



Dyna

ISSN: 0012-7353

dyna@unalmed.edu.co

Universidad Nacional de Colombia

Colombia

Báez P., Sandro; Trisancho R., José Luis; Peña B., Darío Yesid; Vázquez Q., Custodio; Anaya P.,
Huber A.

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) aplicada al estudio del mecanismo de la
corrosión en caliente por sales fundidas

Dyna, vol. 71, núm. 144, noviembre, 2004, pp. 39-47

Universidad Nacional de Colombia

Medellín, Colombia

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=49614405>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

LA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS) APLICADA AL ESTUDIO DEL MECANISMO DE LA CORROSIÓN EN CALIENTE POR SALES FUNDIDAS

SANDRO BÁEZ P., JOSÉ LUIS TRISTANCHO R., DARÍO YESID PEÑA B.,
CUSTODIO VÁZQUEZ Q., HUBER ALEXANDER ANAYA P.

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Grupo de Investigaciones en Corrosión, Universidad Industrial de Santander. Carrera 27 Calle 9 Ciudad Universitaria, Tel. 6320471, icorros@uis.edu.co

Recibido 10 de Septiembre de 2004, aceptado 30 de Septiembre de 2004, versión final 8 de Octubre de 2004

RESUMEN: Las técnicas electroquímicas son empleadas para evaluar las reacciones de corrosión en sistemas acuosos, simulando condiciones reales. En la actualidad no existe un monitoreo en tiempo real del desgaste corrosivo por sales fundidas en los componentes de las calderas; por lo que se hace necesario investigar la utilización de la técnica de EIS para evaluar la corrosión por sales fundidas. Para el desarrollo de este trabajo se construyó una celda de ensayos electroquímicos para corrosión en caliente y se evaluó la velocidad de corrosión de los aceros AISI-304H y T22 en un electrolito 80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4 entre 550°C y 800°C, y con la adición de inhibidores de corrosión como el MgO y el CaO, por medio de las técnicas Extrapolación de Tafel y EIS. Los resultados mostraron que los aceros, por debajo de 750°C, presentan control por difusión en la película de óxido y sobre 750°C, control por difusión en el fundido.

PALABRAS CLAVE: Desgaste por Corrosión, EIS, Corrosión en Caliente, Sales Fundidas, Fluxing.

ABSTRACT: Hot corrosion is the accelerated oxidation of material exposed to high temperatures induced by a molten salt. Electrochemical techniques are used to evaluate corrosion reactions under simulated conditions. Nowadays, corrosion monitoring on real time is not available for boiling materials; therefore, it is necessary to research about EIS and its application on monitoring equipment. An electrochemical cell was built to evaluate corrosion rate of T-22 and AISI – 304H Steels in 80% V_2O_5 – 20% Na_2SO_4 electrolyte between 550°C and 800°C, by using Tafel and EIS. The results showed that for temperatures below 750°C, steels have a diffusional control in oxide film, while above 750°C the control is by diffusion in molten electrolyte.

KEY WORDS: Corrosion wear, EIS, hot corrosion, fluxing molten salts.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales metálicos pueden sufrir desgaste por corrosión acelerado a alta temperatura cuando están en contacto con una película de sal fundida en un ambiente oxidante. Este tipo de corrosión se debe a la formación de cenizas durante los procesos de combustión. Las cenizas tienen una alta concentración de compuestos de vanadio, sodio y azufre, principalmente como complejos de $Na_2SO_4 \cdot V_2O_5$ y mezclas de sodio - vanadio [1,2]. La corrosión de estos sistemas de combustión, es el principal obstáculo en la eficiencia térmica de las plantas que queman combustibles fósiles. El vanadio del combustible se presenta en forma

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

Los metales y aleaciones utilizados a elevadas temperaturas se protegen por la formación de una capa de óxido densa,

ligeramente adherente y con crecimiento lento sobre la superficie expuesta al gas oxidante caliente. Esta capa puede proteger el material de la oxidación o ataque adicional por algún otro agente corrosivo en el ambiente. Sin embargo, cuando el material es cubierto por un depósito delgado de sal fundida, la capa de óxido protector es desgastada y la velocidad de oxidación aumenta; este ataque es denominado corrosión en caliente.

