante señalar que los ingenieros de planta suponen exactamente lo opuesto; que las

ⁱⁱ Martínez V. A. "Problemática de Materiales en Centrales Termoeléctricas" En: *IMICORR-MATECOOP ASESORES*, 1a Edición. 1994. pp. 9.

fallas serán observadas en algún momento de su desarrollo. De allí que aquí se haga énfasis en criticar una posición tan especulativa. Está claramente documentado que las fallas por corrosión muy frecuentemente conducen a paros no programados de las instalaciones. Por ejemplo, el resultado de una salida forzada de una central termoeléctrica y la sustitución del suministro de ésta por el de otra planta, que entre a cubrir la situación, bien puede traer aparejados costos aproximadamente del orden de 2×10^6 pesos/día [5].

“LOS COSTOS TOTALES DEBIDOS A LA CORROSION REPERCUTIRAN EN PERDIDAS DE LA PRODUCTIVIDAD, EN MENOR CALIDAD DE LOS PRODUCTOS Y EN GASTOS INNECESARIOS POR CONCEPTO DE REPLAZAMIENTO”ⁱⁱⁱ.

Los objetivos primordiales de este trabajo son: 1. Valorar el comportamiento electroquímico que rige el proceso en alta temperatura, para materiales ferrosos (Acero SA213 T22 e Inoxidable SA213 TP 347H) en presencia de la mezcla de sales fundidas 80% V_2O_5 - 20% Na_2SO_4 , que emulan cenizas de combustión. 2. Poner en operación un arreglo experimental que permita estudiar la corrosión por presencia de depósitos salinos, en un intervalo de 540° a 680°C, en laboratorio bajo condiciones controladas. 3. Caracterizar las sales empleadas en este estudio. 4. Realizar estudios de caracterización de los productos de reacción, así como también tipos de morfología superficial y ataque interno de los materiales empleados. 5. Realizar pruebas termogravimétricas en las mismas condiciones que las pruebas electroquímicas, para corroborar resultados de velocidad de corrosión de ambas técnicas.

El análisis del mecanismo y la cinética del proceso de corrosión se realizará mediante el empleo de dos técnicas:

- Electroquímicas: Tafel y Ruido Electroquímico en corriente y en potencial.
- Termogravimétricas: Análisis Termogravimétrico (TGA, Thermogravimetric Analysis)

Es por esta razón que es deseable familiarizarse con la aplicación de las técnicas electroquímicas empleadas en sistemas de alta temperatura, además de buscar una aplicación posterior en el monitoreo de corrosión en línea de plantas termoeléctricas.

En el Capítulo I, se lleva a cabo una revisión de la literatura de corrosión en alta temperatura, posteriormente se realiza una revisión minuciosa de los estudios electroquímicos en los procesos de Corrosión por Depósitos Salinos CDS (*Hot Corrosion*), así como también analizar los mecanismos y la formación de los depósitos. El propósito es formular un marco de referencia para el desarrollo de la investigación y establecer el enfoque que se le está dando a cada concepto empleado.

ⁱⁱⁱ Romero R. M.A. "Ingeniería de Corrosión y Protección: ¡Mejor actuar en Conjunto!". En: IMICORR, 1992.

El Capítulo II inicia con el tema de **TECNICAS ELECTROQUIMICAS Y TERMOGRAVIMETRICAS**, donde se revisa la literatura de las técnicas de medición empleadas en corrosión por presencia de depósitos salinos, así como también se plantean los principios básicos de las técnicas la corrosión electroquímica y termogravimétricas, proporcionando los fundamentos del análisis y medición.

DESARROLLO EXPERIMENTAL, capítulo III, presenta la descripción detallada del material y equipo empleado, preparación de las muestras y los métodos de ensayo utilizados. Este capítulo presenta también lo que constituye la hipótesis central de la investigación, que se divide en varias etapas: 1. Diseño y Construcción de la Celda de Corrosión y Electrodo de Referencia, 2. Medición de la Resistividad de las Sales, 3. Aplicación de las Técnicas Electroquímicas de Corrosión y Análisis Termogravimétrico, 4. Caracterización de las Sales de Trabajo y 5. Empleo de Microscopía Electrónica.

En los **RESULTADOS y ANALISIS DE RESULTADOS**, capítulo IV, se incluyen gráficas, tablas, datos obtenidos de las pruebas realizadas, así como toda la información generada en los mismos; se hace un análisis que complementa y enfoca la información obtenida para su mejor aprovechamiento.

El capítulo V: **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**, se deriva directamente de los resultados obtenidos y los objetivos planteados desde un inicio.

Al final se incluyen algunos apartados como: Apéndice y Referencias Bibliográficas, los cuales proporcionan un complemento que enriquece el trabajo desarrollado y a la vez facilitan la introducción al mismo.

CAPITULO 1. CORROSION POR DEPOSITOS SALINOS, CDS. HOT CORROSION.

1.1 Revisión Bibliográfica de Corrosión en Alta Temperatura

Proporcionar una perspectiva adecuada para el estudio de la corrosión en alta temperatura resulta ser complejo, pero todo depende del enfoque que uno pueda brindar partiendo de la manera de explicar los términos técnicos y modismos que comúnmente se emplean al estudiar determinados campos, como es el caso de la corrosión en Alta Temperatura y principalmente hablando de Corrosión por presencia de depósitos salinos CDS, *Hot Corrosion*.

El ingeniero dedicado al estudio de la corrosión en alta temperatura necesita saber cómo resolver los problemas que se puedan presentar, por lo que requiere tener un conocimiento básico de los principios de la corrosión, cómo se produce, cómo impedir su severidad, qué herramientas son necesarias, técnicas de inspección, variables de diseño que afectan a la corrosión, selección de materiales y la forma de interpretar y aplicar la información en la solución a esos problemas: así como saber en dónde obtener ayuda.

Primeramente, no es necesario iniciar esta revisión bibliográfica con escenas de horror asociadas con la corrosión en alta temperatura para inducir mejor apreciación de su importancia. El panorama de la corrosión en alta temperatura es extenso y muy complejo.

El deterioro de metales y aleaciones expuestos en aire y otras atmósferas oxidantes a elevadas temperaturas en presencia de sales fundidas es un tipo específico de oxidación denominada como corrosión por depósitos salinos, *hot corrosion*. Este tipo de corrosión es típico de las plantas industriales, que producen vapor para generar electricidad o vapor para el proceso industrial. Estas plantas operan a elevadas temperaturas consumiendo combustibles nacionales. Dichos combustibles son agresivos desde el punto de vista de la corrosión, ya que presentan contenidos altos de azufre, vanadio, sodio y asfáltenos. Esto es, la corrosión de la superficie externa de metales intercambiador de calor, en contacto con los compuestos corrosivos que son producto de quemado de combustibles con un alto contenido de sales minerales, está asociado a la presencia de depósitos cuyos componentes principales son Na, S, V y asfáltenos. La capacidad de absorción que tiene el depósito de especies químicas gaseosas como el oxígeno, dióxido de azufre, está relacionada con la composición de depósito y la formación de compuestos de bajo punto de fusión que proporciona el libre transporte de las especies a la superficie de metal, disolviendo gradualmente la capa de óxido protector generada en forma natural por el

CAPITULO 1. CORROSION POR DEPOSITOS SALINOS, CDS. HOT CORROSION.

1.1 Revisión Bibliográfica de Corrosión en Alta Temperatura

Proporcionar una perspectiva adecuada para el estudio de la corrosión en alta temperatura resulta ser complejo, pero todo depende del enfoque que uno pueda brindar partiendo de la manera de explicar los términos técnicos y modismos que comúnmente se emplean al estudiar determinados campos, como es el caso de la corrosión en Alta Temperatura y principalmente hablando de Corrosión por presencia de depósitos salinos CDS, *Hot Corrosion*.

El ingeniero dedicado al estudio de la corrosión en alta temperatura necesita saber cómo resolver los problemas que se puedan presentar, por lo que requiere tener un conocimiento básico de los principios de la corrosión, cómo se produce, cómo impedir su severidad, qué herramientas son necesarias, técnicas de inspección, variables de diseño que afectan a la corrosión, selección de materiales y la forma de interpretar y aplicar la información en la solución a esos problemas; así como saber en dónde obtener ayuda.

Primeramente, no es necesario iniciar esta revisión bibliográfica con escenas de horror asociadas con la corrosión en alta temperatura para inducir mejor apreciación de su importancia. El panorama de la corrosión en alta temperatura es extenso y muy complejo.

El deterioro de metales y aleaciones expuestos en aire y otras atmósferas oxidantes a elevadas temperaturas en presencia de sales fundidas es un tipo específico de oxidación denominada como corrosión por depósitos salinos, *hot corrosion*. Este tipo de corrosión es típico de las plantas industriales, que producen vapor para generar electricidad o vapor para el proceso industrial, éstas plantas operan a elevadas temperaturas consumiendo combustibles nacionales. Dichos combustibles son agresivos, desde el punto de vista de la corrosión, ya que presentan contenidos altos de azufre, vanadio, sodio y asfáltenos. Esto es, la corrosión de la superficie externa del metal (intercambiador de calor) en contacto con los compuestos corrosivos que son producto del quemado de combustóleo con un alto contenido de sales minerales, está asociado a la presencia de depósitos cuyos componentes principales son Na, S, V y asfáltenos. La capacidad de absorción que tiene el depósito de especies químicas gaseosas como el oxígeno, dióxido de azufre, está relacionada con la composición del depósito y la formación de compuestos de bajo punto de fusión que proporciona el libre transporte de las especies a la superficie del metal, disolviendo gradualmente la capa de óxido protector generada en forma natural por el

metal y acelerando el proceso de deterioro metálico. La formación de compuestos de bajo punto de fusión que se generan las temperaturas normales de operación es una función de la relación atómica entre los contenidos de Na, V y S.

A este respecto, hoy es generalmente aceptado que la fluidización (fluxing) o disolución ácida o básica de los óxidos superficiales de un metal es la reacción predominante de iniciación de la corrosión causada por películas delgadas de sales fundidas. De esta manera se reconocen dos aspectos importantes que caracterizan a este tipo de corrosión [6].

1. La existencia de dos intervalos de temperaturas: tipo I aquel en el que la fluidización básica domina, correspondiente a la región de altas temperaturas (890 - 950°C), y tipo II la que corresponde a la fluidización ácida debida al 50% en la fase gaseosa, en el régimen de baja temperatura (600 - 800°C).
2. La existencia de un gradiente negativo para los solutos ácidos y básicos en la película de la sal fundida sobre el óxido metálico, esto es, la concentración de los solutos es alta en la interface óxido-sal fundida y baja en la interface gas-sal fundida.

Tales condiciones pueden ser simuladas fácilmente al polarizar electroquímicamente el espécimen metálico en sulfatos fundidos.

Debido a que la descarga ocurre en la superficie del óxido metálico, la concentración del SO_3 ácido es alta en ese lugar y decrece en dirección hacia el volumen del fundido.

En ambos casos iones O^{2-} son producidos en la superficie del cátodo, aumentando la basicidad del medio.

Siguiendo esta lógica, los efectos de fluidización ácida y básica han sido exitosamente estudiados utilizando métodos electroquímicos. Varios metales han sido investigados durante la última década siguiendo este método, esto es, conectando el material como electrodo de trabajo en una celda electroquímica y manteniendo el potencial durante el tiempo de exposición por medio de un potencióstato.

Otros autores han desarrollado una prueba electroquímica en la cual el material es inmerso en un sulfato fundido a 900°C. Se registra el potencial de corrosión por algunos minutos, después el espécimen es polarizado anódicamente a $5\text{mA}/\text{cm}^2$ con un galvanostato. Transcurridas dos horas la corriente se desconecta y el potencial libre de corrosión se registra. En este trabajo se encontró una buena correlación entre la profundidad de corrosión, determinada metalográficamente después de la prueba y el potencial libre de corrosión al terminar el tratamiento anódico. Este tipo de prueba aporta información acerca de la resistencia de un material contra condiciones de fluidización ácida simuladas por la polarización anódica y permite clasificar los materiales en virtud de su resistencia a la corrosión.

Los métodos electroquímicos también permiten evaluar la inhibición de la fluidización ácida y básica, en la cual la insolubilidad de los óxidos del metal en los sulfatos fundidos es un requisito para la resistencia a la corrosión. Así, Kapp ha mostrado que la solubilidad de óxidos tales como Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , NiO y Co_3O_4 aumentan al incrementarse la acidez, así como con mayor basicidad del fundido. No así el SiO_2 , lo cual explica la buena resistencia a la corrosión de recubrimientos ricos en sílice bajo condición de fluidización ácida. Así mismo se ha podido corroborar el papel protector del MgO , el cual solamente actúa en fundidos básicos, precipitándose ante la presencia de iones OH^- en el fundido.

Las aleaciones pueden experimentar corrosión acelerada a altas temperaturas cuando sus superficies están cubiertas por una delgada película de sal fundida en un ambiente oxidante. A causa de su alta estabilidad termodinámica, los sulfatos alcalinos fundidos son frecuentemente depositados o condensados en substratos calientes desde los gases de los productos de corrosión o la oxidación de los contaminantes metálicos en el combustible, tales como el vanadio [7].

Las pruebas electroquímicas en estado sólido son usadas en determinaciones extensivas de las solubilidades, y sus dependencias con las actividades de Na^+ y SO_4^{2-} para muy importantes óxidos en Na_2SO_4 fundido a 1200 K. La expectación para la cinética de disolución acelerada para los dos óxidos de diferente basicidad ha sido confirmado experimentalmente.

Los ataques en la superficie de cupones preoxidados que fueron sujetos a corrosión por depósitos salinos en una película de Na_2SO_4 fundido en atmósfera de SO_2 , muestran resultados en las pruebas CBS. Los datos resultantes han servido como modelo de Creneel-Petit para fluidización básica de óxido de níquel y el estudio de actividad negativa de Rapp-Gott.

La corrosión en alta temperatura por película de sal fundida puede atribuirse a fluidización de los óxidos protectores como resultado de la pérdida de estabilidad termodinámica (ver diagrama de Pourbaix) a esa temperatura. Puede ser útil para interpretar la solubilidad dependiente de la basicidad de solubilidades dadas para NiO , Co_3O_4 , Al_2O_3 , óxido de hierro, Cr_2O_3 , SiO_2 y Fe_2O_3 a 1200 K. Una buena aproximación con lo comúnmente esperado se produce si se asume un ataque por un sal: como $NaVO_3$ en Na_2SO_4 incrementando apropiadamente la solubilidad de los óxidos y estabiliza una solución más básica [8].

La sal fundida oxidante corrosiva se convierte frecuentemente totalmente conductora, así que el ataque corrosivo puede extenderse al metal más allá de la superficie. Varios mediciones electroquímicas han identificado a SO_2 como agente oxidante que es reducido en el ataque por corrosión a alta temperatura.

Como Na_2SO_4 pura es moderadamente buena conductor, los resultados electroquímicos en la reducción pueden usarse para describir el mecanismo de

Los métodos electroquímicos también permiten evaluar la inhibición de la fluidización ácida y básica, en la cual la insolubilidad de los óxidos del metal en los sulfatos fundidos es un requisito para la resistencia a la corrosión. Así, Rapp ha mostrado que la solubilidad de óxidos tales como Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , NiO y Co_2O_3 aumentan al incrementarse la acidez, así como con mayor basicidad del fundido. No así el SiO_2 , lo cual explica la buena resistencia a la corrosión de recubrimientos ricos en silicio bajo condición de fluidización ácida. Así mismo se ha podido corroborar el papel protector del MgO , el cual solamente actúa en fundidos básicos, precipitándose ante la presencia de iones OH^- en el fundido.

Las aleaciones pueden experimentar corrosión acelerada a altas temperaturas cuando sus superficies están cubiertas por una delgada película de sal fundida en un ambiente oxidante. A causa de su alta estabilidad termodinámica, los sulfatos alcalinos fundidos son frecuentemente depositados o condensados en substratos calientes desde los gases de los productos de corrosión o la oxidación de los contaminantes metálicos en el combustible, tales como el vanadio [7].

Las pruebas electroquímicas en estado sólido son usadas en determinaciones extensivas de las solubilidades, y sus dependencias con las actividades de oxígeno y Na_2O , para muy importantes óxidos en Na_2SO_4 fundido a 1200 K. La expectación para la cinética de disolución acelerada para los dos óxidos de diferente basicidad ha sido confirmada experimentalmente.

Los ataques en la superficie de cupones preoxidados, que fueron sujetos a corrosión por depósitos salinos en una película de Na_2SO_4 fundido en ambientes de SO_2/O_2 gaseosos. Mostraron en las probetas CDS; Los datos resultantes han soportado el modelo de Goebel-Pettit para fluidización básica de óxido de níquel y el criterio de solubilidad negativa de Rapp-Goto.

La corrosión en alta temperatura por películas de sal fundida puede involucrar la fluidización de los óxidos protectores como solutos ácidos o básicos. Los diagramas de estabilidad termodinámica (tipo diagramas de Pourbaix a alta temperatura) pueden usarse para interpretar las solubilidades dependientes de la basicidad. Las solubilidades medidas para NiO , Co_3O_4 , Al_2O_3 , óxidos de hierro, Cr_2O_3 y SiO_2 en Na_2SO_4 a 1200 K, muestra gran aproximación con el comportamiento esperado. La presencia de ácidos fuertes y sus sales, como NaVO_3 , en Na_2SO_4 , incrementa ampliamente la solubilidad ácida de los óxidos y estabiliza una solución más básica [8].

Las sales fundidas oxianiónicas corrosivas son usualmente electrolitos iónicamente conductores, así que el ataque corrosivo debe exhibir un mecanismo electroquímico. Varias mediciones electroquímicas han identificado al $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ (SO_3 disuelto) como el agente oxidante que es reducido en el ataque por corrosión a altas temperaturas.

Como el Na_2SO_4 puro o moderadamente dopado es un conductor iónico, las mediciones electroquímicas en el laboratorio pueden discernir ciertos aspectos del mecanismo de

corrosión a altas temperaturas. La determinación de las corrientes catódicas en el platino con delgadas películas de Na_2SO_4 fundido en varias mezclas gaseosas de O_2 - SO_2 - SO_3 han probado que el SO_3 disuelto (como iones $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$), sirve como el oxidante dominante en ambientes ácidos y que la disolución, transporte y reducción de O_2 son relativamente pequeñas. Estudios de impedancia AC, así como de voltametría cíclica y cronopotenciometría, son consistentes en cuanto a los pasos establecidos para la reacción de reducción.

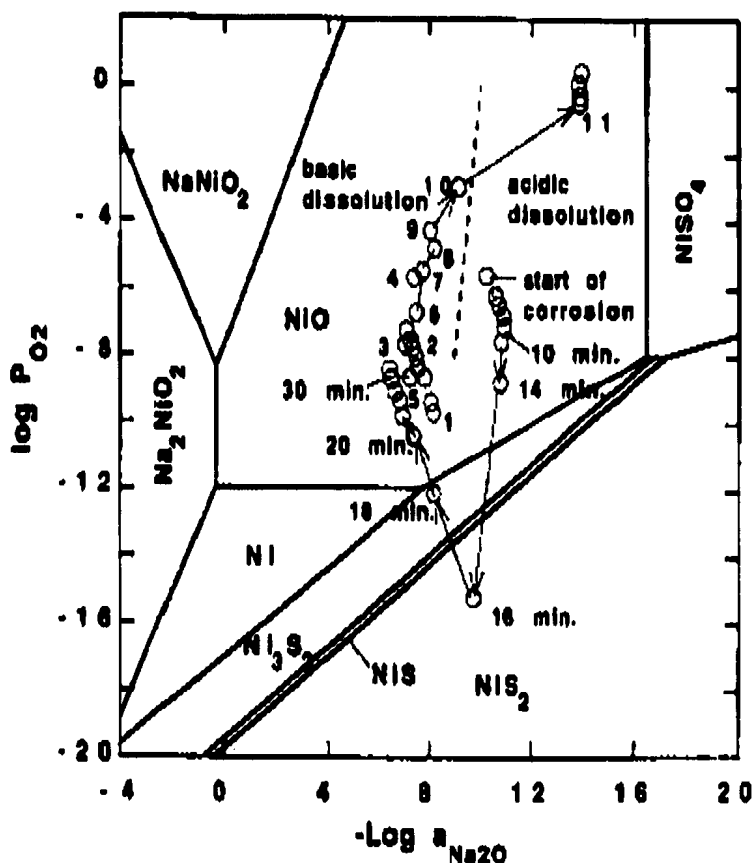


Figura 3. Gráfica de la basicidad y actividad de oxígeno medidas en un cupón 99% Ni preoxidado y recubierto con una película de sulfato de sodio, a 1173 K. en presencia de O_2 -0.1% SO_2 ^{iv}.

Shores D. A [9]. explicó que la disolución ácida del NiO no puede satisfacer el criterio del gradiente de solubilidad negativa, y sugirió que la química de la película de sal puede ser dominada por el ambiente gaseoso ácido de los productos de combustión en la turbina de gas. Recientemente, Otsuka y Rapp [10] usaron probetas de electrolitos sólido para preoxidar cupones de níquel que fueron expuestos a una delgada película de Na_2SO_4 en un gas ácido a 1173 K. La química local para la película de sal puede ser seguida como función del tiempo. Como se muestra en la figura 3, la cual gráfica el trazo de la reacción

^{iv} Rapp R.A. "Hot Corrosion of Materials". High Temperature Science, Vol. 27. 1990, p.360.

como función del tiempo, empleando un cupón de níquel que sufrió corrosión rápida y constante en alta temperatura.

1.1.1 Definición: Corrosión en Alta Temperatura

En un sentido muy amplio, la corrosión en alta temperatura, representa la oxidación de un metal (o aleación) bajo condiciones de reacción con los constituyentes del ambiente gaseoso circundante (éstos pueden ser además del oxígeno y nitrógeno) el azufre, carbono, cloro y el hidrógeno (o compuestos de ellos) principalmente, donde se da origen a productos de reacción sólidos, líquidos o gaseosos que en pocas excepciones resultan ser "protectores".

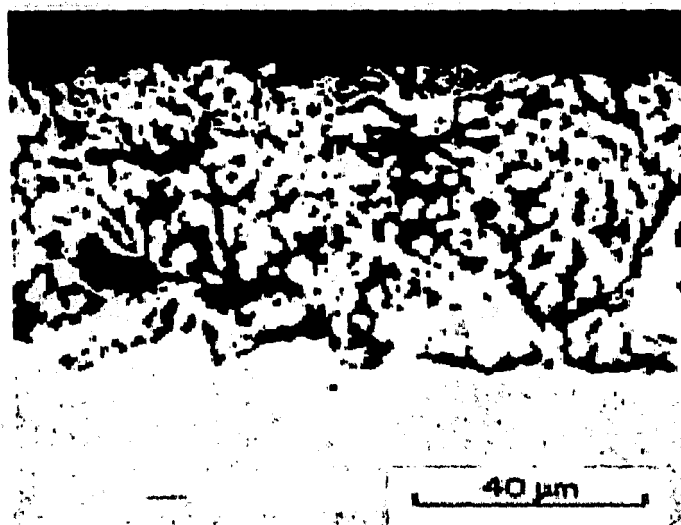


Figura 4. Metalografía de un material expuesto en alta temperatura

Otra definición más amplia de Corrosión en alta temperatura es cuando un metal es expuesto en presencia de un gas oxidante a temperaturas elevadas, la corrosión puede ocurrir por la reacción directa con el gas sin la presencia de un electrolito líquido. Este tipo de corrosión se refiere como un manchado, oxidación en alta temperatura o costrado. La velocidad de ataque se incrementa substancialmente con la temperatura, la película superficial típicamente aumenta como resultado de las reacciones en las interfaces óxido/gas u óxido/metal debido al transporte de aniones o cationes a través del óxido, el cual se comporta como un electrolito sólido [11].

1.2 Generalidades sobre los Procesos de Corrosión por Depósitos Salinos: Aspectos básicos

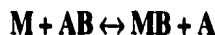
La naturaleza electroquímica del proceso espontáneo de la corrosión siempre denota la existencia de una zona anódica (zona que sufre la corrosión), zona catódica y un electrolito, además de un buen conductor eléctrico entre el ánodo y cátodo. Por su naturaleza se dice que la corrosión resulta ser un proceso electroquímico (siempre que los metales se encuentren en ambientes como: el suelo, la atmósfera, el agua de mar, las soluciones ácidas, sales fundidas, etc., y en presencia de gases a altas temperaturas).

Las primeras hipótesis acerca de la naturaleza electroquímica de la corrosión datan del siglo XVIII. Concretamente en 1771, el físico italiano Luigi Galvani publica sus estudios sobre la acción electroquímica, diciendo que la combinación de dos conductores eléctricos (electrodos), sumergidos en un electrolito es lo que hoy en día se denomina *Pila Galvánica*, ésta convierte la energía química en energía eléctrica. Cuando se cierra el circuito de una de estas pilas (uniendo ambos polos con un alambre de baja resistencia), fluye corriente positiva por la unión metálica desde el electrodo positivo al negativo. Un año más tarde Frabroni, relaciona la corrosión con las pilas galvánicas, idea reforzada por los estudios de Thenard (1819) y De la Rive (1830) entre otros. Tuvieron que pasar unos 100 años hasta que Evans y Hoar lograsen demostrar, en 1932, la correlación cuantitativa existente entre las pilas de corrosión y la magnitud de ésta, dentro del marco de las leyes de Faraday [12].

La corrosión por depósitos salinos es de naturaleza electroquímica, el sistema [metal / sal fundida] es similar al sistema [metal / solución acuosa], aunque hay diferencias importantes, como son temperatura y conductividad eléctrica. La mayoría de las sales fundidas son predominantemente iónicas, pero contienen una proporción de constituyentes moleculares; mientras el agua H₂O es predominantemente molecular, conteniendo muy bajas actividades de iones hidrógeno e hidroxil. Dado que los sistemas acuosos han sido ampliamente estudiados, puede ser instructivo anotar algunas analogías con sistemas de sales fundidas [13].

Haciendo caso omiso, por el momento, a efectos debidos a la pasividad, un metal puede oxidarse solamente si está en contacto con alguna especie que pueda reducirse. En un electrolito acuoso, los iones hidrógenos son desplazados para formar gas hidrógeno, o algún otro soluto (frecuentemente oxígeno disuelto) es reducido. En una sal fundida, uno de los cationes del metal (correspondiendo al ion H⁺ en solución acuosa) es desplazado para producir metal, o alguna especie molecular (tal como cloruro u oxígeno disuelto) o un ion (ejemplo nitrato o ion férrico) es reducido. En electrolitos acuosos los metales nobles (poca tendencia a la corrosión) desplazan iones H⁺ solamente si está presente oxígeno disuelto o alguna otra sustancia reducible; cuando el material reducible ha sido agotado, la corrosión se detiene el metal llega a ser "inmune", es decir, ha alcanzado el equilibrio con su medio ambiente. El comportamiento es similar en la corrosión por sales fundidas.

La reacción de desplazamiento entre un metal M y una sal fundida, AB, puede escribirse:



para la cual hay una constante de equilibrio:

$$K = \frac{a_{MB} a_A}{a_M a_{AB}}$$

El metal M y la sal AB, estando presente como sustancias puras, tienen actividad unitaria, mientras que el producto de corrosión MB y el metal desplazado A, tendrán en el fundido actividad menor que uno. Si el metal M es noble y el catión A de la sal es un metal base (alta tendencia a la corrosión) la constante de equilibrio tiene un valor muy pequeño, así que las actividades del metal desplazado A y del producto de corrosión MB permanecen pequeñas. Siempre que no estén presentes otros factores los cuales podrían eliminar o combinarse con MB o A, el sistema alcanzaría el equilibrio después que un pequeño tiempo de reacción (corrosión) ha transcurrido y el sistema sería "inmune" contra la corrosión elevada. La separación del metal A desplazado hacia afuera del fundido es uno de los factores que pueden impedir que el equilibrio sea alcanzado, y bajo tales condiciones la corrosión puede continuar indefinidamente [14].

En altas temperaturas, es común elegir un material metálico, suficientemente noble para que la reacción de desplazamiento sea insignificante; siendo en este caso los aspectos más importantes de la corrosión, como en soluciones acuosas, aquellos que involucran impurezas reducibles, aunque en una sal fundida hay también la posibilidad adicional de un anión reducible. Tales factores pueden considerarse como los determinantes en el "poder oxidante" del fundido, el cual puede definirse en términos de un potencial redox al igual que en soluciones acuosas.

El potencial redox se expresa a semejanza de la siguiente ecuación, por la relación siguiente Ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{oxid}}}{a_{\text{red}}} \right)$$

Por ejemplo, el potencial redox de un sistema conteniendo iones óxidos y oxígeno podría expresarse como:

$$E = E^\circ_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{O}^{2-}}}{a_{\text{O}_2}} \right)$$

El potencial redox de un fundido es una medida de su agresividad hacia el metal, y un metal en contacto con el fundido reaccionaría con éste hasta que su potencial llegue a igualarse al potencial redox del fundido. De acuerdo a la expresión anterior el potencial del metal dependerá de la actividad de sus iones en solución en el fundido y tomando en cuenta que la actividad de una especie metálica se considera igual a la unidad:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln M^{+n}$$

así que a un potencial más alto (poder oxidante) del fundido, más tendrá el metal que oxidarse (corroerse) dando iones M^{+} antes que el equilibrio sea alcanzado. La oxidación del metal también resultará en la reducción de especies oxidantes presentes en el fundido, las cuales bajo ciertas condiciones pueden causar la caída del potencial redox del fundido durante el curso de la reacción, en cuyo caso el equilibrio ocurrirá a un potencial más bajo que el potencial redox inicial del fundido.

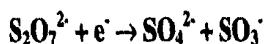
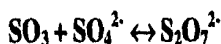
En la práctica las condiciones bajo las cuales los metales están expuestos a depósitos de sales fundidas son de tres tipos [15].

- En donde la pasividad es imposible la corrosión puede ser evitada si el metal puede alcanzar el equilibrio con el fundido. El sistema comúnmente experimenta alguna corrosión inicialmente, cuando trazas de impurezas oxidantes son reducidas y el potencial redox del fundido descende. Finalmente después que cierta cantidad de corrosión ha ocurrido, el metal llega a ser inmune y la corrosión cesa.
- Bajo ciertas condiciones, será imposible que el metal y el fundido alcancen el equilibrio y la corrosión ocurrirá en forma continua en la práctica; frecuentemente éste es el caso cuando los metales están en contacto con sales fundidas. Hay dos posibilidades principales: primera, la caída del potencial redox del fundido puede ser evitada, o por que está en contacto con un medio oxidante externo (tal como una atmósfera de aire) o porque las condiciones causan que los productos de su reducción sean continuamente desplazados (por ejemplo, la destilación de dichos productos de reacción y su condensación sobre partes más frías del sistema). Segunda, el aumento del potencial de electrodo del metal puede ser evitado, por ejemplo, si el producto de corrosión es volátil. Además el equilibrio no podrá alcanzarse cuando exista un gradiente de temperatura o cuando estén involucradas aleaciones.
- En sistemas metal/fundido, al igual que en sistemas acuosos, una posible forma de asegurar la resistencia a la corrosión adecuada es elegir condiciones tales que el metal se pasive, lo cual implica que deba llegar a cubrirse con una película o depósito insoluble, compacta, adherente evitando el contacto directo con su medio ambiente. Algunos fundidos reaccionan con un metal para dar un producto de corrosión insoluble en el fundido, es en principio capaz de pasivar al metal, es decir, la pasividad puede esperarse que ocurra en sales oxidantes en las cuales los óxidos del metal sean escasamente solubles.

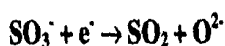
Las películas de sal formadas a elevadas temperaturas en corrosión por depósitos salinos son similares a las películas acuosas formadas con la corrosión atmosférica de los metales a temperatura ambiente, lo cual implica algunas características mecanísticas comunes y pasos limitantes de la velocidad, como F. Masfeld y J. V. Kenekl [16] demostraron en 1976 que la corrosión atmosférica está limitada por la difusión de oxígeno molecular a través de la película de agua.

Las mediciones volumétricas de R. Andresen^v en 1979 revelaron relativamente bajas solubilidades para O₂ y SO₂ en la sal de Na₂SO₄. D. A. Shores y W. C. Fang^{vi} en 1981 midieron las densidades de corriente catódica limitante para películas muy delgadas de Na₂SO₄ fundida sobre platino expuesto a varios ambientes gaseosos O₂/SO₂/SO₃, y demostraron que el SO₃ fue el oxidante que difundió y soportó la reducción electroquímica, con solamente una pequeña contribución por difusión de O₂ disuelto. W. C. Fang y R. A. Rapp en 1983 desarrollaron mediciones de voltametría cíclica y cronopotenciometría usando un arreglo de tres electrodos en Na₂SO₄ con O₂/SO₂/SO₃ en fase gaseosa y propusieron la siguiente secuencia de la reacción de reducción:

Equilibrio químico



seguido por la ganancia de un electrón secundario:



En la polarización catódica del níquel, H. Numata^{vii} y colaboradores en 1983, observaron un incremento en la corriente límite de difusión con la adición de piro sulfato al electrolito. De nueva cuenta, la reducción electroquímica del SO₃ en una sal ácida se infirió como la etapa determinante del proceso.

C. O. Park y R. A. Rapp^{viii} en 1986, aclararon las reacciones de corrosión electroquímica realizando un experimento de polarización con tres electrodos, utilizando al menos un electrodo de trabajo de platino no reactivo nominalmente en una sal pura de Na₂SO₄ con un ambiente gaseoso de O₂/SO₂/SO₃ a 900°C.

^v Andresen R. J. *Electrochem. Soc.*, 126 (1979), p.328.

^{vi} Shores D.A. and Fang W.C. *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981), p. 346.

^{vii} Humanata H., Nishikata A. and Haruyama S. *Proc. JIMIS-3, Trans. Japan Inst. Suppl.* (1983), p.303.

^{viii} Park C.O. and Rapp R.A. *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986), p. 1636.

1.2.1 Aspectos Químicos y Electroquímicos de Corrosión por Depósitos Salinos.

Los aspectos químicos y electroquímicos de la corrosión por depósitos salinos nos llevan a hablar de la termodinámica de la corrosión: una reacción de corrosión puede expresarse parcialmente por una ionización que sufre el metal (proceso por el cual un átomo metálico pierde electrones y queda cargado con el equivalente de cargas positivas), dicha entidad cargada constituye un ion positivo o catión.

1.2.1.1 Aspectos Químicos.

Como parte de la termodinámica química se requiere seleccionar variables independientes como es la temperatura absoluta (T), la presión aplicada por medio externo (P), y el número de moles (n). Para hacer valoraciones de equilibrios en sistemas heterogéneos, la función termodinámica que relaciona estas variables es G, designada generalmente como *la energía libre de Gibbs o entalpía libre*.

Los metales y aleaciones metálicas pueden experimentar oxidación acelerada cuando sus superficies son cubiertas por una fina película de sal fundida en un gas oxidante. Este método de ataque es denominado "corrosión por depósitos salinos". En ese proceso adquiere importancia la posibilidad de que aleaciones metálicas lleguen a pasivarse, esto es la formación de una capa protectora en la interface metal-fundido.

N. S. Bornstein y N. A. Decrescente^{ix} en 1969, reportan que la cinética acelerada no fue observada durante la oxidación de tres superaleaciones presulfuradas. Sin embargo, cualquiera de los dos compuestos Na_2CO_3 y NaNO_3 tienden a elevar la cinética provocando una aceleración similar al Na_2SO_4 en respuesta a la ausencia de azufre en la sal.

De estas dos evidencias ellos proponen que la base del mecanismo de corrosión en caliente está en la disolución del óxido protector por una reacción que involucra Na_2O siendo el componente minoritario básico de las sales fundidas normalmente durante los mismos periodos de tiempo.

Para 1970, J. A. Goebel y F. S. Pettit^x, también interpretan la corrosión en caliente del Níquel puro en términos de la disolución básica y reprecipitación del NiO con una película de sal fundida. Más tarde en 1973 J. A. Goebel^{ki} y colaboradores, extiende el mecanismo para incluir la disolución ácida y la reprecipitación del óxido en investigaciones de oxidación catastrófica causada por el Na_2SO_4 para aleaciones que contienen componentes ácidos como Vanadio o Molibdeno. Estos mecanismos son aceptados hasta hoy, así como los aspectos que constituyen la solubilidad de los óxidos y el paso de reacciones electroquímicas.

^{ix} Bornstein N.S. and Decrescente N.A. Met. Trans., 2 (1971), p.2875.

^x Goebel J.A. and Pettit F.S. Met. Trans., 1 (1970), p.1943.

^{ki} Goebel J.A., Pettit F.S. and Goward G.W. Met. Trans., 4 (1973), p.261.

De los estudios anteriores nos podemos percatar que la conclusión que se presenta hoy en día es la importancia de la disolución de uno o más óxidos los cuales forman la capa protectora de óxido, o por lo menos dicha disolución está involucrada en el deterioro de la capa, lo cual da como resultado cinéticas aceleradas de oxidación metálica.

La disolución de un óxido protector está influenciado tanto por los elementos presentes en la aleación como por el comportamiento químico ácido-base (de acuerdo a la descripción de Lewis) de la sal fundida. Ya que el oxianión corrosivo de la sal fundida es comúnmente un electrolito iónicamente conductor así que el ataque corrosivo debe exhibir un mecanismo electroquímico.

1.2.1.2 Aspectos Electroquímicos.

Los aspectos electroquímicos del ataque por la sal fundida involucrada en la corrosión por depósitos salinos pueden ser divididos en dos reacciones de media celda: la reacción parcial anódica de la disolución de un metal M.



donde:

M = metal de valencia n

M^{n+} = forma iónica de M

ne^{-} = número de electrones cedidos

La reacción parcial catódica de la reducción de una especie oxidante (Ox) transformándose a la especie reducida Red (n^{-}).



La velocidad de ambas reacciones parciales, en general es una medida de la corriente I, respecto al potencial de electrodo E. La velocidad de cualquier reacción anódica se incrementa con el incremento de potencial mientras que la velocidad de cualquier reacción catódica se incrementa con el decremento del potencial.

En ausencia de corriente externa, no polarización, la suma total de la corriente anódica y catódica es cero.

$$\Sigma I_a + \Sigma I_c = 0$$

Toda reacción catódica tiene un signo negativo. Esta condición es llamada, corrosión libre, la cual ocurre en el potencial de reposo, donde la corriente de la reacción anódica de disolución metálica es igual a la corriente de la reacción de reducción catódica.

La reacción de corrosión real que conduce finalmente al daño superficial es la reacción anódica de disolución metálica. Sin embargo, esta reacción es solamente una etapa en una serie de reacciones subsecuentes y paralelas [17].

1.2.1.3 Mecanismos de Corrosión por Depósitos Salinos

La corrosión por depósitos salinos ha sido una área de investigación activa, pero ciertamente un entendimiento mecanístico detallado del ataque de algunas aleaciones bajo ciertas condiciones todavía no es posible [18].

Tipo I de Corrosión por Depósitos Salinos.

J. Stringer^{xii} en 1977, discutió la dependencia de la corrosión por depósitos salinos y las correspondientes morfologías y cinéticas de corrosión con la temperatura del sistema. Corrosión en caliente en alta temperatura, Tipo I, (HTHC, *High Temperature Hot Corrosion*), es nominalmente observada en el intervalo de temperatura entre 825 y 959°C, cuando la película de sal condensada es totalmente líquida (punto de fusión de la sal pura de Na₂SO₄, ver apéndice A). La microestructura típica para el tipo I de HTHC presenta la formación de sulfuros y un correspondiente empobrecimiento del componente metálico. Los productos de corrosión externos frecuentemente incluyen los óxidos precipitados dispersos en la película de sal. De los diagramas de estabilidad de fase hay difícilmente condiciones locales bajo las cuales los componentes metálicos importantes pueden contactar directamente el Na₂SO₄ líquido sin la formación de sulfuros, si un poro, una hendidura o una grieta a través de la película de óxido protector puede permitir la sulfuración en el sustrato de la aleación ocasionando la basicidad de la película de sal.

R. A. Rapp y K. S. Goto^{xiii} en 1981, sugirieron un criterio para sustentar la corrosión en caliente de un metal puro, en el cual el gradiente de solubilidad del óxido protector en la película de sal es negativo en la interface óxido/sal:

$$\left(\frac{d[\text{Solubilidad del Óxido}]}{dx} \right)_{x=0} < 0$$

Como se ilustra en la figura 4, la película de óxido puede disolverse en la interface óxido - sal fundida, y los iones de soluto pueden migrar hacia afuera debido al gradiente de

^{xii} Stringer J. Annual Review of Materials Sci., 7. ed. R:A. Huggins (Palo Alto, CA: Annual Review Inc., 1977). p.449.

^{xiii} Rapp R.A. and Goto K.S. Electrochem Soc., (1981), p.159.

concentración en la película de sal fundida y reprecipitar el óxido como una partícula no protectora donde la solubilidad del óxido fue excedida localmente.

En resumen, generalizando sobre las observaciones y mecanismos para el tipo I de corrosión por depósitos salinos, el modelo de Goebel-Pettit en el que la basicidad de la sal puede incrementarse por la formación de sulfuros es ciertamente válido, y el gradiente de solubilidad negativo es un criterio útil para sustentar la corrosión en caliente. Como lo mencionó Shores^{xiv}, este criterio puede ser aplicado a la corrosión por depósitos salinos de aleaciones donde un gradiente de composición de un componente soluble en la película de sal puede tener un gradiente de solubilidad negativo. En la aplicación del criterio de Rapp - Goto para la corrosión por depósitos salinos de metales de transición, como Hierro y Cobalto, se debe poner particular atención a la dependencia de la solubilidad del óxido en la basicidad del fundido y la actividad de oxígeno.

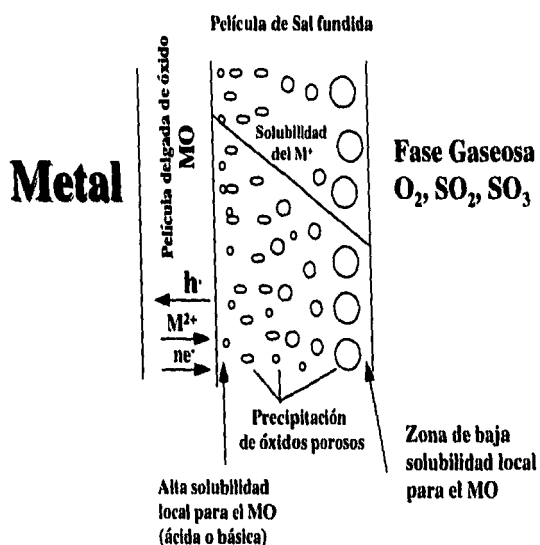


Figura 5. Reprecipitación de óxidos metálicos porosos MO, soportados por el gradiente de solubilidad en una película de sal fundida.

