



Dyna

ISSN: 0012-7353

dyna@unalmed.edu.co

Universidad Nacional de Colombia

Colombia

Tristancho R., José Luis; Báez P., Sandro; Peña B., Darío Yesid; Vásquez Q., Custodio
Aplicación de la técnica de ruido electroquímico para la evaluación de la corrosión en caliente por
sales fundidas

Dyna, vol. 71, núm. 144, noviembre, 2004, pp. 85-92

Universidad Nacional de Colombia

Medellín, Colombia

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=49614410>

- 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

APLICACIÓN DE LA TÉCNICA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO PARA LA EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN CALIENTE POR SALES FUNDIDAS

JOSÉ LUIS TRISTANCHO R

*Grupo de Investigaciones en Corrosión, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales
Universidad Industrial de Santander UIS*

SANDRO BÁEZ P.

*Grupo de Investigaciones en Corrosión, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales
Universidad Industrial de Santander UIS.*

DARÍO YESID PEÑA B.

*Grupo de Investigaciones en Corrosión, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales
Universidad Industrial de Santander UIS.*

CUSTODIO VÁSQUEZ Q.

*Grupo de Investigaciones en Corrosión, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales
Universidad Industrial de Santander UIS
Carrera 27 calle 9 Ciudadela Universitaria, Teléfono 632047, icorros@uis.edu.co*

RESUMEN: En esta investigación se evaluó el comportamiento a la corrosión de las aleaciones AISI 304H y T22 (2¼ Cr – 1 Mo), que fueron expuestas a un agente corrosivo de 80% V₂O₅ – 20% Na₂SO₄ en un rango de temperatura comprendido entre 550°C y 700°C y en un ambiente oxidante de 99% O₂ – 1% SO₂. Las velocidades y el tipo de corrosión (general ó localizado) fueron halladas mediante la técnica de Ruido Electroquímico y comparadas con la técnica tradicional de pérdida de peso. El análisis estadístico de los resultados, obtenidos por la técnica de Ruido Electroquímico a través del tiempo proporcionó los valores de Skewness, Kurtosis (para definir el tipo de corrosión), Resistencia en Ruido y velocidades de corrosión. La similitud entre los valores de Pérdida de Peso y Ruido Electroquímico fue bastante aceptable. Los valores de Skewness y Kurtosis mostraron ser indicadores del tipo de corrosión. Los resultados mostraron que el ataque corrosivo fue más severo a las temperaturas más elevadas.

PALABRAS CLAVE: Desgaste por Corrosión, Ruido Electroquímico, Fluxing, Sales Fundidas, Corrosión en caliente.

ABSTRACT: In this research, the corrosion behavior of AISI 304H and T22 (2¼Cr – 1Mo) alloys exposed to 80% V₂O₅ - 20%Na₂SO₄ salt at a temperature range between 550°C and 700°C in 99% O₂ – 1%SO₂ gas environment was evaluated. The corrosion rate and corrosion type were found by using electrochemical noise and then comparing with mass loss results. Skewness, Kurtosis, corrosion rate and resistance noise were obtained from statistical analysis in time. Results found by gravimetric and noise techniques were quite similar and the kurtosis and skewness data were good indicators of corrosion type. Besides, corrosion attack was more severe at higher temperatures.

KEY WORDS: Corrosive wear, Electrochemical Noise, Molten salt and Hot Corrosion.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales metálicos que conforman un gran número de sistemas importantes en ingeniería (calderas, turbinas a gas, incineradores y recipientes de procesos petroquímicos, etc.) que operan a alta temperatura (500°C – 1000°C) pueden estar

en contacto con gases producto de la combustión u otros gases oxidantes que contienen impurezas inorgánicas [1]. A medida que los gases se enfrían se pueden condensar y formar finas películas de sales fundidas sobre estos materiales, generando condiciones altamente corrosivas.