En aplicaciones industriales los depósitos de sal fundida pueden estar constituidos por una mezcla de sulfato y vanadato. La sal fundida induce desgaste corrosivo en caliente especialmente en la presencia de vanadio. El vanadio, sodio y azufre son las impurezas más comunes de los grados bajos del petróleo y durante la combustión, el vanadio pasa a pentóxido de vanadio (V_2O_5), el cual forma compuestos severos de bajo punto de fusión, mientras que el azufre es involucrado con el sodio y produce sulfatos de sodio [3]. Los depósitos fundidos incluso por debajo de los 550°C , dependiendo del contenido de V_2O_5 , forman una capa húmeda de electrolito estable sobre la superficie metálica. En la presencia de iones vanadato la corrosividad del fundido aumenta por que el V^{+4} y el V^{+5} facilitan el transporte de oxígeno a través del fundido [4]. La presencia de iones vanadato también incrementa la solubilidad ácida del óxido metálico comparado con un vanadato libre de sulfato fundido [5]. Zheng y Rapp [6] reportaron que la medida de impedancia electroquímica de platino en $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaVO}_3$ fundido, muestra la difusión de V^{+4} y V^{+5} en la interfaz electrodo-electrolito sin la ocurrencia del fenómeno de salto electrónico.

Disolución de los óxidos metálicos en la sal fundida

El desgaste corrosivo se acelera cuando los componentes del sistema alcanzan la temperatura de fusión del depósito salino, el cual ejerce una acción fundente sobre el óxido protector, deteriorándolo por disolución y favoreciendo el transporte de especies oxidantes hacia el metal e iones

metálicos hacia la sal, desatando la etapa de propagación o ataque acelerado [7]. Rapp y Goto [8] propusieron un gradiente de solubilidad negativo como un criterio general para la continuidad del desgaste por corrosión en caliente. En este mecanismo de disolución “*fluxing*”, se desprenden iones metálicos de la interfaz metal-óxido formando huecos. Esto hace que en la interfaz óxido-sal, el desprendimiento y la disolución de la capa protectora sean acelerados y a medida que se aleja hacia el seno de la película de sal fundida y en cercanía de la interfaz sal-gas, este óxido reprecipita como un óxido poroso no protector.

Inhibición de la corrosión en caliente por adición de MgO y CaO y su mecanismo de acción

El efecto de los aditivos es importante en este contexto, ya que tienen una influencia negativa en la formación de ciertos compuestos de corrosión durante la combustión. Actualmente, las principales razones para emplear aditivos en hornos y calderas son [9]: Minimizar la formación catalítica de SO_3 en las superficies calientes, prevenir la formación de sustancias corrosivas y disminuir la tendencia de sinterización de los depósitos a alta temperatura.

Una de las desventajas de los aditivos es el costo debido a que generalmente se requiere adicionar grandes cantidades de estos para modificar los depósitos. Entre los aditivos más utilizados se encuentran el óxido de magnesio y el óxido de calcio. El Mg y el Ca reaccionan con el sodio en el combustible y así previenen la reacción de este con el vanadio, la cual produce los vanadatos de sodio corrosivos. Estos inhibidores reducen la velocidad de desgaste por corrosión en caliente, pero aparentemente actúan por formación de depósitos en el metal, produciendo componentes con un punto de fusión por encima de la temperatura de fusión de las superficies metálicas. Se ha encontrado que por la adición de MgO al combustible, el punto de fusión de los depósitos formados

por los diferentes compuestos corrosivos ya mencionados anteriormente, es considerablemente incrementado, y la formación de vanadatos de sodio es inhibida por la formación de vanadatos de magnesio de mayor estabilidad. El MgO reacciona directamente con el V_2O_5 dando $2MgO.V_2O_5$ (pirovanadato de Mg con un punto de fusión de $835^\circ C$) y $3MgO.V_2O_5$ (octovanadato de Mg con un punto de fusión de $110^\circ C$). El incremento de los puntos de fusión de las cenizas combustibles constituye un enorme incremento en la viscosidad y reduce la difusión de O_2 hasta en un orden de magnitud y contrarresta la destrucción de las capas de óxido protectoras. [10]