Tipo II de Corrosión por Depósitos Salinos.

Esta forma de corrosión por depósitos salinos de baja temperatura (LTHC, *Low Temperature Hot Corrosion*), ocurre abajo del punto de fusión del Na_2SO_4 puro, 884°C . De los estudios de LTHC, la morfología de los productos de reacción se caracterizan por un ataque no uniforme en forma de picaduras, con solamente la formación de pocos sulfuros cercanos a la interfase óxido/metal y poco consumo de Cr o Al en el sustrato de la aleación. K. L. Luthra y D. A. Shores en 1980, realizaron experimentos en aleaciones Co - 30 Cr y Ni - 30 Cr, expuestos en Na_2SO_4 , en un ambiente de $\text{O}_2/\text{SO}_2/\text{SO}_3$. Una

^{xiv} Shores D.A. "New Perspective on Hot Corrosion Mechanics," High Temperature Corrosion, NACE-6, ed. R. A. Rapp (Houston, Tx; NACE, 1993), p.493.

velocidad de corrosión máxima para el Co-30Cr fue encontrada en el intervalo de 650-700°C, con cerca de 90% de CoSO_4 en una fase líquida binaria de CoSO_4 - Na_2SO_4 en una atmósfera de O_2 - 0.15% SO_2/SO_3 . La cinética máxima para Ni-30Cr ocurrió a 700 - 750°C con la formación de NiSO_4 - Na_2SO_4 , con aproximadamente 45% de NiSO_4 en una atmósfera de O_2 - 1% SO_2/SO_3 . Suponiendo que los dos sistemas binarios de sulfatos son soluciones regulares de especies moleculares, se calculó la presión parcial crítica del SO_3 para la formación de las fases líquidas [19].

Continuamente se han realizado estudios sobre el tipo II de corrosión por depósitos salinos, mejorando modelos y reportando nuevas contribuciones en diferentes aleaciones como son: Fe - Cr, Fe - Al, Co - Cr, etc., en presencia de diferentes depósitos de sal.

1.3 Corrosión por Depósitos de Cenizas y Sales Fundidas

La tecnología de las sales fundidas juega un papel importante en varias industrias. En la Industria de los Tratamientos Térmicos, las sales son comúnmente usadas como medios de enfriamiento de los metales y aleaciones (por ejemplo, Recocido, Temple, Normalizado, Revenido, entre otros), así como también para endurecer la superficie tratada térmicamente. En la Industria Nuclear y Sistemas de Energía Solar, estas se usan como medio para transferir calor y almacenar energía. Otras aplicaciones incluyen extracción de metales como Aluminio, Magnesio, Sodio y otros metales reactivos, refinación de metales refractarios, baterías de alta temperatura y celdas de combustión. El material está en contacto con las sales fundidas y está sujeto a la corrosión por este medio [20].

La depositación de cenizas y sales en las superficies de los componentes de los procesos es muy común en algunos ambientes industriales. Los procesos de corrosión bajo esas condiciones involucran los depósitos y los gases corrosivos. Los depósitos pueden alterar los potenciales termodinámicos del ambiente en la interface de la superficie metálica y los depósitos. En un ambiente con actividades de oxígeno y azufre, por ejemplo, el depósito tiende a bajar la actividad de oxígeno y a elevar la actividad de azufre debajo del depósito. Como resultado la formación de una película de óxido protectora en la superficie metálica puede ser más difícil de formar en muchas aleaciones. El depósito en muchos casos, involucra algún tipo de sal. Esto puede tender a reacciones químicas entre la película de óxido protector y la sal resultando en el rompimiento de la película. Esto es particularmente dañino cuando el depósito de sal es líquido.

La producción de energía para el sector eléctrico se lleva a cabo principalmente en centrales termoeléctricas, las cuales generan alrededor del 70% del total que se alimenta al sistema eléctrico de nuestro país.

Lo que caracteriza a las centrales termoeléctricas es la transformación de energía que se lleva a cabo y que consiste de la conversión de energía existente en un combustible (energía química) que puede ser carbón, combustóleo, diesel, etc. Por medio de la combustión para

obtener una energía calorífica (esta combustión se realiza en el hogar de un generador de vapor), posteriormente esta energía es empleada para calentar agua y producir vapor el cual se hace pasar por una turbina realizando un trabajo mecánico. La turbina se acopla con un generador eléctrico en el que finalmente se obtiene energía eléctrica.

En la generación de energía eléctrica de plantas termoeléctricas, se opera con combustibles pesados contaminados con azufre, vanadio y sodio principalmente, siendo estos los que empeoran las condiciones de ataque corrosivo en las superficies metálicas de intercambio expuestas a gases de combustión.

La agresividad de los ambientes generados en tales plantas resulta de la interacción compleja de temperatura, presión de operación, de la composición del combustible y de los gases de combustión, así como de los residuos que se depositan en las superficies calientes de los componentes estructurales del mismo generador.

Las condiciones de ataque dan origen principalmente a sulfuración, oxidación y corrosión por sales fundidas; en términos generales la degradación acelerada ó catastrófica de los materiales resulta de combinaciones de estos tipos de ataque.

La primera publicación teórica de corrosión por depósitos salinos CDS, *Hot Corrosion*, fue una contribución de E. L. Simons, G. V. Browning y H. A. Liebafsky¹⁹, en *Corrosion* 1955. Se establecieron los mecanismos de reacción que involucran la sulfuración del metal por Na_2SO_4 poniendo énfasis en la oxidación acelerada del eutéctico de base azufre. En ese mismo año, A. V. Seybolt²⁰, modifica este mecanismo de sulfuración y atribuye al Na_2SO_4 la corrosión por depósitos salinos que se induce en aleaciones Ni-Cr dando origen a una oxidación acelerada del cromo consumido en la aleación como consecuencia de la sulfuración interna preferentemente del cromo. Por este mecanismo se lleva a cabo la formación del sulfuro que fue considerado un requisito para que ocurra la oxidación acelerada y el fenómeno que lleva el nombre de sulfuración. Desde luego sabemos que la sulfuración no es necesariamente el paso mecanístico crítico en lo que ahora conocemos como corrosión por depósitos salinos. Estas investigaciones iniciales se dirigieron al intervalo de alta temperatura 900-1000°C. usando sulfato de sodio puro. Las características más importantes comprendían cantidades apreciables de sulfuros en la matriz metálica (principalmente en los límites de grano) y capas de óxido estratificadas o exfoliadas lo que se introdujo como evidencia es la disolución del óxido y su precipitación en la capa de la sal.

Los metales y aleaciones en ocasiones experimentan una oxidación acelerada cuando sus superficies están cubiertas por una película de sal fundida en una atmósfera de un gas oxidante a elevadas temperaturas. La Corrosión por depósitos salinos un tipo de degradación que viene a ser conocida por los ingenieros e investigadores con las fallas de tubos de calderas y posteriormente con un severo ataque de los materiales fallados en turbinas de gas. Desde luego, los metales expuestos a tales depósitos salinos en alta

¹⁹ Simons E.L., Browning G.V. and Liebafsky H.A. *Corrosion*, 1955, p. 505

²⁰ Seybolt A.V. *Trans. AIME*, 242, 1968, p. 1955

obtener una energía calorífica (esta combustión se realiza en el hogar de un generador de vapor), posteriormente esta energía es empleada para calentar agua y producir vapor el cual se hace pasar por una turbina realizando un trabajo mecánico. La turbina se acopla con un generador eléctrico en el que finalmente se obtiene energía eléctrica.

En la generación de energía eléctrica de plantas termoeléctricas, se opera con combustibles pesados contaminados con azufre, vanadio y sodio principalmente, siendo estos los que empeoran las condiciones de ataque corrosivo en las superficies metálicas de intercambio expuestas a gases de combustión.

La agresividad de los ambientes generados en tales plantas resulta de la interacción compleja de temperatura, presión de operación, de la composición del combustible y de los gases de combustión, así como de los residuos que se depositan en las superficies calientes de los componentes estructurales del mismo generador.

Las condiciones de ataque dan origen principalmente a sulfuración, oxidación y corrosión por sales fundidas; en términos generales la degradación acelerada ó catastrófica de los materiales resulta de combinaciones de estos tipos de ataque.

La primera publicación teórica de corrosión por depósitos salinos CDS, *Hot Corrosion*, fue una contribución de E. L. Simons, G. V. Browning y H. A. Liebhafsky^{xv}, en Corrosion 1955. Se establecieron los mecanismos de reacción que involucran la sulfuración del metal por Na_2SO_4 poniendo énfasis en la oxidación acelerada del eutéctico de base azufre. En ese mismo año, A. V. Seybolt^{xvi}, modifica este mecanismo de sulfuración y atribuye al Na_2SO_4 la corrosión por depósitos salinos que se induce en aleaciones Ni-Cr dando origen a una oxidación acelerada del cromo consumido en la aleación como consecuencia de la sulfuración interna preferentemente del cromo. Por este mecanismo se lleva a cabo la formación del sulfuro que fue considerado un prerequisite para que ocurra la oxidación acelerada y el fenómeno que lleva el nombre de sulfuración. Desde luego sabemos que la sulfuración no es necesariamente el paso mecanístico crítico en lo que ahora conocemos como corrosión por depósitos salinos. Estas investigaciones iniciales se dirigieron al intervalo de alta temperatura 900-1000°C, usando sulfato de sodio puro. Las características más importantes comprendían cantidades apreciables de sulfuros en la matriz metálica (principalmente en los límites de grano) y capas de óxido estratificadas o exfoliadas lo que se introdujo como evidencia es la disolución del óxido y su precipitación en la capa de la sal.

Los metales y aleaciones en ocasiones experimentan una oxidación acelerada cuando sus superficies están cubiertas por una película de sal fundida en una atmósfera de un gas oxidante a elevadas temperaturas. La Corrosión por depósitos salinos un tipo de degradación que viene a ser conocida por los ingenieros e investigadores con las fallas de tubos de calderas y posteriormente con un severo ataque de los materiales fallados en turbinas de gas. Desde luego, los metales expuestos a tales depósitos salinos en alta

^{xv} Simons E.L., Browning G.V. and Liebhafsky H.A. Corrosion, 11 (1955), p.505.

^{xvi} Seybolt A.V. Trans. AIM, 242 (1968), p.1955.

temperatura están sujetos a la degradación que origina velocidades mucho mayores (que en oxidación gaseosa) con una película de óxido porosa, no protectora formada en sus superficie y sulfuros en el sustrato. La corrosión por depósitos salinos es un serio problema en generadores de energía, turbinas de gas para barcos y aviones y en otros sistemas de conversión de energía y procesos químicos.

A causa de su alta estabilidad termodinámica, el Na_2SO_4 es el componente común o dominante de los depósitos de sal. Así como también el azufre es una de las principales impurezas en combustibles fósiles (combustóleo) el sodio es introducido en la combustión del aire (usualmente en una atomización del agua de mar). Algunos otros sulfatos alcalino térreos pueden existir en los depósitos dependiendo del contenido de impurezas en el combustible y el aire. Películas delgadas de sulfato líquido pueden depositarse en las paredes calientes ya sea por la condensación de los productos de combustión o más aún de incidencia directa de gotas líquidas del vapor del gas caliente. Durante la combustión de ciertos combustibles fósiles de baja calidad los compuestos de vanadio, así como NaVO_3 y V_2O_5 pueden ser depositados en la película de sal [21].

R. A. Rapp^{xvii} en 1990, resumió tres aspectos esenciales del problema de sales fundidas:

1. Las sales oxianiónicas (sulfatos, carbonatos, nitratos, etc.) pueden exhibir comportamiento ácido-base fundamental para los mecanismos de ataque de la corrosión por depósitos salinos.
2. Generalmente las sales fundidas son electrofóticamente conductoras así que el ataque debe ser electroquímico por naturaleza.
3. Los materiales en ingeniería empleados y los óxidos que se les forman en otras condiciones, no tienen intervalos mutuos de estabilidad termodinámica con las sales fundidas, de manera que al entrar en contacto deberán formarse diversos productos de corrosión.

La Termodinámica de estos procesos de depositación fue analizada por K. L. Luthra y H. S. Spacil^{xviii} en 1982. Como las sales corrosivas de oxianión fundido exhiben una química ácido/base, con el Na_2O como componente básico y SO_3 componente ácido, para el sulfato de sodio puro. Las sales son usualmente electrolitos de conducción iónica. Entonces la corrosión por depósitos salinos es de naturaleza electroquímica y puede involucrar el flujo de óxidos metálicos protectores como solutos ácidos o básicos en las sales fundidas. Algunos aspectos de la corrosión por depósitos salinos son similares a la corrosión atmosférica de los metales por películas acuosas delgadas a temperatura ambiente, pero los detalles del mecanismo con respecto a las especies oxidantes electroactivas y la disolución de óxidos, etc. son diferentes.

En el proceso de refinación del petróleo se extraen destilados que dejan un aceite residual, en el que virtualmente todos los compuestos metálicos y una cantidad considerable de

^{xvii} Rapp R.A. "Hot Corrosion of Metals", High Temperature Science, Vol. 12 (1990), p.356.

^{xviii} Luthra K.L and Spacil H.S., J. Electrochem. Soc., 129 (1982), p.649.

azufre se concentran. Los constituyentes del aceite residual son: vanadio, azufre y sodio, los que tienen un efecto significativo sobre la corrosión por depósitos.

El contenido de cenizas del combustible es menor al 0.2 %, sin embargo, aún estas pequeñas cantidades de ceniza pueden ocasionar problemas de corrosión catastrófica en alta temperatura. Las cantidades tan pequeñas de impurezas en el combustible pueden ocasionar severos problemas de corrosión debido a que los depósitos las contienen en cantidades mucho más altas, esto es por la forma en que las cenizas son liberadas durante la combustión. El combustible atomizado se quema en dos etapas: la primera es cuando los compuestos volátiles son evaporados y quemados dejando un residuo poroso de coque (llamado Cenósfera) y en la segunda etapa, el combustible son las cenósferas (combustible de mucho mayor impurezas que el original). La liberación de cenizas a partir de las cenósferas está asociado con la velocidad de oxidación del carbón [22].

El contenido de vanadio y azufre presente en combustibles de uso normal de otros países es de 100 ppm (ver figura 5.) y a 3.4 % en peso respectivamente. Sin embargo algunos de los combustibles mexicanos, tienen cantidades más altas de estas impurezas, por lo que es muy común esperar mayor liberación de cenizas durante el quemado del combustible y por consecuencia problemas de corrosión en alta temperatura más severos.

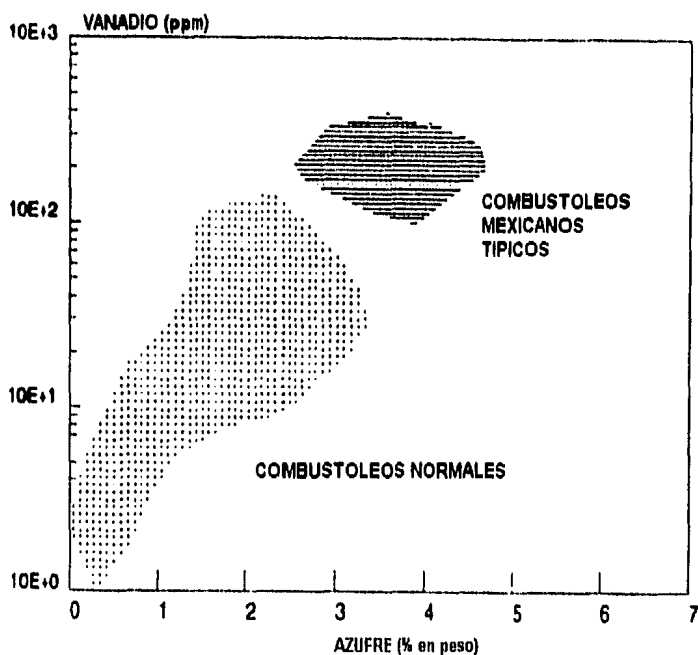


Figura 6. Contenido de Vanadio y Azufre de Combustibles

Cuando se quema carbón, en las cenizas se encuentran normalmente sulfatos alcalinos y cloruro sódico, este último en concentraciones muy variables, superiores a veces al 0.10%. En ausencia de cloruros, los sulfatos no funden hasta temperaturas del orden de 850°C, estando los cloruros presentes se originan mezclas eutécticas que pueden fundir a

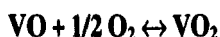
temperaturas en torno a los 650°C, haciendo posible que se presente el proceso de corrosión catastrófica por encima del punto de fusión.

Si se quema combustible es preciso tener en cuenta su contenido de S, V y Na, que son los elementos de repercusión más directa sobre la corrosión. El vanadio se halla disuelto en los crudos, donde alcanza concentraciones de hasta el 0.05% y excepcionalmente, del 0.5%.

El azufre produce en la llama SO_3 , que con el sodio dan lugar a Na_2SO_4 , el cual a su vez, origina con los óxidos de vanadio diferentes vanadatos, de los cuales el más nocivo es el $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5 \text{V}_2\text{O}_5$, por su bajo punto de fusión (ver apéndice A)

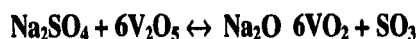
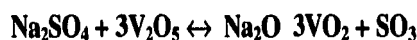
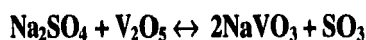
En el combustible, el vanadio esta presente como porfirina de vanadio. El carácter poco volátil de estos compuestos permite que su concentración en la cámara de combustión sea muy superior a la correspondiente en el combustible sin quemar. En la etapa final de la combustión, el vanadio se distribuye preferentemente en una fase condensada como V_2O_5 ó $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_6$. Por lo que respecta a los sulfatos, su concentración, por un proceso análogo, puede llegar al 1% molar a partir de concentraciones iniciales en el combustible no superiores a 2 ppm.

Un especial énfasis en los aspectos de combustión / depositación y aspectos termoquímicos de las reacciones de las especies Na, V y S presentes en la combustión, han sido las áreas de desarrollo principalmente como la termodinámica, la química de las sales, estabilidad de las fases y solubilidad de los óxidos. El comportamiento de dichas especies en la dinámica de la combustión es muy compleja: varias reacciones se tornan posibles. Como se mencionó antes el vanadio se encuentra en los combustibles como parte de moléculas de porfirinas, mayormente en estado bivalente. Los análisis de fase vapor han indicado al VO y al VO_2 en proporciones dependientes del nivel de oxígeno, de acuerdo con [23]:



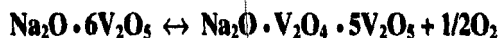
Durante el enfriamiento de los humos V_2O_5 puede formarse.

El sodio y el vanadio pueden formar compuestos eutécticos de bajo punto de fusión, 530°C, que contienen aproximadamente 35 % mol de sodio o de vanadio. También las mezclas de los sulfatos y productos oxidados de vanadio funden cuando la superficie metálica oxidada sobre la que se depositan alcanzan temperaturas superiores a su punto de fusión, que, para determinadas composiciones, pueden ser relativamente bajas debido a la formación de eutécticos, dando origen a posibles compuestos de acuerdo con:



Estos compuestos, y posiblemente algunas combinaciones de ellos, dan lugar a formas de disolución de óxidos en la intercara de contacto óxido-película fluida de sal y a la reprecipitación de otras partículas de óxidos porosos, no protectores, en la intercara sal-atmósfera, dentro de la película [24] (ver Tabla 1).

Otras reacciones ocurrirán a medida que la temperatura disminuya:



sin descartar reacciones de evaporación del tipo que pudieran tener lugar durante el proceso a mayores temperaturas:



Durante la corrosión por depósitos salinos las sales fundidas de vanadio actúan como portadores de oxígeno, modifican la estructura cristalina de los óxidos y actúan como disolventes de óxidos estables.

Los combustibles empleados en sistemas de generación de energía eléctrica, tienen en su composición elementos químicos que, durante la reacción de combustión, se transforman en compuestos inorgánicos de bajo punto de fusión. Un parámetro importante a controlar en este tipo de corrosión es el exceso de aire utilizado en la combustión, puesto que si se mantiene por debajo de 2 ó 3 %, la cantidad de SO_3 generado se reduce drásticamente. Un exceso de aire en la combustión favorece la oxidación del vanadio a V_2O_5 , catalizando este compuesto la reacción de oxidación del SO_2 .



Por otro lado un pequeño exceso de aire dará lugar a la formación del V_2O_5 , el que favorece la formación del V_2O_4 , de mayor punto de fusión, no produciéndose la reacción anterior, y por lo tanto se dificulta un posible proceso de corrosión catastrófica debido a la existencia de la capa líquida de sales fundidas [25].

En los combustibles de alto contenido de vanadio se forman depósitos con un contenido de vanadio de 85% como V_2O_5 . En combustibles con contenido de vanadio normal, 40-65 ppm, los depósitos contienen un 30% de vanadio pero el contenido de sodio y azufre se incrementa, y en combustibles de bajo contenido de vanadio, 1-3 ppm, el contenido de vanadio en los depósitos baja hasta el 0.85%; principalmente los depósitos se componen de compuestos de sodio y azufre. Finalmente, cuando se emplean combustibles con diferentes contenidos de vanadio, la suma de los óxidos de vanadio, azufre y sodio presentes en los depósitos externos es más del 72% y esto muestra una gran cantidad de compuestos corrosivos presentes en alta temperatura [26].

El mecanismo por el cual el vanadio está presente en los depósitos de la caldera se debe a la condensación del pentóxido de vanadio V_2O_5 , sobre las superficies metálicas. Una vez

depositado, el pentóxido de vanadio puede reaccionar con otras especies como sodio u oxígeno formando compuestos altamente corrosivos y de puntos de fusión más bajos que los compuestos de origen, es decir que los nuevos compuestos formados pueden estar presentes en forma líquida a las temperaturas normales de trabajo de los sobrecalentadores y recalentadores y desde luego que estarán también en forma líquida en los elementos no refrigerados como sopotería, mamparas, etc.

Compuesto	Temperatura de Fusión, °C
$5\text{Na}_2\text{O V}_2\text{O}_4 \text{V}_2\text{O}_5$	540
$\text{Na}_2\text{O V}_2\text{O}_4 5\text{V}_2\text{O}_5$	625
NaVO_3	630
V_2O_5	680
MgV_2O_6	700
CoV_2O_6	705
NiV_2O_6	720
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	770
CaV_2O_6	778
CrVO_4	810
FeVO_4	816
$\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$	820
NiSO_4	840
$\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$	820
Na_2SO_4	885
$\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$	990
$\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$	1015
CaSO_4	1450
FeVO_3	1500
Fe_3O_4	1565

Tabla 1. Temperaturas de fusión de distintos compuestos de vanadio^{xix}

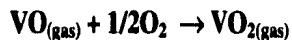
1.3.1 Mecanismos de Formación de los Depósitos

W. D. Halstead [27], propone la presencia de las siguientes reacciones químicas en las que intervienen las impurezas del combustible en la zona de alta temperatura para la formación de depósitos.

Vanadio - oxígeno. El vanadio presente en el combustible se encuentra formando parte de las moléculas de porfirina en estado bivalente. En la zona de la flama el V forma moléculas

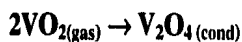
^{xix} Romero R.M. "Corrosión a Altas Temperaturas: Avances y Perspectivas" 1^{er} Taller Internacional de Corrosión. Corrosión Metálica. Mérida, Yuc. (1992), p.219.

gaseosas de VO y VO₂, la proporción relativa de estas dos especies en los gases de combustión, depende del nivel de oxígeno en el gas de acuerdo al equilibrio:



El análisis termodinámico de esta reacción sugiere que a temperaturas menores a 1627°C (y para excesos de oxígeno de 0.2 y 1%), casi todo el vanadio en fase vapor estará en forma de VO₂ (gas), de modo que la presencia de V en los gases de combustión se puede estudiar enfocando estas especies.

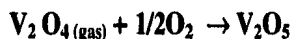
Los productos de condensación más probables del VO₂ (gas) son los óxidos V₂O₃ y V₂O₄, los cuales aparecen como partículas sólidas o semilíquidas debido a las reacciones:



Temperatura de condensación del V₂O₃ : 1477°C

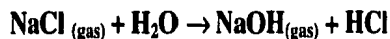
Temperatura de condensación del V₂O₄ : 1557°C

Los óxidos condensados formarán inicialmente partículas sólidas de tamaño menor a una micra suspendidas en los gases de combustión, las cuales absorberán enseguida el oxígeno residual de los gases de combustión para oxidar el V₂O₃ a V₂O₄, luego este último a V₂O₅.



Puede ser que en el sistema de operación el tiempo de residencia de los gases sea insuficiente para que se establezca la condición de equilibrio, pero aún así, las partículas tendrán en su superficie una capa de consistencia pegajosa debido a la formación del V₂O₅, la cual las hará capaces de adherirse a cualquier superficie de contacto, sin importar cual sea la temperatura de esa superficie, en este estado las partículas depositadas tendrán tiempo suficiente para alcanzar la composición de equilibrio.

Sodio - Vanadio. En la combustión, el Na presente en las gotas del combustible como NaCl, se evapora y cuando ésta se ha llevado a cabo, el destino del sodio en fase vapor está determinado por la siguiente reacción:



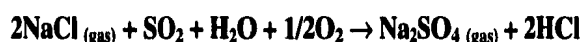
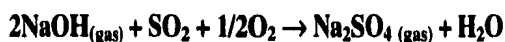
Tanto el NaCl como el NaOH tienen presiones de vapor suficientemente altas para evitar su condensación. Los compuestos de sodio en fase vapor están libres para interactuar con los óxidos de vanadio. Las siguientes ecuaciones representan las dos formas en que la reacción puede ocurrir:



En los depósitos de caldera se encuentran compuestos muy complejos de sodio - vanadio, por ejemplo el vanadil - vanadato de sodio ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$), pero se cree que estos compuestos se forman solamente durante la solidificación. Por simplicidad se considera que el NaVO_3 (metavanadato de sodio) representa todos los vanadil - vanadatos y vanadatos complejos que puedan formarse.

Las partículas de óxido de vanadio absorben sodio a todas las temperaturas abajo de 1525°C , dando una serie de compuestos de vanadio de bajo punto de fusión.

Sodio - Azufre. El sodio que no es absorbido por el V_2O_5 y que se queda en fase vapor como NaOH o NaCl , puede reaccionar con los óxidos de azufre, también presentes en los gases, para formar sulfato de sodio por procesos tales como:

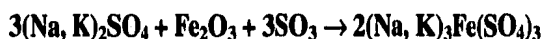


Los compuestos así formados son susceptibles de depositarse en los tubos y soportes de los bancos de tubos de los sobrecalentadores y demás partes de las zonas de alta temperatura de la caldera. Aproximadamente a 827°C comienza la deposición de Na_2SO_4 .

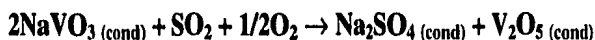
Otros compuestos de Na - S que también son importantes son:



También son factibles de formarse los sulfatos alcalino - férricos por reacciones tales como:



Vanadio - Azufre. La reacción entre las partículas de vanadato de sodio y los óxidos de azufre ocurren a temperaturas menores a 727°C de acuerdo a:



Como se vio, la corrosión se asocia a la presencia de impurezas del combustible y además una vez que los compuestos resultantes se depositan sobre las superficies de calentamiento, estos continúan reaccionando entre ellos o bien con los gases de combustión. Se considera que los principales factores involucrados en la deposición de partículas y subsecuente corrosión de las superficies metálicas son [28]:

- La temperatura de metal y gases de combustión.
- La composición de los depósitos en contacto con las superficies metálicas oxidadas y la naturaleza de estas superficies.
- Consideraciones aerodinámicas (velocidades de partículas y gases y el tamaño de las partículas depositadas).

Se considera que la deposición de las sustancias originalmente presentes en el combustible o formadas durante la combustión es función de su tamaño de partícula y de si los puntos de rocío de los productos son menores o mayores que la temperatura de los gases de combustión. De acuerdo a esto se consideran tres situaciones:

- Partículas en fase vapor (diámetro de partícula de 3×10^{-4} a 10^{-3} micras), con punto de rocío menor a la temperatura de gases pueden depositarse, arriba de ésta no ocurre deposición, este mecanismo predice una baja eficiencia de deposición.
- Partículas subcríticas (diámetro de partícula de 10^{-3} a 10 micras), su deposición se caracteriza por un punto de rocío aparentemente igual a la temperatura de gases, tienen una eficiencia de deposición más baja que las partículas en fase vapor.
- Partículas supercríticas (diámetro de partícula mayor a 10 micras), su deposición está asociada por la ausencia de un punto de rocío aparente, su eficiencia de deposición puede llegar al 100 %.

Las sales fundidas generalmente son un buen agente escoriificante, efectivamente remueve la capa de óxido de una superficie metálica. La reacción de corrosión procede primeramente por oxidación, que es seguida por la disolución de los óxidos metálicos en el baño fundido. El oxígeno y vapor de agua en las sales aceleran la corrosión.

La corrosión puede también ocurrir a través de la transferencia de masa debido al gradiente térmico en el baño. Esta forma de corrosión involucra la disolución de un elemento aleante en puntos calientes y la deposición del elemento en puntos fríos. Esto puede resultar en severo ensuciamiento y taponamiento en un sistema circulante. La corrosión es también fuertemente dependiente de la temperatura y velocidad de la sal.

La corrosión puede tener la forma de adelgazamiento uniforme, picado, ataque interno o intergranular. En general, la corrosión por sales fundidas, es muy similar a la corrosión acuosa [29].

1.4. Corrosión por Cloruros

Las sales de cloruros son ampliamente usadas en la industria de los tratamientos térmicos para recocidos y normalizados de aceros. Esas sales son comúnmente referidas a los baños de sales neutras. Los baños de sales neutras más comunes son los cloruros de

bario, sodio y potasio, usados separadamente en combinación en el intervalo de temperatura de 760 a 980°C. Las composiciones de algunos baños de sales neutra comunes son:

- 50NaCl-50KCl
- 50KCl-50Na₂CO₃
- 20NaCl-25KCl-55BaCl₂
- 25NaCl-75BaCl₂
- 21NaCl-31BaCl₂-48CaCl₂

Jackson y LaChance, Desarrollaron un estudio extensivo en la corrosión de aleaciones Fe-Ni-Cr en baño de sales. Encontrando que estas aleaciones sufrían una pérdida de metal por un significativo ataque intergranular. Los datos de corrosión en términos de pérdida de peso y ataque intergranular indican que la resistencia a las sales fundidas (NaCl-KCl-BaCl₂) se incrementa con el descenso de cromo e incremento de níquel en las aleaciones.

1.5 Corrosión por Nitritos/Nitratos

Nitratos fundidos o mezclas nitrato/nitrito son ampliamente usadas en el intervalo de temperatura de 160 a 590°C. Son empleadas como medio para transferencia de calor o almacenamiento de energía. La sal NaNO₃-KNO₃ es comúnmente empleada en la generación de energía de solar.

Bradshaw y Carling, recientemente resumieron estudios y sus datos sugieren que para temperaturas superiores a los 630°C muchas aleaciones son adecuadas para manipular sales como la NaNO₃-KNO₃. El acero al carbono y acero 2 1/4 Cr-1 Mo exhibieron bajas velocidades de corrosión (< 0.13 mm/año ó 5 mpy) a 460°C. A 500°C el acero 2 1/4 Cr-1 Mo exhibió una velocidad de corrosión de aprox. 0.026 mm/año (1 mpy). Acero aluminizado Cr-Mo, mostró alta resistencia, con una velocidad de corrosión menor a 0.004 mm/año (0.2 mpy) a 600°C. El Acero inoxidable austenítico, la aleación 800, y la aleación 600 son más resistentes que el acero al carbono y cromo molibdeno.

1.6 Corrosión por Hidróxido de Sodio (Sosa Caústica)

La reacción de los metales en presencia de hidróxido de sodio (NaOH) permite la formación del óxido metálico, óxido de sodio e hidrógeno. El Níquel suele ser más resistente al NaOH fundido, particularmente cuando tiene bajo carbono. J. N. Gregory, en 1956, reportó velocidades de corrosión severas de aleaciones base níquel obtenidas de ensayos estáticos a temperaturas de 400 a 680°C. El molibdeno y el silicio son elementos de aleación detrimentales en sales NaOH fundidas. El hierro puede resultar detrimental. El molibdeno y el hierro son selectivamente extraídos de las aleaciones base níquel con menos del 90% de níquel permitiendo la formación de cavidades internas.

1.7 Corrosión por Fluoruros

La corrosión en sales de fluoruros fundidos ha sido extensivamente estudiada para aplicaciones de reactores nucleares. El reactor nuclear de sal fundida emplea una sal base LiF-BeF_2 como combustible, conteniendo varias cantidades de UF_4 , ThF_4 y ZrF_4 . La sal refrigerante del reactor es una mezcla $\text{NaBF}_4\text{-NaF}$. Una aleación base níquel, Hastelloy aleación N, es la más resistente a la corrosión en sales fundidas de fluoruros.

Koger, reportó una velocidad de corrosión menor a 0.0025 mm/año (0.1 mpy), a 704°C en una sal base LiF-BeF_2 (sal combustible) y cerca de 0.015 mm/año (0.6 mpy) a 607°C en sal refrigerante.

La corrosión puede ser más agresiva conforme aumenta la temperatura. esta es particularmente severa para aceros inoxidable a causa de los problemas de taponamiento de tubos debido a la transferencia de masa.

1.8 Corrosión por Carbonatos

Las sales de carbonatos son generalmente menos corrosivas que los cloruros o hidróxidos. Coyle, evaluó tres diferentes sales para un posible medio de transferencia de calor y almacenamiento de energía capaz de operar a 900°C para un sistema de generación de energía solar. Ambas sales la eutéctica de cloruros de sodio, potasio y magnesio ($33\text{NaCl-21.5KCl-45.5MgCl}_2$), y el hidróxido de sodio son muy corrosivas para la mayoría de las aleaciones comerciales. El eutéctico de carbonatos de sodio y potasio ($58\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-42K}_2\text{CO}_3$) por el otro lado mostraron muchos menores velocidades de corrosión para la mayoría de las aleaciones comerciales.

CAPITULO 2. TECNICAS ELECTROQUIMICAS Y TERMOGRAVIMETRICAS

2.1. Técnicas de Medición Empleadas en Corrosión por Depósitos Salinos.

Los ensayos de laboratorio son importantes en el entendimiento del comportamiento de metales y aleaciones en varios ambientes corrosivos. La mayoría de las teorías científicas en corrosión de alta temperatura han sido desarrolladas a través de estudios de laboratorio. Los ensayos de laboratorio han contribuido significativamente al enriquecimiento de los datos de corrosión que permiten a los ingenieros hacer selección de materiales para la industria de procesos.

Un ensayo de laboratorio no puede simular exactamente el ambiente operativo y las condiciones del sistema. Otro aspecto a considerar es la corta duración del ensayo comparado a los condiciones reales para las cuales fue diseñado el equipo de proceso. Las extrapolaciones son necesarias para hacer predicciones del comportamiento de los materiales. Un problema importante con la extrapolación es la impredecibilidad de las fallas por corrosión. En muchos casos, los metales y aleaciones dependen de la formación de películas protectoras (mayormente películas de óxidos) para resistir el ataque de corrosión en alta temperatura. Se sabe que la película protectora puede romperse eventualmente, permitiendo la falla por corrosión, por ello no es posible predecir las fallas prematuras por corrosión. Entonces los ensayos de laboratorio son realizados bajo condiciones aceleradas (altas temperaturas y/o ambientes más corrosivos) para incrementar el nivel de confiabilidad en la aleación seleccionada. Los ensayos acelerados son usados frecuentemente para evaluar las aleaciones inicialmente y seleccionar los candidatos viables para ensayos de larga duración y/o de campo. Debe tenerse cuidado extremo en los resultados de ensayos de corta duración y/o acelerados usados para extrapolación de vida de los materiales.

Varios métodos de ensayo han sido empleados para estudiar la corrosión en caliente. 1. El ensayo de inmersión (ensayo de crisol), que fue el primer método de ensayo de laboratorio, no es considerado confiable para simular el ambiente de una turbina de gas. 2. El método de recubrimiento de sal es muy popular académicamente para estudiar los mecanismos de corrosión. 3. Los métodos gravimétricos son ampliamente usados para el estudio de la oxidación y otras formas de corrosión en alta temperatura como corrosión por depósitos salinos; este método involucra la medición de los cambios de masa por unidad de área del peso del espécimen como función del tiempo de exposición a las atmósferas corrosivas. 4. El método de la cámara de combustión es usado para investigar el comportamiento de aleaciones en ambientes de combustión provocando depósitos en el

material, este sistema emplea un gas a alta velocidad y es capaz de imponer severos ciclos térmicos en los especímenes de ensayo. En el estudio de la corrosión en por depósitos salinos tanto para la determinación de velocidades de corrosión como de mecanismos de reacción, se han utilizado técnicas electroquímicas como: Extrapolación de Tafel, Resistencia a la Polarización, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, Ruido Electroquímico y otras más [30].

2.2. Técnicas Electroquímicas

Por la valoración de los procesos de corrosión electroquímica, se han aplicado diferentes técnicas de medición con el objeto de determinar la velocidad de corrosión. Es importante mencionar que todos los métodos electroquímicos están basados en las leyes de Faraday, que relacionan el flujo de masa por unidad de área y el tiempo, con el flujo de corriente

La importancia de seleccionar una prueba, una técnica o un método para determinar el fenómeno de corrosión, es primordial, especialmente en lo que se refiere a aplicaciones prácticas. Por esta razón es necesario definir el motivo para elegir un determinado método, con la ventaja adicional de obtener mediciones rápidas y precisas, y ante todo evitar la realización de pruebas que a menudo no son necesarias. Las técnicas de análisis directo, *pérdida de peso*, se efectúan en tiempos relativamente largos y requieren la no formación de productos adherentes de corrosión.

La velocidad de cualquier proceso de corrosión es el resultado de un mecanismo electroquímico, depende de la velocidad de dos reacciones: la anódica (de oxidación) y la catódica (de reducción).

Para cuantificar este proceso se involucra la medición de cargas eléctricas, donde los métodos electroquímicos empleados (con fundamento en las leyes de Faraday) se basan en la excitación eléctrica exterior del sistema para analizar su respuesta.

Algunas ventajas de los métodos electroquímicos son:

- 1) Tiempo de medición
- 2) Alta fiabilidad
- 3) Control continuo de la corrosión

Sin embargo, estos métodos introducen una perturbación al sistema generando cambios en la estructura superficial y en la rugosidad, adsorción y absorción de hidrógeno, formación de capas superficiales, etc.

Yang C.Y, Isaacs H.S. y O'Grady W.E. [31] en 1981 estudian el estado inicial de la oxidación de metales usando técnicas electroquímicas como voltametría cíclica, a diferentes temperaturas (350°, 500° y 740°C), obteniéndose resultados dependientes de la adsorción,

difusión y transformaciones dependientes del tiempo. También se reportan los potenciales redox y valores de las pendientes de Tafel.

Kim K.Y. y Devereux O.F. [32] también en 1981. reportan los estudios electroquímicos de polarización en materiales como Níquel, Hierro y Aceros Inoxidables a 1000°C bajo condiciones de CO/CO₂ y CO/CO₂/H₂/H₂O/H₂S en presencia de una sal de Na₂CO₃.

En 1983, Rapp R. A. y Fang W.C. [33] por medio de estudios electroquímicos de voltametría cíclica y cronopotenciometría estudiaron las reacciones de reducción de SO₃, O₂ y SO₄ en presencia de sales de Na₂SO₄ a 900°C. Emplearon un arreglo de tres electrodos para realizar los estudios electroquímicos. Concluyendo que la presencia de una sal fundida como Na₂SO₄ varía las reacciones electroquímicas que tienen lugar dependiendo del potencial de corrosión, el material expuesto, la atmósfera empleada y los espesores de la sal depositada.

En 1985 un número ilimitado de investigaciones de impedancia electroquímica aplicada a de corrosión por depósitos salinos, en su mayor parte trabajos preliminares, fueron reportados por Farrell, Cox, Dawson, Eden, Stott y Wood [34] quienes emplearon las técnicas de ruido electroquímico e impedancia para monitorear el comportamiento de la corrosión del Nimonic 75 en presencia de Na₂SO₄ y en Na₂SO₄ -1% NaCl a 900°C y 750°C. Comparando la impedancia a una baja frecuencia fijada (50mHz), la cual fue deliberadamente definida como la impedancia de polarización, Z_p, los autores concluyeron que la velocidad de corrosión más alta a 900°C y con adición de NaCl, la forma de los diagramas de impedancia indicaron también una reacción controlada por difusión, lo cual resulta de la separación de la muestra del ambiente gaseoso por la profundidad del fundido.

Nishikata y Haruyama [35] en 1986. determinan la velocidad de corrosión para el Ni, Fe y sus aleaciones en presencia de sales de cloruros, carbonatos y sulfatos a 700°C por el método de resistencia a la polarización electroquímica. Teniendo como resultados que aleaciones con cromo incrementan la resistencia a la corrosión del Ni y Fe en todas las sales y especialmente en las sales de sulfatos.

En 1987 una aplicación interesante de resistencia a la polarización la demostró Rahmel [36] en el estudio de procesos de ruptura y regeneración de la capa protectora formada en la superficie de cromo puro sumergido en sulfato de sodio y potasio fundido a 634°C; esta técnica puede ser útil para determinar el tiempo de ruptura y regeneración de la capa protectora (figura 7).

Las técnicas de Extrapolación de Tafel y Resistencia a la Polarización, fueron aplicadas en 1988 por Paul y Daniel [37] en un intervalo de temperatura de 260°-371°C para sales de cloruros, quienes determinaron la velocidad de corrosión del acero al carbono e inoxidable 304 en una mezcla de sales ZnCl₂ + NaCl a diferentes temperaturas, los resultados indicaron que la cinética de oxidación aumenta al incrementar la temperatura y el potencial de corrosión aumenta a valores más positivos, los resultados fueron corroborados por la técnica de pérdida de peso (figura 8).