Durante la combustión de los combustibles fósiles, se incluyen impurezas agresivas de Vanadio (V) y azufre (S); el vanadio se transforma en pentóxido de vanadio (V_2O_5) y el azufre reacciona con Na (una impureza típica del combustible) para formar el sulfato de sodio (Na_2SO_4). Estos compuestos forman un complejo binario que sufre una reacción eutéctica a temperaturas por debajo de los $600^\circ C$, causando la fusión y la formación de una fina película de electrolito sobre las superficies metálicas y por consiguiente la iniciación de la corrosión en caliente, que presenta las siguientes características [2]:

1.- Las sales fundidas son conductores iónicos, por lo tanto, el ataque por corrosión es de naturaleza electroquímica.

2.- Las sales fundidas oxianiónicas (silicatos, sulfatos, carbonatos, fosfatos, etc.) muestran un comportamiento ácido-base. La acidez del electrolito define a menudo el mecanismo del proceso de corrosión.

3.- Los principales productos de reacción entre el metal y la capa de sal fundida son óxidos. La solubilidad de estos óxidos en el fundido define la resistencia a la corrosión.

La corrosión en caliente se divide en dos subtipos a saber [3]: Corrosión en caliente tipo I: ocurre dentro del rango de temperatura $800^\circ C$ - $950^\circ C$; se inicia con la condensación de las sales fundidas sobre la superficie del componente metálico, atacando la capa de óxido protector y por consiguiente agotando progresivamente el cromo del sustrato del material y la corrosión en caliente tipo II se observa principalmente dentro del rango de temperatura $600^\circ C$ - $750^\circ C$. Presenta una forma de picado típico. La naturaleza del picado se relaciona con la falla localizada del óxido y es consecuencia del ciclado térmico presentado por la mezcla de sales fundidas.

Mecanismos de corrosión en caliente: Los mecanismos propuestos para la etapa de propagación de la corrosión en caliente tipo I son el mecanismo de oxidación-sulfidación y el mecanismo de flujo de sal. El mecanismo

de flujo de sal fue originalmente propuesto por Goebel y Petit [4]. De acuerdo con este modelo, la eficiencia de protección de la capa de óxido superficial puede perderse como resultado de flujo de esta capa en la sal fundida.

Rapp y colaboradores [5] midieron las solubilidades de óxidos en Na_2SO_4 fundido en función de la acidez de la sal. Basados en estas medidas sugirieron que el gradiente negativo de la solubilidad de la capa de óxido protector, en la interfaz óxido/sal, en la película de sal conduciría a la disolución del óxido en esta interfaz y a la precipitación de un óxido no protector distante de la interfaz. El efecto del vanadio ha sido explicado por diferentes investigadores. Bornstein y colaboradores [6] y Goebel y colaboradores [7] sugirieron que podría ocurrir una disolución ácida de óxidos protectores Cr_2O_3 o Al_2O_3 cuando la película de sal contiene vanadio, debido a que el V_2O_5 es un óxido fuertemente ácido. Zhang y Rapp [8] sugirieron que cada óxido formará un soluto ácido con solubilidad mucho más alta en presencia de vanadato, lo cual contribuirá a un ataque más rápido.

Un modelo común para la ocurrencia de la corrosión en caliente tipo II fue sugerido por Luthra [9]. De acuerdo con este modelo, la corrosión en caliente tipo II sigue dos etapas: 1) Formación de un sulfato-vanadato líquido sobre la superficie; y 2) Propagación de ataque vía migración de SO_3 hacia el interior y ión metálico hacia fuera, a través de la película de sal.

En esta investigación se evaluó el comportamiento de la corrosión de las aleaciones AISI 304H y T22 expuestas por inmersión en un agente corrosivo compuesto de 80% V_2O_5 y 20% Na_2SO_4 fundido a un intervalo de temperatura comprendido entre $550^\circ C$ y $700^\circ C$, por medio de la técnica de Ruido Electroquímico. Los resultados obtenidos brindan información sobre el modo de ataque, la velocidad de corrosión y el comportamiento de los materiales bajo estas condiciones experimentales.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Materiales

Los electrodos de trabajo se fabricaron con pequeños tramos de las aleaciones AISI 304H y T22 con las siguientes especificaciones comerciales (%W), ver tabla 1.