Espectroscopía de impedancia electroquímica en sales fundidas

El método de impedancia permite deducir el comportamiento de la interfaz metal-solución, ofreciendo una visión completa de los fenómenos corrosivos que tienen lugar. Teniendo en cuenta la estabilidad química de diferentes metales en sales fundidas, los metales se pueden dividir en no activos y activos. Los metales activos pueden sufrir corrosión formando una escama que puede ser porosa o protectora. Algunos metales no activos pueden tener gran estabilidad química en sistemas de sales fundidas, esto puede asegurar que estos metales tienen poca activación para reaccionar fácilmente con la sal. En otras palabras, se puede considerar que la transferencia de carga a través de la capacitancia de la doble capa no puede darse fácilmente debido a la gran resistencia a la misma; así, la transferencia de carga electroquímica puede ser el factor limitante para los sistemas no activos metal-sal fundida. Por otro lado, la reacción de transferencia de carga de metales activos puede ocurrir fácilmente durante la corrosión por sales fundidas, y puede no ser la reacción limitante; en cambio, el transporte de iones en la capa y la difusión de oxidantes en el fundido puede volverse la velocidad limitante del proceso, el cual dependerá, además, de la protección de la capa formada sobre la superficie metálica. Cuando se forman capas

porosas sobre la superficie metálica, la corrosión puede ocurrir relativamente a alta velocidad y en este caso, la transferencia de carga anódica y catódica es rápida y no es la velocidad limitante [11]. Los procesos catódicos incluyen principalmente la transferencia de carga catódica y la difusión de oxidantes es controlada por la difusión de los mismos en el fundido. Así, el desgaste corrosivo en conjunto sería controlado por la difusión de los oxidantes en el fundido. Este tipo de reacción controlada por difusión tiene el comportamiento típico de un espectro de impedancia compuesto por un semicírculo a alta frecuencia y una línea a baja frecuencia [11]. Cuando se forma una capa protectora sobre la superficie metálica, puede disminuir la velocidad de desgaste por corrosión. En este caso, el transporte de iones en la capa puede ser la velocidad limitante y no la difusión de oxidantes en el fundido. Si la capa es considerada como un capacitor, ésta tiene seria relación con la capacitancia de la doble capa en la interfaz capa-fundido.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

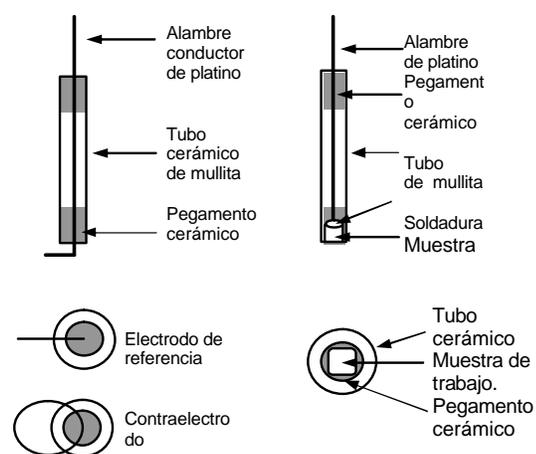


Figura 1. Esquema de los electrodos de referencia, contraelectrodo y de trabajo.

Para la realización de los ensayos se construyeron probetas de sección cuadrada de los aceros AISI-SAE 304H y T22, de 9 mm de lado y 3 mm de espesor. Para la fabricación de los electrodos de trabajo, la probeta se unió a un hilo de platino, de

99.98% de pureza y 0.25 mm de diámetro, con soldadura de plata; luego se insertó en un tubo de mullita, de 13 mm de diámetro y 20 cm de longitud, fijándola con cemento cerámico resistente a alta temperatura (Cermabond).

Los electrodos de referencia y contraelectrodo se construyeron con hilo de platino de igual pureza, los cuales se introducen en tubos de mullita y fijan con el mismo cemento cerámico [Figura 1].

El electrolito consta de una sal compuesta por 80% V_2O_5 (Wt) y 20% Na_2SO_4 (Wt), considerada altamente corrosiva y permite la formación de vanadatos complejos de bajos puntos de fusión. El electrolito con aditivos consta de una sal constituida por 52% V_2O_5 (Wt), 13% Na_2SO_4 (Wt), 35% MgO (Wt) y 36% V_2O_5 (Wt), 9% Na_2SO_4 (Wt), 55% CaO (Wt). El arreglo experimental consta de un horno de calentamiento vertical, la celda electroquímica y el equipo de mediciones electroquímicas [Figura 2].