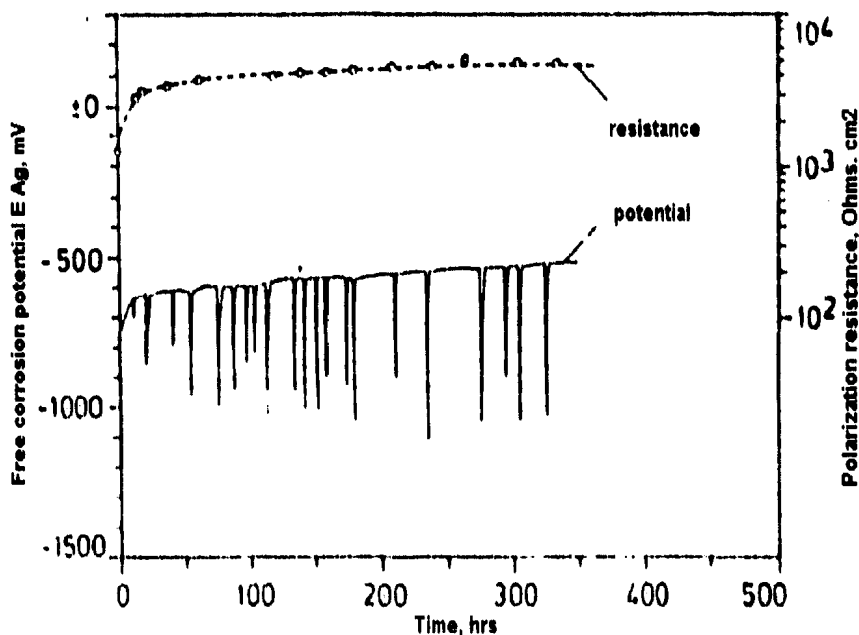


Figura 7. "Picos" en la curva Tiempo -Potencial de reposo del Cromo puro en una sal de $(\text{NaK})_2\text{SO}_4$ a 634°C , indicando rupturas y recuperaciones repetidas de la capa protectora^{xx}.

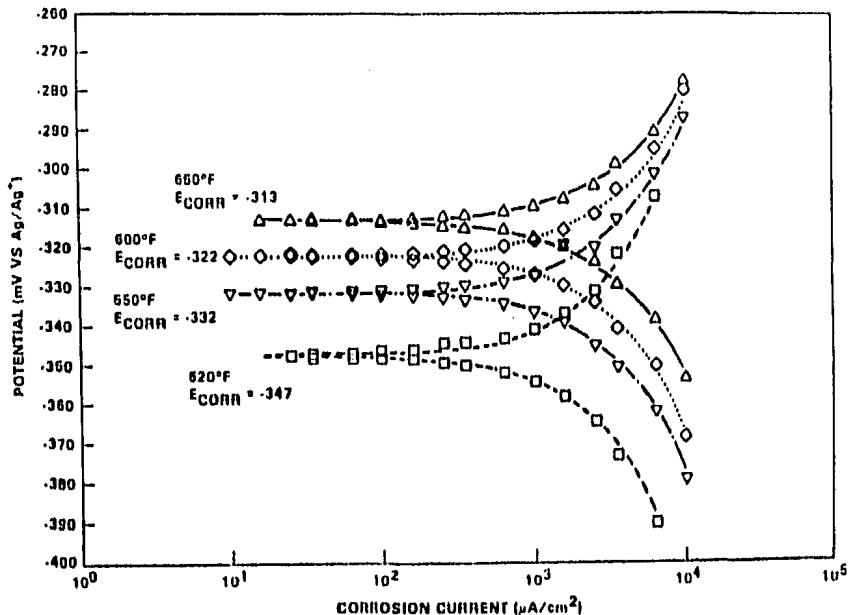


Figura 8. Curvas de Polarización Potenciodinámicas de Acero al Carbono en $82\% \text{ZnCl}_2\text{-NaCl}$, a 520° , 550° , 600° y 650°F ^{xxi}.

^{xx} Rahmel A. "Electrochemical Aspects of Molten-salt-enhanced Corrosion". En: Materials Science and Engineering. (1987), pp. 345-351.

^{xxi} Paul L.D. and Daniel P.L. "An Electrochemical Test Method For Predicting Rates of Corrosion by Fireside Molten Salts in Boilers". En: Corrosion 88. (March 21-25, 1988), pp. 138/1-139/8.

Otero y colaboradores [38] en 1989, determinan la velocidad de la corrosión de la aleación In-657 a 677°C en presencia de una mezcla de sales de 40%Na₂SO₄-60%V₂O₅ por método de extrapolación de Tafel, concluyendo que la alta velocidad instantánea de corrosión, medida por este método y corroborada gravimétricamente, se debe a que el fenómeno aparece muy despolarizado como consecuencia de la alta capacidad de la mezcla fundida para disolver cromo, lo que reduce la polarización por difusión en la reacción anódica y posibilita la eliminación del elemento aleante que aporta protección contra la corrosión, considerando que el ataque es selectivo en la fase interdendrítica rica en cromo. También se presenta la eliminación de fenómenos de control de resistencia como consecuencia de la alta conductividad de la mezcla de sales fundidas.

En 1990. Farrell, Dawson, Stott y Gao [39], vuelven a emplear las técnicas de impedancia y ruido electroquímico en corriente para monitorear la corrosión en caliente del Ni-1% Cr y una aleación 800 en Na₂SO₄ y en Na₂SO₄ 1% NaCl fundidos en un intervalo de 690°-900°C Además de la profundidad del fundido en el ensayo, fue usada también una fina película como electrolito. Un decremento en la resistencia a la transferencia de carga fue atribuido a la ruptura de la escama protectora oxidada. Los autores dedujeron que la combinación de la transferencia de carga y de la difusión contribuyeron al engrosamiento de la capa oxidada.

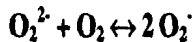
Mojica C. [40] en 1992, estudia el comportamiento de la corrosión en caliente para el níquel puro a 900°C en presencia de sales de Na₂SO₄ y Na₂SO₄+NaCl. empleando técnicas electroquímicas como mediciones de potencial a circuito abierto vs. el tiempo, curvas de polarización y espectroscopia de impedancia faradaica. concluyó que las mediciones de impedancia pueden detectar la propagación de los procesos de corrosión en caliente y que los mecanismos son predominantemente controlados por difusión

En 1992, Malo T.J. [41] aplica técnicas electroquímicas en la determinación de las velocidades de corrosión en aleaciones metálicas. El enfoque que le da a su investigación es tener una clara ventaja sobre las técnicas tradicionales para evaluar la corrosión, esto es, las que usan técnicas termogravimétricas, ya que la medición de la velocidad es instantánea y es posible obtener información sobre el mecanismo de acción de las sales agresivas. Este estudio lo realizó para acero al carbono y acero inoxidable 304 a 300°C en presencia de NaCl y ZnCl₂. Las técnicas electroquímicas empleadas fueron resistencia a la polarización, extrapolación de Tafel, ruido electroquímico y espectroscopia de impedancia electroquímica. La información obtenida por técnicas como ruido electroquímico e impedancia indican que el fenómeno de corrosión está controlado por procesos de difusión de las especies que participan del fenómeno de corrosión en la superficie del metal.

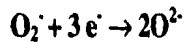
X. Zhang y R.A Rapp [42] en 1994, emplearon espectroscopia de impedancia electroquímica, para estudiar la reacción de reducción en el electrodo de platino en una sal pura de Na₂SO₄ con una atmósfera gaseosa de O₂/SO₂/SO₃. El ion S₂O₇²⁻ nuevamente fue el oxidante dominante para la reacción de reducción en el régimen fundido, donde el soluto minoritario S₂O₇²⁻ fue el dominante. Una relativamente alta impedancia de Warburg fue observada a bajas frecuencias lo cual indicó un paso de difusión limitante de la velocidad. Todos estos estudios han revelado que el agente oxidante S₂O₇²⁻ es reducido en el ataque de

corrosión en caliente siempre que cierto contenido de SO_3 este presente en el ambiente corrosivo.

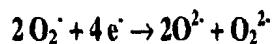
En ausencia de SO_3 y presencia de Na_2SO_4 con 5% molar de Na_2O_2 , estudios de voltametría cíclica y cronopotenciometría de un electrodo de platino revelaron que el paso de equilibrio químico:



Fue seguido por una reacción de reducción involucrando tres o cuatro electrones de acuerdo a:



o



Para 1993 Hara, Takahara y Shinata [43] estudian el comportamiento de corrosión del Níquel bajo polarización catódica en una sal de Na_2SO_4 y Na_2CO_3 a 900°C . Las pérdidas por corrosión del níquel con una polarización catódica se incrementaron en ambas sales con el aumento cuantitativo de la electricidad para la reacción catódica. Grandes cantidades de productos de corrosión ricos en níquel fueron detectados en ambas sales después de la polarización catódica.

En 1993, Pardo, Otero y colaboradores [44] estudian por métodos electroquímicos de corriente continúa la cinética de corrosión en atmósfera oxidante de las superaleaciones IN-657 y HK-40, en contacto con una mezcla eutéctica 82% $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ - 18% V_2O_5 , con diferentes contenidos de carbono y las temperaturas de 500° y 550°C . El análisis del mecanismo y de la cinética de corrosión se realizó mediante las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización y extrapolación de Tafel: se determinaron los valores de las pendientes de Tafel anódicas y catódicas obtenidas a partir de las curvas de polarización y los respectivos valores de resistencia a la polarización R_p , la intensidad de la corriente de corrosión se determinó de la ecuación de Stern-Geary y por intersección de las tangentes a las curvas de polarización en las regiones de Tafel. Los resultados obtenidos por ambos métodos en ningún caso difirieron en más del 10%.

2.2.1 Medición de Potenciales de Corrosión

Este método proporciona un valioso respaldo a técnicas como la resistencia de polarización, y resulta ser muy útil por sí sólo, aun cuando no proporciona una medida

directa de la velocidad de corrosión o de la corrosión total. La información obtenida mediante este método puede ser difícil o imposible de obtener por otros métodos.

Las medidas de potencial pueden jugar un papel fundamental para controlar y prevenir el inicio de formas de corrosión localizadas, críticas para la integridad de las instalaciones.

El monitoreo de potencial es una técnica en la cual se relaciona el estado de corrosión y el potencial de corrosión de un metal, como una medida de inicio o de la severidad de corrosión. En el estado pasivo se refleja un potencial de corrosión noble (velocidad de corrosión baja), y en el estado activo para el mismo material refleja un potencial de corrosión menos noble (velocidad de corrosión alta). Consecuentemente el potencial puede ser monitoreado para mostrar si el material se corroe lenta o rápidamente [45].

A pesar de su importancia las mediciones de potencial han encontrado hasta hoy aplicaciones limitadas principalmente por dos motivos:

- Pueden ser seguidas sólo en presencia de un electrolito
- Su interpretación requiere una experiencia particular y especialización.

2.2.2. Cinética de Corrosión

En corrosión, la termodinámica de reacciones en equilibrio permite determinar si el proceso de corrosión se llevará a cabo. Sin embargo, la termodinámica nunca dará ninguna idea acerca de la velocidad de la reacción, por lo que se requiere introducir factores cinéticos, que predicen la velocidad a la cual el metal se va a corroer, con esto se busca que la cinética diga qué cantidad de metal por unidad de tiempo se está disolviendo en un medio dado, esto contempla cuando un sistema se encuentra desplazado de una situación de equilibrio [46].

Técnicas electroquímicas que suministran información acerca de la cinética de corrosión son las curvas de polarización, resistencia a la polarización e impedancia electroquímica, basadas en la teoría de *Stern - Geary* de cinética de corrosión. De estas técnicas las últimas dos son las más empleadas en la actualidad.

2.2.2.1. Curvas de Polarización

Cuando se hace actuar a un metal como electrodo de trabajo en una celda electroquímica, el potencial del mismo cambia con el tiempo, en función del propio sistema metal - electrolito y de la polarización que se aplica mediante una fuente de potencial - corriente eléctrica externa. Las gráficas que se obtienen relacionan el cambio de potencial con la densidad de corriente y se denominan curvas de polarización [47].

Las curvas de polarización resultan ser una importante herramienta en corrosión debido a que se puede obtener información valiosa acerca de los procesos que ocurren, y además se puede obtener la velocidad de corrosión (ver figura 9).

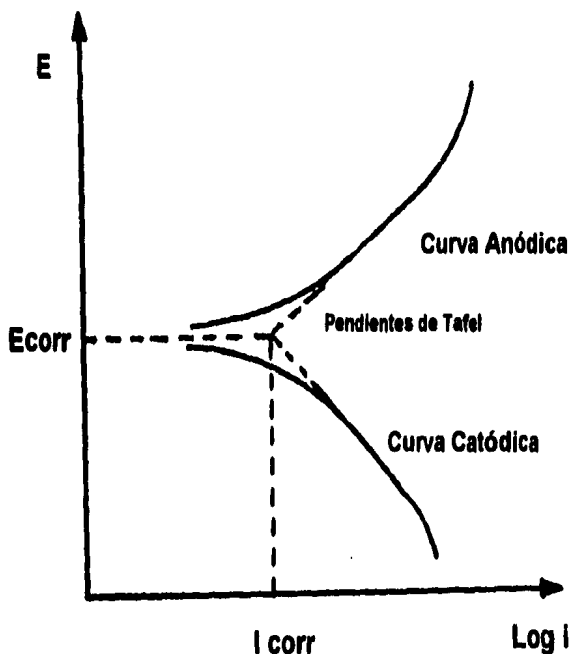


Figura 9. Curva de Polarización.

Existen dos métodos para determinar la velocidad de corrosión por técnicas de corriente directa: *Extrapolación de Tafel* y *Resistencia a la Polarización*. Partiendo de la ecuación de Butler - Volmer que describe la cinética de los fenómenos electroquímicos, para potenciales de corrosión suficientemente alejados de los potenciales reversibles de las reacciones acopladas anódica y catódica, se obtiene la relación entre el potencial y la corriente:

$$i = i_{\text{corr}} [\exp 2.303(E - E_{\text{corr}})/B_n - \exp (-2.303(E - E_{\text{corr}}))/B_c]$$

donde:

- B_n y B_c = Pendientes anódica y catódica de *Tafel*
- i_{corr} = densidad de corriente de corrosión
- E_{corr} = Potencial de corrosión

2.2.2.2. Extrapolación de Tafel

La técnica de extrapolación de Tafel se fundamenta en la teoría de potencial mixto, la cual establece que la reacción anódica (oxidación) como catódica (reducción) se lleven a cabo simultáneamente, de modo que la densidad de corriente total es igual a la diferencia de las

densidades de corriente de las dos reacciones y esto se puede expresar como la siguiente ecuación:

$$i = i_c - i_a$$

donde:

i = densidad total de corriente

i_a = densidad de corriente anódica

i_c = densidad de corriente catódica

Un caso especial es cuando un metal se corroe espontáneamente, dando origen a que la contribución anódica y catódica sean iguales pero de diferente signo ocasionando una corriente neta igual a cero. Por lo tanto la velocidad de corrosión será espontánea.

$$i_c = i_a = i_{\text{corr}}$$

donde:

i_{corr} = densidad de corriente de corrosión

Como se ha notado medir la velocidad de corrosión de una forma directa no es posible, porque siempre se obtendría un valor igual a cero; por esta razón se utiliza la ecuación de *Butler - Volmer*. Esta técnica hace uso de porciones de la curva de polarización lo suficientemente alejadas del potencial de corrosión para que uno de los términos exponenciales de la ecuación de Butler-Volmer, sea despreciable frente al otro y pueda ignorarse.

La expresión resultante es la conocida ecuación de Tafel, para el extremo anódico:

$$\log I = \log I_{\text{corr}} + 2,303 (E - E_{\text{corr}})/\beta_a$$

A partir de la cual se puede obtener la intensidad de corrosión.

La intensidad de corrosión se puede obtener también extrapolando hasta el potencial de corrosión cualquiera de las ramas, anódica o catódica, que se forman al construir la curva de polarización, Potencial vs. logaritmo de la corriente.

2.2.2.3. Resistencia a la polarización

La técnica de resistencia a la polarización, R_p , emplea pequeñas polarizaciones para realizar las mediciones. Considerando en la ecuación que relaciona el potencial y la intensidad de

corriente una diferencia de potencial que tiende a cero, se puede observar una tendencia lineal que se reflejará directamente en la curvas de polarización, cuando éstas se aproximan al potencial de corrosión. La pendiente de las rectas estará relacionada directamente con la velocidad de corrosión.

Las dimensiones del cociente que determina la pendiente de interés pertenecen a las de una resistencia, de aquí el nombre del método propuesto por Stern y Geary, donde la intensidad de corrosión se obtiene mediante la fórmula:

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

donde:

B = constante definida por las pendientes anódica y catódica.

R_p = resistencia a la polarización

2.2.2.4. Impedancia Electroquímica

Las técnicas de corriente directa, son métodos estacionarios que requieren de grandes períodos de tiempo para alcanzar ese estado estacionario, y por ende, para proporcionar los datos experimentales requeridos. Todo dependerá del sistema objeto de estudio, que será desde microsegundos cuando se trate de un proceso controlado por polarización por activación y transferencia de carga, hasta minutos u horas si es un proceso controlado por difusión y adsorción.

AC Impedancia Faradaica, *resistencia de una interfase electroquímica*, es una técnica de corriente alterna, que desde los años 60 ha tenido un vertiginoso avance. El procesamiento de los resultados, control de los experimentos e interpretación de los resultados se ha facilitado mucho con la utilización de los aparatos electrónico-digitales. La corriente alterna puede pasar a través de la interface metal-disolución, como consecuencia de la reacción electroquímica, *corriente faradaica*, o debido a la carga y descarga de la doble capa eléctrica, *corriente no faradaica*; la suma de ambas representa la corriente total [48].

Esta técnica utiliza mediciones de impedancia sobre un intervalo de frecuencias que proporcionan gran cantidad de información en estudios fundamentales de electroquímica, su aplicación a la Ciencia de Corrosión es relativamente nueva. En la actualidad, esta técnica se ha implantado de tal manera que ha tenido un enorme impacto en el estudio de diversos problemas de corrosión.

La impedancia faradaica, también llamada espectroscopia de impedancia electroquímica, permite distinguir diferentes procesos que se llevan a cabo en la intercara electrodo-medio corrosivo; tales como:

- Transferencia de carga
- Adsorción de compuestos
- Fenómenos de transporte de materia, entre otros.

Unas de las principales ventajas de la técnica de impedancia es que la utilización de una señal periódica proporciona la relación señal-ruido para señales pequeñas, y que a una frecuencia suficientemente baja el módulo de impedancia igualará la resistencia a la polarización.

Comúnmente el comportamiento de los sistemas electroquímicos se caracteriza en términos de circuitos modelo, *equivalentes*, (ver figura 10), compuestos de elementos pasivos (resistores, capacitores e inductores), un componente dependiente de la frecuencia, *impedancia Warburg*, donde se encuentran involucrados fenómenos de difusión.

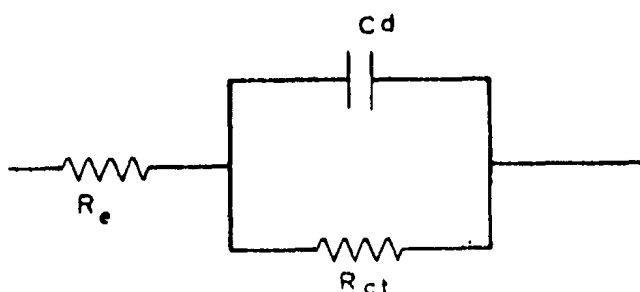


Figura 10. Circuito R-C en paralelo, R_e es la resistencia del electrolito; C_d es el capacitor formado por la doble capa eléctrica y R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga^{xxii}.

La impedancia del sistema electroquímico está formada por la capacidad de la doble capa eléctrica en paralelo con la impedancia que presenta la reacción del electrodo. Para analizar los datos de impedancia se suele representar el componente real, *resistencia*, en función del componente imaginario, *capacidad*, en el plano complejo, para los distintos valores de frecuencia *Diagrama de Nyquist*. Los procesos sencillos de transferencia de carga dan un semicírculo sobre el eje de las resistencias, mientras que los procesos más complejos presentan dos o más semicírculos (ver figura 11).

Con la aplicación alterna de un voltaje, la corriente se puede calcular mediante la Ley de Ohm [49].

$$V = i R$$

si se sustituye la resistencia por la reactancia del elemento eléctrico:

$$V = i X$$

^{xxii} Hladky K, Callow L.M. and Dawson J.L. Corrosion Rates from Impedance Measurements: An Introduction. Br. Corros. J., 1980. Vol. 15. No. 1

donde X puede expresarse en diversas formas, siendo probablemente la más conveniente el empleo de números complejos, quedando como sigue las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} X_R &= R \\ X_C &= 1 / j \omega C \\ X_L &= j \omega L \end{aligned}$$

donde:

R = resistencia

C = capacitor

L = inductor

ω = frecuencia angular

$j = \sqrt{-1}$

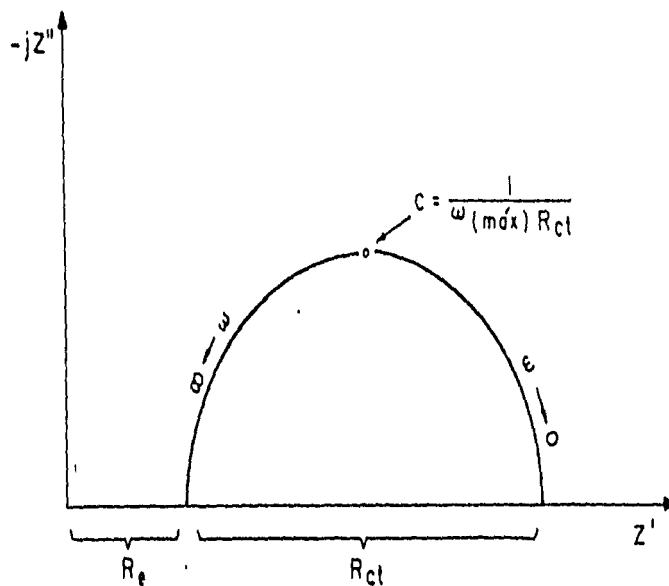


Figura 11. Diagrama de Nyquist^{xliii}.

La impedancia se puede representar como un vector en el plano real-imaginario, y se puede definir mediante su magnitud $|Z|$ y el ángulo ϕ . Se encuentran las siguientes equivalencias:

^{xliii} Bastidas J.M. "Técnicas electroquímicas de Estudio de la Corrosión" U.E.I. de Corrosión y Protección del C.S.I.C. Retrospectiva de los Estudios de Corrosión en España en el Período 1990-1960. España. p.71.

$$Z' = Z \cos \phi \quad Z'' = Z \sin \phi$$

o en notación de números complejos:

$$Z = Z' + jZ''$$

donde:

Z' = magnitud de la parte real (eje X)

Z'' = magnitud de la parte imaginaria (eje y)

la respuesta del circuito depende de la frecuencia de la señal al quedar W contenida en las expresiones anteriores.

Se puede calcular la magnitud de la impedancia interfacial por medio de dos mediciones de frecuencia. La primera a alta frecuencia (p. ej. 10 KHz), identifica la resistencia del electrolito, la cual no influye considerablemente en la velocidad de corrosión; la segunda puede ser realizada a baja frecuencia (p. ej. 0.1 Hz), y da una medida de la magnitud de la impedancia del proceso. La diferencia entre las dos medidas puede relacionarse con la velocidad de corrosión mediante la ecuación de Stern y Geary.

2.2.2.5. Ruido Electroquímico

Ruido electroquímico se le denomina a las fluctuaciones aleatorias del potencial o de la corriente de un material sujeto a corrosión [50]. Con este método no se altera el estado del sistema en estudio, ya que no se aplica ninguna perturbación externa para realizar las mediciones. El concepto de ruido electroquímico es un comportamiento inversamente proporcional al intervalo de frecuencia, a menor frecuencia mayor amplitud.

Uruchurtu Ch. [51] en 1984 menciona que "el ruido electroquímico parece reflejar la suma individual de los eventos aleatorios, y el valor cuadrado medio (raíz cuadrática r.m.s.) de amplitud de estos eventos o desviación estándar se ha visto que provee la *huella dactilar* de la cantidad de metal disuelto, dependiendo de la combinación metal-medio ambiente".

La señal de ruido es de baja frecuencia y se requiere de instrumentación digital muy sensible para registrar correctamente la información obtenida. El intervalo de muestreo debe seleccionarse con mucho cuidado, ya que pueden presentarse dos fenómenos: muestreo rápido, que origina resultados erróneos a bajas frecuencias; y muestreo lento, que origina que las componentes de alta frecuencia no se resuelvan en el dominio de la frecuencia [52].

La *frecuencia de Nyquist* es el límite de alta frecuencia que se obtiene en el espectro, cuya ecuación está dada por:

$$f_{\text{máx}} = 1 / 2\Delta t$$

donde:

Δt = intervalo de muestreo

La resolución en baja frecuencia está dada por:

$$f_{\text{mín}} = 1 / N \Delta t$$

donde:

N = número de muestras

Generalmente se hace un análisis espectral del ruido electroquímico que provee información adicional cualitativa acerca del proceso de corrosión, y con ello se determina un número posible de factores que describen el comportamiento del sistema. Para analizar el espectro se utilizan dos métodos: se gráfica el logaritmo de la amplitud de la densidad espectral vs. el logaritmo de la frecuencia utilizando *la transformada rápida de Fourier (FFT)*, y el *método de máxima entropía (MEM)* que maximiza la información obtenida y no supone los registros de tiempo como periódicos [53].

Las fluctuaciones del potencial se explican en términos de un sistema en proceso de corrosión. En un material pasivo el potencial se mantiene constante (ver figura 12), cualquier inicio de corrosión localizada ocasionará variaciones intermitentes del potencial, caída lineal seguida de una recuperación exponencial, (ver figura 13). Conforme el medio sea más agresivo y el sistema entre en un proceso de corrosión localizada, los *transitorios* serán más frecuentes (ver figura 14).

La técnica de ruido electroquímico es sensible a las fluctuaciones de potencial causadas por fenómenos de repasivación-depasivación y es ideal para una evaluación rápida de la susceptibilidad de un material a la corrosión por picaduras antes de que aparezca el primer indicio de que se esté formando alguna.

Hladky y Searson [54] publicaron en 1982 los resultados de las mejoras realizadas en la técnica de medición e interpretación de datos. Clasificando al ruido electroquímico como, distintas respuestas durante el análisis de los datos:

- **Ruido Blanco**. Originado por cambios de baja frecuencia en el medio ambiente, se observan como fluctuaciones lentas del potencial de corrosión. Es mayor de 1 Hz, no depende de la frecuencia y su precisión mejora con la raíz cuadrada del tiempo de muestreo.

- **Ruido Shot.** Origina cambios de consecuencias, su densidad de espectro y cantidad de ruido presente, en una banda dada de baja amplitud, es constante sobre un intervalo de frecuencias.
- **Ruido de baja frecuencia.** $1/f$ ó rosa, relacionado con procesos superficiales del electrodo, caracterizado por su gran heterogeneidad. Grandes fluctuaciones de frecuencia menores o iguales a 1 Hz. La densidad de espectro varía con la frecuencia y su amplitud es mayor que la originada por los efectos de carga que la ocasionan .

Haciendo una clasificación en cuanto a la morfología del fenómeno de corrosión, de acuerdo a las observaciones realizadas por algunos investigadores, se tiene que existe [55]:

- **Corrosión ligera o pasivación.** Caracterizado por bajas frecuencias y altas amplitudes. Procesos de controlados por difusión, caracterizado por desviación estándar media ($1e^{-3}$, $1e^{-4}$ volts).
- **Corrosión localizada o picado.** Caracterizado por altas frecuencias y altas amplitudes. Procesos transitorios de rompimiento-repasivación, caracterizado por un aumento en la desviación estándar o valores altos ($1e^{-3}$, $1e^{-2}$).
- **Corrosión generalizada.** Altas frecuencias y bajas amplitudes. Procesos de transferencia de carga, caracterizada por una desviación estándar pequeña ($1e^{-5}$ o menores).

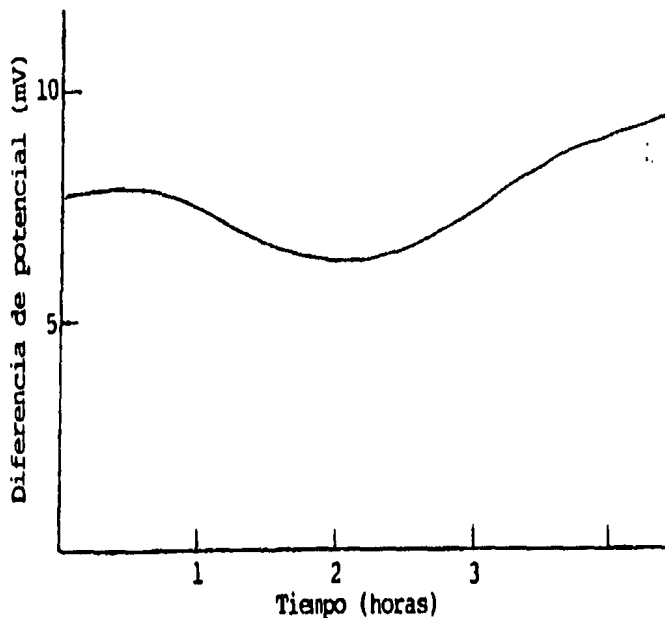


Figura 12. Curva de ruido en potencial típica de un material pasivado^{xxiv}.

^{xxiv} Malo T. J. y Uruchurtu Ch. J. Corrosión Electroquímica. I.I.E. Cuernavaca, Mor. 1992.

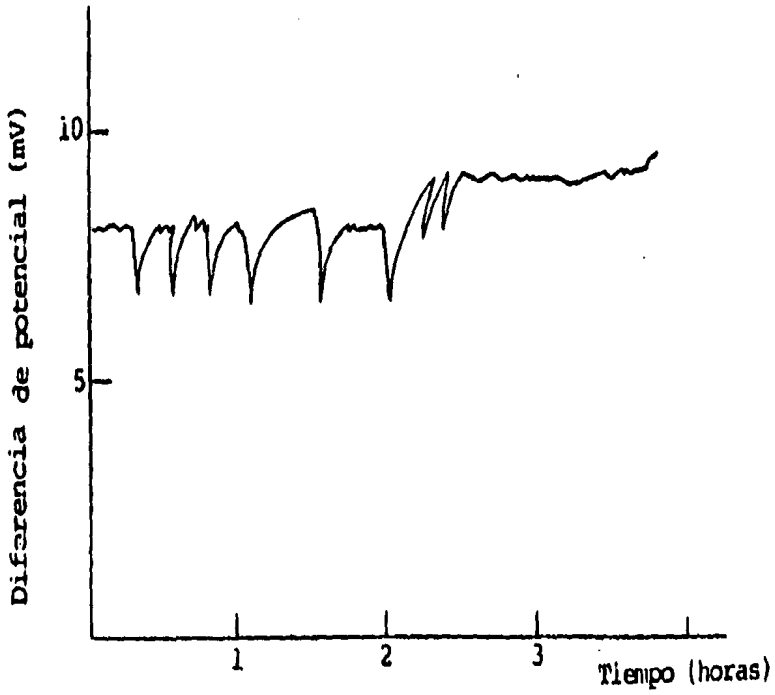


Figura 13. Fluctuaciones del potencial de un sistema con ataque localizado^{xxv}.

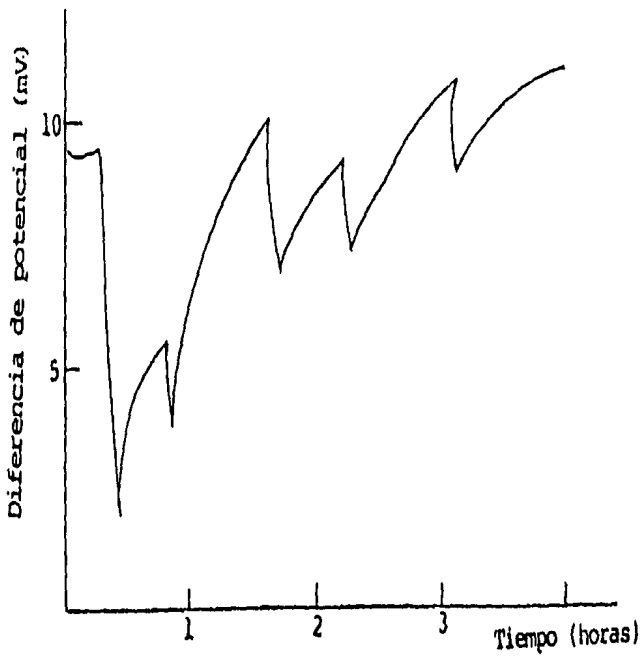


Figura 14. Fluctuaciones del potencial de un sistema en corrosión severa^{xxvi}.

^{xxv} Malo T. J. y Uruchurtu Ch. J. Corrosión Electroquímica. I.I.E. Cuernavaca, Mor. 1992

^{xxvi} Ibidem

Las fluctuaciones del potencial de corrosión, obtenidas en la prueba potencioestática (EPN)^a, evidencian el inicio de una picadura; la amperimetría de resistencia cero y las fluctuaciones del ruido en corriente, obtenidas en la prueba galvanostática (ECN)^b, predominan durante la propagación de las picaduras. Las fluctuaciones son *procesos estocásticos*, que a su vez son una función de la cinética del electrodo, y en el caso de un sistema de corrosión, están relacionados con la velocidad de corrosión. Las fluctuaciones del potencial de corrosión son debidas a las influencias externas casuales unidas con la naturaleza de la superficie metálica en dimensiones de submicras; estas fluctuaciones no pueden predecirse, únicamente puede pronosticarse la probabilidad de que ocurran [56].

Los métodos electroquímicos no perturbadores incluyen el uso de amperímetros de resistencia cero o el análisis de respuesta de pares galvánicos, o sea, el monitoreo de potenciales de corrosión y las mediciones de ruido electroquímico.

2.3 Métodos Termogravimétricos

Los métodos de análisis térmico son definidos como técnicas las cuales miden los cambios en algunas propiedades del material, cuando está sujeto a un programa definido de temperaturas. Este programa puede ser dinámico, en el cual las muestras se calientan o enfrían a una velocidad constante sobre el intervalo de temperatura de interés. Este puede también consistir de mantener la temperatura en un valor predeterminado y examinar los cambios que ocurren sobre un periodo de tiempo [57].

Las propiedades que pueden ser análisis por los métodos térmicos son:

- Cambios Estructurales (Transición vítrea, punto de fusión, ebullición, sublimación, etc)
- Propiedades Mecánicas (endurecimiento y expansión)
- Constantes Térmicas (calor específico y punto de fusión)
- Reactividad Química (reacciones sólido-gas, sólido-sólido, deshidratación, atmósferas gaseosas de varios materiales, reacciones de descomposición térmica)
- Identificación y Caracterización del Material.

Los métodos de análisis térmico pueden ser aplicados a una gama extensa de materiales como: metales y aleaciones, cerámicos, vidrios, plásticos, minerales, materiales orgánicos e inorgánicos, textiles, farmacéuticos, biológicos, asbestos, fertilizantes, suelos, combustibles, entre otros.

^a EPN: Electrochemical potencial noise

^b ECN: Electrochemical current noise

De los métodos de análisis térmico más comunes podemos mencionar algunos como [58]:

- Análisis Térmico Diferencial (*Differential Thermal Analysis, DTA*). Mide los cambios de energía (calor) de la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia inerte, como una función de la temperatura, en el calentamiento, enfriamiento y a una temperatura isotérmica.
- Análisis Termogravimétrico (*Thermogravimetry Analysis, TGA*). Mide los cambios de masa de las muestras que son calentadas y enfriadas o mantenidas a una temperatura constante(isoterma) como función del tiempo.
- Análisis Termomecánico (*Thermomechanical Analysis, TMA*). Mide los cambios en la dimensión de las muestras (así como la expansión o contracción) de las muestras calentadas, enfriadas o mantenidas a una temperatura constante (isoterma).
- Microscopía en Estado Caliente(*Hot Stage Microscopy, HSM*). Permite observar visualmente una muestra a varios aumentos bajo un programa de temperatura controlado.
- Calorímetro de Barrido Diferencial (*Differential Scanning Calorimeter, DSC*). Mide la cantidad de energía (calor) absorbida o liberada por un muestra que es calentada, enfriada o permanece a una temperatura constante (isoterma).

Entre los métodos térmicos, uno de los más importantes es el método de termogravimetría (TGA Thermogravimetry Analysis). cuyo objetivo es definir la relación dinámica entre la temperatura (su variación programada) y alguna otra propiedad de un sistema, como la masa, calor de reacción y volumen. Este método es usualmente empleado en estudios de oxidación y otras formas de corrosión en alta temperatura, para determinar la cinética y los mecanismos de reacción de la corrosión.

El objeto de estos análisis es estudiar la variación continua entre los cambios de masa de una muestra, conforme se varía la temperatura, entre valores predeterminados y como función del tiempo en que dicha variación se lleve a cabo en una atmósfera controlada. La gráfica resultante o termograma proporciona información cualitativa y cuantitativa [59].

Desde el punto de vista de la estrategia experimental, cualesquier formas de consumo excesivo de muestras y utilización simultánea de varios equipos es indeseable. Por ejemplo, si para determinar la velocidad de oxidación a tres diferentes temperaturas y 10 tiempos de exposición distintos, hay que emplear 30 especímenes y tres hornos (además de otros equipos auxiliares de preparación y/o seguimiento), la economía experimental no es satisfactoria. De aquí que la determinación continua es la mejor opción.

Para el caso referente a la evaluación de la cinética de las reacciones metal-gas a temperaturas elevadas, las mediciones continuas son las que mayor precisión y exactitud brindan, además de ser versátiles. La utilidad de este tipo de métodos reside en que, de los registros o gráficas resultantes, los termogramas, y de las manipulaciones matemáticas

subsecuentes, es posible deducir los mecanismos involucrados en los diversos procesos de corrosión.

En muchos casos, la velocidad de corrosión para diversos metales y aleaciones es rápida inicialmente, dando lugar más tarde a una clara tendencia de decaimiento de la velocidad respecto al tiempo de exposición. También, de dichas curvas cinéticas, es posible observar que otros fenómenos de índole mecánica modifiquen el curso de los eventos en forma drástica, dando lugar a un régimen catastrófico de corrosión. En cualquier de los casos, un pronóstico verosímil podría ser muy útil antes de continuar con otros experimentos, mismos que podrían ser redundantes.

La velocidad de las reacciones más comunes de corrosión puede describirse por medio de tres expresiones sencillas, o leyes, que relacionan el espesor de la capa de productos de reacción (y) y el tiempo (t) como se resume a continuación:

- **Ley Rectilínea** $y = K_1 t + K_2$
- **Ley Parabólica** $y^2 = K_3 t + K_4$
- **Ley Logarítmica** $y = K_5 \log (K_6 t + K_7)$

donde todas las K son constantes dependientes de la temperatura. Entre estas constantes, algunas están más claramente relacionadas con la celeridad de reacción, en tanto que otras se relacionan con fenómenos denominados de incubación.

Un número considerable de metales presenta, entre 300 y 400°C, intervalo considerado de oxidación a temperaturas “bajas” para éstos, un decaimiento a velocidades despreciablemente bajas, indicando con esto el control logarítmico; éste puede ser de dos tipos: directo e inverso. Este último control se expresaría como sigue [60]:

- **Ley Logarítmico inversa** $i/y = B - K_{i,i} \log t$

Para ambos casos se han postulado diversas teorías que dan explicación a dichas expresiones, basadas en el transporte determinante de electrones o iones debido a campos eléctricos a través de las capas.

Respecto a la ley parabólica, se presume que a las altas temperaturas de ocurrencia, la fenomenología que determinan este comportamiento es la difusión másica, entre la que se podría incluir el caso más uniforme, el del transporte de ambos reactivos (en direcciones opuestas) en los productos de reacción.

En cuanto al régimen lineal de reacción, el que la velocidad varíe constantemente con el tiempo, significa que ésta es independiente de la cantidad de gas o metal previamente consumido en la reacción. La forma lineal de la relación indica que un proceso de superficie o en el límite de fase es el que determina la velocidad.

El comportamiento más comúnmente observado para un grupo considerable de aleaciones resistentes a la corrosión en alta temperatura, se describe como una combinación de leyes. Esto es, el comportamiento de corrosión obedece a dos mecanismos simultáneos, uno de los cuales predomina en las etapas iniciales y el otro se hace cargo en etapas posteriores. También se interpreta como, los cambios que ocurren en el mecanismo determinante son el resultado de cambios morfológicos en las capas de productos de reacción.

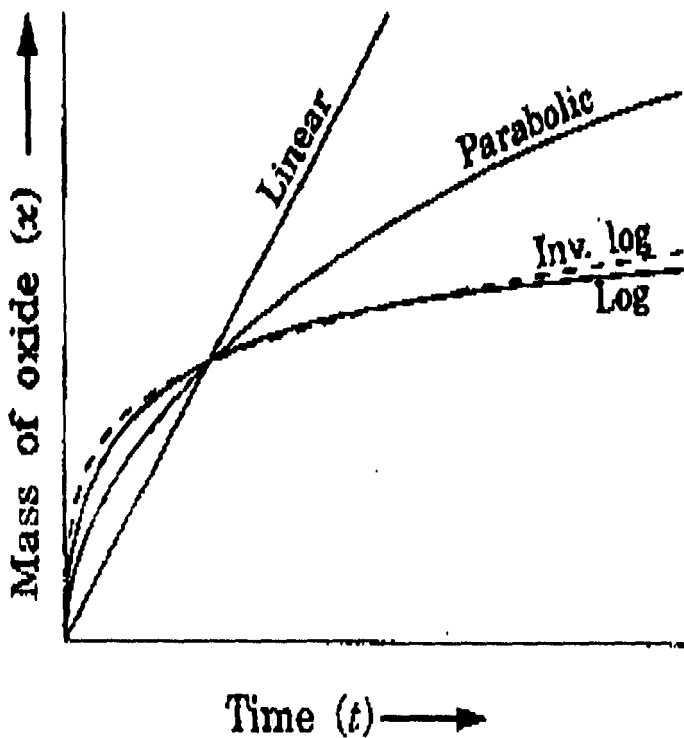


Figura 15. Comportamientos de la cinética de oxidación.

Los equipos para termogravimetría pueden funcionar en muy diversas condiciones. Las atmósferas de estudio, normalmente, se generan en unidades específicas para ese propósito, que son auxiliares al equipo principal.