Cada muestra fue cortada a un tamaño de 9 mm x 9 mm x 3 mm, lijada con papel de carburo de silicio 600 (SiC) en todas las caras, enjuagada con agua destilada,

desengrasada con acetona (CH_3COCH_3) y secada bajo un flujo de aire caliente. Para realizar la conexión eléctrica, las probetas fueron soldadas utilizando soldadura especial de plata – platino, a un alambre de platino de alta pureza (98.99% de pureza), de 15 cm de longitud, y 1.0 mm de diámetro. Se utilizaron tubos cerámicos (mullita) para aislar los alambres de platino del depósito de sal fundida.

Tabla 1. Composición (%w) de las Aleaciones AISI304H y T22

ALEACIÓN	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Nb	Ti	Co	Fe
AISI304H	0.045	1.475	0.013	0.003	0.457	0.494	8.333	18.06	0.456	0.063	0.034	0.002	0.154	Balance
T22	0.09	0.49	0.015	0.01	0.31	-----	-----	2.19	0.91	-----	-----	-----	-----	Balance

Celda Electroquímica

El agente corrosivo se preparó con reactivos de carácter analítico 80% V_2O_5 – 20% Na_2SO_4 , las temperaturas de prueba se encontraban en un rango entre 550°C y 750°C, la cantidad de sal utilizada durante cada experimento fue de 30 g. dispuesta en un crisol que era introducido dentro de la cámara de un horno tubular eléctrico, la tapa del reactor se diseñó de tal forma que se pudieran introducir a través de ella los electrodos de trabajo, referencia y contraelectrodo. Por último se introducía al reactor la mezcla de gas oxidante compuesta de 99% O_2 – 1% SO_2 , que actuaría como

atmósfera oxidante dentro de la cámara del horno (ver figura 1).

Las conexiones con el potencióstato fueron realizadas fuera de la cámara del reactor, evitando así interferencias ocasionadas por corrientes parásitas. La temperatura del depósito de sal fundida era monitoreada constantemente durante la totalidad de la prueba mediante el uso de una termocupla tipo K, las medidas se realizaban en el momento en que el horno alcanzaba la temperatura de trabajo, una, dos y tres horas después.

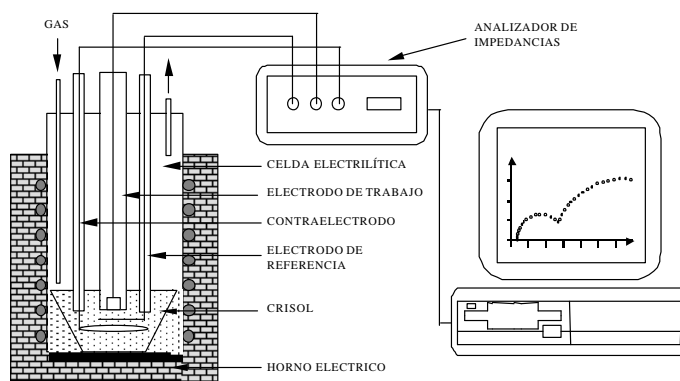


Figura 1. Diagrama esquemático de la celda de tres electrodos para ensayos de ruido electroquímico.

La celda electroquímica para mediciones de Ruido Electroquímico, constó de un arreglo de tres electrodos, que incluyó un electrodo de trabajo (aleaciones T22 ó AISI304H), un electrodo de referencia y un contraelectrodo (alambre de platino). Estos dos electrodos, referencia y contraelectrodo han sido usados ampliamente en otros ensayos de sales fundidas con condiciones similares de trabajo [10].

Curvas de Polarización Potenciodinámicas

Las curvas de polarización potenciodinámicas fueron obtenidas polarizando ± 250 mV con respecto al potencial libre de corrosión (E_{corr}) y a una velocidad de barrido de 1 mV/s. Se utilizó un potenciostato Gamry (software Gamry Framework versión 3.2), las condiciones de ensayo fueron las mismas que se utilizaron para el ensayo de ruido electroquímico.