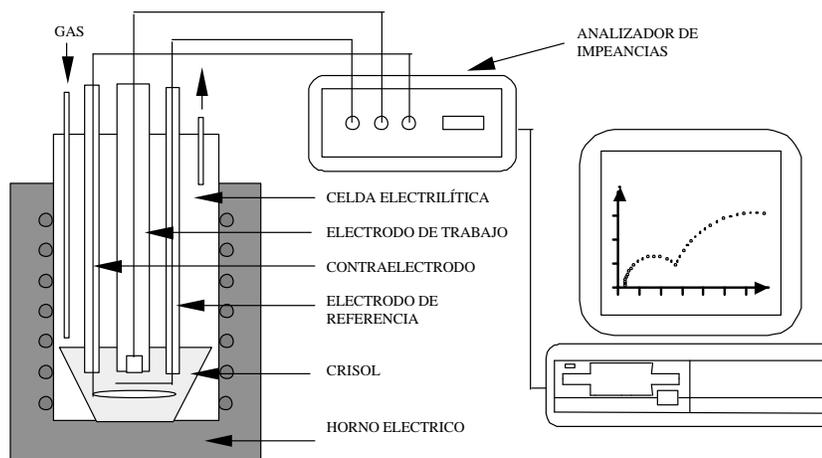


Figura 2. Arreglo experimental para la medición de las velocidades de corrosión.

Las pruebas se llevaron a cabo usando una celda de Faraday, dentro de la cual se alojó el horno eléctrico. La celda electroquímica se introduce en el horno y se inicia el calentamiento desde temperatura ambiente hasta la temperatura de prueba, introduciendo gas oxidante O_2 -1% SO_2 ; a esta temperatura y a cada hora, se tomaron medidas de Extrapolación de Tafel y EIS, hasta un máximo de tres horas. El flujo gaseoso se mantiene hasta finalizar la prueba. El anterior proceso se realizó en un rango de temperaturas de 550°C a 800°C.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En las figuras 3 a 8 se presentan los resultados de los ensayos electroquímicos por los métodos de EIS y Extrapolación de Tafel

para los dos aceros ensayados. En la tabla 1 se presentan los valores obtenidos de resistencia a la polarización y velocidades de corrosión para los dos aceros. Las figuras 9 y 10 muestran los análisis, por XRD, de las sales correspondientes a cada temperatura para cada uno de los aceros sometidos a prueba.

Tabla 1. Resultados experimentales para los aceros sometidos a prueba

ACERO	T (°C)	R _p (W/cm ²)	V _{corr} por EIS (g/cm ²)	V _{corr} por pérdida de peso (g/cm ²)
T22	550	0.018251	0.07393	-----
	700	0.013151	0.12729	0.06477
304H	700	0.771464	0.1028	-----
	800	0.039867	0.047979	0.012963

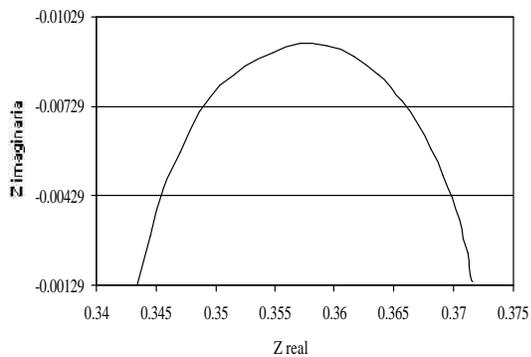


Figura 3. EIS para el acero T22 a 550°C

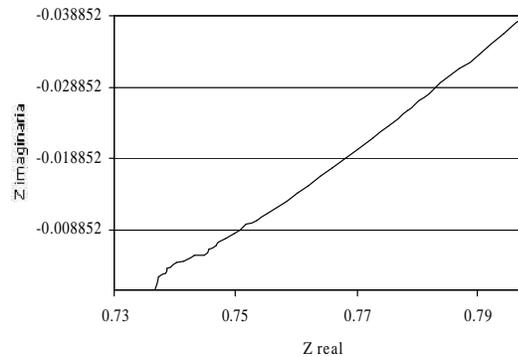


Figura 5. EIS para el acero 304H a 700°C.