El sistema gravimétrico generalmente comprende una balanza electromagnética, cuyo portamuestras está suspendido de una palanca unida a una bobina que compensa los desplazamientos impartidos por los cambios de masa de la muestra. La precisión relativa de las mediciones es aproximadamente de $\pm 0.1\%$. La desventaja de estos aparatos es que solamente se puede emplear una muestra por cada tiempo

CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

Los materiales empleados en esta investigación son con frecuencia aceros para la zona de alta temperatura (Tubería de: $\phi = 5.397$ cm (2.125") Esp. = 0.355 cm (0.140") :

Acero SA213-T22

Acero Inoxidable SA213-TP347 H

- **Equipos de Alta Temperatura y Corrosión Electroquímica**

Las mediciones que se realizaron para obtener las velocidades de corrosión que forman parte de esta investigación, fueron obtenidas en el intervalo de temperatura de 540°C a 680°C.

Los experimentos se llevaron en dos etapas:

1. Para valorar electroquímicamente el sistema se empleó un horno de tubo, con las siguientes características: dimensiones del horno [geometría cilíndrica de 12.95 cm (5.1") de diámetro y 42 cm (16.53") de longitud] y un termopar tipo Pt/Pt-13%Rh, colocado internamente para medición de la temperatura interior. Se utilizó un controlador de temperatura modelo West Instruments, el cual trabaja en un intervalo de 0 a 1200°C

Para conocer el intervalo más caliente del horno a través de toda su longitud, se procedió a obtener una gráfica de temperatura vs. distancia (longitud del horno), por lo que, se colocó un termopar tipo K en el interior del horno (desde el fondo hasta la superficie) tomando mediciones cada dos centímetros; esto se hizo para diferentes temperaturas (400, 500, 600, 700, 800 y 900°C), con esto se conoce el intervalo óptimo de la parte más caliente del horno.

Posteriormente una vez conocido el intervalo óptimo se colocó un termopar tipo K a una distancia de 16 cm del fondo del horno hacia la superficie. Por lo cual se procedió a calibrar el horno, obteniendo la gráfica del registro de las temperaturas del termopar vs. las indicadas en el control del horno. Esta operación se realizó desde temperatura ambiente hasta 1000°C, con incrementos de 100°C dejando un tiempo de homogeneización de 30 min para cada lectura. Una vez obtenida la curva se procede a realizar un ajuste por mínimos cuadrados y así obtener la pendiente de la misma.

CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3. 1 Materiales

Los materiales empleados en esta investigación son con frecuencia aceros para la zona de alta temperatura (Tubería de: $\phi = 5.397$ cm (2.125") Esp. = 0.355 cm (0.140") :

Acero SA213-T22

Acero Inoxidable SA213-TP347 H

- **Equipos de Alta Temperatura y Corrosión Electroquímica**

Las mediciones que se realizaron para obtener las velocidades de corrosión que forman parte de esta investigación, fueron obtenidas en el intervalo de temperatura de 540°C a 680°C.

Los experimentos se llevaron en dos etapas:

1. Para valorar electroquímicamente el sistema se empleó un horno de tubo, con las siguientes características: dimensiones del horno [geometría cilíndrica de 12.95 cm (5.1") de diámetro y 42 cm (16.53") de longitud] y un termopar tipo Pt/Pt-13%Rh, colocado internamente para medición de la temperatura interior. Se utilizó un controlador de temperatura modelo West Instruments, el cual trabaja en un intervalo de 0 a 1200°C

Para conocer el intervalo más caliente del horno a través de toda su longitud, se procedió a obtener una gráfica de temperatura vs. distancia (longitud del horno), por lo que, se colocó un termopar tipo K en el interior del horno (desde el fondo hasta la superficie) tomando mediciones cada dos centímetros; esto se hizo para diferentes temperaturas (400, 500, 600, 700, 800 y 900°C), con esto se conoce el intervalo óptimo de la parte más caliente del horno.

Posteriormente una vez conocido el intervalo óptimo se colocó un termopar tipo K a una distancia de 16 cm del fondo del horno hacia la superficie. Por lo cual se procedió a calibrar el horno, obteniendo la gráfica del registro de las temperaturas del termopar vs. las indicadas en el control del horno. Esta operación se realizó desde temperatura ambiente hasta 1000°C, con incrementos de 100°C dejando un tiempo de homogeneización de 30 min para cada lectura. Una vez obtenida la curva se procede a realizar un ajuste por mínimos cuadrados y así obtener la pendiente de la misma.

Para la realización de los experimentos electroquímicos en alta temperatura se realiza la construcción del sistema: Celda de corrosión y electrodo de referencia.

Las pruebas electroquímicas se realizaron con un equipo de corrosión ACM Gill 8 AC Instruments: cuenta con 8 canales de función múltiple para ensayos de corrosión. También es capaz de realizar una mayoría de las técnicas de monitoreo de corrosión incluyendo impedancia AC, mediciones de ruido electroquímico en potencial y corriente, barridos potenciodinámicos y de resistencia de polarización. Un Auto Tafel ACM Instruments (controla experimentos potenciodinámicos entre ± 3 V alrededor del potencial de reposo, permite hacer uso de técnicas electroquímicas como voltametría cíclica/barridos potenciodinámicos, pendientes de Tafel). Estos instrumentos son controlados a través de una computadora y su paquetería computacional respectiva.

2. Para obtener la corroboración de las velocidades de corrosión por métodos electroquímicos se procedió a realizar el análisis de la variación continua entre los cambios de masa de una muestra, conforme varía la temperatura entre los valores predeterminados como función del tiempo en una atmósfera controlada. Estos experimentos se realizaron en un Instrumento Termogravimétrico (TA Instruments Thermogravimetric Analyzer, TGA) 2950, que es un analizador térmico de cambio de peso controlado por una computadora.

Los componentes del TGA son:

- Una balanza que provee mediciones precisas de la muestra pesada. Resolución de 0.1 μ g, precisión de $\leq \pm 0.1\%$ e intervalo de 100 mg (0.1 μ g-100 mg) y 1000 mg (1 μ g-1000 mg)
- Atmósfera del horno: Helio, Nitrógeno, Aire y Argón
- Se tiene una plataforma de muestras las cuales pueden ser automáticamente cargadas y descargadas
- Horno que controla la atmósfera de las muestras y temperatura
- Intervalo de temperatura del horno 25°C a 1000°C
- Termopar de platino
- Velocidad de calentamiento 0.1 a 100°C/min
- El gabinete que posee sistemas mecánicos y electrónicos
- El intercambiador de calor, el cual disipa el calor del horno

3.2 Construcción del Sistema

3.2.1 Construcción de la Celda Electroquímica

Para realizar los experimentos electroquímicos, se procedió a diseñar una celda de corrosión la cual tiene como función contener la sal de trabajo y la inmersión de los componentes en estudio (electrodos electroquímicos). El diseño se realizó pensando en

un sistema que tuviera la ventaja de poder ser introducido en el horno cilíndrico, mantener los electrodos de una manera fija de tal manera que no se muevan durante la experimentación, poder retirar los electrodos, aislarlos y además buscar un material que resista altas temperaturas y desde luego una gran cantidad de experimentos (ver figura 16):

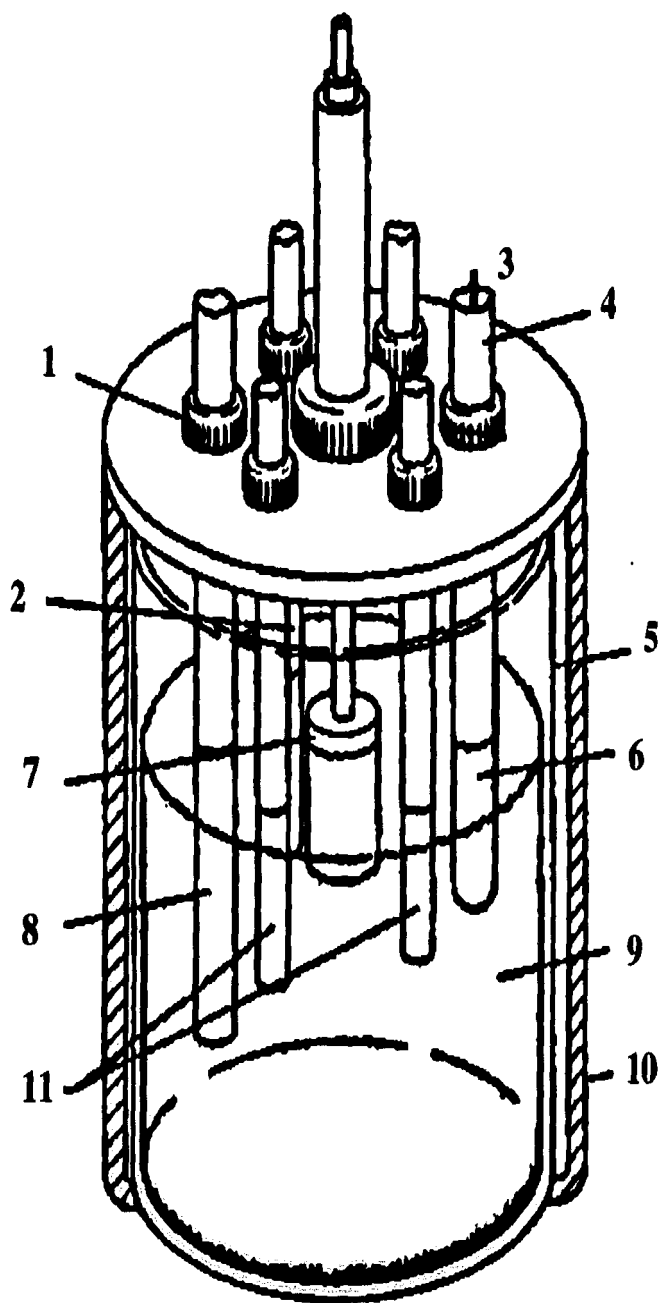


Figura 16. Celda de Corrosión Electroquímica. 1. Cemento Cerámico, 2. Termopar tipo K, 3. Alambre de Platino, 4. Electrodo de Referencia de Platino, 5. Crisol de cuarzo, 6. Tubos de Cuarzo, 7. Especimen en Estudio, 8. Tubo de Cuarzo para el Termopar, 9. Electrolito (Sal Fundida), 10. Soporte de Acero Inoxidable, 11. Contraelectrodos de Platino.

El sistema (celda electroquímica) fue diseñada para evaluar la corrosión en caliente por métodos electroquímicos y consiste de:

- Soporte de la celda [material: Barra de Acero Inoxidable 316 de 4.127 cm (1" 5/8) diámetro y Varillas del mismo material con una longitud de 25 cm (9.84")];
- Contenedor de las Sales: Crisol de Cuarzo de 6 cm (2.36") altura x 2.160 cm (0.85") $\phi_{\text{int.}}$ y espesor de 0.2 cm (0.078");
- Tapa del crisol con fija electrodos (material: Barra de Acero Inoxidable 316 de 4.127 cm (1" 5/8) diámetro. Esta tapa cuenta con cinco orificios de 0.635 cm (1/4"), para permitir el acceso de los electrodos de trabajo, termopar, entrada y salida del gas. Se tienen en los extremos de la tapa tres orificios de 0.317 cm (1/8") para insertar las varillas del soporte de la celda.

3.2.2 Construcción del Electrodo de Referencia

Como electrodo de Referencia se utilizó uno en donde la sal de referencia fuera la misma que la sal de trabajo que junto con una muestra de metal inmerso, alambre de platino, son contenidos en un recipiente[▼]

La preparación del electrodo de referencia consistió de la siguiente manera. Se pesaron 24 gr.(80%) de V_2O_5 y 6 gr.(20%) de Na_2SO_4 , las cuales fueron mezcladas en un crisol de cuarzo y fundidos a una temperatura de 620°C durante 30 minutos. Posteriormente se deja enfriar la mezcla y se procede a triturarla para introducirla al recipiente seleccionado del electrodo de referencia [tubo de cuarzo de 0.635 cm (1/4") de diámetro y longitud de 10 cm]. Un alambre de Platino de 20 cm de longitud y 0.5 mm de diámetro fue empleado como muestra metálica en el electrodo de referencia (ver figura 2).

El electrodo de referencia requiere de una membrana porosa la cual fue colocada en uno de los extremos del recipiente (tubo de cuarzo), consistió de dos materiales que fueron probados. 1. Cemento refractario y 2. Cemento cerámico.

Una vez construido el electrodo de referencia fue probado a la temperatura de 620°C durante 90 minutos, registrando la respuesta de la variación del potencial contra otro electrodo de referencia idéntico (los electrodos se colocaron en un crisol de cuarzo con la sal de trabajo 80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4) así a la vez se evaluó la resistencia de degradación de la membrana porosa con el tiempo.

Rapp R.A. [61] en 1987 compara los resultados obtenidos de dos electrodos de referencia de platino en presencia de sulfato de sodio a 900°C. Empleando curvas de polarización

▼ Los recipientes de los electrodos de referencia deben de poseer dos propiedades: 1. No permitir la contaminación de la sal de trabajo y 2. Permitir contacto eléctrico entre los dos tipos de sales.

para recipientes de mulita y óxido de zirconia, encontrando que las dos curvas de polarización son virtualmente idénticas excepto en el potencial de corrosión presentando un desplazamiento no muy grande a causa de la basicidad de la sal.

Existen diferentes alternativas para construir un electrodo de referencia. Rapp y Zhang [62], sugirieron un electrodo de platino con un tubo de zirconia en donde se introduce la sal fundida. Así como también el electrodo de referencia llamado sensor de sodio, Plata/Sulfato de Plata ($\text{Ag-Ag}_2\text{SO}_4$), se elabora con un recipiente tubular que resista la alta temperatura (tubos de mulita, cuarzo o silica) y que por uno de los extremos cuente con una membrana porosa, además de contener la sal de referencia ($0.1 \text{ Ag}_2\text{SO}_4\text{-}0.9 \text{ Na}_2\text{SO}_4$), como material inerte se introduce una varilla de plata. La sal de referencia o el recipiente del electrodo debe tener la característica de ser un electrolito conductor del Na^+ para tener buena estabilidad en medios ácidos

Los electrodos de referencia de plata, pueden fabricarse a base de cloruros o sulfatos de acuerdo a los medios corrosivos que se trabajen en los experimentos. Generalmente los electrodos de plata/sulfato de plata se puede emplear en sales fundidas de sulfatos o de carbonatos. Los electrodos deben de contener 0.1 fracción molar de AgCl o Ag_2SO_4 según sea la aplicación que le se vaya a dar [63].

Leblanc P. P. y Rapp R. A. [64] en 1992, sugieren un electrodo de referencia para medir propiedades ácido-base de condensados fundidos de ceniza formada por la combustión de productos gaseosos. Este electrodo consiste de un tubo de mulita, silica, etc. un sistema ternario de sal de referencia ($\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) y una varilla de alambre de platino; con este electrodo se puede trabajar el monitoreo electroquímico de la química de los condensados. Por ejemplo la corrosión en caliente requiere el uso de electrodos de referencia en un intervalo de temperatura de 500° a 700°C . El electrodo de Ag / Ag^+ , normalmente es usado para medir la basicidad de la sal fundida, y no es recomendable utilizarlo a temperaturas alrededor de los 900°C o en sales como sulfato de sodio, sodio o sulfato de sodio-vanadatos.

3.2.3 Preparación de los Electrodo de Trabajo

De los tubos comerciales de aceros (SA213-T22 e Inoxidable SA213-TP347 H) para la zona de alta temperatura (tubería de: $\phi = 5.397 \text{ cm}$ (2.125") Esp. = 0.355 cm (0.140")), se cortaron secciones longitudinales, las cuales fueron rectificadas para obtener barras en forma cilíndricas de 1/8', se cortaron secciones de esta barra rectificada para obtener probetas de 2.54 cm (1") de largo y 0.317 cm (1/8") de diámetro, así como también machueladas por un extremo con rosca de 0.238 cm (3/32").

Una vez obtenidos los electrodos de trabajo se procedió a realizar la conexión eléctrica con ayuda de varillas de cobre de 0.079 cm (1/32") roscadas para ser conectadas con los electrodos de trabajo. La conexión del electrodo se protege introduciéndola en un tubo de cuarzo de 1/4' sellado con cemento cerámico (ver figura 17).

Todas las muestras se lijaron previamente a cada ensayo con lija de carburo de silicio grado 1000, desengrasadas con acetona y limpiadas con agua destilada.

3.2.4 Preparación de las Sales Fundidas

El medio agresivo que se empleó consistió de una mezcla sólida de sales de Pentóxido de Vanadio V_2O_5 y Sulfato de Sodio Na_2SO_4 grado reactivo. La composición de mezcla de sal empleada (% en peso) fue la siguiente 80 % de V_2O_5 y 20% de Na_2SO_4 , cuyo punto de fusión es de $618^\circ C$ (ver figura 18) .

La cantidad de mezcla de sal empleada para cada experimento fue 30 gr. (pesada en balanza granataria) utilizándose siempre una sal fresca para no tener problemas de contaminación o de porcentajes erróneos. Cada mezcla empleada, antes de usarse se mezcló por agitación.

La composición de las sales empleadas resulto ser la misma tanto para la sal de trabajo como la sal de referencia.

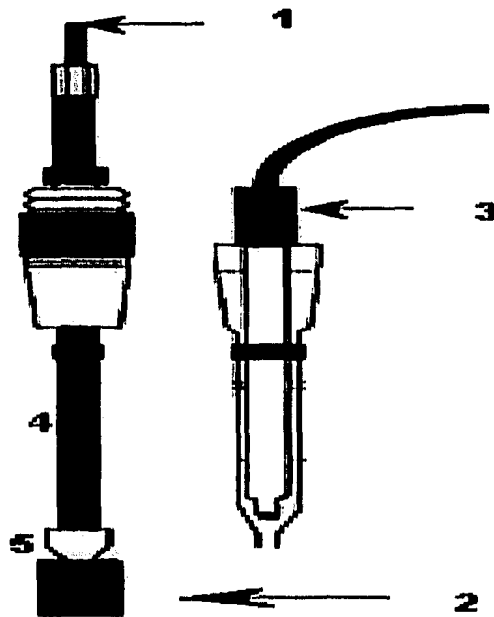


Figura 17. 1. Conexión eléctrica, 2. Electrodo de trabajo, 3. Electrodo de referencia, 4. Tubo de cuarzo y 5. Cemento cerámico.

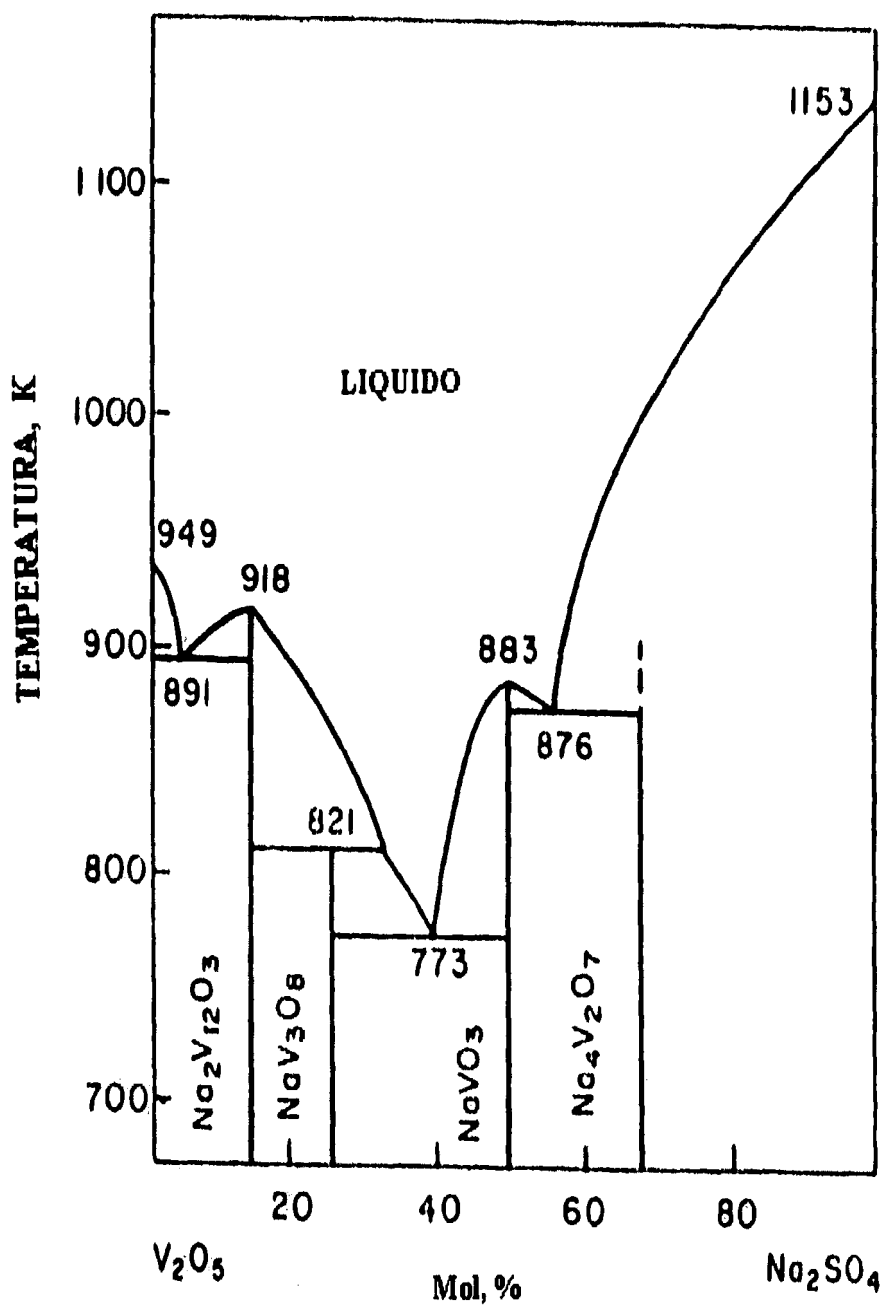


Figura 18. Diagrama de Fases para el Sistema Binario V₂O₅ - Na₂SO₄^{xxvii}

3.2.5 Atmósfera

Las pruebas de corrosión electroquímica y termogravimétricas se realizaron con atmósfera de aire estático.

^{xxvii} Otero E. [et al.] "Estudio por métodos electroquímicos de la resistencia a la corrosión de la aleación IN-657 a 950 K en contacto con mezclas Na₂SO₄-V₂O₅ fundidas" Rev. Metal. 25. (4) 1989, p.255.

Para las pruebas termogravimétricas se empleó una atmósfera de aire, por seguridad del equipo, dado que no se puede introducir gases corrosivos para no dañar el sistema electrónico de la balanza.

3.2.6 Determinación de la Resistencia Eléctrica de las Sales Fundidas

Con el propósito de medir la resistencia del medio corrosivo, se procedió a determinar la resistencia eléctrica de la mezcla de sal empleada, utilizando dos alambres de platino (de 20 cm de longitud y 0.5 mm de diámetro) en contacto con el medio corrosivo, estos alambres estuvieron separados por tubos de cuarzo, presentando una separación de aproximadamente 1cm. Se obtuvieron los valores de resistencia eléctrica en un multimetro digital en modo Ohmetro.

La medición de la resistencia eléctrica se realizó de la siguiente manera:

- Para tres diferentes sales: 1. Mezcla 80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4 , 2. Pentóxido de Vanadio V_2O_5 y 3. Sulfato de Sodio Na_2SO_4 .
- Se pesaron las cantidades de sales correspondientes, 30gr.
- Se mezclaron y colocaron en un crisol de cuarzo.
- El crisol se colocó en el soporte de la celda electroquímica.
- Desde temperatura ambiente hasta la temperatura de fusión de cada una de las sales, se fueron tomando lecturas de temperatura y resistencia eléctrica, cada 50°C manteniendo la temperatura 5 minutos antes de incrementar la misma.
- Se grafican los resultados de resistencia eléctrica vs. temperatura, para conocer el intervalo donde se presenta la conductividad de las sales.

3.3 Mediciones de las Técnicas Electroquímicas

Para poder obtener una información instantánea de la velocidad de corrosión se hace uso de mediciones electroquímicas. el arreglo experimental que se empleó para la medición de estas técnicas es un sistema de tres electrodos. Los electrodos de trabajo fueron los aceros ya mencionados, como referencia un electrodo de platino y como electrodo auxiliar un alambre de platino o en ocasiones otro material idéntico al electrodo de trabajo. Dentro del mismo arreglo para determinar la temperatura de las sales de trabajo se utilizó un termopar tipo K, protegido por un tubo de cuarzo. También se empleó tubería de cobre para entrada y salida de gases. Todos los electrodos de la celda electroquímica son desengrasados y limpiados previamente a cada ensayo con acetona y agua destilada.

Para dar inicio a las pruebas de corrosión electroquímica por sales fundidas. La celda de corrosión se coloca en el horno, se registra en el display la temperatura a la cual se va a realizar la prueba corroborando ésta misma con el termopar colocado dentro de la celda.

3.3.1 Mediciones del Potencial a Circuito Abierto/Tiempo

Usando un arreglo de tres electrodos a una temperatura de 620°C para una mezcla de sales de 80 %V₂O₅ -20%Na₂SO₄ se determina el comportamiento del potencial a circuito abierto contra el tiempo para los aceros en estudio, durante 24 minutos con intervalos de 1 minuto.

La variación del potencial a circuito abierto contra el tiempo en una atmósfera de aire estático, nos representa el comportamiento del electrodo de trabajo cada minuto para así saber cuando el potencial se mantiene constante.

3.3.2 Curvas de Polarización

Se emplearon curvas de polarización para el estudio de los aceros mencionados en el intervalo de temperatura de 540-680°C. Las mediciones se realizaron con un equipo electroquímico Gill 8AC y Auto Tafel ACM programado por una computadora personal y su respectivo software, las pruebas se realizaron con un barrido de potencial de ± 300 mV a partir del potencial de corrosión y una velocidad de polarización de 60 mV/min. Con este nivel de polarización quedan perfectamente definidas las pendientes de Tafel en las curvas de polarización anódica y catódica.

El procedimiento experimental se realizó de la siguiente manera:

- Una vez conocido el intervalo de monitoreo se procede a calentar el horno a la temperatura más baja dejando dos horas de homogeneización para la celda de corrosión: una vez alcanzada la temperatura se inicia las pruebas de corrosión por sales fundidas mediante esta técnica. Después de haber realizado la primer prueba se procede a incrementar la temperatura y continuar realizando experimentos mediante curvas de polarización, cada vez que se llega a cada una de las temperaturas señaladas en el intervalo de monitoreo se deja 30 minutos para que se homogeneice la sal de trabajo. Una vez terminado el monitoreo de la corrosión de los aceros en estudio se procedió a analizar los resultados y obtener la velocidad de corrosión para después graficar la velocidad de corrosión vs. la temperatura.

- Como segundo procedimiento a una temperatura de 620°C para un tiempo de 48 horas se realizan pruebas mediante la técnica de extrapolación de Tafel. Para determinar la velocidad de corrosión como función del tiempo a una temperatura constante se monitorea la velocidad de corrosión cada dos horas y una vez concluida esta etapa se procede a graficar la velocidad de corrosión vs. el tiempo.

3.3.3 Ruido Electroquímico

Con el empleo del Ruido electroquímico se determinan las fluctuaciones aleatorias del potencial o de la corriente del material sujeto a corrosión por depósitos salinos. Al aplicar esta técnica no se altera el estado del sistema en estudio, ya que no se aplica ninguna perturbación externa para realizar las mediciones. El concepto de ruido electroquímico es un comportamiento inversamente proporcional al intervalo de frecuencia, a menor frecuencia mayor amplitud.

Las mediciones de ruido electroquímico se llevaron a cabo en un equipo electroquímico, ACM Gill 8 AC. programado por una computadora personal y su respectivo software. La adquisición de datos se realizó almacenando 1024 datos con una frecuencia de muestreo de 1 Potencial /segundo.

El procedimiento experimental fue el siguiente:

- Se colocó la celda de corrosión una vez que el horno llega a la temperatura de 620°C y se procede a la adquisición de datos. La experimentación de ruido electroquímico se llevo a cabo empleando los siguientes arreglos (se utiliza alambre de platino como electrodo auxiliar):
 1. Electrodo de referencia vs. electrodo de referencia
 2. Electrodo de referencia vs. Electrodo de trabajo

Este procedimiento se repite para diferentes periodos de tiempo: 1, 3 y 6 horas.

3.4 Análisis Termogravimétrico, TGA

3.4.1 Preparación de Muestras

De los tubos comerciales de aceros (SA213-T22 e Inoxidable SA213-TP347H) para la zona de alta temperatura (tubería de: $\phi = 5.397$ cm (2.125") Esp. = 0.355 cm (0.140") se cortaron secciones longitudinales, las cuales fueron rectificadas para obtener barras en forma de paralelepípedo rectangular de 1.0 x 10 x 0.2 cm. Con la cortadora se seccionaron estas barras para obtener muestras de 0.5 x 0.5 x 0.2 cm, aproximadamente.

Las muestras que fueron obtenidas de la barras rectificadas se desbastaron con lijas de carburo de silicio, grado 180 hasta 1500, así como también se desengrasaron con acetona y limpiaron con agua destilada, posteriormente se pesaron en una balanza analítica para obtener su peso inicial y con un micrómetro obtener las dimensiones de las mismas.

Una vez preparadas las muestras para análisis termogravimétrico se procedió a cubrir* las muestras con una capa de sal que representa al medio corrosivo (80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4) las cuales estarán expuestas al intervalo de temperatura designado (540°C-680°C) y tiempos de 24 horas.

3.4.2 Análisis Termogravimétrico

El Procedimiento para realizar las pruebas de análisis termogravimétrico se realizó de la siguiente manera:

- Preparadas las muestras para análisis se procede a encender el equipo TGA (30 minutos antes de cada experimento) y la computadora para introducir los datos de prueba (ver figura 19).
- Se coloca la charola de platino limpia de 100 μ l en una plataforma y se tara la charola. Automáticamente el TGA carga la charola, eleva el horno, pesa la charola y la vuelve a descargar. Una vez pesada la charola de platino (recipiente de muestras) se coloca la muestra sin sal y se pesa, posteriormente es preparada la muestra con la sal de trabajo, cerrando el horno y pesando nuevamente la muestra (figura 20.).
- En la computadora se introducen los parámetros de la prueba como: Tiempo de exposición (24 hrs), rampa de temperatura (100°C/min), isoterma designada (intervalo de temperatura 540° a 680°C), equilibrio empleado (50°C). Las pruebas se realizan en aire estático.

3.5 Caracterización de las Sales

3.5.1 Análisis Térmico Diferencial, DTA

A través de este análisis se miden los cambios de calor de la diferencia de temperatura entre la sal de trabajo (80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4) y un material de referencia inerte (alúmina) como una función de la temperatura, en el calentamiento (10°C/min hasta 640°C), enfriamiento (10°C/min de 640°C hasta temperatura ambiente) en una atmósfera

* El procedimiento de cobertura se realizó: utilizando una espátula de acero Inox. (desengrasada) para adherir una delgada película de sal (80% V_2O_5 + 20% Na_2SO_4) sobre toda la superficie de la muestra.

inerte de N_2 , tomando un flujo de 50ml/min. con la finalidad de poder determinar el punto de fusión y los cambios de fase de la misma sal. La muestra nuevamente fue ensayada con las mismas características, la finalidad de poder corroborar los primeros resultados y tener la certeza que los valores reportados en la primer prueba fueron los correctos (ver figura 21-22).

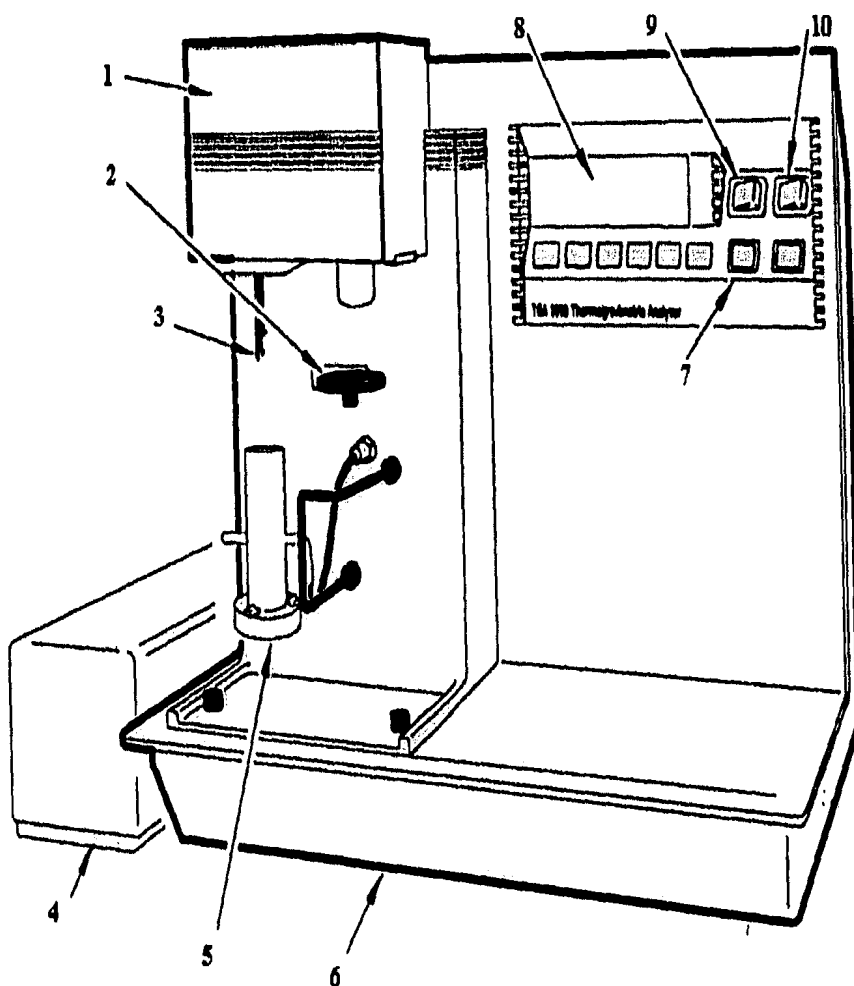


Figura 19. Equipo de Análisis Termogravimétrico, TGA (1. Balanza, 2. Charolas, 3. Termopar, 4. Intercambiador de calor, 5. Horno, 6. Gabinete, 7-8-9-10. Fuente de Poder y Carátula.

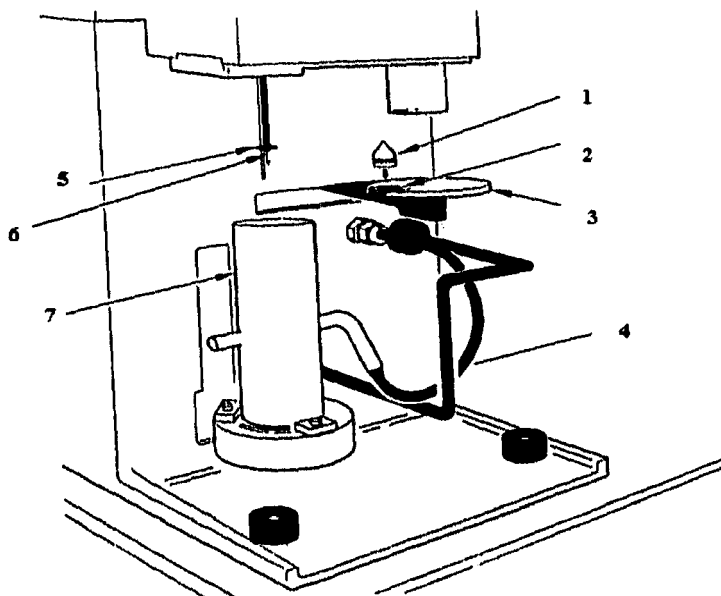


Figura 20. Colocación de la muestra de trabajo en el equipo de análisis termogravimétrico: 1. charola de muestras, 2. modulo de muestras, 3. plataforma de muestras, 4. entrada de gas inerte, 5. termopar, 6. gancho de sosten de la charola, 7. horno.

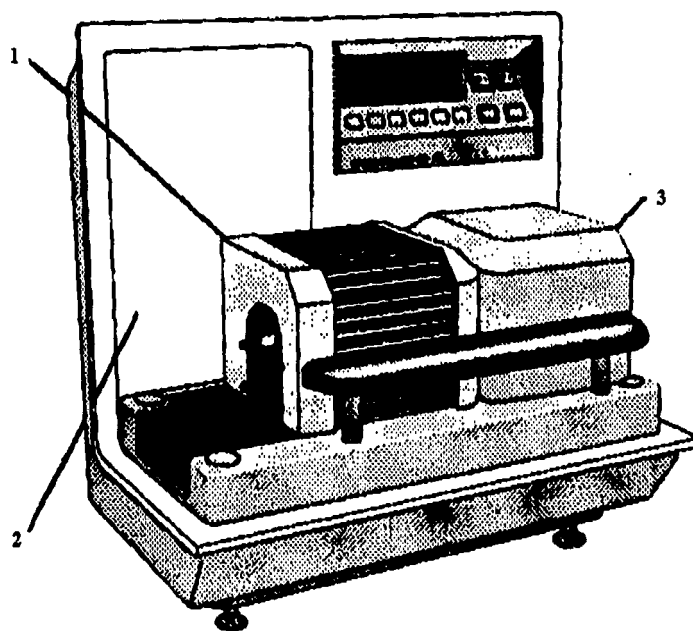


Figura 21. Equipo de Análisis Diferencial Térmico, DTA (1. Horno, 2. Balanza, 3. Gabinete).

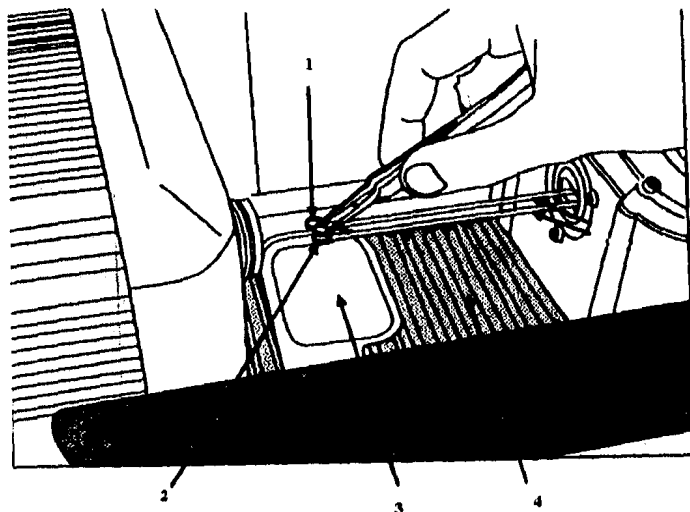


Figura 22. Colocación de la Muestra de trabajo (1.Muestra de Referencia, 2. Charola de la Muestra de trabajo, 3. Charola de Recolección, 4. Cubierta Protectora..

3.6 Análisis Microscópico

3.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido

Las probetas que fueron ensayadas por métodos electroquímicos y termogravimétricos en la mezcla de sal corrosiva (80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4) se analizaron en un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-5800LV / EDAX), observando la morfología de los productos de corrosión y distribución de los elementos Fe, Cr, Ni, V, Na y S en la superficie y sección transversal de las probetas

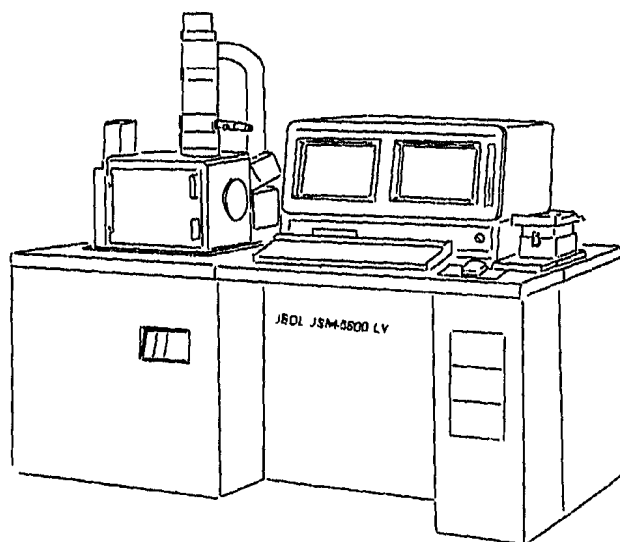


Figura 23. Microscopio Electrónico de Barrido (JEOL JSM-5800LV / EDAX).

CAPITULO 4. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la parte experimental, al valorar el comportamiento electroquímico y termogravimétrico de dos aceros de uso frecuente de centrales termoeléctricas, bajo condiciones de corrosión en presencia de una mezcla de sales fundidas (80% V_2O_5 - 20% Na_2SO_4) en un intervalo de 540° - 680°C.

4.1 Análisis Químico de los Materiales

Los resultados de la composición química de los aceros es el siguiente:

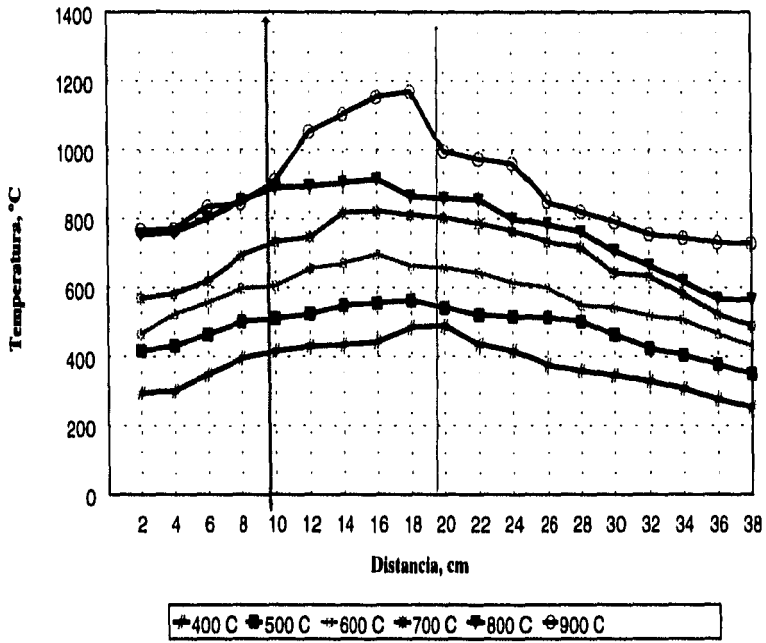
Aceros:	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Otros	Fe
SA213-T22	0.09	0.31	0.49	0.015	0.01	-----	2.19	0.91	-----	Balance
SA213-TP347H	0.08	0.49	1.5	0.024	0.004	12.3	18.45	-----	0.72 Cb + Ta	Balance

Tabla 2. Composición Química de los Aceros Evaluados (% en peso).