Técnica de Ruido Electroquímico

De todas las técnicas electroquímicas, el ruido electroquímico tiene el mayor potencial de ser utilizado exitosamente para medir las velocidades de corrosión general y localizada.

Las medidas de ruido electroquímico están basadas en las fluctuaciones de potencial electroquímico y de corriente que ocurren durante la corrosión. El potencial electroquímico está relacionado con la fuerza impulsora (termodinámica) de la reacción, mientras que la corriente de corrosión está relacionada con la velocidad de reacción (cinética). Las medidas de ruido electroquímico se realizaron en una celda (figura 1), mediante el uso de un potenciostato Gamry (Software E.S.A versión 1.2), el ensayo se realizaba a diferentes tiempos: 0 horas, después de una hora, dos horas y tres horas.

3. RESULTADOS

Curvas de Polarización Potenciodinámicas

La figura 2 presenta las curvas de polarización potenciodinámicas de las aleaciones AISI 304H y T22 expuestas a un agente corrosivo formado por 80% V_2O_5 – 20% Na_2SO_4 en un rango de temperatura comprendido entre 550 y 700°C.

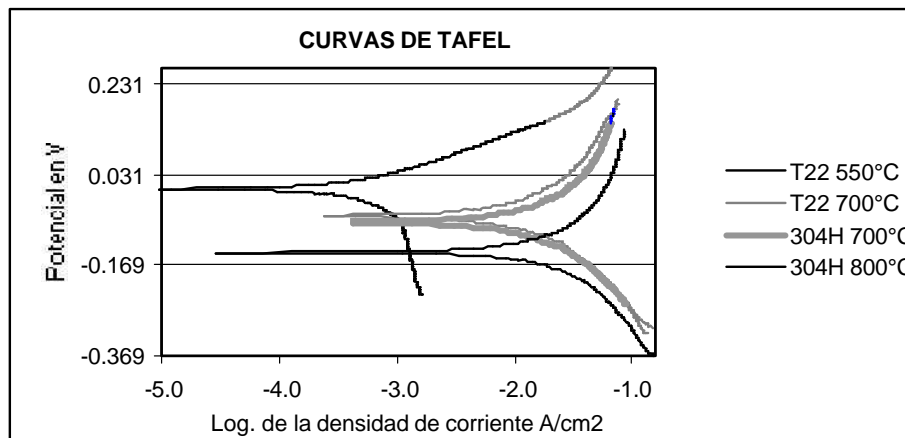


Figura 2. Curvas de Polarización Potenciodinámicas para las aleaciones T22 y AISI 304H expuestas a 80% V_2O_5 – 20% Na_2SO_4 durante 3 horas.

Técnica de Ruido Electroquímico

Las series de la técnica de ruido electroquímico han sido usadas para analizar los cambios en la actividad de la corrosión para los sistemas estudiados. Las figuras 3a, 3b, 4a y 4b muestran las series de potencial y

corriente vs. tiempo para diferentes tiempos de inmersión de las aleaciones 2¼Cr – 1Mo (T22) y 304H en una agente corrosivo compuesto de 80% V_2O_5 – 20% Na_2SO_4 y en Un rango de temperatura comprendido entre 550°C y 700°C.