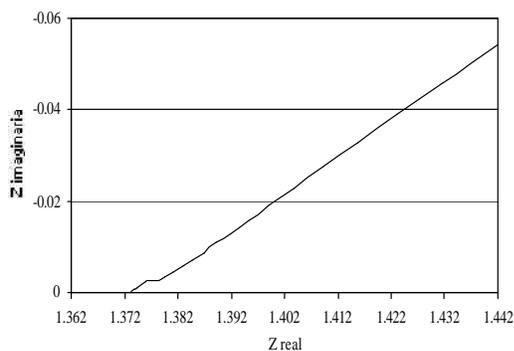


Figura 4. EIS para el acero T22 a 700°C.



Figura 6. EIS para el acero 304H a 800°C.

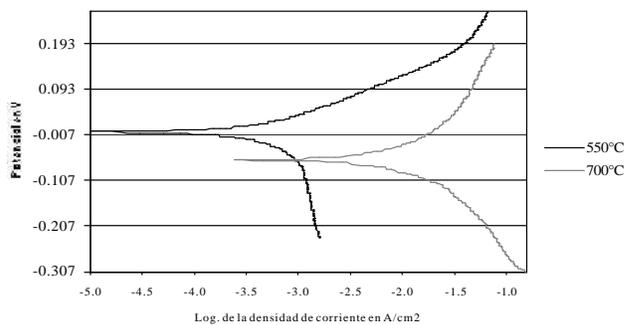


Figura 7. Curvas de Tafel para el acero T22.

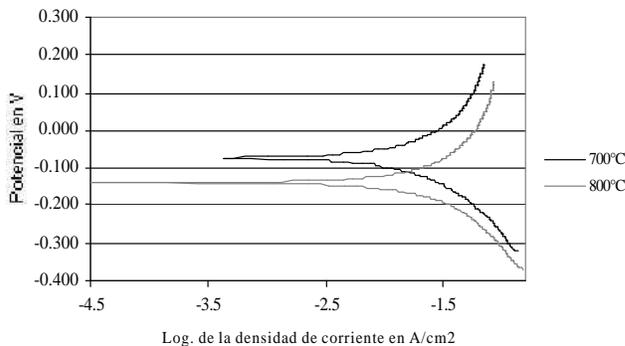


Figura 8. Curvas de Tafel para el acero 304H.

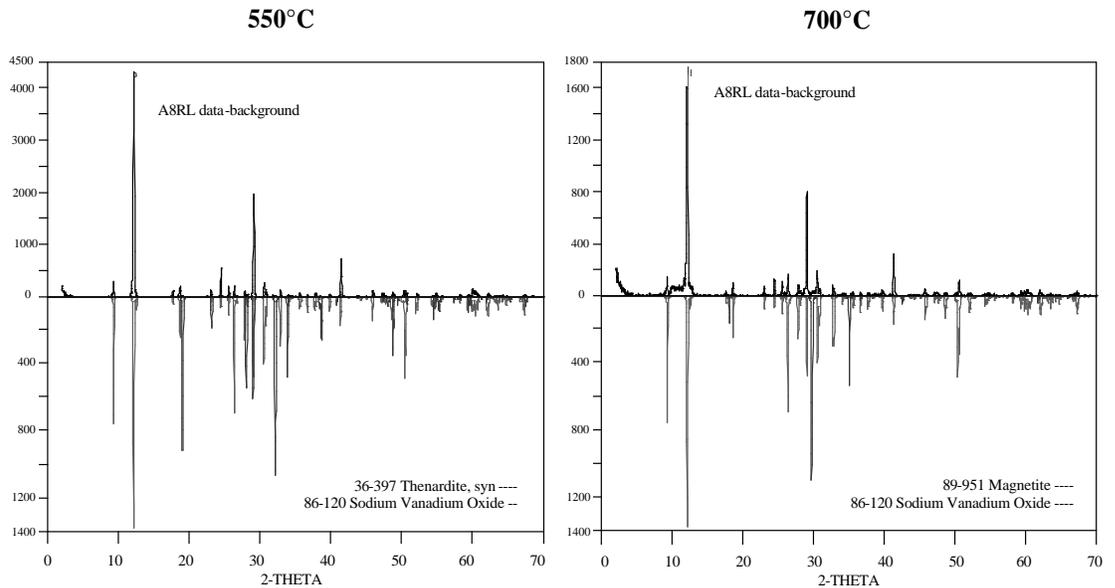


Figura 9. Espectros de difracción de rayos X para las sales del acero T22 a cada temperatura.