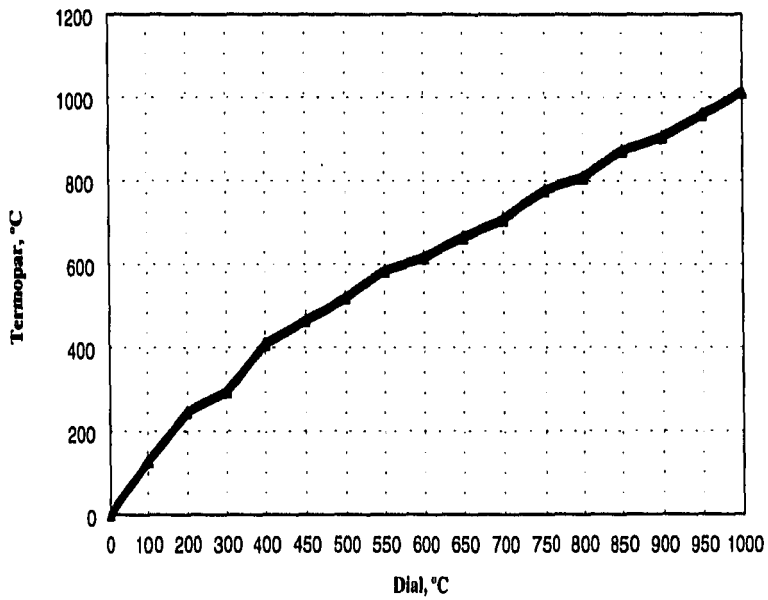
4.1.1 Horno de Alta Temperatura

Para conocer el intervalo más caliente del horno a través de toda su longitud se obtuvo la gráfica de temperatura contra distancia (longitud del horno) ver gráfica 1., colocando un termopar tipo K en el interior del horno (desde el fondo hasta la superficie) cada dos centímetros se fue subiendo el termopar; esto se hizo para diferentes temperaturas (400, 500, 600, 700, 800 y 900°C), con esto se encontró el intervalo óptimo de la parte más caliente del horno.

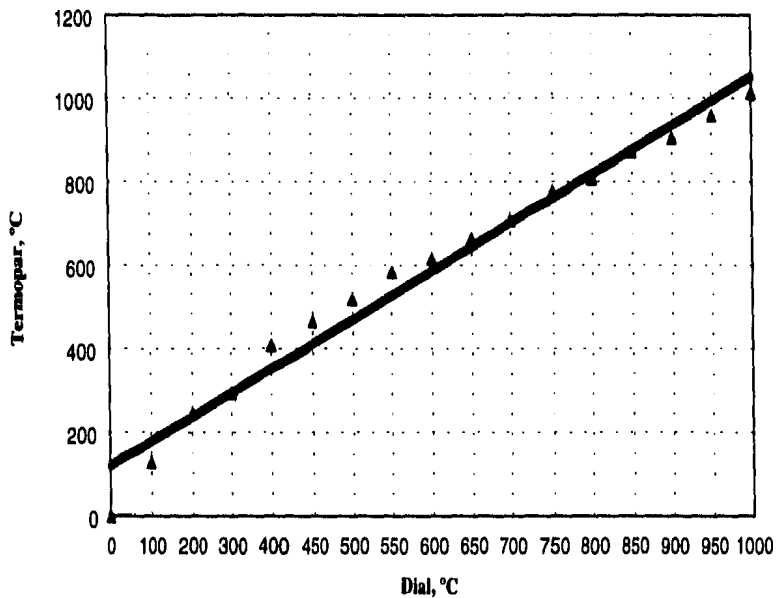
Una vez conocido el intervalo óptimo (16 cm de distancia del fondo del horno hacia la superficie) se colocó un termopar tipo K en el centro del horno, obteniendo la calibración del horno a través del registro de las temperaturas del termopar contra las del indicador del horno y ajustando la curva por mínimos cuadrados y así obtener la pendiente de la misma (ver gráfica 2-3).



Gráfica 1. Intervalo Óptimo del Horno (zona más caliente del horno a través de toda su longitud).



Gráfica 2. Calibración del Horno Temperatura vs. su indicador digital.



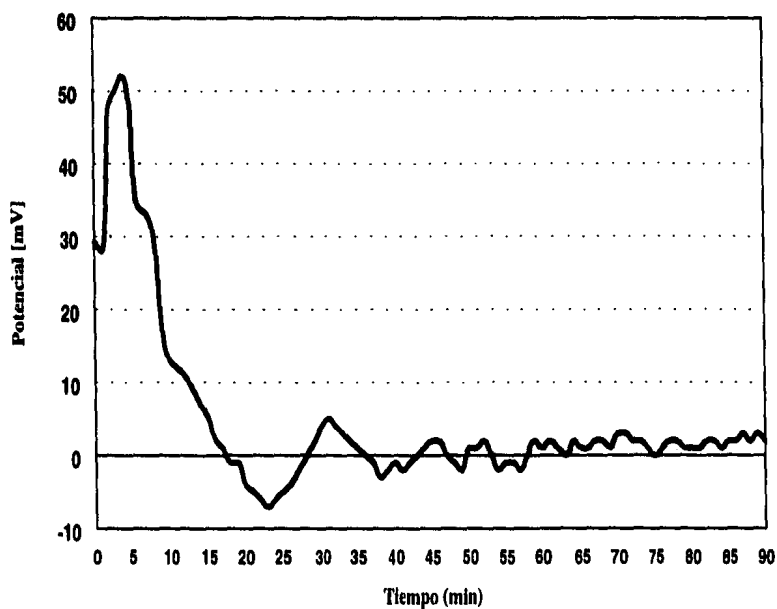
Ajuste de la Curva

Gráfica 3. Calibración del Horno Temperatura vs. su indicador del horno. Ajuste de la Curva.

4.2 Construcción del Sistema

Para la realización de los experimentos electroquímicos en sales fundidas se realiza la construcción del sistema: Celda de corrosión y electrodo de referencia.

4.2.1 Mediciones del Electrodo de Referencia de Platino.



Gráfica 4. Mediciones de Potenciales entre dos Electrodo de Referencia de Platino. Sal de trabajo y referencia 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄.

En la gráfica 4 se muestran los resultados de las mediciones del potencial de dos electrodos de referencia idénticos, donde nos representan como función del tiempo en qué momento se mantiene constante dicho potencial.

De las dos membranas porosas que fueron ensayadas, sólo una, la del cemento cerámico fue la que tuvo mayor consistencia en el tiempo no presentando degradación prematura como fue el caso del cemento refractario.

4.3 Mediciones de las Técnicas Electroquímicas

4.3.1 Determinación de la Resistencia Eléctrica de las Sales Fundidas

La degradación que sufren los metales en presencia de sales fundidas ocurre generalmente a temperaturas superiores a las de fusión de las sales. Es por esta razón que evaluar la resistencia eléctrica del medio para saber si posee propiedades de conducir la corriente eléctrica es de suma importancia; ese poder conductor variará sobre un amplio intervalo de la sustancia.

Conocer en qué momento el medio corrosivo se vuelve más conductor y en qué intervalo podremos trabajar con determinado medio sin problemas en el comportamiento electrolítico. Esto nos permitirá conocer si el intervalo de trabajo experimental entra dentro del intervalo conductor de la sal.

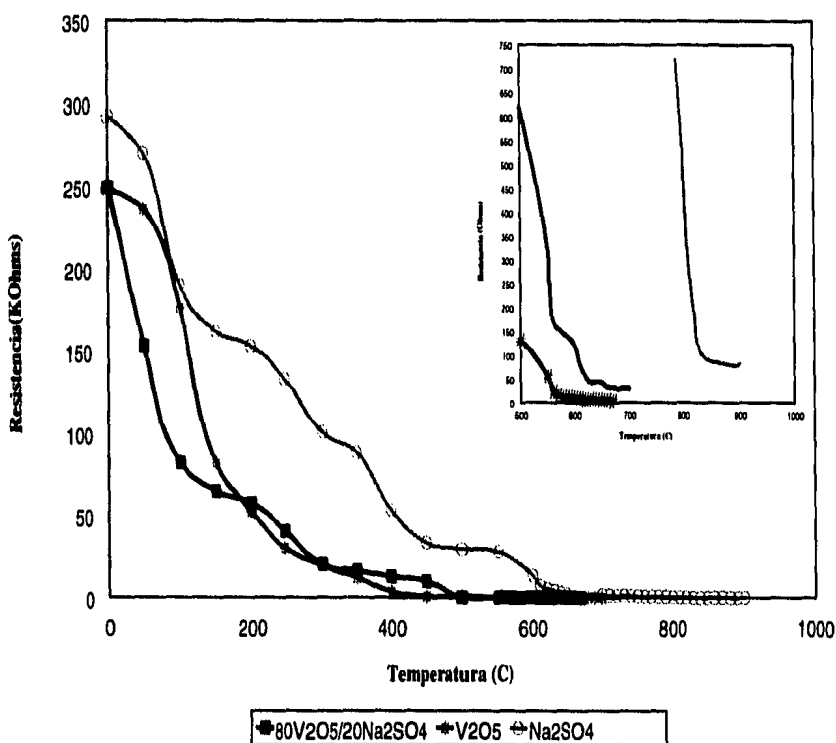
Con el propósito de medir la resistencia del medio corrosivo, se obtuvieron valores para tres diferentes sales:

1. Mezcla 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ punto de fusión 618°C
2. Pentóxido de Vanadio V₂O₅ punto de fusión 690°C y
3. Sulfato de Sodio Na₂SO₄ punto de fusión 884°C.

En la gráfica 5. se muestran los resultados obtenidos para evaluar la resistencia eléctrica del medio corrosivo contra la variación de la temperatura. A partir de los datos de la gráfica notamos el comportamiento que presentan las sales puras y mezcla al presentar mayor conductividad a medida que se incrementa la temperatura. Además los resultados de esta gráfica nos ilustran en qué intervalo de temperatura las sales presentan propiedades de un electrolito.

La mezcla de sales 80% V₂O₅ - 20% Na₂SO₄ presenta un intervalo de trabajo de los 550° a 660°C con una resistencia de 3.9 a 6.8 ohms. Mientras que las sales en estado puro como el pentóxido de vanadio tiene un intervalo de 620° a 710°C con una resistencia de 30.2 a 33.4 ohms, y el sulfato de sodio puro se tiene un intervalo de 840 a 910°C con una resistencia de 79 a 86 ohms.

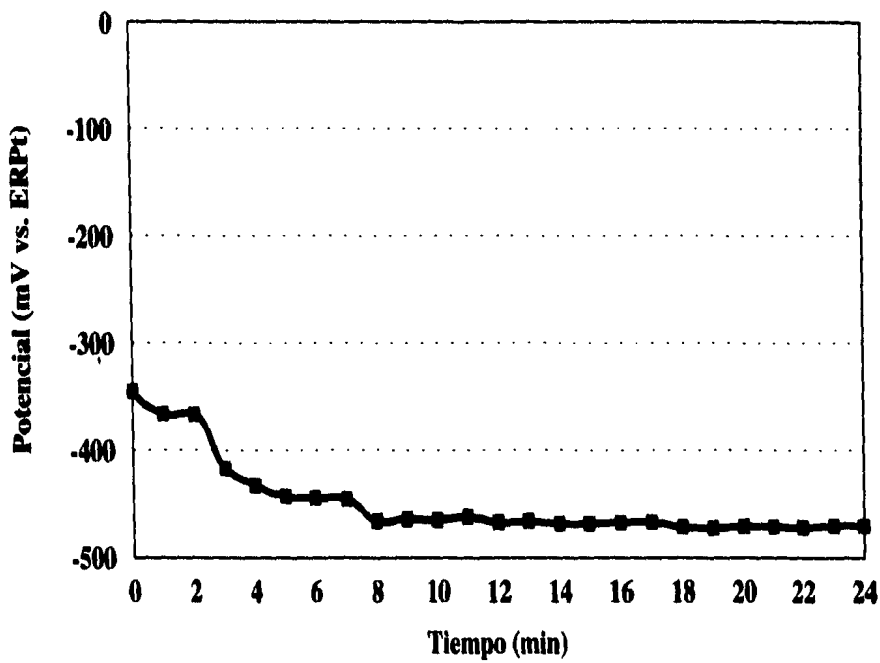
De los resultados obtenidos, nos podemos dar cuenta que el intervalo de trabajo de experimentación coincide con el de la mezcla de sales y de acuerdo a los valores anotados, la conductividad de las sales aumenta a medida que se incrementa la temperatura hasta llegar a ser prácticamente constante y conforme aumente la temperatura se tendrá un medio más conductor hasta alcanzar la fusión.



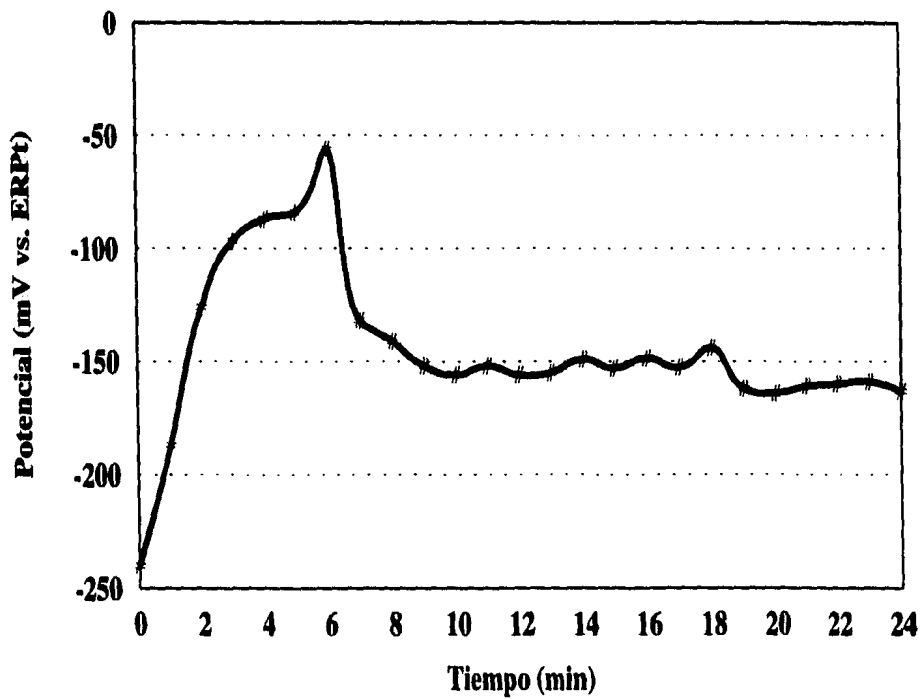
Gráfica 5. Determinación de la Resistencia Eléctrica de las Sales de Trabajo.

4.3.2 Mediciones del Potencial a Circuito Abierto/Tiempo

Empleando el arreglo de tres electrodos y a la temperatura de 620°C para la mezcla de sales de trabajo se obtuvieron mediciones del potencial a circuito abierto contra el tiempo para los aceros de esta investigación, presentando una respuesta satisfactoria al mantenerse el potencial casi constante a partir de los 10 minutos hasta los 24 minutos para el acero SA213-T22 (gráfica 6) y a partir de los 6 minutos pero con varias fluctuaciones hasta los 24 minutos en el caso del acero inoxidable SA213-TP347H (gráfica 7).



Gráfica 6. Medición del Potencial a circuito abierto vs. tiempo del Acero SA213T22 en presencia de la sal de trabajo a 620 °C.



Gráfica 7. Mediciones del Potencial a circuito abierto vs. tiempo del Acero SA213P 347H en presencia de la sal de trabajo a 620°C.

4.3.3 Curvas de Polarización

Para obtener la velocidad de corrosión se procedió a emplear la técnica de extrapolación de Tafel, de donde se obtuvieron los parámetros electroquímicos como el E_{corr} , i_{corr} y así posteriormente sacar el valor de la velocidad de corrosión.

Las pendientes de Tafel anódica y catódica fueron tomadas de las curvas de polarización potenciodinámicas con la región lineal en el intervalo de ± 100 mV pero alejados ± 20 mV después del E_{corr} a circuito abierto; las curvas de polarización exhibieron una región lineal limitada en ese intervalo con las pendientes de Tafel lineales de 0.3 a 0.5 décadas, las pendientes de Tafel no fueron claramente distinguibles en todos los casos.

El procesamiento de las curvas de polarización se realizó en el Software Microcal Origin 3.5, dado que las pantallas de los Software de los equipos ACM Instruments, no se permite tener una mejor presentación de las mismas. En la figura 24. se tiene una muestra general de como se proceso la información de los parámetros electroquímicos, así como el tipo de gráficos que proporciona el equipo electroquímico, este tipo de análisis se empleo para todos los dos tipos de acero en estudio.

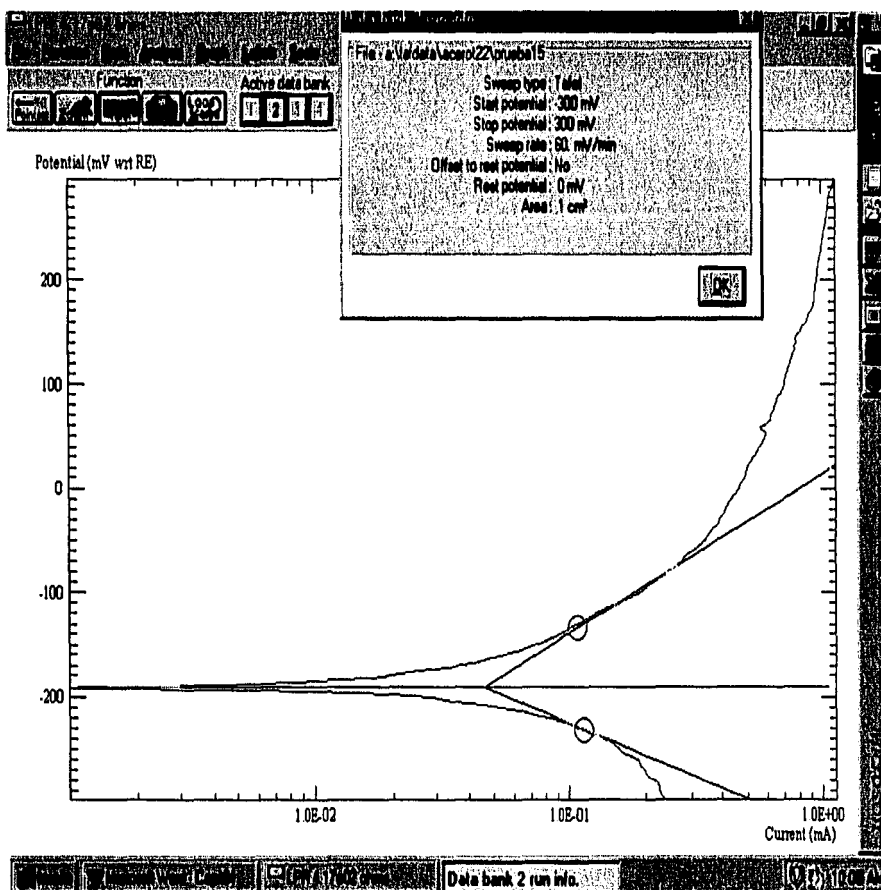
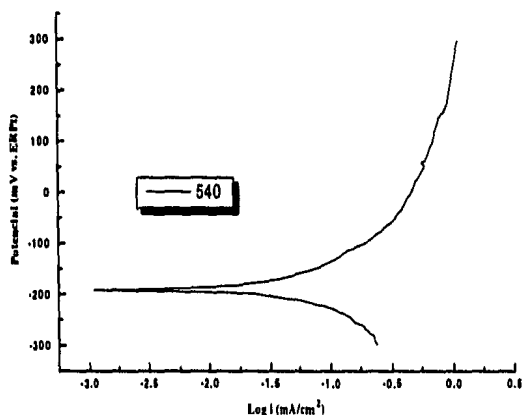


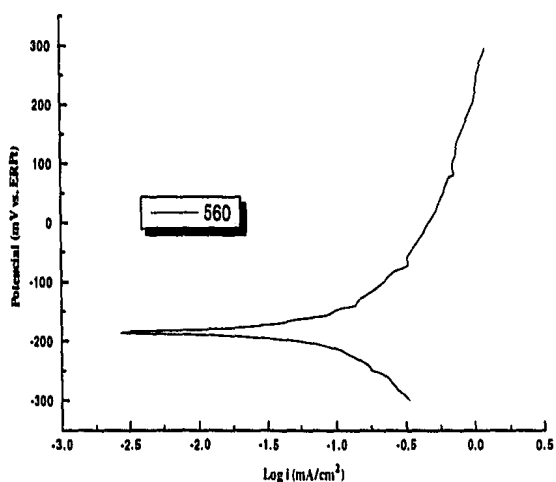
Figura 24. Pantalla del Software ACM Gill 8AC Instruments

Acero SA213-T22

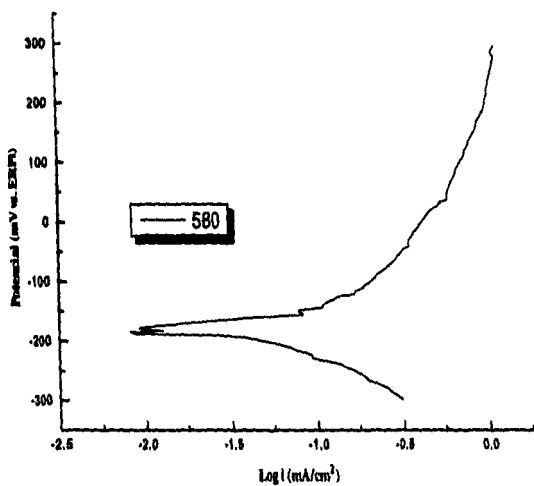
En las gráficas 8 (a-h), se muestran los comportamientos electroquímicos del acero SA213-T22 en el intervalo de muestreo en presencia de las sales de trabajo, obteniéndose las velocidades de corrosión por el técnica de extrapolación de Tafel y en la gráfica 9. se muestra el comportamiento del mismo acero pero ahora juntas todas las temperaturas de estudio, a medida que se incrementa la temperatura se aprecia de los resultados que las curvas de polarización anódica y catódica ilustran un desplazamiento en ambos sentidos mayor y menor respecto de su potencial de corrosión, además las curvas anódicas tienden a incrementarse a causa de una mayor disolución del material en presencia del medio corrosivo.



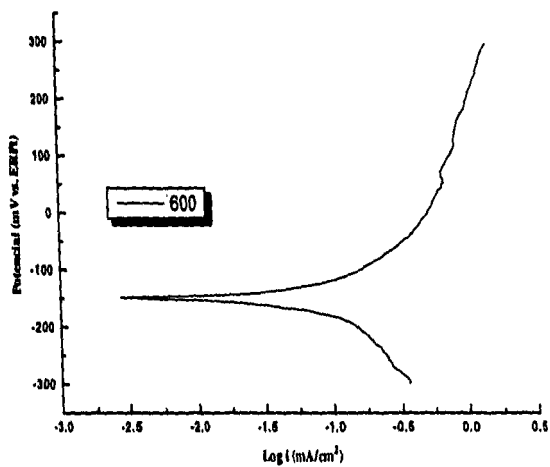
Gráfica 8a.
Acero SA213-T22
Temp. 540°C



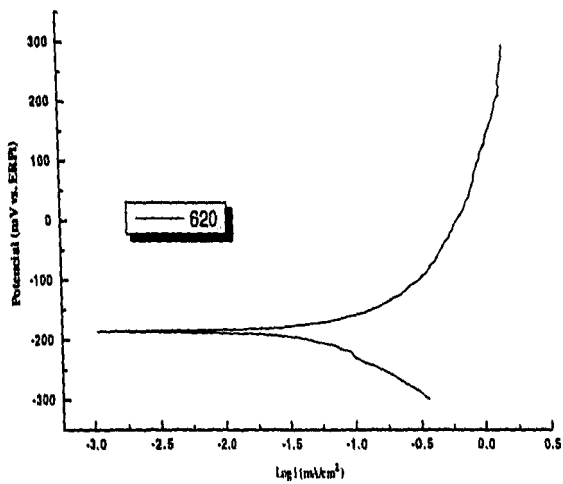
Gráfica 8b.
Acero SA213-T22
Temp. 560°C



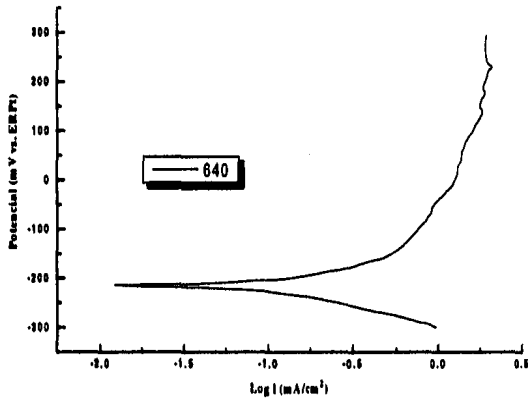
Gráfica 8c.
 Acero SA213-T22
 Temp. 580°C



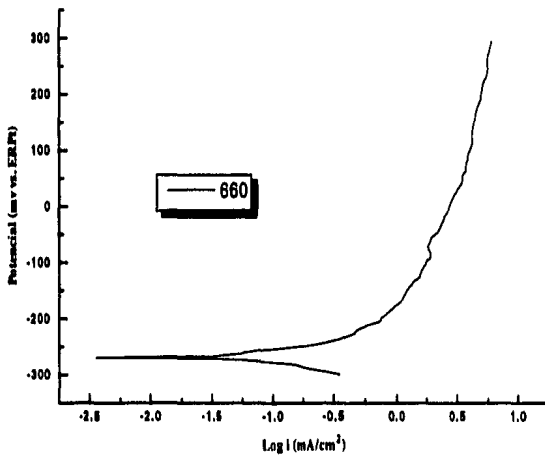
Gráfica 8d.
 Acero SA213-T22
 Temp. 600°C



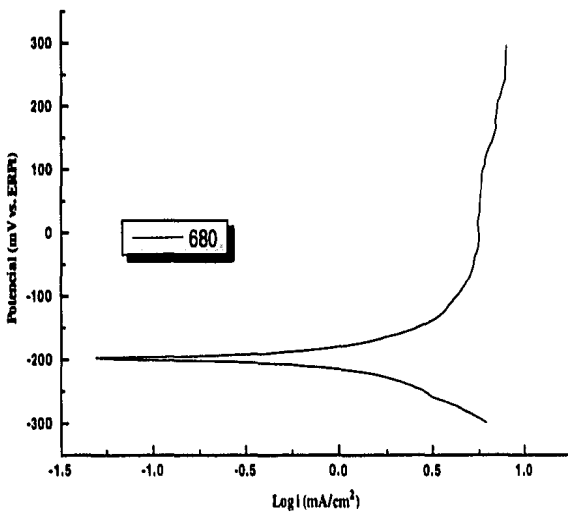
Gráfica 8e.
 Acero SA213-T22
 Temp. 620°C



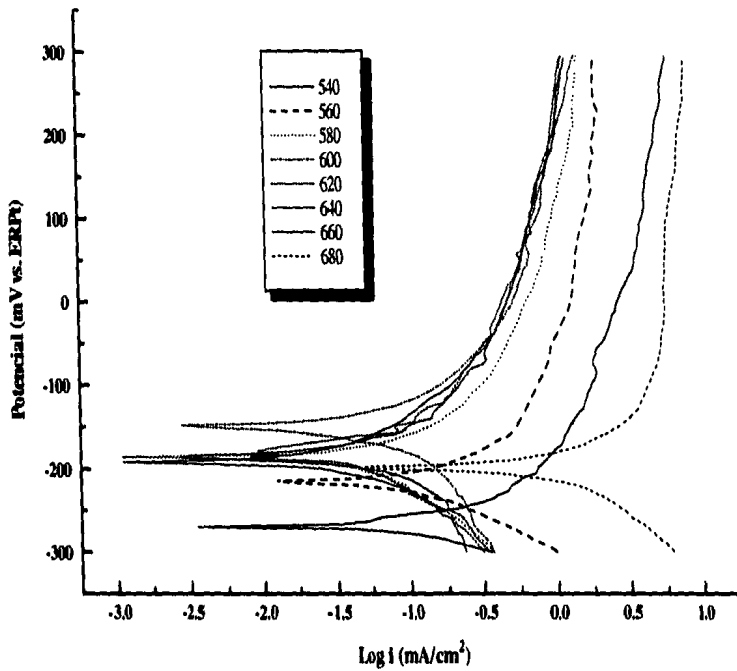
Gráfica 8f.
Acero SA213-T22
Temp. 640°C



Gráfica 8g.
Acero SA213-T22
Temp. 660°C



Gráfica 8h.
Acero SA213-T22
Temp. 680°C



Gráfica 9. Técnica de Extrapolación de Tafel para el Acero SA213-T22.

Intervalo de Temperatura	Velocidad de Corrosión		E_{corr} mV	i_{corr}^* mA/cm ²	R_p Ohms
	(mm/año)	mpy			
540	0.724	28.5	-191.50	$6.26 e^{-2}$	$4.17 e^2$
560	0.76	29.9	-186.03	$6.57 e^{-2}$	$3.97 e^2$
580	0.765	30.1	-185.08	$6.62 e^{-2}$	$3.94 e^2$
600	0.88	34.6	-148.02	$7.61 e^{-2}$	$3.43 e^2$
620	0.97	38.2	-185.26	$8.39 e^{-2}$	$3.11 e^2$
640	1.43	56.4	-213.89	$1.24 e^{-1}$	$2.1 e^2$
660	3.19	126	-269.26	$2.76 e^{-1}$	$9.46 e^1$
680	7.14	281	-197.02	$6.18 e^{-1}$	$4.22 e^1$

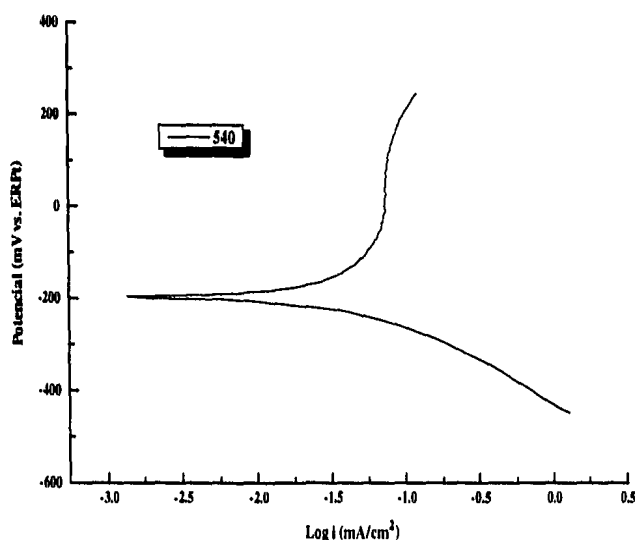
* Los valores obtenidos de la velocidad de corrosión, son calculados empleando la i_{corr} en base a la técnica de Extrapolación de Tafel.

Tabla 3. Parámetros electroquímicos del acero SA213-T22..

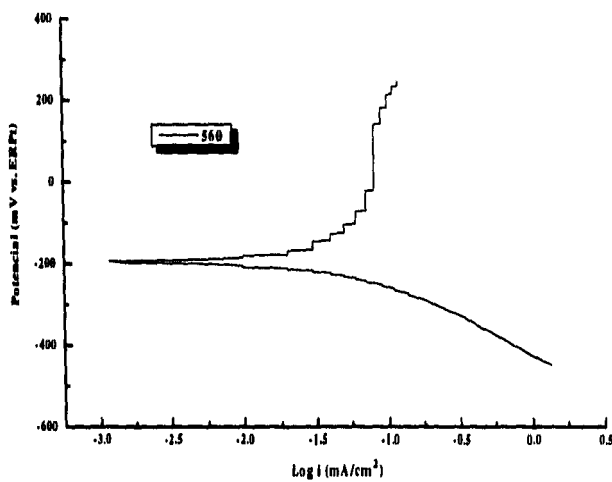
En la tabla 3 se pueden observar los parámetros electroquímicos, donde el acero SA213-T22 a la temperatura de 540°C tiene una velocidad de corrosión del orden de 0.724 mm/año (28.5 mpy), se vuelve más severa después de los 640°C siendo de 1.43 mm/año (56.4 mpy) y llegando a alcanzar 7.14 mm/año (281 mpy) a los 680°C; este incremento de la velocidad de corrosión se da cuando las sales se vuelven más agresivas conforme se aumenta la temperatura y se llega a la temperatura de fusión.

Acero Inoxidable SA213-TP347H

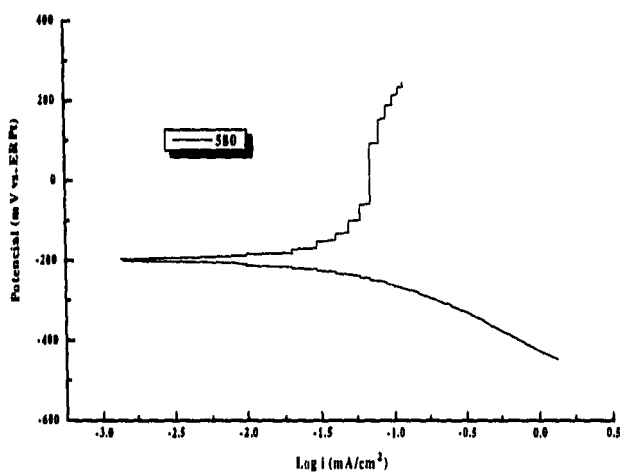
En las gráficas 10 (a-h), se presenta el comportamiento electroquímico del acero inoxidable SA213-TP347H, en el intervalo de 540° a 680°C y en presencia de las sales de trabajo, obteniéndose las velocidades de corrosión por la técnica de extrapolación de Tafel y en la gráfica 11 se muestra el comportamiento del mismo acero pero ahora juntando todas las temperaturas de estudio, y se aprecia de los resultados que las curvas de polarización anódicas y catódicas se desplazan de su potencial de corrosión a potenciales mayores notándose más el desplazamiento a partir de los 640° hasta los 680°C. Por otro lado las curvas catódicas se muestran desplazadas hacia valores mayores de corriente, en cuanto los valores de temperatura son mayores. Una apreciación de las curvas anódicas es el incremento de corriente en intervalos pequeños de potencial (en las partes iniciales de las curvas), lo cual puede atribuir al equipo electroquímico es decir a un barrido/adquisición deficiente.



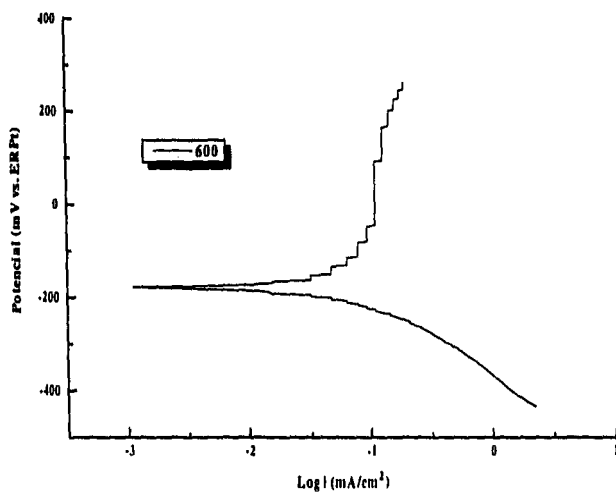
Gráfica 10a.
Acero SA213-TP347H
Temp. 540°C



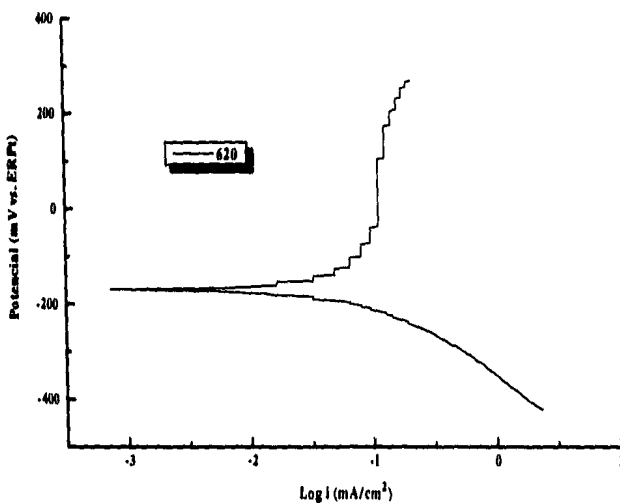
Gráfica 10b.
Acero SA213-TP347H
Temp. 560°C



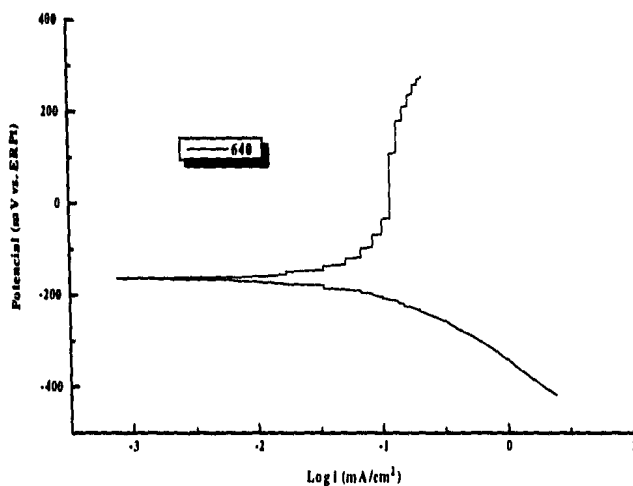
Gráfica 10c.
Acero SA213-TP347H
Temp. 580°C



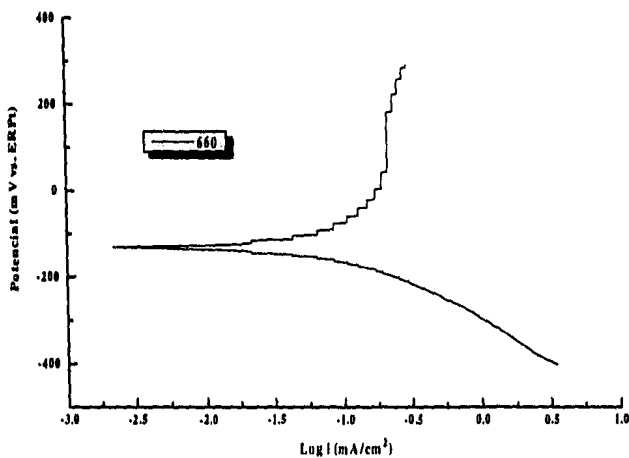
Gráfica 10d.
Acero SA213-TP347H
Temp. 600°C



Gráfica 10e.
Acero SA213-TP347H
Temp. 620°C

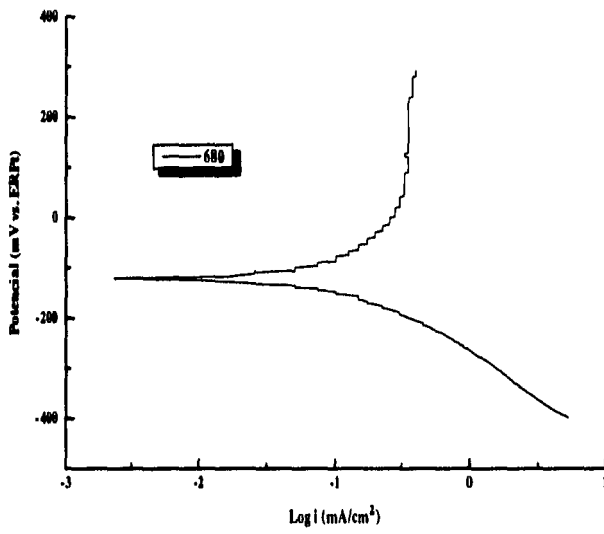


Gráfica 10f.
Acero SA213-TP347H
Temp. 640°C

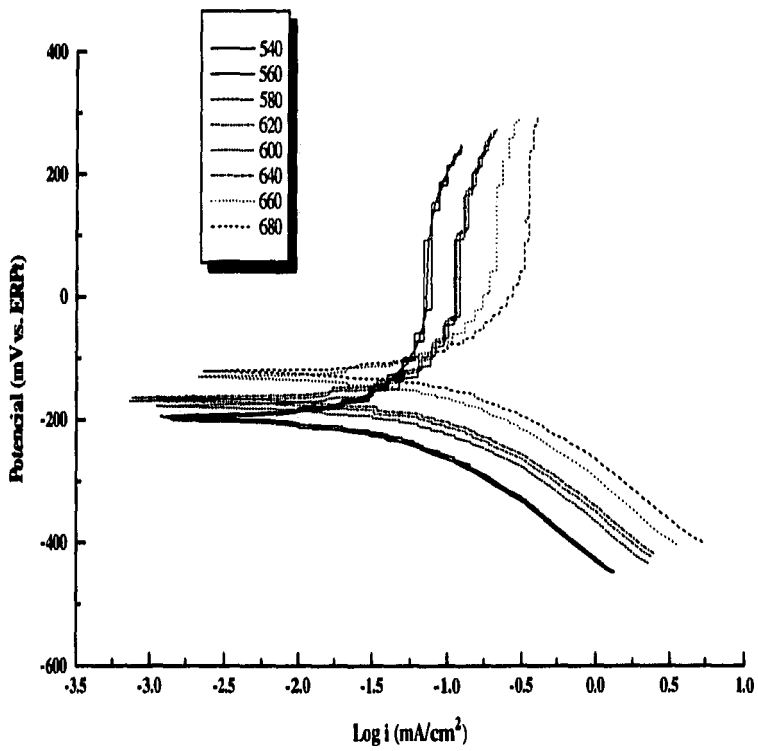


Gráfica 10g.
Acero SA213-TP347H
Temp. 660°C

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**



Gráfica 10h.
Acero SA213-TP347H
Temp. 680°C



Gráfica 11. Técnica de Extrapolación de Tafel para el Acero SA213-TP347H.