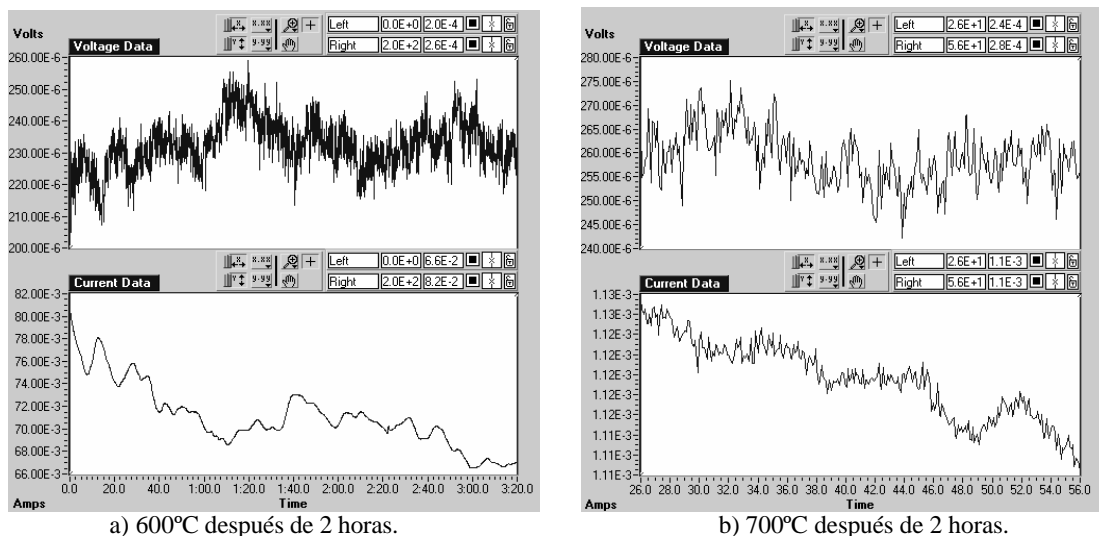


Figura 3. Series de potencial y corriente vs. tiempo para el acero AISI 304H expuesto a 80% $V_2O_5 - Na_2SO_4$

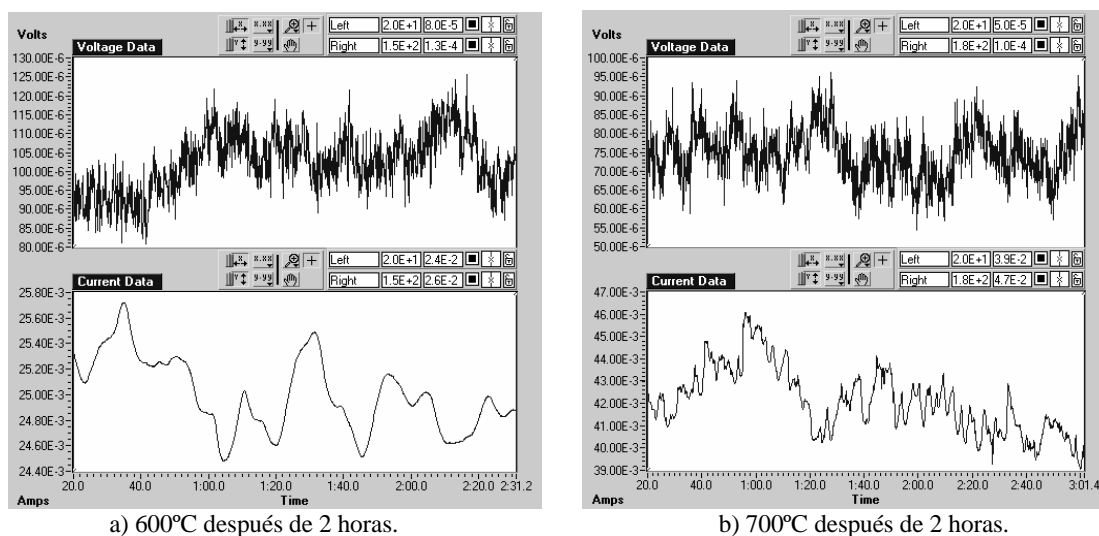


Figura 4. Series de potencial y corriente vs. tiempo para el acero T22 expuesto a 80% $V_2O_5 - Na_2SO_4$.

Tabla 2. Valores de Kurtosis, Skewness y Velocidades de Corrosión obtenidos por Ruido Electroquímico para la aleación AISI 304H expuesta aun electrolito 80% $V_2O_5 - 20\% Na_2SO_4$ en un rango de Temperatura entre 550°C y 700°C, durante 2 horas.