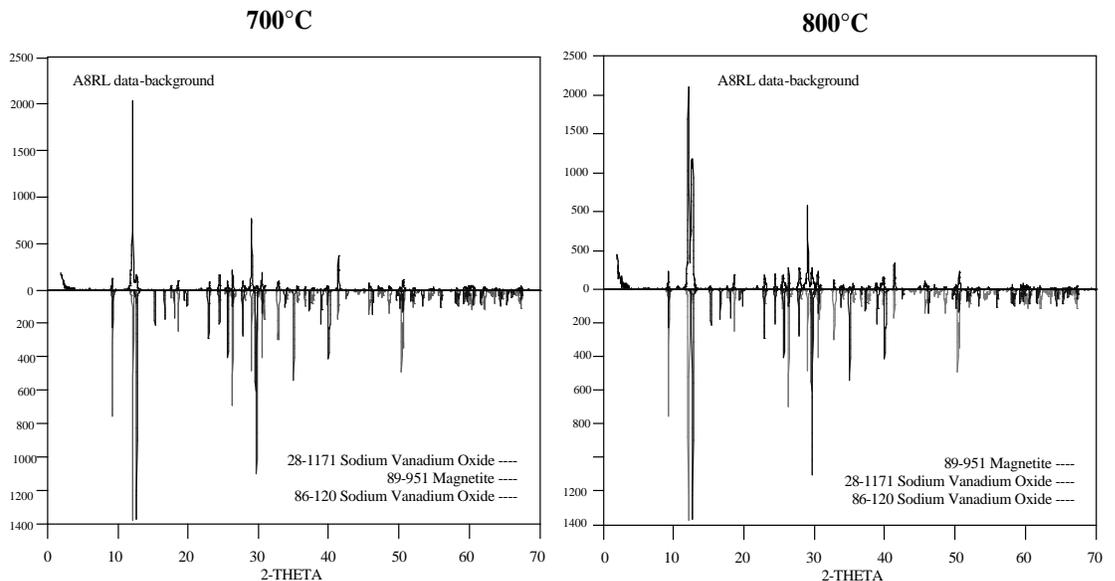


Figura 10. Espectros de difracción de rayos X para las sales del acero 304H a cada temperatura.

4. DISCUSIÓN

Las figuras 3 y 4 muestran los gráficos de Nyquist para los electrodos de acero T22 en el fundido 80% (Wt) de V_2O_5 y 20% (Wt) de Na_2SO_4 , a 550°C y 700°C en $O_2-1\%SO_2$. El espectro de la figura 3, presenta un

semicírculo que puede ser atribuido a la impedancia de la capa de óxido lo que corresponde a un metal poco activo, con estabilidad química en sistemas de sal fundida. El acero T22 forma una capa protectora que disminuye su activación y fácil reacción; en este caso, la transferencia de

carga electroquímica a través de la capa de óxido es mínima debido a su alta resistencia. De esta manera, la velocidad de dicha transferencia será el factor limitante del proceso.

El espectro de la figura 4 presenta un pequeño semicírculo a alta frecuencia y una línea recta a baja frecuencia, que corresponde al comportamiento típico de una reacción controlada por difusión. La aparición de la resistencia de Warburg a baja frecuencia puede indicar que la aleación sufre corrosión rápida debido a la formación de una capa no protectora. El semicírculo pequeño a alta frecuencia puede indicar que la reacción de transferencia de carga electroquímica anódica y catódica, a través de la capa de óxido, puede ocurrir fácilmente y no es la velocidad limitante del proceso.