Intervalo de Temperatura	Velocidad de Corrosión		E_{corr}	i_{corr}^*	Rp
	(mm/año)	mpy			
540	0.581	22.9	-196.53	$5.03 e^{-2}$	$5.19 e^2$
560	0.608	22.39	-197.51	$5.26 e^{-2}$	$4.96 e^2$
580	0.613	24.1	-200.53	$5.3 e^{-2}$	$4.92 e^2$
600	0.638	25.1	-192.66	$5.52 e^{-2}$	$4.73 e^2$
620	0.657	25.9	-183.29	$5.68 e^{-2}$	$4.59 e^2$
640	0.660	26	-194.01	$5.71 e^{-2}$	$4.57 e^2$
660	0.734	28.9	-174.96	$6.35 e^{-2}$	$4.11 e^2$
680	0.917	36.1	-169.10	$7.93 e^{-2}$	$3.29 e^2$

* Los valores obtenidos de la velocidad de corrosión, son calculados empleando la i_{corr} en base a la técnica de Extrapolación de Tafel.

Tabla 4. Parámetros electroquímicos del acero SA213-TP347H..

La tabla 4, resume para el acero SA213-TP347H los valores obtenidos por extrapolación de Tafel, las velocidades de corrosión a diferentes temperaturas, además de los equivalentes en mm/año y mpy.

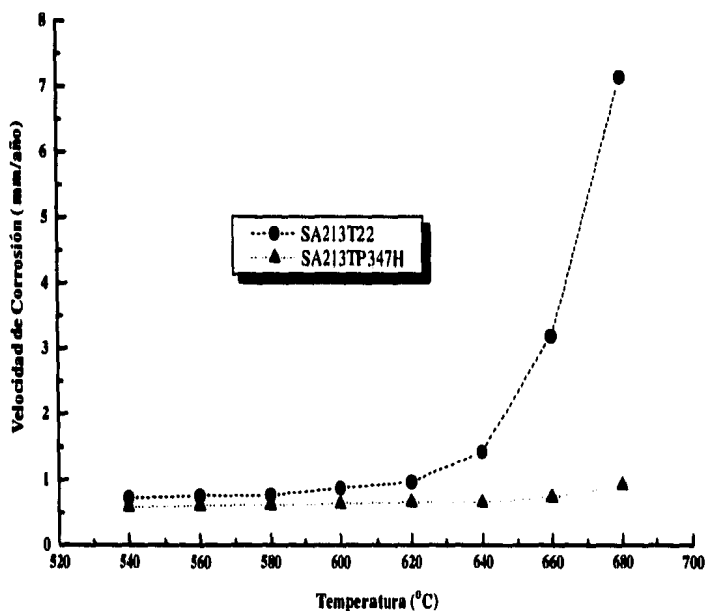
De los resultados obtenidos de las curvas de polarización y reportados en la tabla 4, se puede observar que el aumento de la temperatura provoca un incremento en la velocidad de corrosión, de igual manera que en la i_{corr} , mientras que la Rp tiende a ser menor.

Además se puede notar que el incremento de la velocidad de corrosión de 0.581 mm/año (22.9 mpy) a 540°C no resulta ser muy severo cuando se llega a los 680°C y 0.917 mm/año (36.1 mpy), esto comparado con el acero SA213-T22, debido a que resulta ser un poco más resistente a la corrosión el acero SA213-TP347H en presencia de los depósitos salinos.

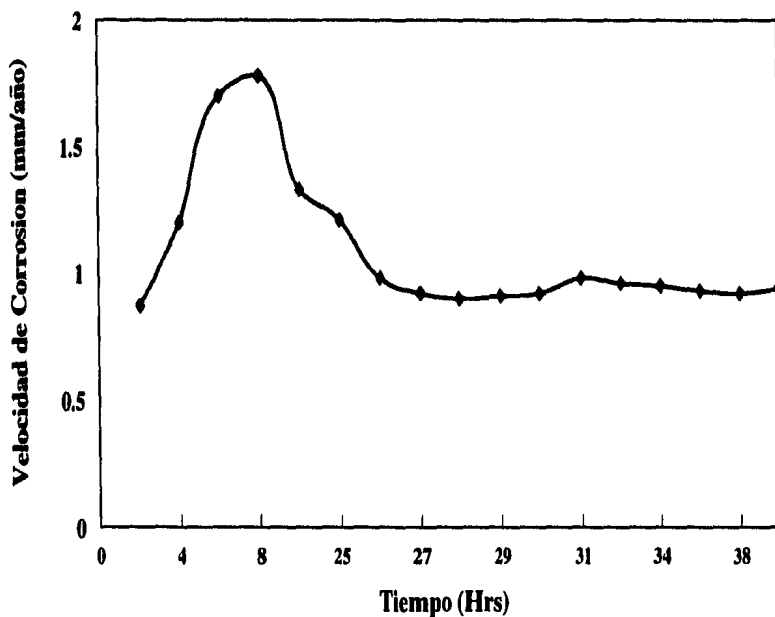
En la gráfica 12, se presenta el comportamiento exponencial que tienen los aceros evaluados electroquímicamente mostrando un incremento en la velocidad de corrosión conforme se incrementa la temperatura. El análisis anterior nos lleva a la conclusión de que el acero inoxidable resulta ser más resistente a la corrosión en presencia del medio corrosivo elegido.

En las gráficas 13 y 14 se muestra el comportamiento de la velocidad de corrosión como función del tiempo para los aceros en estudio, teniendo 40 horas de exposición y una temperatura constante de 620°C, dando como resultado que después de 26 horas la velocidad de corrosión del acero SA213-T22 tiende a permanecer constante [0.93 mm/año (36.61 mpy)] siempre y cuando no se incremente la temperatura, y para el acero

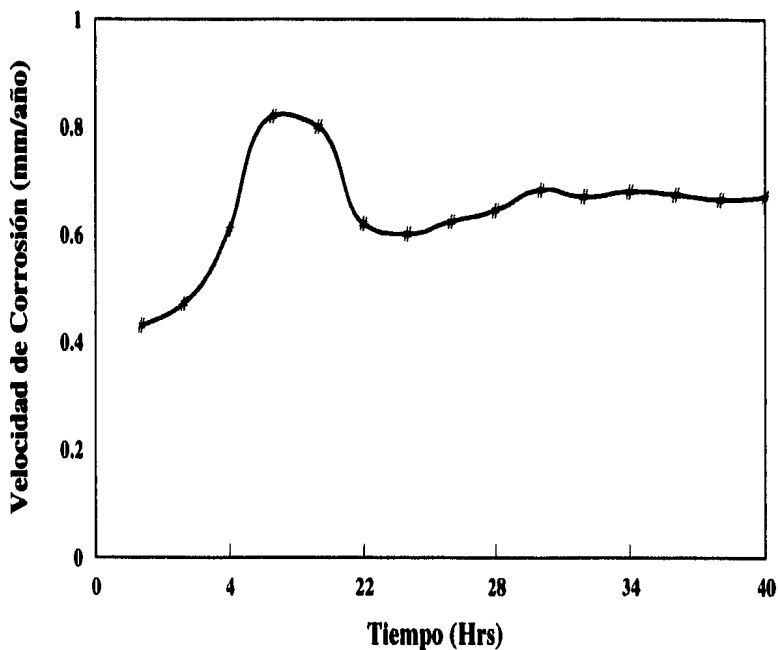
SA213-TP347H después de 22 horas sucede lo mismo [0.645 mm/año (25.39 mpy)], teniendo algunas fluctuaciones no significativas.



Gráfica 12. Determinación de velocidad de corrosión por técnicas electroquímicas vs. la temperatura de la mezcla salina (540°-680°C) para los aceros SA213-TP347H y SA213-T22.



Gráfica 13. Determinación de la velocidad de corrosión por técnicas electroquímicas vs. el tiempo a una temperatura 620°C para el acero SA213-T22.



Gráfica 14. Determinación de la velocidad de corrosión por técnicas electroquímicas vs. el tiempo a 620°C para el acero SA213-TP347H.

Es importante recalcar que la velocidad de corrosión obtenida por este método es una velocidad instantánea y que este tipo de ensayo es destructivo, al utilizar grandes polarizaciones que afectan a la solución y/o al electrolito.

4.3.4 Ruido Electroquímico

Los resultados de las fluctuaciones aleatorias del potencial y de la corriente en el tiempo de los materiales sujetos a corrosión, fueron procesados en el Software MATLAB, con los programas Pot1024B y Cor1024A[®].

La adquisición de datos por la técnica de ruido electroquímico se realizó bajo condiciones espontáneas de corrosión, esto es, en el potencial de corrosión. Con estos experimentos se buscó medir el ruido generado por el electrodo de referencia construido y el electrodo de trabajo.

Los sistemas de electrodos que se utilizan para ruido en potencial, fueron los siguientes:

[®] Programas proporcionados por el Grupo de Corrosión de Electroquímica (Dr. Esteban M. García O. y Dr. Jorge Uruchurtu Ch.) del Instituto de Investigaciones Eléctricas. Cuernavaca, Mor. 1996.

1. Electrodo de referencia vs. electrodo de referencia, y
2. Electrodo de referencia vs. electrodo de trabajo.

Estas mediciones fueron realizadas introduciendo dos electrodos de referencia idénticos en la sal de trabajo y las mediciones a la temperatura de 620°C para tres tiempos de inmersión: 1, 3 y 6 hrs.

Para el segundo sistema se realizaron mediciones de ruido en corriente a la misma temperatura para los mismos tiempos de inmersión, pero ahora con el arreglo de tres electrodos: electrodo de trabajo (aceros en estudio), electrodo de referencia y contraelectrodo (alambre de platino).

En los incisos a y b de las gráficas (15-23) se muestra el comportamiento del ruido electroquímico (en las serie de tiempo sin tendencia removida), para el electrodo de referencia de platino, acero SA213-T22 y acero inoxidable SA213-TP347H, en tres diferentes tiempos de inmersión (1, 3 y 6 hrs).

En los incisos c y d de las gráficas 15, 16 y 17 se muestran las series de tiempo con tendencia removida para los electrodos de referencia de platino, teniendo la característica de que en las primeras horas el electrodo parece sufrir disolución observándose fluctuaciones periódicas del potencial en un intervalo de 400 segundos aproximadamente en 1 y 3 horas, mientras que a las seis horas de inmersión se comporta sin mostrar ocurrencias significativas.

Esas características de disolución del platino representarían una corrosión uniforme; además esto es indicativo de la estabilidad de la señal del potencial para este tipo de electrodos durante el período estudiado al presentar ruido de baja frecuencia, el ancho de las fluctuaciones es de 0.1 mV. Los incisos e y f, muestran las densidades espectrales del ruido en potencial y en corriente; dichas señales se inician: para 1 hora de inmersión a los 10 dB/Hz^{-1/2} y para los siguientes tiempos de inmersión 3 y 6 horas a los -10 dB/Hz^{1/2}, teniendo una pendiente de 21, 13 y 10 dB/Hz^{-1/2}/década.

El comportamiento del ruido electroquímico en potencial y en corriente del acero SA213-T22 se observa en las gráficas 18, 19 y 20. Se puede ver que en las series de tiempo con tendencia removida (incisos c y d) se presenta una corrosión uniforme en el primer (1 hora) tiempo de inmersión, teniendo un ancho en las fluctuaciones de 0.1 mV, en donde se estaría cargando ruido de fondo de baja frecuencia, además el transitorio que se presenta en el inciso d se considera un transitorio que incluye al platino y al mismo acero, esto por el tipo de series de tiempo de ruido en corriente que presento el platino; sin embargo a las tres horas de inmersión se observa una posible pasivación que desaparece a las seis horas.

Las densidades espectrales de los incisos e y f, de las mismas gráficas indican el inicio de la señal a los 10 dB/Hz^{-1/2} para 1 hora, 40 dB/Hz^{-1/2} para 3 horas y -10 dB/Hz^{-1/2} para seis

horas, mostrando una pendiente de 17, 19 y 16 dB/Hz^{-1/2}/década en los tiempos de inmersión respectivos.

Las series de tiempo con tendencia removida en los incisos c y d de las gráficas 21 a 23, muestran las señales de ruido electroquímico del acero inoxidable SA213-TP 347H, y se puede observar que en las primeras horas, el ruido en potencial presenta transitorios (variaciones intermitentes del potencial: caída lineal seguida de una recuperación exponencial) indicando rupturas y recuperación repentina de la capa protectora, que indican un ataque localizado (esto sería para el tiempo de exposición de una y tres horas. Sin embargo a las seis horas se tiene una señal muy limpia, de muy baja frecuencia, la cual indica la formación de un óxido más protector.

En los incisos e y f se observan los inicios de la señal de las densidades espectrales para ruido en potencial y en corriente, siendo estos de 35 dB/Hz^{-1/2} (1 hora), 15 dB/Hz^{-1/2} (3 horas) y 22 dB/Hz^{-1/2} (6 horas), formando una pendiente de aproximadamente 30 dB/Hz^{-1/2} (1 hora), 21 dB/Hz^{-1/2} (3 horas) y 19 dB/Hz^{-1/2} (6 horas).

En la mayoría de las gráficas de ruido en corriente se aprecian intensidades no factibles posiblemente del origen electroquímico, causadas por interferencia de la señal o bien a causa del medio corrosivo.

El tipo de señal obtenida, para el sistema electrodo de referencia vs. electrodo de referencia, no muestra fluctuaciones que indiquen un ataque localizado comparado con los demás sistemas electrodo de referencia vs. electrodo de trabajo, además la señal generada en el electrodo de referencia indica ruido de baja frecuencia.

Los valores obtenidos de la resistencia a la polarización, R_p , fueron calculados de la relación entre la desviación estándar de ruido en potencial y ruido en corriente.

En este punto se puede enfatizar la importancia que tiene el cálculo de las desviaciones estándar correspondientes en las gráficas de ruido electroquímico. Recientemente, este tipo de análisis y tratamiento de los datos ha proporcionado mayor aplicabilidad a las técnicas electroquímicas que en años anteriores resultaba tan difícil comprender y asimilar.

Como se puede observar, los valores de la desviación estándar tienden a incrementarse a mayor tiempo de exposición, y sin tendencia removida el valor es menor en algunos casos.

Una disminución en la desviación estándar al remover la tendencia, era de esperarse ya que la dispersión de puntos debe ser menor respecto a la media. Al aumentar el tiempo de inmersión aumenta ligeramente la desviación estándar aunque conserva el mismo orden de magnitud. Esto es indicativo de la estabilidad de la señal del potencial para este tipo de electrodos durante el período estudiado.

Como se puede observar de los valores reportados en la tabla 5, la desviación estándar del ruido electroquímico generado por el electrodo de referencia de platino, es un orden de magnitud menor que el generado por los otros dos sistemas en estudio.

Las Rp de los aceros SA213-T22 y SA213-TP347H, presentan ordenes de magnitud de diferencia, sin embargo el acero SA213-T22 presenta valores más pequeños a la una y seis horas de exposición comparando los valores del acero SA213-TP347H. Además a las tres horas de exposición los aceros en estudio tuvieron un incremento en la Rp y volviendo a decrecer después de seis horas.

Los valores de Rp calculados por ruido electroquímico coinciden con los obtenidos a 620°C de los aceros evaluados por la técnica de extrapolación de Tafel (reportados en las tablas 3 y 4).

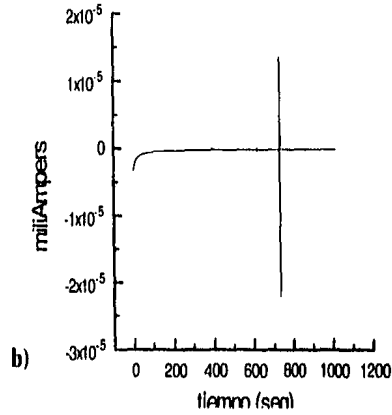
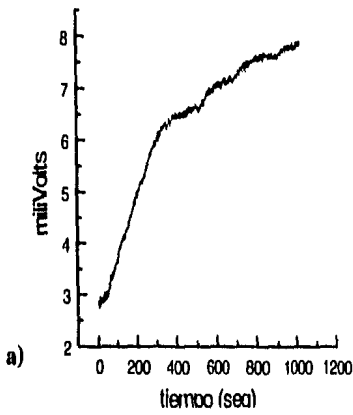
A las tres horas de inmersión de todos los sistemas estudiados, se nota un incremento en el valor de la resistencia a la polarización (Rp), reflejado en las gráficas de ruido electroquímico correspondientes.

Material	Tiempo	Desviación estándar de ruido en potencial.	Desviación estándar de ruido en corriente	Rp* (Ohms)
Electrodo de Referencia de Platino	1	.002116	9.0657E-5	2.334 e ¹
	3	.0009349	4E-5	2.337 e ¹
	6	.0004264	7.148E-6	5.965 e ¹
SA213-T22	1	.0018395	7.5062E-6	2.450 e ²
	3	6.71786	.01667	4.0299 e ²
	6	.0003908	1.6138E-6	2.411 e ²
SA213-TP347H	1	.0883005	2.2318E-4	3.956 e ²
	3	.0066719	1.2674E-5	5.264 e ²
	6	.0188671	6.0875E-5	3.099 e ²

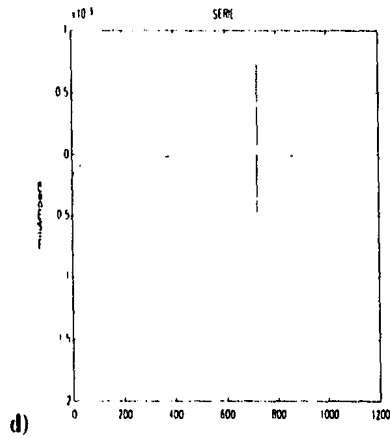
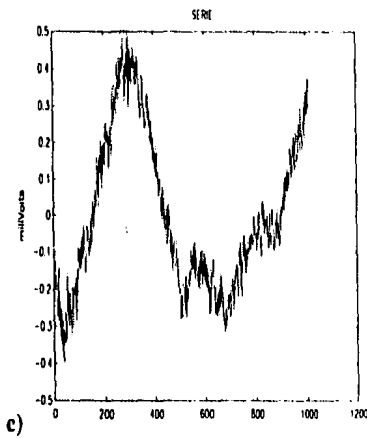
* Rp = (Desviación estándar de ruido en potencial / Desviación estándar de ruido en corriente)

Tabla 5. Desviaciones estándar del ruido electroquímico en corriente y potencial para los sistemas en estudio.

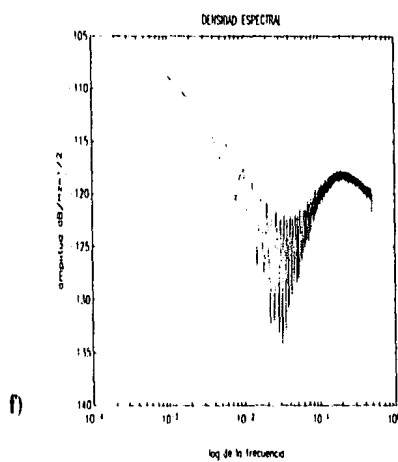
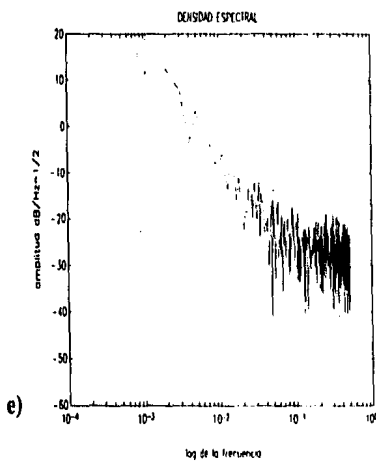
ELECTRODO DE REFERENCIA DE PLATINO
Tiempo de Exposición: 1 hr. Temp: 620°C



: a) c



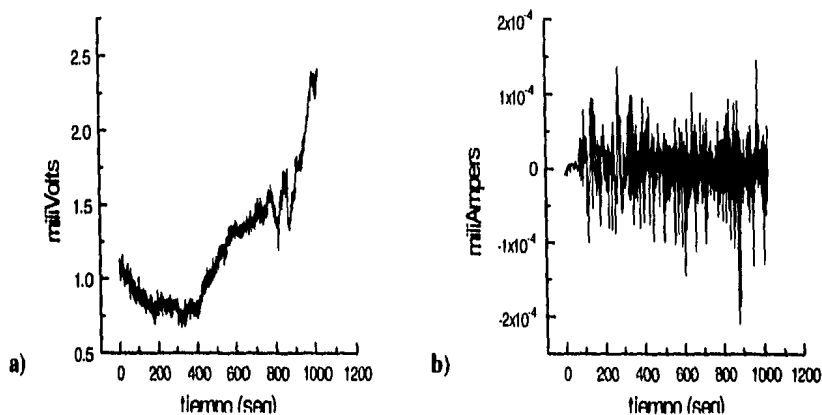
novic



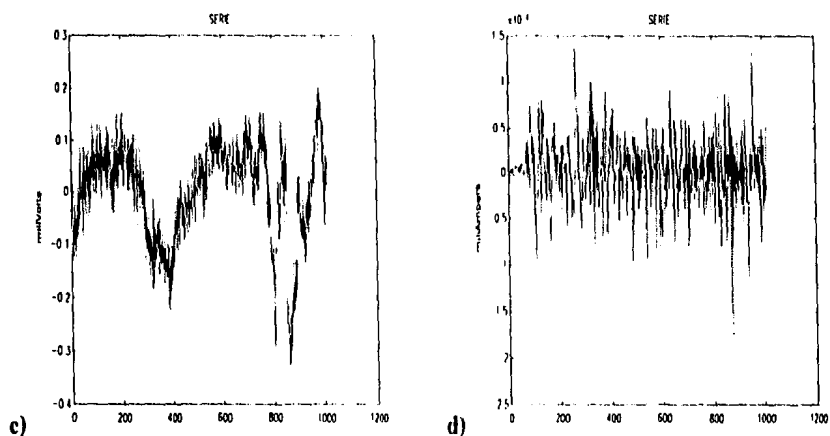
Densidades espectrales: e) en potencial, f) en corriente

Gráfica 15. Series de tiempo a) sin tendencia removida, b) con tendencia removida; y densidades espectrales de ruido en potencial y en corriente, para el electrodo de referencia de platino, con una hora de exposición.

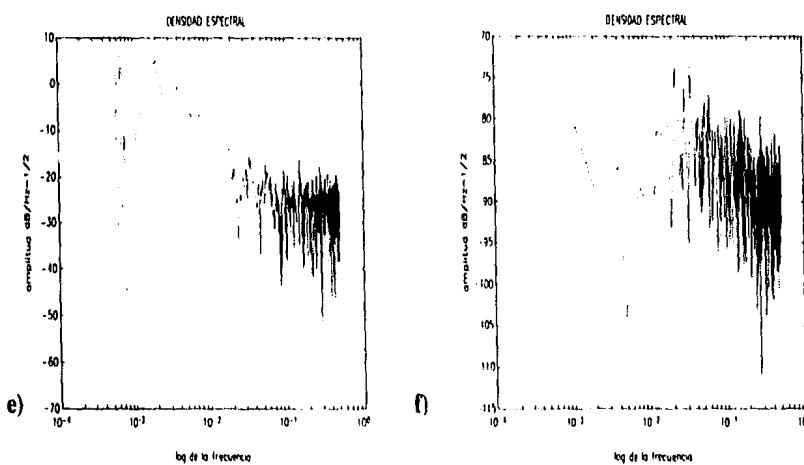
ELECTRODO DE REFERENCIA DE PLATINO
Tiempo de Exposición: 3 hr. Temp: 620°C



a) e



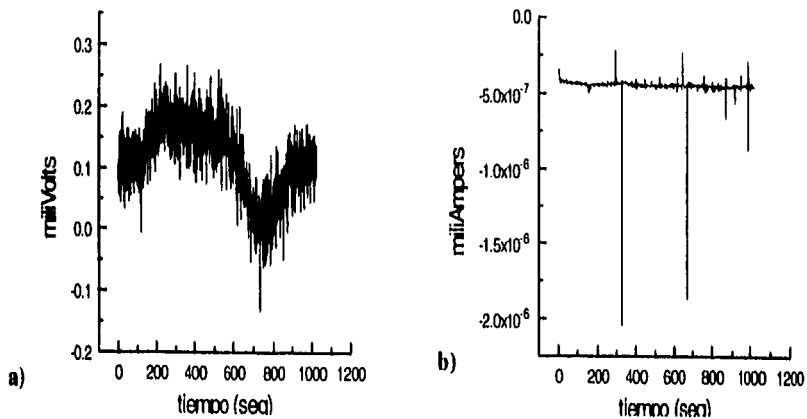
iovic



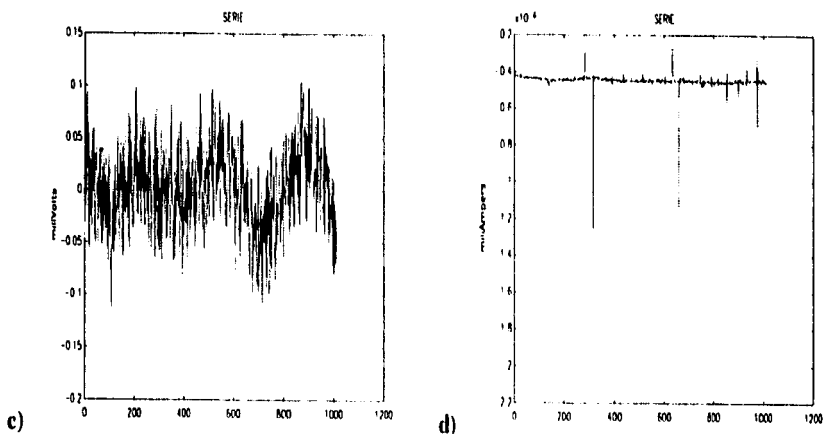
Densidades espectrales: e) en potencial, f) en corriente

Gráfica 16. Series de tiempo a) sin tendencia removida, b) con tendencia removida; y densidades espectrales de ruido en potencial y en corriente, para el electrodo de referencia de platino, con tres horas de exposición.

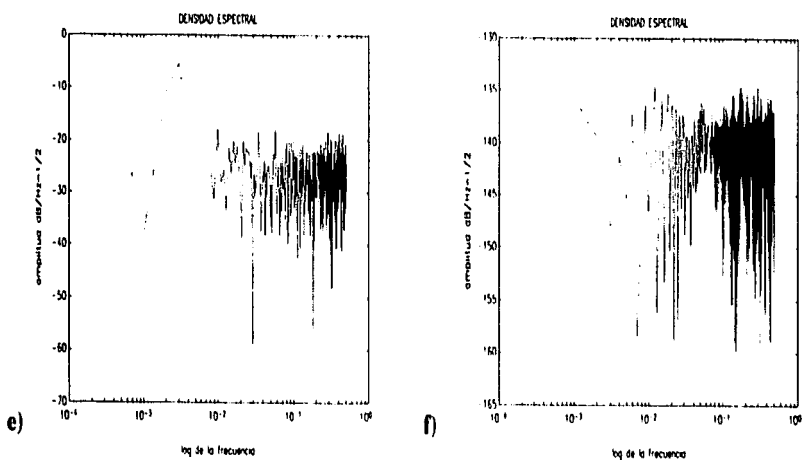
ELECTRODO DE REFERENCIA DE PLATINO
Tiempo de Exposición: 6 hr. Temp: 620°C



: a) ϵ



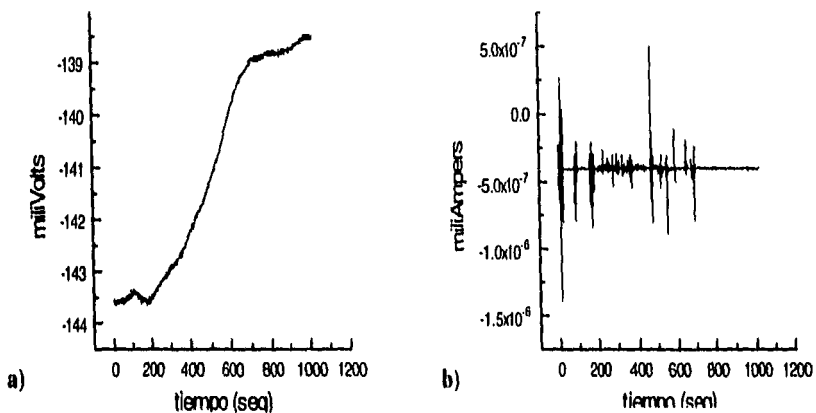
movi



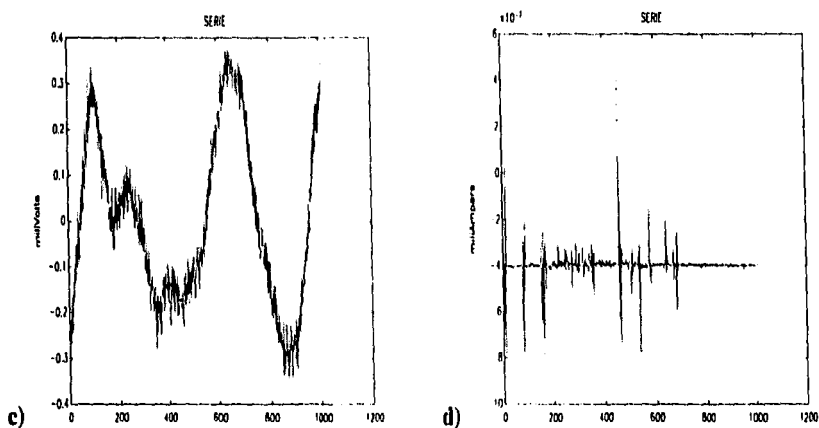
Densidades espectrales: e) en potencial, f) en corriente

Gráfica 17. Series de tiempo a) sin tendencia removida, b) con tendencia removida; y densidades espectrales de ruido en potencial y en corriente, para el electrodo de platino, con seis horas de exposición.

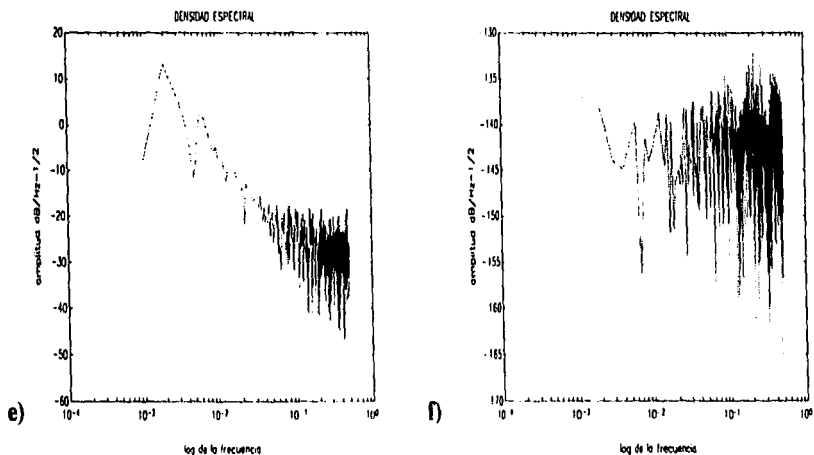
ACERO SA213-T22
Tiempo de Exposición: 1 hr. Temp: 620°C



: a) e



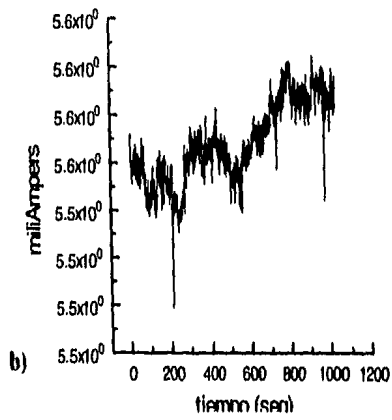
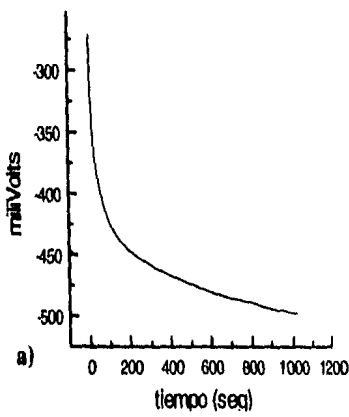
novi



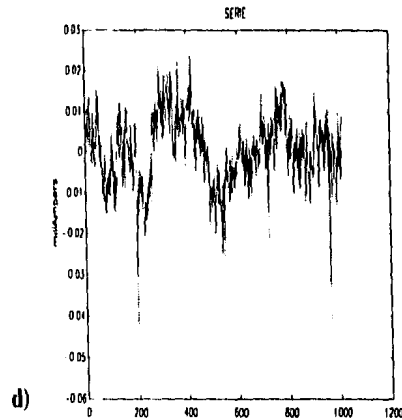
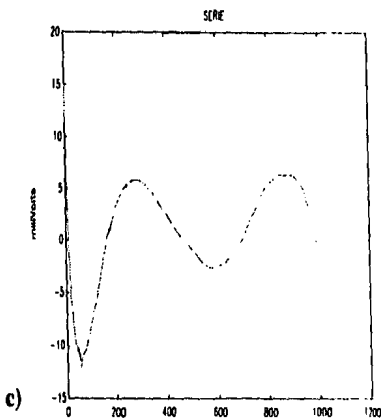
Densidades espectrales: e) en potencial, f) en corriente

Gráfica 18. Series de tiempo a) sin tendencia removida, b) con tendencia removida; y densidades espectrales de ruido en potencial y en corriente, para el acero SA213-T22, con una hora de exposición.

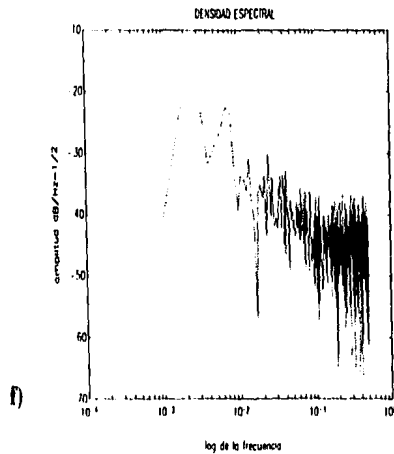
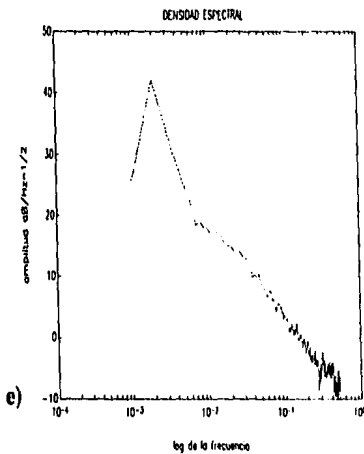
ACERO SA213-T22
Tiempo de Exposición: 3 hr. Temp: 620°C



: a) e



novii



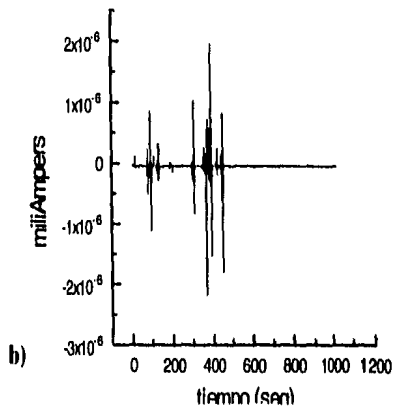
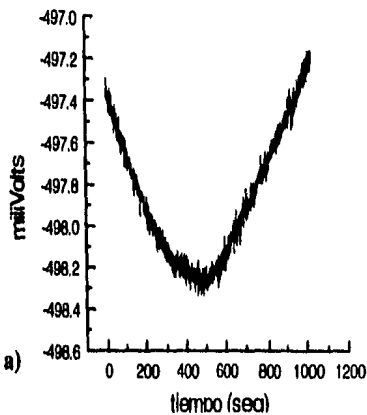
Densidades espectrales: e) en potencial, f) en corriente

Gráfica 19. Series de tiempo a) sin tendencia removida, b) con tendencia removida; y densidades espectrales de ruido en potencial y en corriente, para el acero SAE213-T22, con tres horas de exposición.

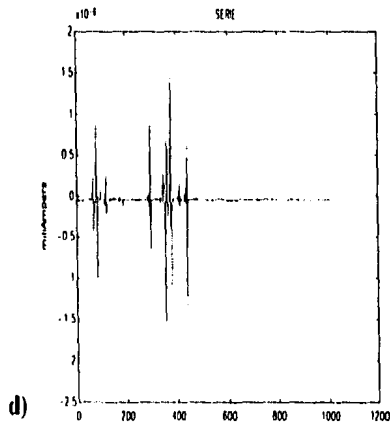
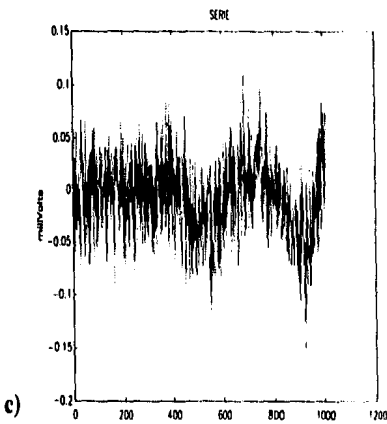
ACERO SA213-T22

Tiempo de Exposición: 6 hr.

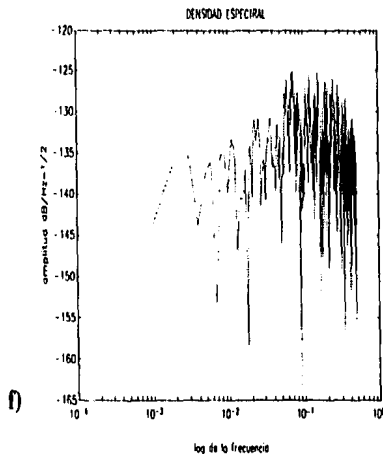
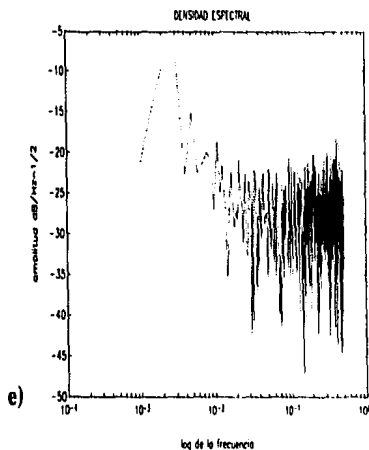
Temp: 620°C



a) e)



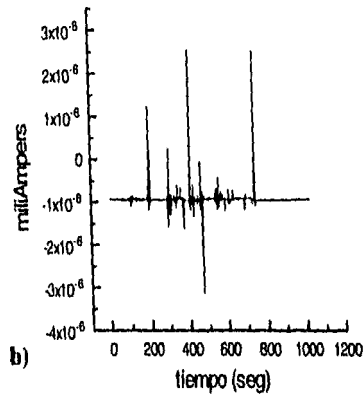
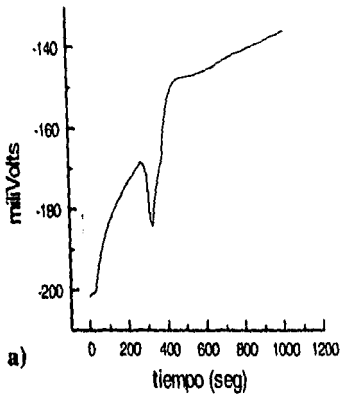
iovid



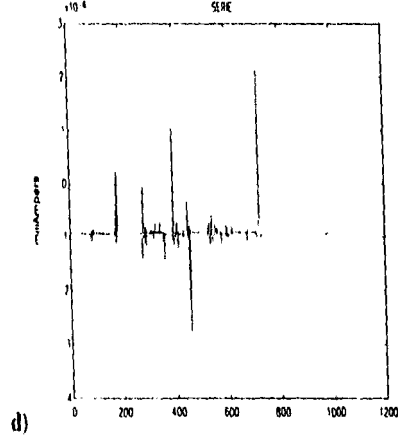
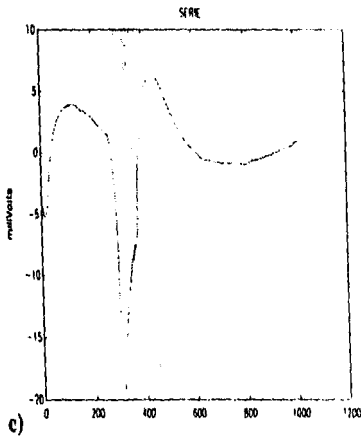
Densidades espectrales: e) en potencial, f) en corriente

Gráfica 20. Series de tiempo a) sin tendencia removida, b) con tendencia removida; y densidades espectrales de ruido en potencial y en corriente, para el acero SAE213-T22 con seis horas de exposición.