Temperatura (°C)	Ruido Electroquímico			
	Resistencia (W/cm ²)	Rn	Velocidad de Corrosión (g/cm ²)	Kurtosis
550	48.361E-3		0.02878	-1.267
600	87.378E-3		0.0104165	-1.042
650	57.032E-3		0.018224	129.61E-3
700	16.331E-3		0.054965	-1.191
				Skewness.
				24.986E-3
				518.93E-3
				-985.34E-3
				91.956E-3

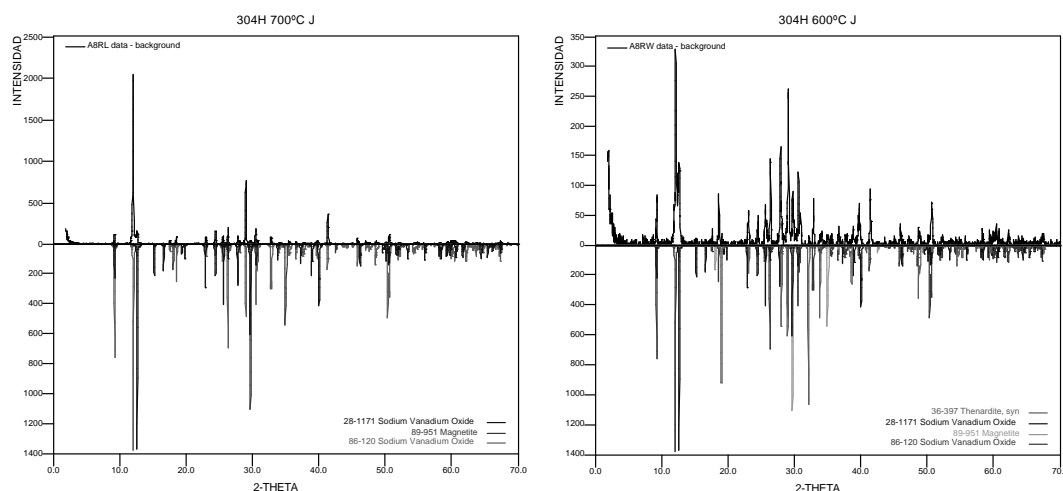
Tabla 3. Valores de Kurtosis, Skewness y Velocidades de Corrosión obtenidos por Ruido Electroquímico para la aleación T22 expuesta aun electrolito 80% V_2O_5 – 20% Na_2SO_4 en un rango de Temperatura entre 550°C y 700°C, durante dos horas

Temperatura (°C)	Ruido Electroquímico			
	Resistencia Rn (W/cm ²)	Velocidad de Corrosión (g/cm ²)	Kurtosis	Skewness.
550	23.552E – 3	0.0286465	-897.282E-3	227.677E-3
600	16.994E – 3	0.04865	-1.322	-411.585E-3
650	12.545E – 3	0.08115	128.206E-3	-823.376E-3
700	15.402E – 3	0.05434	1.076	-378.160E-3

Tabla 3. Valores de Velocidad de Corrosión por Pérdida de Peso de las aleaciones T22 y AISI304H expuestas a un electrolito 80% V_2O_5 – 20% Na_2SO_4 a una Temperatura de 700°C, durante 2 horas.

Acero	Diferencia de W (gr.)	Velocidad de corrosión (gr/cm ²)
AISI 304H	0.0978	0.03622
T22	0.1749	0.06477

Difracción de Rayos X



a) a 700°C después de 2 horas.

b) 600°C después de 2 horas

Figura 5. Difracción de Rayos X de la sal a la que fueron expuestas los especímenes de la aleación 304H

4. DISCUSIÓN

La resistencia a la corrosión presentada por cada una de las aleaciones está determinada por el tipo de productos de corrosión que se formaron sobre la superficie metálica. En el caso de las aleaciones AISI 304H y T22 inmersas en un electrolito 80% V_2O_5 – 20% Na_2SO_4 en un rango de temperatura comprendido entre 550°C y 700°C en periodos de tiempo de cero, una, dos y tres horas después de alcanzada la temperatura de

ensayo. Por los resultados obtenidos en cada uno de los ensayos se observó la formación de una capa de óxido protector (compacta) sobre la superficie metálica, esta capa de óxido es disuelta en mayor o menor proporción dependiendo de la temperatura, del tiempo y de la aleación estudiada. A mayores temperaturas (700°C) el agente corrosivo se hace más severo (aumenta la corrosión – desgaste) causando que las velocidades de corrosión en las dos aleaciones sea mayor.