El desgaste corrosivo de la aleación T22, debido al transporte de iones en la capa, es controlado por la difusión de oxidantes en el fundido; lo cual indica la formación de una capa porosa sobre la superficie metálica, donde la corrosión puede ocurrir relativamente a alta velocidad; esto también puede ser reafirmado por las curvas de Tafel de la figura 7, donde se aprecia un aumento en la densidad de corriente que a su vez aumenta la velocidad de desgaste corrosivo, como lo muestra la tabla 1.

El análisis de la sal, por XRD, mostró la presencia de óxido de hierro del tipo magnetita. Este es un óxido irregular y poroso que confirma lo visto por las técnicas de EIS y Tafel. Las figuras 5 y 6 muestran los gráficos de Nyquist para los electrodos de acero 304H en el fundido 80% (Wt) de V_2O_5 y 20% (Wt) de Na_2SO_4 , a 700°C y 800°C en $O_2 - 1\%SO_2$. El espectro de la figura 5 al igual que el de la figura 4, presenta un pequeño semicírculo a alta frecuencia y una línea recta a baja frecuencia, que corresponde al comportamiento típico de una reacción controlada por difusión. La aparición de la resistencia de Warburg a baja frecuencia puede indicar que la aleación sufre corrosión rápida debido a la formación de una capa no

protectora de magnetita; esta capa aunque es no protectora presenta una mayor resistencia, que la hace ligeramente más protectora que la del acero T22 a 700°C. El semicírculo pequeño a alta frecuencia puede indicar que la reacción de transferencia de carga electroquímica anódica y catódica, a través de la capa de óxido, puede ocurrir fácilmente y no es la velocidad limitante del proceso. El desgaste corrosivo de la aleación 304H al igual que la T22, por el transporte de iones en la capa, es controlado por la difusión de oxidantes en el fundido; lo cual indica la formación de una capa porosa sobre la superficie metálica, donde la corrosión puede ocurrir a relativamente alta velocidad. El análisis de la sal, por XRD, reveló la presencia de óxido de hierro del tipo magnetita, en mayor cantidad que el revelado por la sal de la aleación T22. Este es un óxido irregular y poroso que confirma lo visto por la técnica de EIS. El espectro de la figura 6 presenta dos semicírculos, que pueden ser atribuidos a la formación gradual de una capa poco protectora de magnetita contenida externamente y una capa inerte de Cr_2O_3 contenida internamente. En este caso, el desgaste por corrosión es controlado por el transporte de iones en la capa y no por la difusión de oxidantes en el fundido. La formación de la capa de Cr_2O_3 formada sobre la superficie metálica, es protectora y por consiguiente puede disminuir la velocidad de corrosión. Esto puede ser corroborado por las curvas de Tafel de la figura 8, que indican una disminución en la densidad de corriente y por consiguiente de la velocidad de corrosión, como lo muestra la tabla 1. Además, el análisis de la sal por XRD muestra la presencia de magnetita ratificando que la capa de Cr_2O_3 , es una capa protectora que se adhiere fuertemente al sustrato metálico, ya que no se observan residuos del óxido de cromo en la sal.

En la Fig. 11 se puede observar los diagramas de Nyquist y de Bode. Analizando esta se puede apreciar el cambio de magnitudes en las escalas, con respecto a los ensayos sin aditivo, denotando un gran aumento tanto en el eje real como en el imaginario.

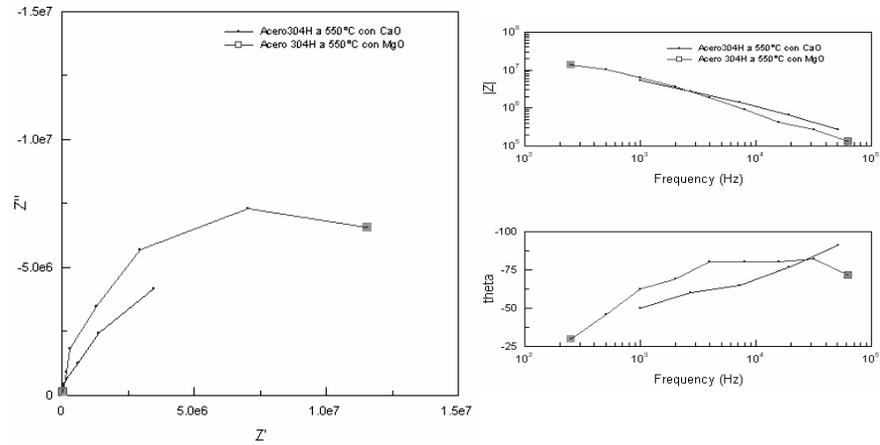


Figura 11. EIS para el acero 304H a 550°C con adición al electrolito de MgO y CaO.