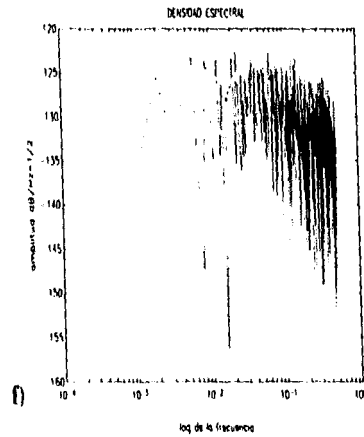
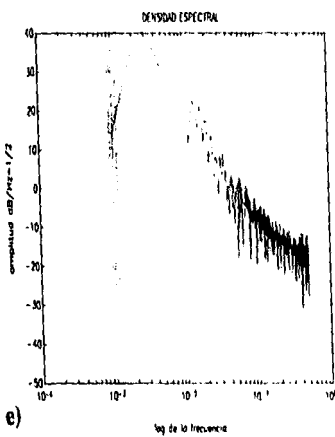
ACERO SA213-TP347H
Tiempo de Exposición: 1 hr. Temp: 620°C



les: a) en



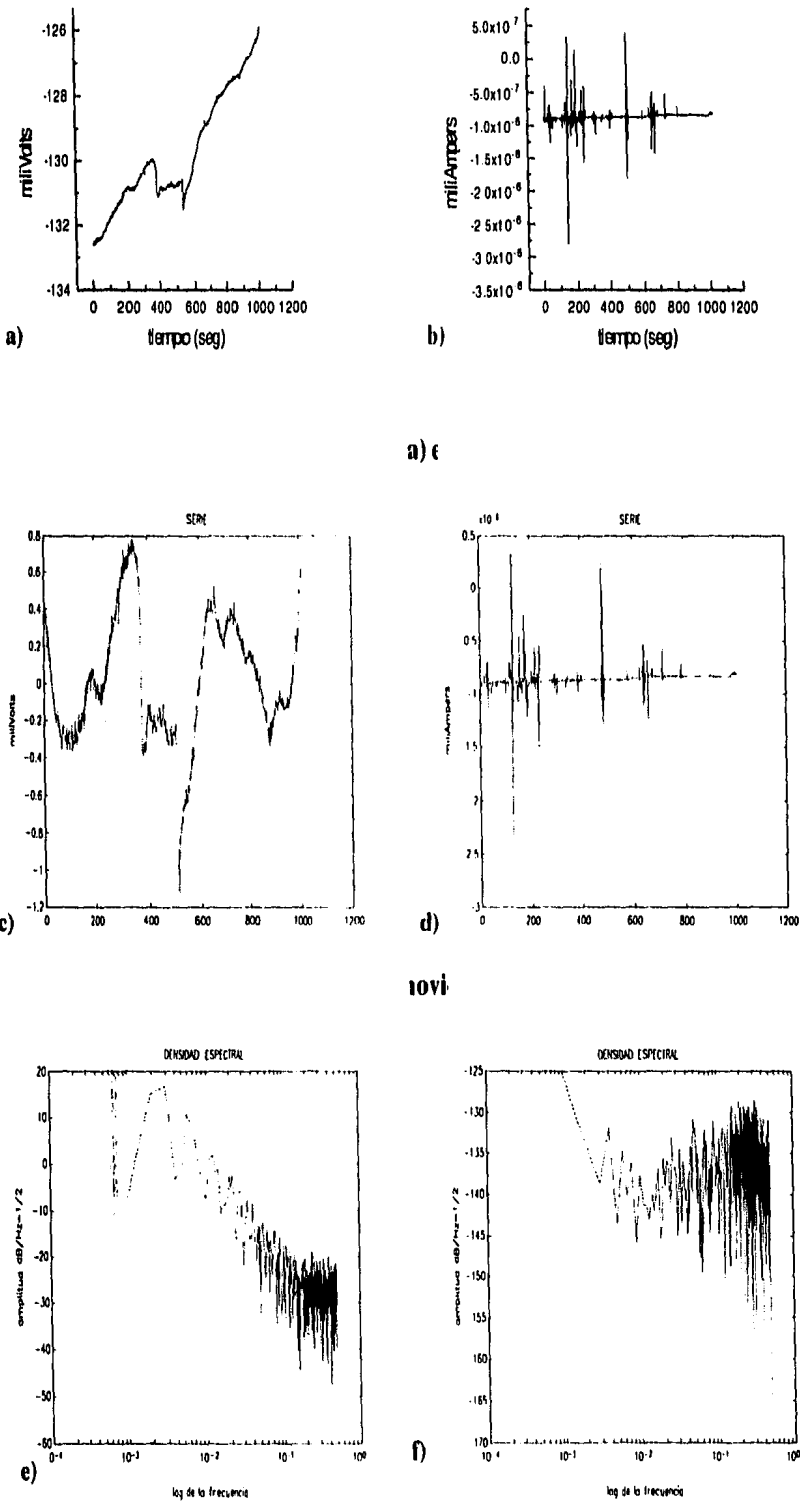
removida



Densidades espectrales: e) en potencial f) en corriente

Gráfica 21. Series de tiempo a) sin tendencia removida, b) con tendencia removida; y densidades espectrales de ruido en potencial y en corriente, para el acero SA213-TP347H con una hora de exposición.

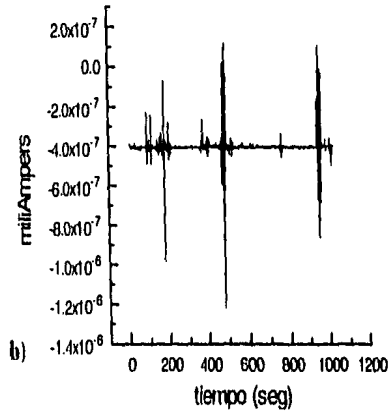
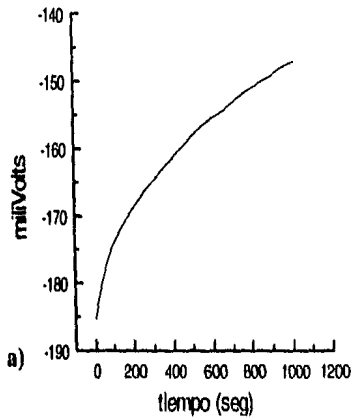
ACERO SA213-TP347H
Tiempo de Exposición: 3 hr. Temp: 620°C



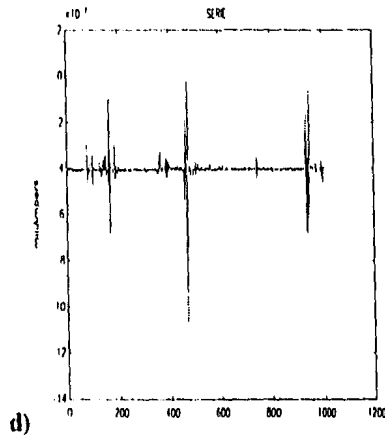
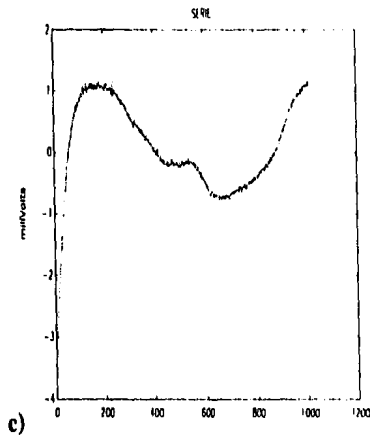
Densidades espectrales: e) en potencial, f) en corriente

Gráfica 22. Series de tiempo a) sin tendencia removida, b) con tendencia removida; y densidades espectrales de ruido en potencial y en corriente, para el acero SA213-TP347H con tres horas de exposición.

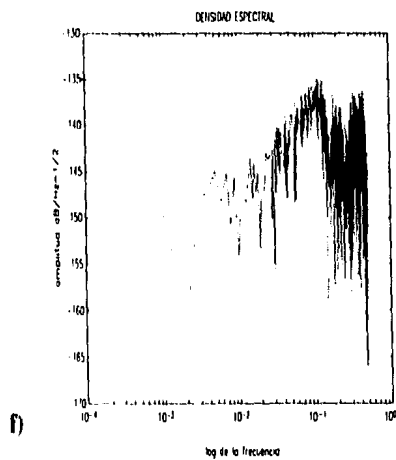
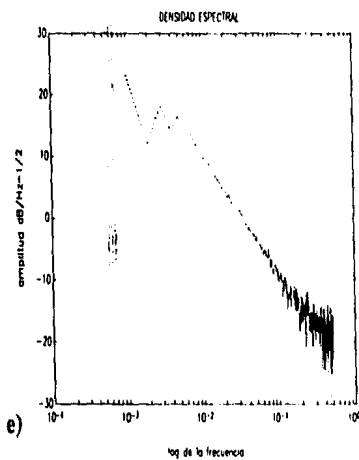
ACERO SA213-TP347H
Tiempo de Exposición: 6 hr. Temp: 620°C



a)†



novii



Densidades espectrales: e) en potencial, f) en corriente

Gráfica 23. Series de tiempo a) sin tendencia removida, b) con tendencia removida; y densidades espectrales de ruido en potencial y en corriente, para el acero SA213-TP347H con seis horas de exposición.

4.4 Análisis Termogravimétrico, TGA

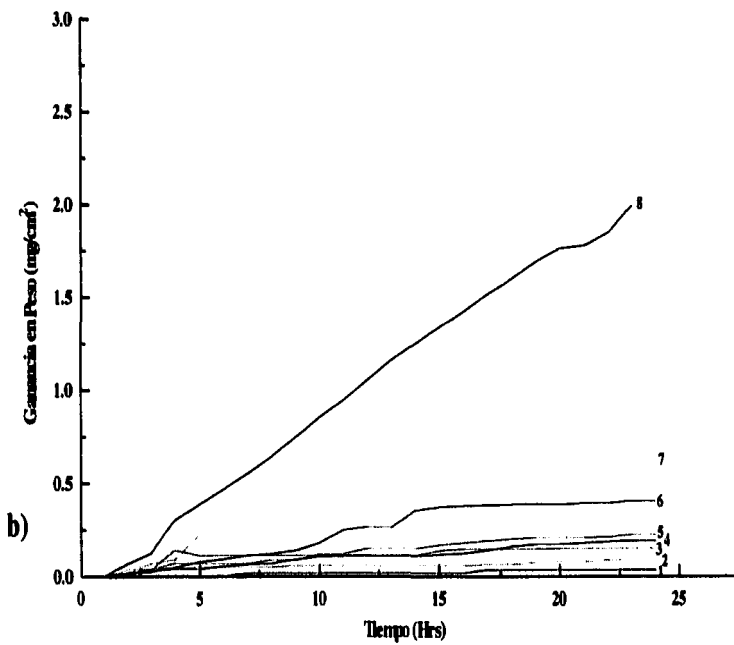
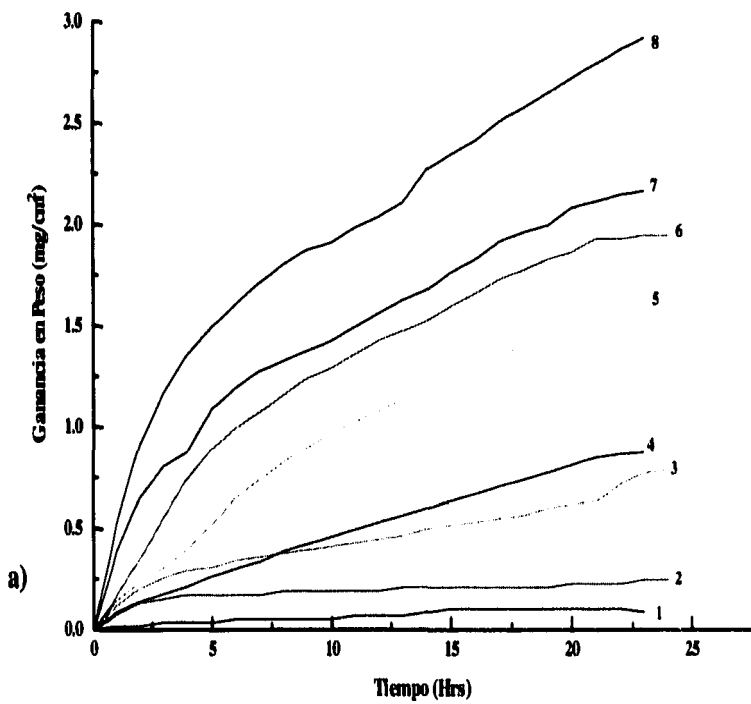
La corrosión por depósitos salinos ha sido comúnmente estudiada por técnicas de crisol con atmósferas oxidantes y en muy pocos casos se ha utilizado las técnicas termogravimétricas. Con la temperatura de 540° a 680°C por tiempos de 24 horas. Se obtuvo una cinética que refleja el comportamiento parabólico conforme se incrementa la temperatura (ver gráfica 24 a-b).

La gráfica 24 (a - b) nos llevan a la conclusión que de acuerdo a la ganancia en peso que se tuvo de los finalidades de poder determinar la velocidad de corrosión, se sometieron los aceros en estudio en una mezcla de 80% V_2O_5 - 20% Na_2SO_4 , en presencia de una atmósfera de aire estático y un intervalo de dos aceros estudiados el acero inoxidable SA213-TP347H presenta una mayor resistencia a la corrosión que el otro acero, teniendo como patrón de comparación los resultados electroquímicos donde este mismo material tuvo el mismo comportamiento presentando una menor velocidad de corrosión y mostrando la misma tendencia exponencial.

El comportamiento parabólico que tienen los aceros en estudio se ajusta principalmente a procesos controlados por difusión de las especies corrosivas o de algunos elementos de aleación (el óxido crece en espesor parabólicamente con el tiempo), no olvidando que a bajas temperaturas el comportamiento logarítmico representa los estados iniciales de la oxidación y conforme crezca una costra no protectora, esto representa una velocidad constante de crecimiento del óxido en altas temperaturas aunado a la presencia de algunos esfuerzos continuos que rompan la capa de óxido, exponiendo nuevamente una área superficial relativamente constante resultado de un crecimiento acelerado de la costra de óxido.

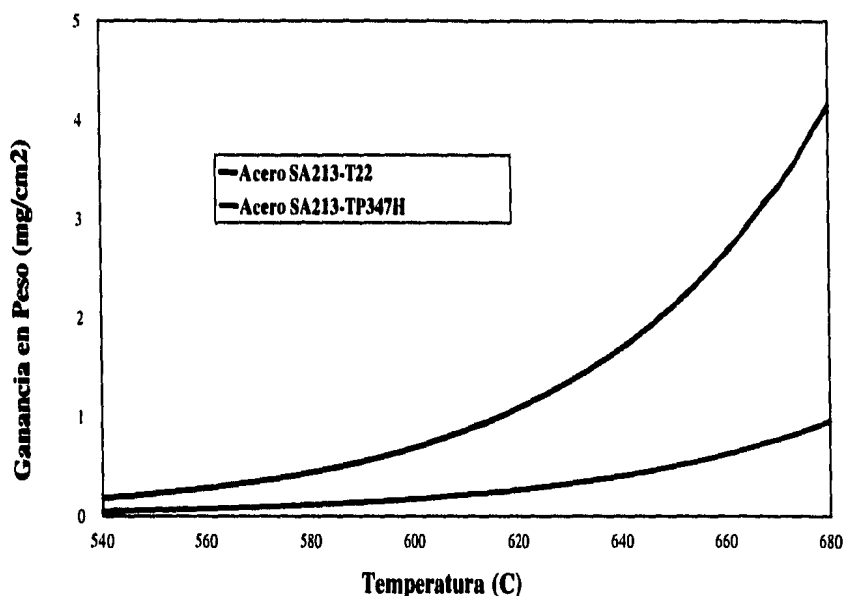
El Acero SA213-T22 genera una ganancia en peso por unidad de área relativamente pobre cuando se expone a temperaturas de 540° y 560°C, teniendo un incremento exponencial conforme aumenta la temperatura. Por otro lado, comparando el acero SA213-TP347H expuesto a 680°C contra el acero SA213-T22 a 640°C expuestos por un tiempo de 24 horas, presentan ganancias en peso muy similares, lo que nos lleva a concluir que el acero inoxidable resulta ser un poco más resistente a la corrosión en presencia del medio corrosivo, aunado a esto los aceros SA213-TP347H expuestos a bajas temperaturas presentan muy poca ganancia en peso en el tiempo de exposición ensayados.

En la gráfica 25. la velocidad de corrosión (ganancia en peso) se ve incrementada con la temperatura, al igual que los resultados reportados en generadores de vapor que utilizan estos materiales. La dependencia de la velocidad de corrosión con la temperatura es de tipo exponencial.



Gráfica 24. Aspecto de la ganancia en peso por unidad de área. a) Acero SA213-T22 y b) Acero SA213-TP347H, en el intervalo de 540°C a 680°C con un tiempo de exposición de 24 horas.

El control por el proceso de difusión a través de la capa de productos de reacción, se puede corroborar de la gráfica 25 (a,b) donde se presenta el comportamiento lineal de la curva del cuadro de la la ganancia en peso por unidad de área; para los aceros SA213-T22 y SA213.TP347H.

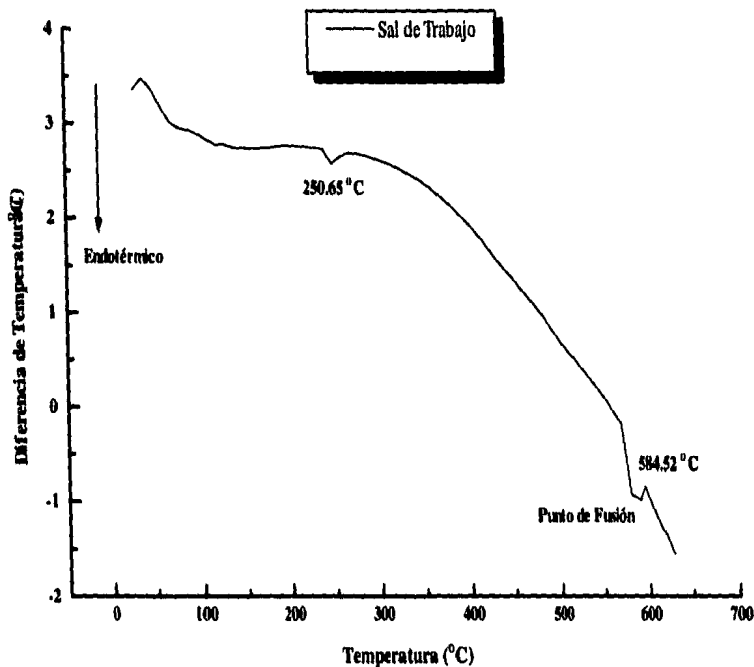


Gráfica 25. Determinación de la ganancia en peso de los aceros en estudio como función de la temperatura.

4.5 Análisis Térmico Diferencial, DTA.

La sal de trabajo de 80% V_2O_5 - 20% Na_2SO_4 se caracterizó mediante análisis térmico diferencial siguiendo una rampa de calentamiento de $10^\circ C/min$ desde $30^\circ C$ hasta $640^\circ C$, y una rampa de enfriamiento de $10^\circ C/min$ desde $640^\circ C$ hasta temperatura ambiente, este procedimiento tiene la finalidad de obtener los cambios de fase que presenta la sal de trabajo, así como su punto de fusión. En la gráfica 26 se presenta el comportamiento de la sal de trabajo mediante este análisis.

A la temperatura de $250.65^\circ C$ se presenta un pico endotérmico como resultado de un cambio químico (cambio de fase) y a la temperatura de $584.52^\circ C$ se tiene un proceso físico originado por el inicio de la fusión de la sal de trabajo. Los picos representan una señal a causa de la transición en el estado sólido teniendo una pérdida del material ensayado provocado por los cambios que se hayan generado. A la misma sal de trabajo se le realizó nuevamente la prueba para corroborar los cambios de fase, pero cabe señalar que ahora la sal ha generado nuevos compuestos por lo que no fue factible encontrar los mismos cambios.



Gráfica 26. Análisis Térmico Diferencial de la sal de trabajo.

4.6 Evaluación Microscópica.

4.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido.

El aspecto general de las morfologías y topografías de las muestras atacadas de los aceros en estudio presenta una gran variedad de configuraciones de los óxidos y depósitos (cristales columnares, hojas, placas, ampollas, astillamientos, etc.), presentes en la superficie de cada uno de los materiales examinados con microscopía electrónica de barrido (SEM).

La forma y crecimiento de estos cristales dependen de la presión, temperatura, tiempo de exposición, preparación de la superficie, geometría de la muestra, etc.

4.6.2.1 Muestras de Técnicas Electroquímicas

Se presentan algunas de las morfologías de la superficie externa de los aceros SA213-T22 y SA213-TP347H, que fueron inmersos en una sal de 80% V_2O_5 - Na_2SO_4 , durante un dos y cuarenta horas, en un intervalo de temperatura 540°-680°C, bajo los estudios de las técnicas electroquímicas.

Por otro lado también se presentan algunos espectros de rayos X, los cuales fueron obtenidos mediante la aplicación conjunta de las técnicas de microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de rayos X (dispersión de energía), con la finalidad de mostrar la composición elemental, tanto de las morfologías observadas como de la distribución de elementos de Cr, Ni y Fe en su caso, y de los elementos del agente corrosivo en la costra de óxido y productos de corrosión.

En la foto 1 se muestra: i) el aspecto general de una muestra de acero SA213-TP347H, con un tiempo de inmersión de dos horas a la temperatura de 600°C, se notan regiones con diferentes tonalidades de grises, por esta razón en, ii) se analizan tres regiones para el mismo acero: a) zona clara, constituida por Ni, Cr y Fe; b) manchas grises oscuras, aparentan ser una región rica en compuestos de vanadio; y c) zona gris clara (grano), constituida por los mismos elementos de la zona (b) pero en menor cantidad relativa y con pequeñas cantidades de azufre, cuyo origen está en el sulfato de sodio. En la foto 2 se tienen las distribuciones superficiales heterogéneas debido al proceso de solidificación que se presenta sobre la superficie oxidada, ver espectros de rayos X de las regiones analizadas (a, b y c) en donde se puede observar que las intensidades del espectro reflejan la presencia de los elementos analizados como Cr, V, O, S, Ni, Fe, etc..

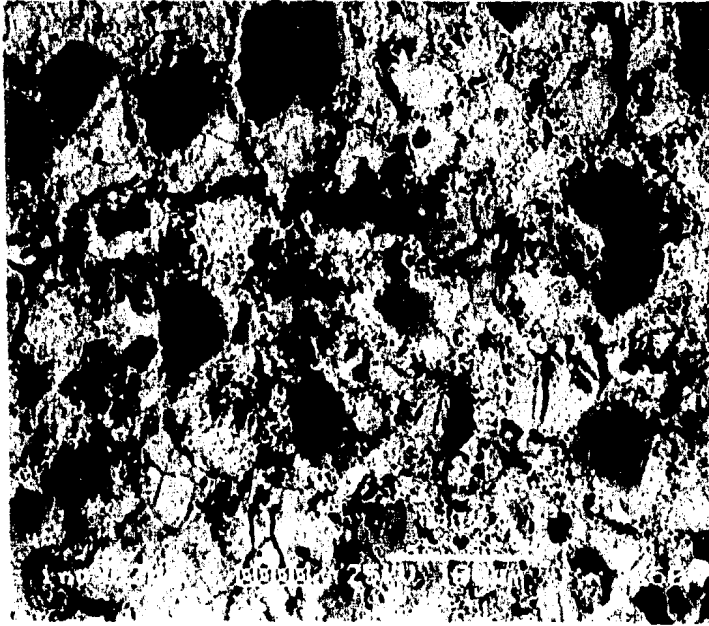
La foto 3 del acero inoxidable SA213-TP347H a la temperatura de 620°C y con un tiempo de inmersión de 40 horas, muestra el aspecto general de la superficie presentando donde el depósito salino contiene vanadio principalmente.

En la foto 4. Se aprecian dos regiones en particular, las zonas negras (a), donde se analizó azufre y las zonas con apariencia fibrosa (b), constituidas de elementos del medio corrosivo; S, Na y V (ver espectro de rayos X de la foto 5).

En la muestra de la foto 5, a la temperatura de 600°C el acero SA213-T22 con un tiempo de inmersión de 2 horas, i) una amplificación mayor en la región de las zonas fibrosas, mostrando el detalle de cristales aciculares, que son productos probables de la solidificación de las sales del baño corrosivo empleado (b) ii) espectro de rayos X, analizando la región b (aspecto fibroso).

Para el mismo acero, foto 6, con un tiempo de inmersión de 40 horas a temperatura de 620°C, i) se encuentran zonas en forma de placas (a) y fibrosas (b), donde las primeras contienen como Hierro y las segundas vanadio y sodio principalmente, provenientes de la mezcla salina. ii) espectro de rayos X de la zona fibrosa.. La foto 7 muestra una amplificación de las zonas fibrosas; y la foto 8 muestra otra región donde se vuelven a observar placas que contienen vanadio y sodio.

En la foto 9, i) se presentan algunos cristales blancos que contienen vanadio en el acero SA213-T22 con un tiempo de inmersión de 40 horas y una temperatura de 620°C, ii) espectro de rayos X de dichas formaciones cristalinas y en la foto 9 se tiene otra región con los mismos cristales que contienen vanadio.



i)



ii)

Foto 1. Acero SA213-TP347H, muestra ensayada por métodos electroquímicos con un tiempo de inmersión de 2 horas y una temperatura de 600°C. i) Aspecto general del acero, ii) Análisis de tres regiones para el mismo acero.

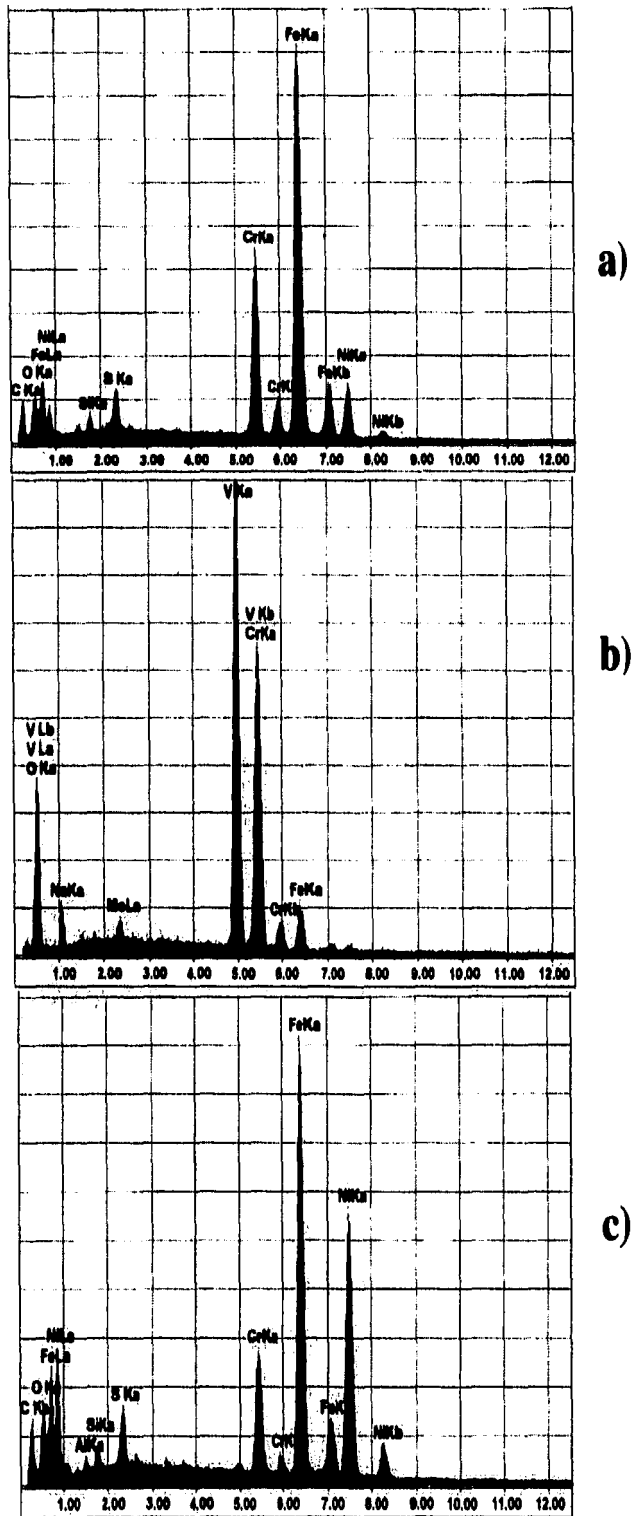


Foto 2. Espectros de rayos X, de la muestra de acero SA213-TP347H de la foto 1, ensayada por métodos electroquímicos con un tiempo de inmersión de 2 horas.

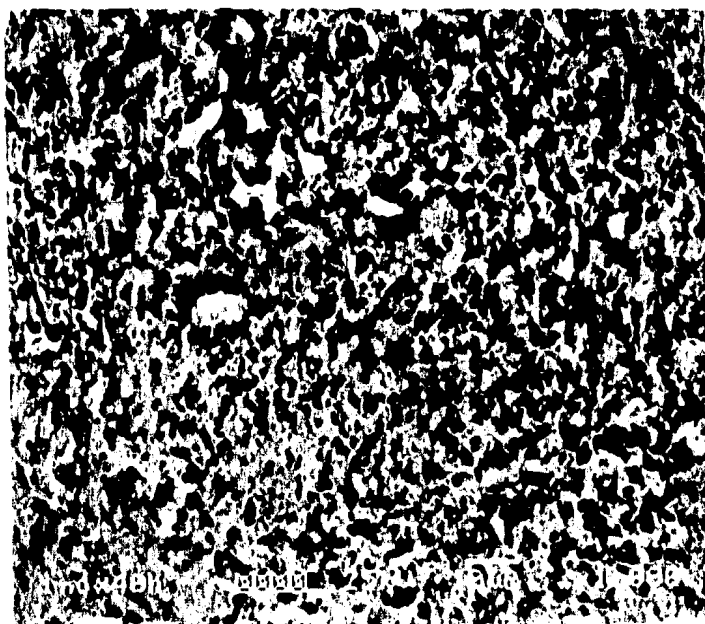


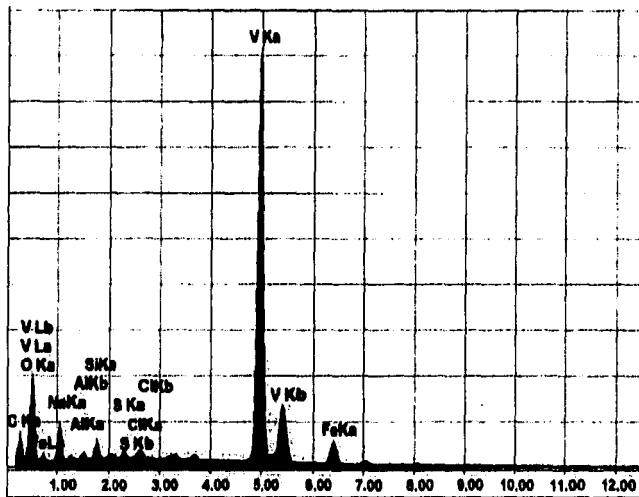
Foto 3. Acero SA213-TP347H, muestra ensayada por métodos electroquímicos con un tiempo de inmersión de 40 horas y 620°C.



Foto 4. Acero SA213-T22, muestra ensayada por métodos electroquímicos con un tiempo de inmersión de 2 horas y 600°C.



i)

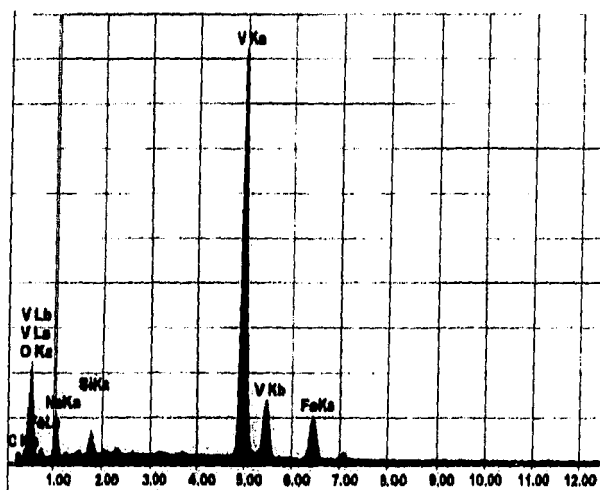


ii)

Foto 5. Acero SA213-T22. i) Muestra ensayada por métodos electroquímicos con un tiempo de inmersión de 2 horas y 600°C. ii) Espectro de rayos X



i)



ii)

Foto 6. Acero SA213-T22. i) Muestra ensayada por métodos electroquímicos con un tiempo de inmersión de 40 horas y 620°C. ii) espectro de rayos X.



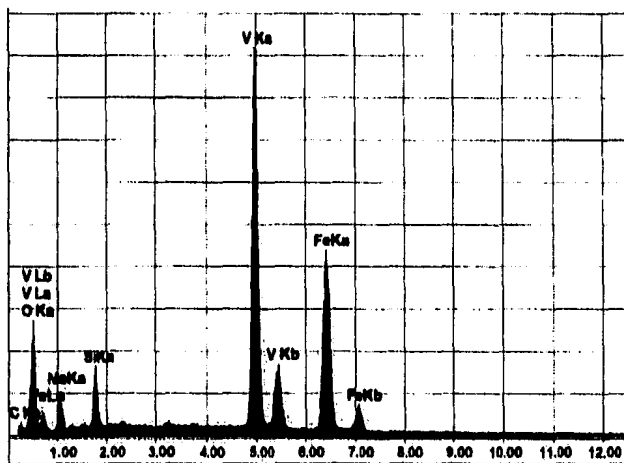
Foto 7. Acero SA213-T22, muestra ensayada a 620°C por métodos electroquímicos con un tiempo de inmersión de 40 horas, zonas fibrosas.



Foto 8. Acero SA213-T22, muestra ensayada a 620°C por métodos electroquímicos con un tiempo de inmersión de 40 horas, cristales en placa.



i)



ii)

Foto 9. Acero SA213-T22. i) Muestra ensayada 620°C por métodos electroquímicos con un tiempo de inmersión de 40 horas, cristales en placa.ii) espectro de rayos X de la zona marcada con la letra a.

4.6.2.2 Muestras de Análisis Termogravimétrico

En el intervalo de 540° - 680°C, se expusieron muestras de los aceros en estudio por tiempos de exposición de 24 horas en la mezcla de sales de 80% V₂O₅ - Na₂SO₄, teniendo como resultado el siguiente análisis morfológico que presenta algunos de los aspectos de los productos de corrosión.

En la foto 10, se tiene una muestra de acero SA213-T22 ensayada a 540°C, mostrando un i) aspecto general de la superficie, donde se tienen algunos elementos del agente corrosivo como S, Na, O y V. ii) espectro de rayos X.

A los mismos 540°C se tiene la foto 11, i) donde se pueden apreciar zonas de productos de corrosión (a), así como los límites de grano de la muestra ensayada. y en la foto 12 se tienen tres capas, en donde la zona (a) tiene cantidades pequeñas de azufre y sodio principalmente provenientes del sulfato de sodio.

En la figura 13, existen zonas constituidas por diversas cantidades de sulfato de sodio en forma de placas, sólo que esta muestra está a 580°C.

Lo mismo sucede en la figura 14, i) donde se tiene la zona marcada con la letra (a), la cual está identificando a un elemento del agente corrosivo, siendo este sulfato de sodio.(O, S y Na) zonas oscuras, esta muestra fue ensayada a 560°C. ii) ver espectro de rayos X de la foto 14.

El aspecto general del acero que estuvo ensayado a 680°C, mostró filos de placa los cuales contienen vanadio principalmente.

En la foto 15, se tiene una muestra de acero inoxidable SA213-TP347H, ensayada a 540°C, i) mostrando en la superficie, algunos productos de las sales fundidas como: V, S, O y Na, además de visualizar agrietamientos superficiales. ii) espectro de rayos X. A los mismos 540°C la foto 16, muestra otro aspecto del acero inoxidable presentando grandes cantidades de sulfato de sodio (zonas oscuras) y zonas ricas de vanadio (zonas grises), ii) así como también se reporta en el espectro de rayos X.

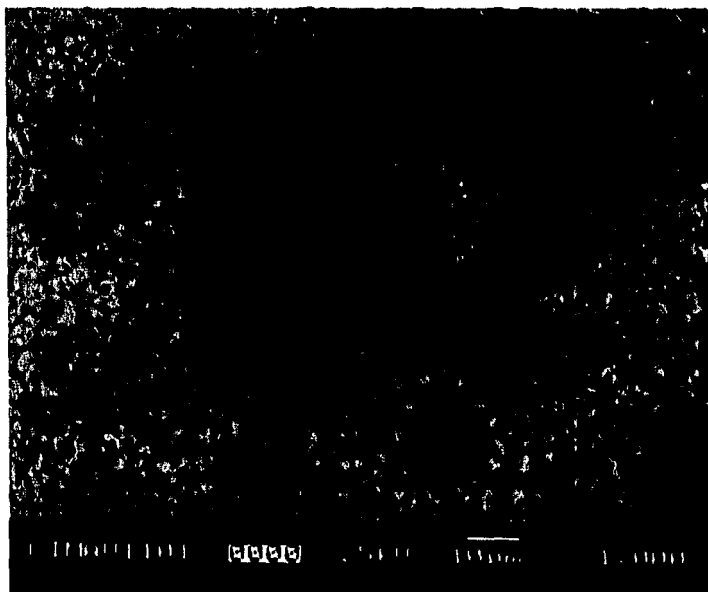
A 620°C en la foto 17. se tiene en un extremo de la muestra zonas que presentan acumulación de placas rectangulares (vista longitudinal) y regiones abundantes en vanadio ii) así como su espectro de rayos X.

En uno de los extremos de la muestra de la foto 18 de acero inoxidable SA213-TP347H a 620°C se tiene una zona que presenta la ausencia de los depósitos salinos, permitiendo observar los granos de la microestructura del acero ii) espectro de rayos X indicando las intensidades de los elementos identificados como: Cr, Ni, Fe, etc.

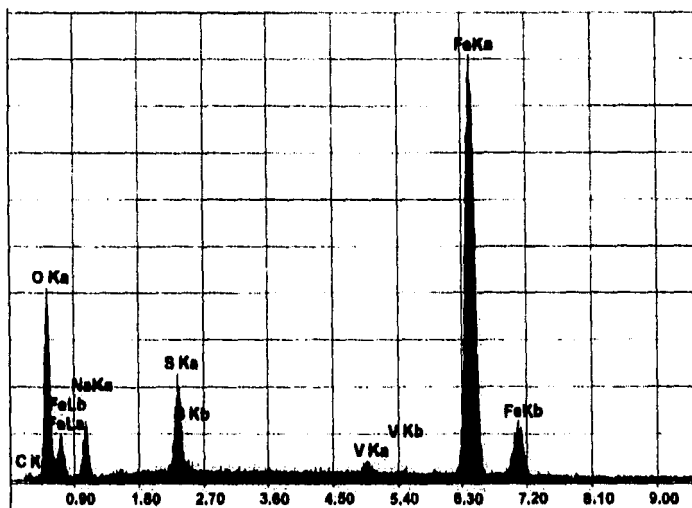
Para una temperatura de 620°C en la foto 19 se tienen formaciones cristalinas en en forma de paralelepípedos regulares que contienen vanadio en la superficie del acero inoxidable. ii) espectro de rayos X de la foto 19.

Para la misma muestra de acero inoxidable a 680°C en la foto 20 se observan cristales con vanadio en forma de placas hexagonales (estas placas son las mismas que las rectangulares anteriormente descritas, sólo que estas se encuentran en forma transversal).

La foto 21. Para la misma temperatura del acero inoxidable se tienen bordes con cantidades acumuladas de los elementos corrosivos, provocadas por el incremento de la temperatura.

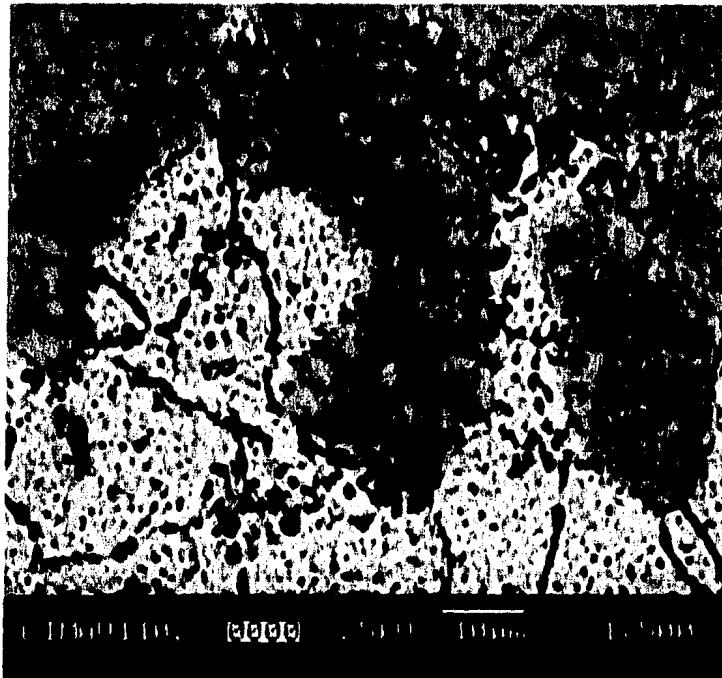


i)

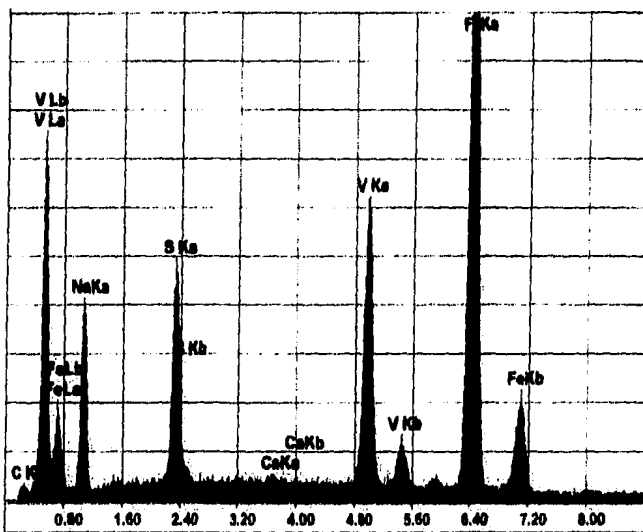


ii)

Foto 10. Acero SA213-T22, i) muestra ensayada a 540°C con un tiempo de 24 horas, aspecto general. ii) espectro de rayos X.



i)



ii)

Foto11. Acero SA213-T22, i) muestra ensayada a 540°C con un tiempo de 24 horas.ii) espectro de rayos X

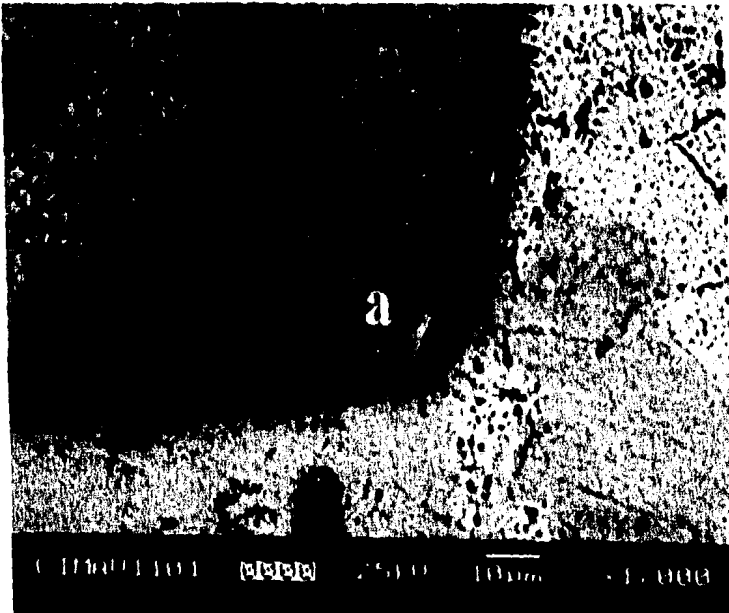


Foto 12. Acero SA213-T22, muestra ensayada a 540°C con un tiempo de 24 horas.



Foto 13. Acero SA213-T22, muestra ensayada a 580°C con un tiempo de 24 horas.