Se observa la formación de un solo domo en ambas pruebas, este domo muestra la formación de una película de óxido protector y corrobora la no fusión de la sal.

Comparando los domos de los dos aditivos, se puede apreciar una mayor influencia en la formación de la capa de óxido protector.

5. CONCLUSIONES

- La aleación T22 a 550°C forma una capa protectora que disminuye su activación y fácil reacción, haciendo que la transferencia de carga electroquímica a través de la capa de óxido sea mínima debido a su alta resistencia, y por consiguiente se convierte en el factor limitante del proceso.
- Las aleaciones T22 y 304H a 700°C presentan un control de desgaste corrosivo por la difusión de oxidantes en el fundido y no por el transporte de carga electroquímica catódica y anódica.
- El acero 304H a 800°C forma una capa de Cr_2O_3 protectora que disminuye su velocidad de desgaste por corrosión, la cual es controlada por el transporte de iones en la capa de óxido y no por la difusión de oxidantes en el fundido.
- Las aleaciones T22 y 304H presentan desgaste por corrosión controlada por la transferencia de carga electroquímica por debajo de los 750°C y desgaste por

corrosión controlada por la difusión de oxidantes en el fundido sobre los 750°C.

- Se considera que el acero T22 es una aleación susceptible al desgaste corrosivo a alta temperatura, mientras que el acero 304H presenta un carácter fuertemente protector cuando se utiliza a temperaturas superiores a los 750°C.

AGRADECIMIENTOS: Los autores expresan su agradecimiento a COLCIENCIAS, por su apoyo económico a través del proyecto “Evaluación de la Corrosión en Caliente en Aleaciones, Generada por Productos de Combustión, Utilizando Métodos Electroquímicos”. Código 1102-06-12471 y al Grupo de Investigaciones en Corrosión (UIS) de la Universidad Industrial de Santander, por su valioso aporte.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Wong-Moreno, R.I. Marchan Salgado, Molten salt corrosion of heat resisting alloys, Corrosion 95, NACE, Houston, TX, 465-1-465-16, 1995.
- [2] C. Cuevas-Arteaga, J. Uruchurtu-Chavarín, J. Porcayo-Calderon, G. Izquierdo-Montalvo, Study of molten salt corrosion of HK-40m alloy applying linear polarization resistance and conventional weight loss techniques, Corrosion Science 46, 266-2679, 2004.

- [3] R. S. Roth, T. Negus, L. P. Cook, Phase Diagram for Ceramists, American Ceramics Society, Columbus, OH, 5126-5127, 1981.
- [4] R. J. Clark, The Chemistry of Titanium and Vanadium, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, The Netherland, 1968.
- [5] Y. S. Hwang, R. A. Rapp, Corrosion 25, 933-938, 1989.
- [6] X. Zheng, R. A. Rapp, J. Electrochem. Soc. 142, 142-148, 1995.
- [7] S. N. Tiwari and S. Prakash, Magnesium Oxide as Inhibitor of Hot Oil Ash Corrosion, Materials Science and Technology, Vol. 14, 467-474, 1988.
- [8] R. A. Rapp, K. S. Goto, Hot Corrosion of Metal by Molten Salts, Molten Salts 1, Electrochem Soc. Pennington, N. J. p 159-164.1981.
- [9] W.T. Reid. External Corrosion and Deposits. Boilers and Gas Turbines, Fuel and Energy Science Series. Ed. J. M. Beer, American Elsevier, New York, 1971.
- [10] S. N. Tiwari and S. Prakash. Magnesium Oxide as Inhibitor of Hot Oil Ash Corrosion. Literature Review, Materials Science and Technology, Vol 14, 1998.
- [11] S. T. Shih, Y. S. Zhang, X. M. Li, Mater. Sci. Eng. A120/121, 77-82, 1989.