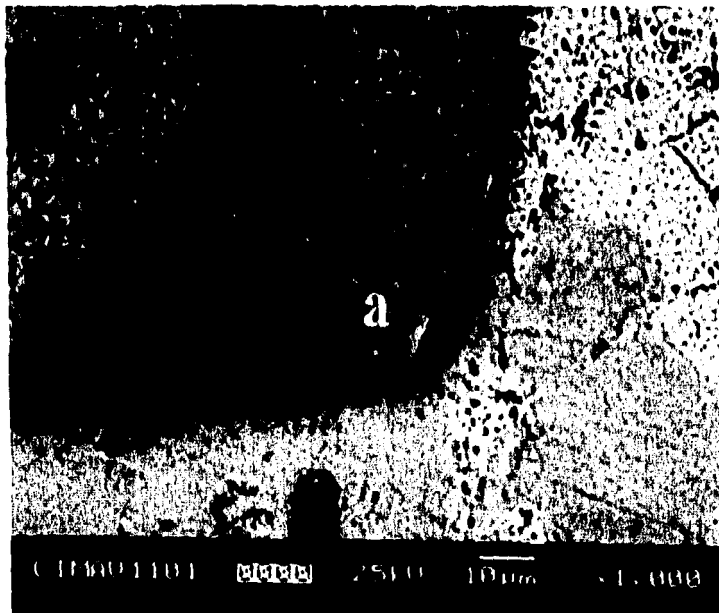
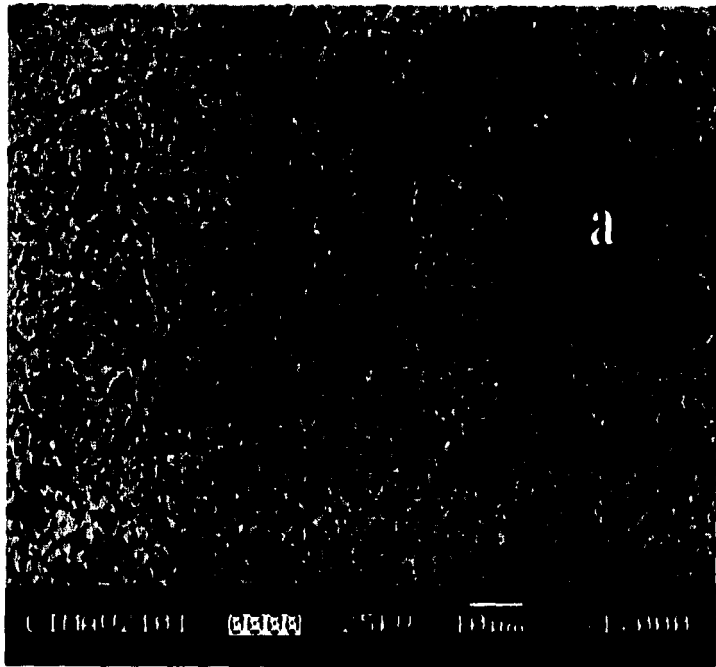


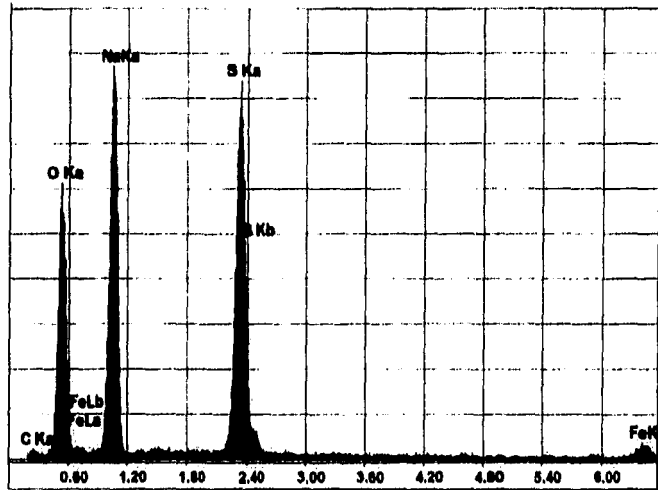
Foto 12. Acero SA213-T22, muestra ensayada a 540°C con un tiempo de 24 horas.



Foto 13. Acero SA213-T22, muestra ensayada a 580°C con un tiempo de 24 horas.

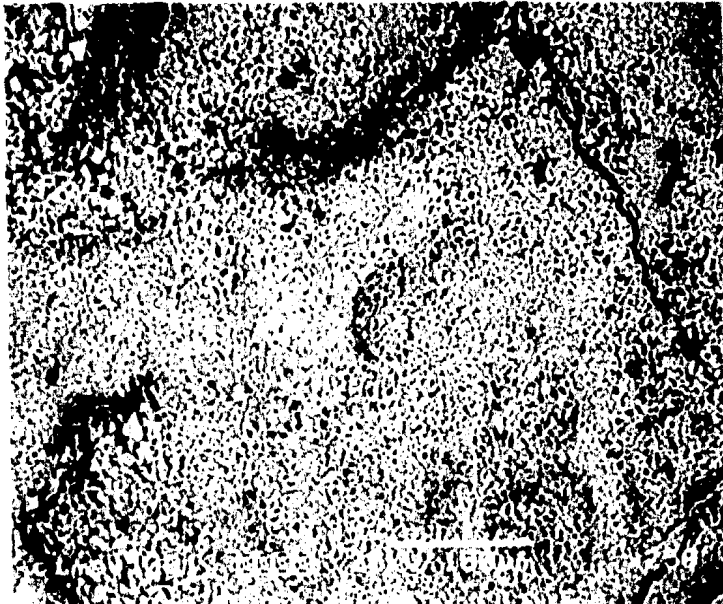


i)

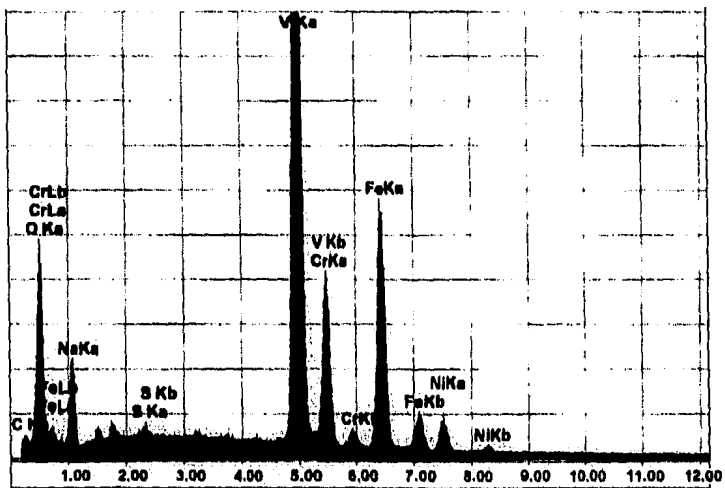


ii)

Foto 14. Acero SA213-T22, i) muestra ensayada a 560°C con un tiempo de 24 horas.ii) Espectro de rayos X.

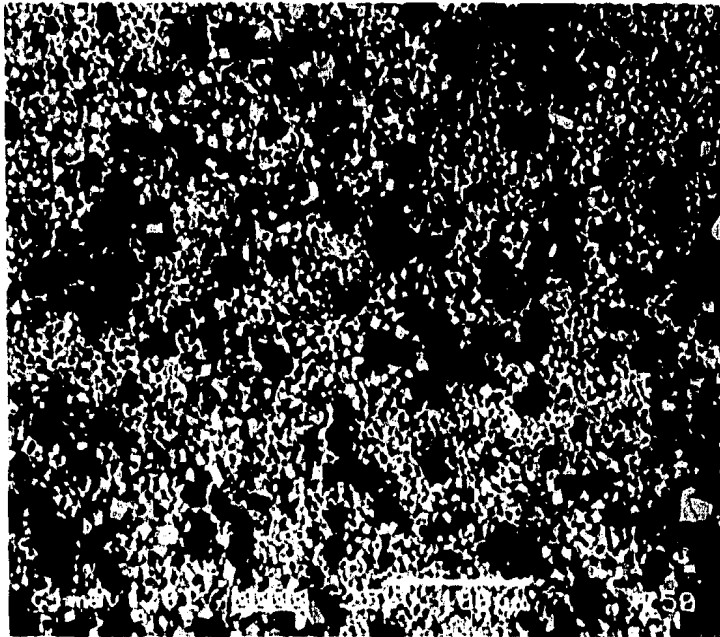


i)

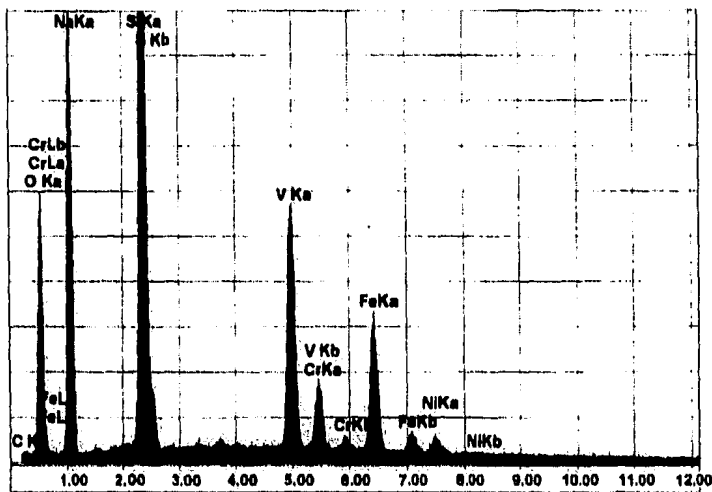


ii)

Foto 15. Acero SA213-TP347H, i) muestra ensayada a 540°C con un tiempo de 24 horas. ii) espectro de rayos X.



i)

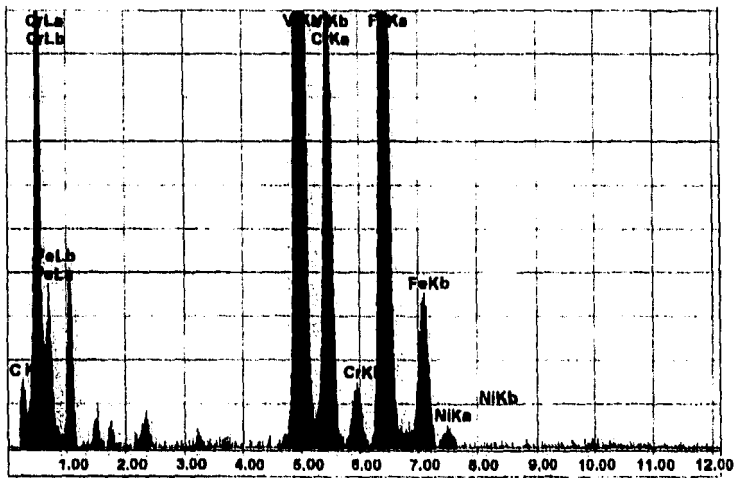


ii)

Foto 16. Acero SA213-TP347H, i) muestra ensayada a 540°C con un tiempo de 24 horas.
ii) espectro de rayos X.

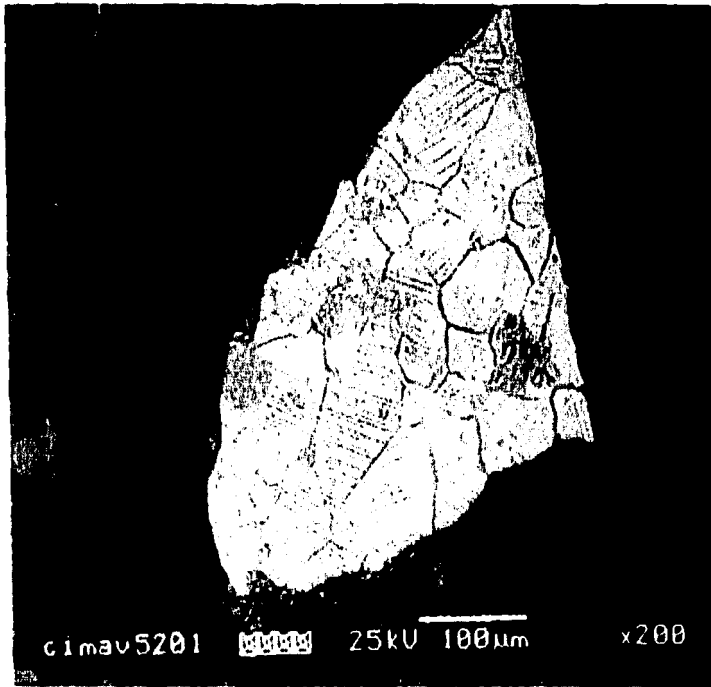


i)

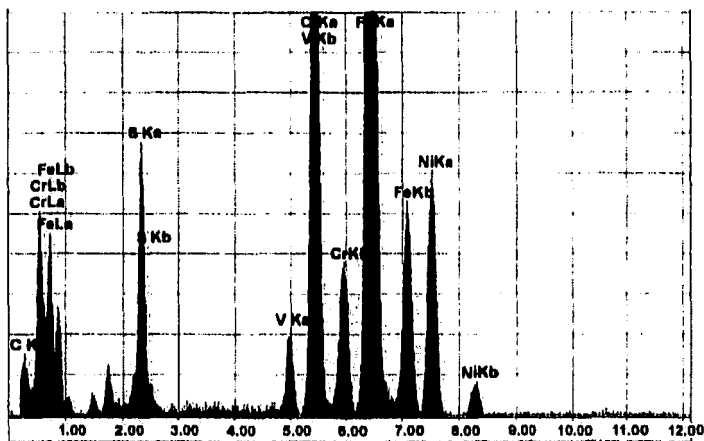


ii)

Foto 17. Acero SA213-TP347H, i) muestra ensayada a 620°C con un tiempo de 24 horas.ii) espectro de rayos X



i)



ii)

Foto 18. Acero SA213-TP347H, i) muestra ensayada a 620°C con un tiempo de 24 horas. ii) espectro de rayos X.

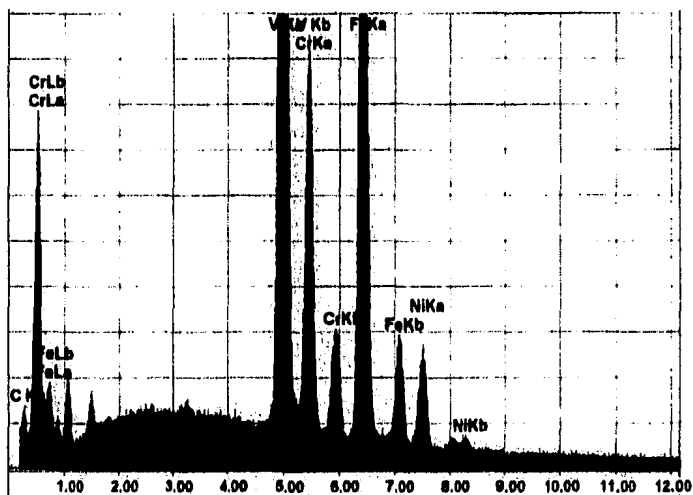
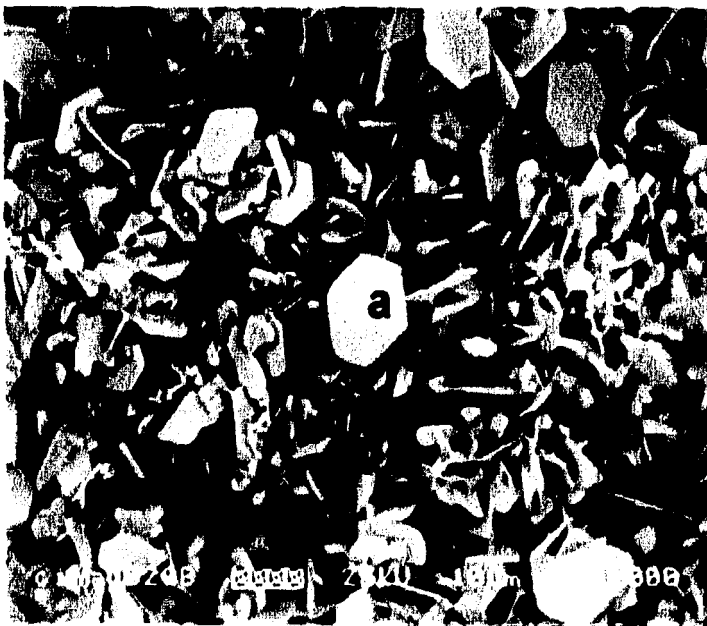
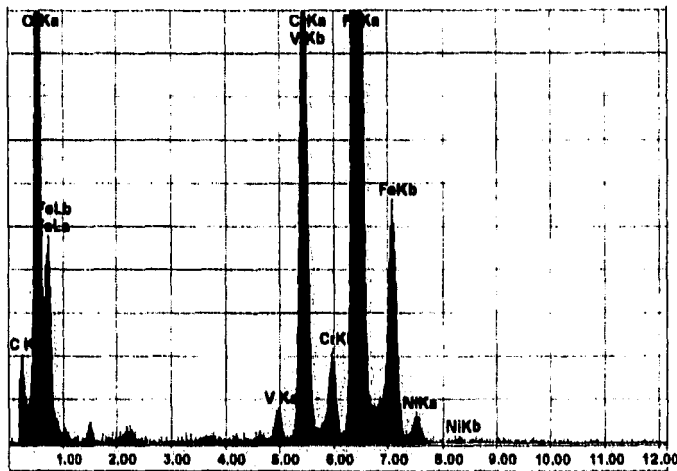


Foto 19. Acero SA213-TP347H, i) muestra ensayada a 620°C con un tiempo de 24 horas.ii) espectro de rayos X.



i)



ii)

Foto 20. Acero SA213-TP347H, i) muestra ensayada a 680°C con un tiempo de 24 horas.ii) espectro de rayos X.

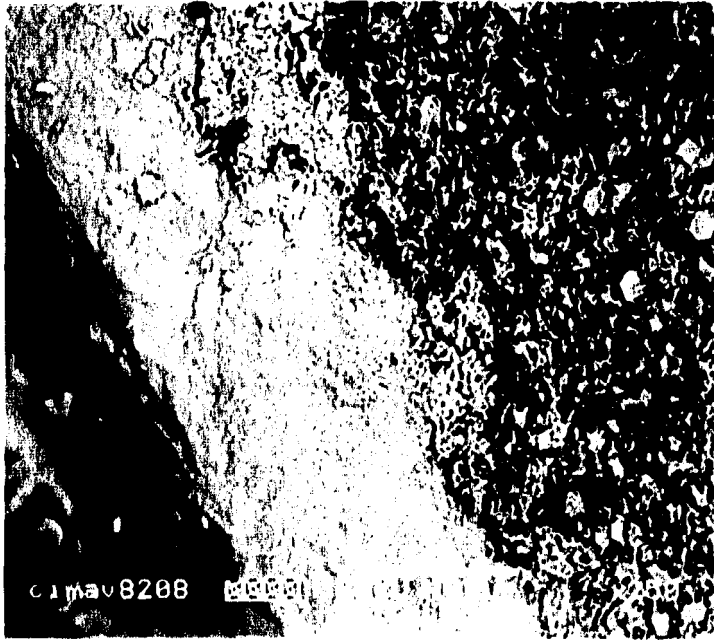


Foto 21. Acero SA213-TP347H, muestra ensayada a 680°C con un tiempo de 24 horas.

CAPITULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones.

- Las técnicas electroquímicas empleadas en este trabajo: Extrapolación de Tafel y Ruido Electroquímico en potencial y en corriente, brindan una alternativa idónea para evaluar la velocidad de corrosión de aquellos materiales que se encuentran expuestos a la presencia de depósitos salinos en alta temperatura.
- De los resultados obtenidos de las curvas de polarización y reportados en la tabla 3, se puede observar de los parámetros electroquímicos (técnica de extrapolación de Tafel): que el acero SA213-T22 a la temperatura de 540°C tiene una velocidad de corrosión baja volviéndose más severa después de los 640°C a los 680°C; este incremento de la velocidad de corrosión se da cuando las sales se vuelven más agresivas conforme se aumenta la temperatura.
- Los resultados obtenidos de las curvas de polarización se puede observar que el aumento de la temperatura provoca un incremento en la velocidad de corrosión, de igual manera que en la i_{corr} , mientras que la R_p tiende a ser menor.
- Para el acero inoxidable SA213-TP347H se encontró un incremento en la velocidad de corrosión desde 540°C que no resulta ser muy severo: en comparación con el acero SA213-T22, debido a que resulta ser más resistente a la corrosión el acero SA213-TP347H en presencia de los depósitos salinos.
- El comportamiento de la velocidad de corrosión como función del tiempo para los aceros en estudio, teniendo 40 horas de exposición y una temperatura constante de 620°C, resultó que después de un periodo prolongado la velocidad de corrosión del acero SA213-T22 tiende a permanecer constante. Para el acero SA213-TP347H sucede lo mismo, teniendo algunas fluctuaciones no significativas.
- Los resultados de las fluctuaciones aleatorias del potencial y de la corriente en el tiempo de los materiales sujetos a corrosión, presentaron señales muy estables y generalmente de baja frecuencia, principalmente en el sistema electrodo de referencia vs. electrodo de referencia. Para los otros dos sistemas, se tuvieron señales que presentan transitorios (variaciones intermitentes del potencial, caída lineal seguida de una recuperación exponencial), presentando desde luego rupturas y recuperaciones repentinas de la capa protectora indicando un ataque localizado.
- El acero SA213-T22 presentó una corrosión uniforme en las primeras y últimas horas (1 y 6 horas), sin embargo a las tres horas presentó una posible pasivación originada por la formación de una película de óxido en su superficie.

- Los valores obtenidos de la resistencia a la polarización R_p , por medio del ruido electroquímico fueron calculados de la relación entre la desviación estándar de ruido en potencial y ruido en corriente, de acuerdo a las series de tiempo con tendencia removida, y se incrementó con el tiempo de exposición, sin tendencia removida el valor es menor en algunos casos.
- Una disminución en la desviación estándar al remover la tendencia, era de esperarse ya que la dispersión de puntos debe ser menor respecto a la media. Al aumentar el tiempo de inmersión aumenta ligeramente la desviación estándar aunque conserva el mismo orden de magnitud. Esto es indicativo de la estabilidad de la señal del potencial para este tipo de electrodos durante el período estudiado.
- Como se puede observar de los valores reportados en la tabla 5, la desviación estándar del ruido electroquímico generado por el electrodo de referencia de platino, es un orden de magnitud menor que el generado por los otros dos sistemas en estudio.
- De los resultados del análisis termogravimétrico, los aceros estudiados presentaron un comportamiento parabólico, mostrando un incremento de la ganancia en peso por unidad de área conforme existe un incremento en la temperatura, teniendo así el mismo patrón de comparación de los resultados electroquímicos.
- El análisis topográfico superficial sobre las superficies de los aceros, permitió visualizar depósitos salinos fundidos después de cierto tiempo de exposición bajo ciertas características.

5.2 Recomendaciones.

- Como resultado de haber iniciado una investigación en intentar analizar los problemas de corrosión por depósitos salinos CDS, empleando técnicas electroquímicas, se buscara con esto profundizar y mejorar el sistema de experimentación con la finalidad de poder alcanzar nuevos objetivos.
- La experimentación realizada en esta investigación solo abarco el deterioro de materiales expuestos en una atmósfera de aire estático lo cual contempla la posibilidad de continuar investigando ahora con otros tipos de atmósferas oxidantes a elevadas temperaturas en presencia de depósitos salinos.
- Realizar experimentación de alta temperatura con cenizas de combustión y caracterizar las sales de trabajo por difracción de rayos X.

- El monitoreo (seguimiento y control) en línea de la corrosión de planta, ha llegado a ser imprescindible, dado que involucra un amplio intervalo de técnicas las cuales incluyen la inspección o métodos de evaluación no destructiva, proporcionando información casi instantánea de velocidad y tipo de corrosión en los puntos de interés.
- El monitoreo en línea puede ser una herramienta de diagnóstico del patrón corrosión. El conocimiento de su correlación con variables de operación (temperatura, pH, velocidad de flujo, etc). servirá de base para detectar soluciones.
- Hoy en día los metales ingenieriles reaccionan con el aire. Si ellos reaccionaran lentamente son utilizables, pero en alta temperatura muchos de estos metales reaccionan desastrosamente porque las velocidades de reacción química se incrementan exponencialmente con la temperatura es por esta razón que la industria energética requiere de compromisos que reflejen el aspecto economía / beneficios.
- El problema de corrosión en alta temperatura por cenizas de combustión no es un problema nuevo, ya que se detecto desde los años cuarenta, y a pesar de que se ha realizado mucho trabajo en el campo, se continúan restringiendo los diseños de nuevas calderas y ocasionando fallas de tubos en las unidades existentes, es por esta razón que los mantenimientos preventivos y continuos pueden ser una solución factible, para que se tenga mayor eficiencia y seguridad de muchos sistemas que involucran procesos a elevada temperatura.

BIBLIOGRAFIA

- [1]. Romero R.M.A. " Hot Corrosion". Seminario del Area de Ciencia de los Materiales. UAM-Azc. México. 1996.
- [2]. Martínez V. A. "Problemática de Materiales en Centrales Termoeléctricas" En: IMICORR-MATECOR ASESORES, 1a Edición. 1994. pp. 1.
- [3]. Fuentes S. R. "Análisis de Materiales en Centrales Termoeléctricas" En: Boletín IIE. Vol. 8, No. 4, julio-agosto 1984. pp. 160-171.
- [4]. Fuentes S. R. "Análisis de Materiales en Centrales Termoeléctricas" En: Boletín IIE. Vol. 8, No. 4, julio-agosto 1984. pp. 160-171.
- [5]. Romero R.M.A. Op. cit.
- [6]. Martínez V. A. "Corrosión en Alta Temperatura" En: Cimav, Chihuahua. 1995.
- [7]. Rapp R. A. "Hot Corrosion of Materials" En: Pure & Appl. Chem. Vol 62, No.1 p.113.
- [8]. Rapp R. A. " Chemistry and Electrochemistry of Hot corrosion of Metals". En. Materials Science Enginnering. 87 (1987) pp. 319-327
- [9]. Rapp R. A. " Hot Corrosion of Materials" En. High Temperature Science, Vol.27 1990, p. 355-367
- [10]. Otsuka, N. and Rapp R.A. Proceedings of TMS Symposium on high temperature corrosion. 1989.
- [11]. Martínez V. A. "Corrosión en Alta Temperatura" En: Cimav, Chihuahua. 1995.
- [12]. Almeraya C. F. y Gaona T. C. Proyecto Terminal . UAM - Azc, 1993. pp.11.
- [13]. Malo T. J. M. Proyecto Investigación "Estudio de la Corrosión de Aleaciones Metálicas por Sales Fundidas Utilizando Técnicas Electroquímicas". IIE, 1992. pp.18.
- [14]. Ibidem.
- [15]. Idem.

- [16]. Mansfeld F. and Kenkel J.V. *Corrosion Science.*, 16, 1976. pp. 111.
- [17]. Rahmel A. "Electrochemical Aspects of Molten-salt-enhanced Corrosion". En: Materials Science and Engineering . 1987, pp. 345-351.
- [18]. Stringer J. *Annual Review of Materials Sci.* 7. ed. RA Huggins (Palo Alto, CA: Annual Review Inc, 1977). pp. 482.
- [19]. *Metals Handbook*, Vol. 13 "Corrosion". 10th Edition American Society for Metals. Metals Park, Ohio. 1989. pp. 100-105.
- [20]. Lai Y. G. "High Temperature Corrosion of Engineering Alloys". American Society for Metals. 1990. pp.145.
- [21]. Rapp R. A. and Zhang Y.S. "Hot Corrosion of Materials: Fundamental Studies" . En: JOM. (December 1994), pp.47-55.
- [22]. Porcayo C. J. [et al.] "Evaluación de la Resistencia a la Corrosión de Materiales para Elementos no Refrigerados de Caldera" Primer congreso de Corrosión NACE Región Latinoamérica, Maracaibo , Venezuela. 94140.
- [23]. Romero R. M. "Corrosión a Altas Temperaturas: Avances y Perspectivas" En: 1^{er} Taller Internacional de Corrosión. *Corrosión Metálica*. Mérida, Yuc. 1992. pp. 219-234.
- [24]. Ibidem.
- [25]. Pardo A. [et al.]. "Estudio de la Cinética de Corrosión a alta Temperatura de las Superalaciones IN-657 y HK-40 en Presencia de la mezcla Eutéctica Fundida 82% $K_2S_2O_7$ -18 % V_2O_5 ". En: Rev. Metal, (29 (5) 1993), pp. 300-306.
- [26]. Otero E. [et al.]. "Estudio por métodos electroquímicos de la resistencia a la corrosión de la aleación IN-657 a 950 K en contacto con mezclas Na_2SO_4 - V_2O_5 fundidas". En: Rev. Metal. (25 (4) 1989), pp. 255-283.
- [27]. Halstead W.D. "The Thermodynamics of fuel oil ash constituents in combustion system" En: Journal the Institute of Fuel. November (1969) pp 419-423.
- [28]. Small N.J.H. , Strawson H. and Lewis A. " Recent Advances in the Chemistry of Fuel Oil Ash", in International Conference on the Mechanics of Corrosion by Fuel Impurities. Butterworths, Marchwood Englad, May 1963. pp. 238-253.
- [29]. Lai Y. G. Op. cit.

- [30]. Lai Y. G. Op. cit.
- [31]. Yang C. Y [et al.] "Studies of Initial Stages of Metal Oxidation Using Electrochemical Techniques". En: High Temperature Corrosion. NACE-6. Conference held at San Diego, California, March 2-6, 1981. Volume published in 1983. Editor: Robert A. Rapp. pp. 23-27.
- [32]. Kim K.Y. and Devereux O.F. "Electrode Polarization Studies Under CO/CO₂ and CO/CO₂/H₂/H₂O/H₂S in Molten Na₂CO₃". En: High Temperature Corrosion. NACE-6. Conference held at San Diego, California, March 2-6, 1981. Volume published in 1983. Editor: Robert A. Rapp. pp. 539-549.
- [33]. Fang W.C. and Rapp R. A. "Electrochemical Reactions in Pure Na₂SO₄ Melt". En: J. Electrochem. Soc. Vol.130, No.12, December 1983. pp. 2335-2341.
- [34]. Farrell, D.M, Cox W. M, Dawson J. L.[et al.]. "Electrochemical Monitoring of High Temperature Corrosion Processes". En: High Temperature Technology, Vol. 3 No 1 (February 1985), pp. 15-21.
- [35]. Nishikata A. and Haruyama S. "Electrochemical Monitoring of the Corrosion of Ni, Fe and Their Alloys in Molten Salts" En: Corrosion, Vol. 42, No. 10. October 1986.
- [36]. Rahmel A. "Electrochemical Aspects of Molten-salt-enhanced Corrosion". En: Materials Science and Engineering . (1987), pp. 345-351.
- [37]. Paul L.D. and Daniel P.L. "An Electrochemical Test Method For Predicting Rates of Corrosion by Fireside Molten Salts in Boilers". En: Corrosion 88. (March 21-25, 1988), pp. 138/1-139/8.
- [38]. Otero E. [et al.]. "Estudio por métodos electroquímicos de la resistencia a la corrosión de la aleación IN-657 a 950 K en contacto con mezclas Na₂SO₄ - V₂O₅ fundidas". En: Rev. Metal. (25 (4) 1989), pp. 255-283.
- [39]. Gao G. [et al.]. "Electrochemical Monitoring of High-Temperature Molten-Salt Corrosion". En: Oxidation of Metals, Vol. 33, Nos. 1/2, 1990, pp. 79-94.
- [40]. Mojica C. C. "Electrochemical Techniques in hot Corrosion of high Temperature Materials" U.K, The Victoria University of Manchester. October 1992.
- [41]. Malo T. J. M. Proyecto Investigación "Estudio de la Corrosión de Aleaciones Metálicas por Sales Fundidas Utilizando Técnicas Electroquímicas". IIE, 1992. pp. 1.
- [42]. Rapp R. A. and Zhang Y.S. op. cit.

- [43]. Hara M. Takahara K. and Shinata Y. "Cathodic Corrosion of Nickel in Molten Sodium Sulphate and Sodium Carbonate at 900°C" En: Corrosion Science, Vol 35 Nos. 5-8 pp. 1125-1131, 1993.
- [44]. Pardo A. [et al.]. "Estudio de la Cinética de Corrosión a alta Temperatura de las Superalaciones IN-657 y HK-40 en Presencia de la mezcla Eutéctica Fundida 82% $K_2S_2O_7$ - 18 % V_2O_5 ". En: Rev. Metal, (29 (5) 1993), pp. 300-306.
- [45]. García E., Malo J. M., Uruchurtu Ch. J. " Técnicas Electroquímicas Aplicadas al Control y Seguimiento de la Corrosión". En: IMICORR. 1a. Ed. México. 1990.
- [46]. Uruchurtu Ch. J. "Control de la Corrosión en Estructuras de Concreto" En: 1^{er} Seminario Internacional IMICORR. Veracruz, Ver. 1993. pp.8/1.
- [47]. Sykes J. M. "25 Years of Progress in Electrochemical Methods" En: Br. Corrs J, Vol. 25. No. 3, 1990. pp. 175-183.
- [48]. Hladky K. [et al.] "Corrosion Rates from Impedance Measurements: An Introduction" En: Br. Corrs J, Vol. 15. No. 1. 1980. pp. 20-25.
- [49]. Bastidas J.M. "Técnicas Electroquímicas de Estudio de la Corrosión" En: U.E.I. de Corrosión y Protección del C.S.I.C. Retrospectiva de los Estudios de Corrosión en España en el Período 1990-1960. España. pp.71.
- [50]. Uruchurtu Ch. J. Ph. D. Thesis UMIST. Manchester England, 1984.
- [51]. García E. Tesis Doctoral. UNAM-FQ. México. 1993.
- [52]. Gabrielli C. [et al] ""Investigation of Metallic Corrosion by Electrochemical Noise Techniques" 1991. pp. 135-189.
- [53]. Hladky J. [et al.] "Corrosion Monitoring Using Electro-chemical Noise: Theory and Practice" En: Corrosion and Protection Center Industrial Services UMIST, England, 1988. pp. 227-230.
- [54]. Searson P. C. Ph. D. Thesis. Manchester England UMIST. 1983.
- [55]. Dawson J. L. Cox W. M. [et al.] "Corrosin Monitoring in Process Plant Using Advanced Electrochemical Techniques" En: Firts International Conference on On-Line Surveillance and Monitoring. Venice 1986.
- [56]. Hladky J. [et al.] "Corrosion Monitoring Using Electro-chemical Noise: Theory and Practice" En: Corrosion and Protection Center Industrial Services UMIST, England, 1988. pp. 227-230.

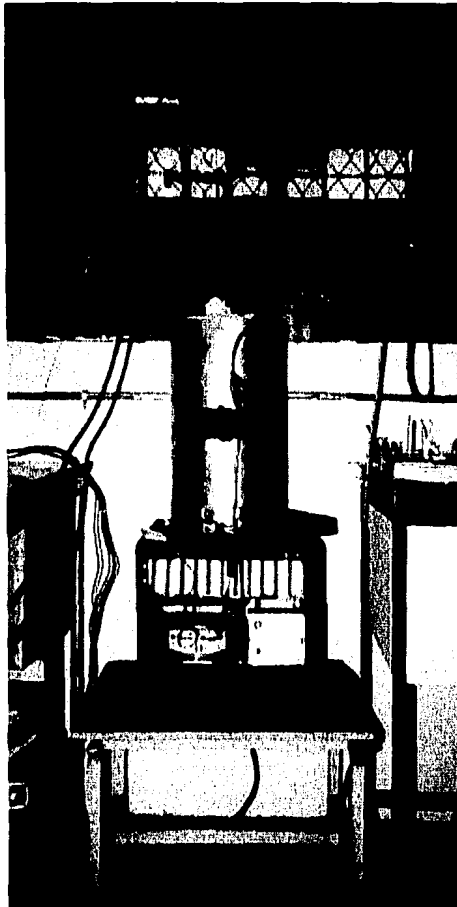
- [57]. Dunn J.G. "An Introduction to Thermal Methods of Analysis". En: Stanton Redcroft. Inglaterra, Report of Information.
- [58]. AT, Thermal Analysis. System Operating. 1992. (ICTAC International Confederation fro Thermal Analysis and Calorimetry)
- [59]. Romero R. M. "Corrosión a altas Temperaturas", IMICORR., México. D.F.1992.
- [60]. Romero R. M. "Métodos Termogravimétricos" En: IMICORR.(Diplomado en Ingeniería de Corrosión y Protección), México. D.F.1990.
- [61]. Rapp R. A. op.cit.
- [62]. Rapp R. A. y Zhang Y.S. op. cit.
- [63]. Ives J. D.andy Janz J. G. " Reference Electrodes Theory and Practice" Academic Press 1961. USA.
- [64]. Leblanc P. P. and Rapp R. A. "A Reference Electrode to Measure the Acid/Base Property of Fused Fly-Ash condensates". En: J. Electrochem. Soc., 139:3 (March 1992), pp. L31-L32.

APENDICE A. Puntos de Fusión de Algunos Constituyentes de los Depositos.

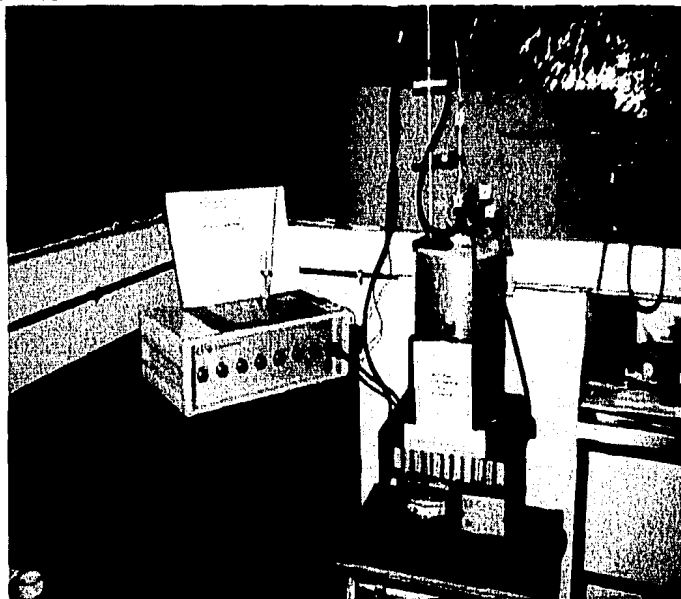
Compuesto	Punto de Fusión (°C)
Oxido de Aluminio, Al_2O_3	1799
Sulfato de Aluminio, $Al_2(SO_4)_3$	771
Oxido de Calcio, CaO	2572
Sulfato de Calcio, $CaSO_4$	1449
Oxido Ferrico, Fe_2O_4	1566
Cloruro Ferrico, $FeCl_3$	282
Sulfato Ferrico, $Fe_2(SO_4)_3$	480
Oxido de Niquel, NiO	2091
Sulfato de Niquel, $NiSO_4$	841
Dioxido de Silicio, SiO_2	1721
Bisulfato de Sodio, $NaHSO_4$	249
Sulfato de Sodio, Na_2SO_4	884
Piro sulfato de Sodio, $Na_2S_2O_2$	399
Sulfato Ferrico de Sodio, $Na_3Fe(SO_4)_3$	538
Trioxido de Vanadio, V_2O_3	1971
Tetraoxido de Vanadio, V_2O_4	1971
Pentoxido de Vanadio, V_2O_5	691
Meta vanadato de Sodio, $Na_2O V_2O_5$ ($NaVO_3$)	630
Piro vanadato de Sodio, $2Na_2O V_2O_5$	641
Orto vanadato de Sodio, $3Na_2O V_2O_5$	849
Vanadil vanadato de Sodio, $Na_2O V_2O_4 V_2O_5$	627
Cloruro de Sodio, NaCl	800
Sulfato de Potasio, K_2SO_4	1076
Sulfato de Zinc, $ZnSO_4$	740
Sulfato de Magnesio, $MgSO_4$	1124

"Fuel-Ash Effects and Boiler Design and Operation," in Steam and Ist Generation and Use; Babcock and Wilcox, 1972. p. 15-21.

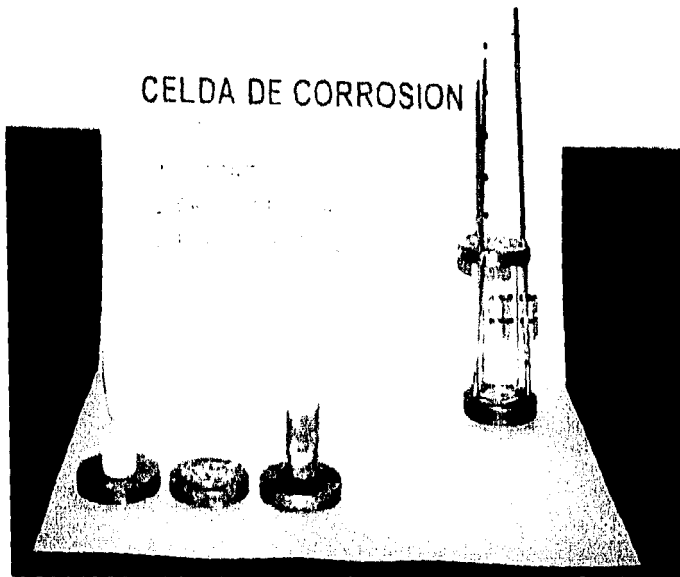
APENDICE B. Fotos de los Equipos de Experimentación



1. HORNO



2. ARREGLO EXPERIMENTAL



3.



4.



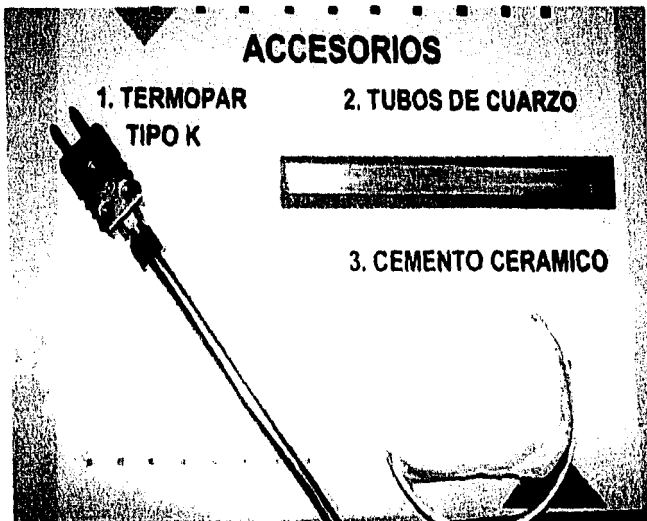
5.



6.



7.



8.