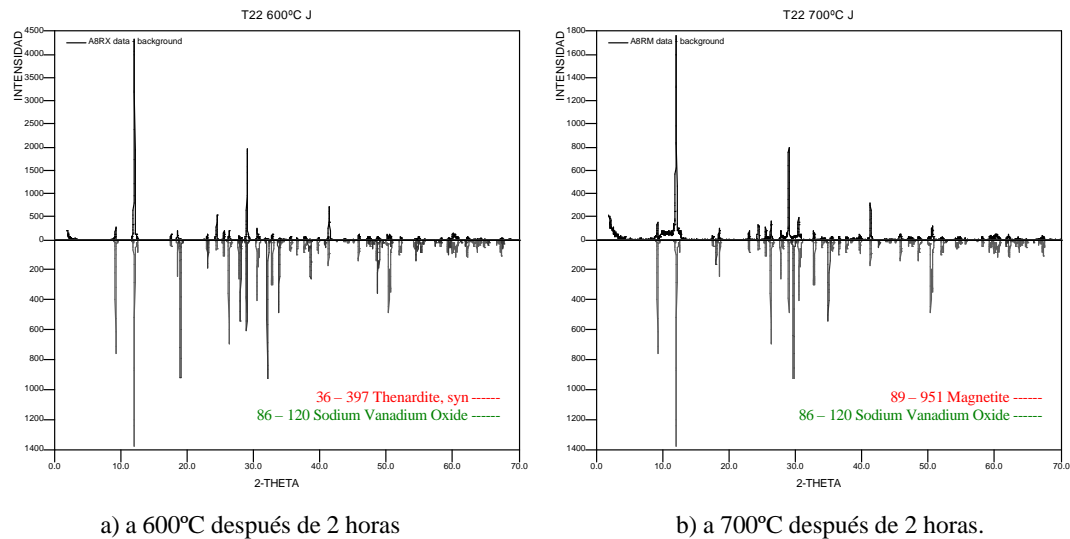


Figura 6. Difracción de Rayos X de la sal a la que fueron expuestos los especímenes de la aleación T22.

Los datos reportados por la técnica de ruido electroquímico y por las curvas de polarización potenciodinámicas mostraron que la presencia de depósitos de sulfato – vanadato en ambientes oxidantes con presiones altas inducen el ataque combinado y rápido sobre las superficies metálicas.[9]

A altas temperaturas, los sistemas de sales fundidas son mucho más complejos y existe un aspecto que debe tenerse en consideración y es la restricción de aplicar las técnicas electroquímicas en ensayos en donde la disolución de los óxidos metálicos se hace importante. [11, 12]

Es posible que a altas temperaturas se presente la disolución de los óxidos metálicos, implicando una mayor concentración de especies metálicas en las sales fundidas, trayendo como consecuencia un cambio en las características iniciales de conductor iónico a conductor electrónico. El sulfato de sodio a altas temperaturas y en presencia de vanadatos se vuelve más ácido debido al aumento en la concentración de agentes oxidantes como el vanadio. También la conductividad de la solución se incrementa, manteniendo canales de conducción mucho más rápidos para el

intercambio de electrones, alcanzando sitios en donde la reacción catódica tiene lugar, siendo esta la razón por la cual una sal fundida semiconductor es más corrosiva que una que tenga un comportamiento iónico.

Los valores de kurtosis y skewness reportados en las tablas No. 2 y No. 3 se compararon con los de la tabla No. 5 [13] para determinar el tipo de corrosión que se presentaba en ese momento, mostrando que tanto para la aleación AISI304H como para la aleación T22 se presentaba corrosión general, no hubo evidencia de corrosión por picado, corrosión transgranular ó intragranular.

El valor de la velocidad de corrosión reportado por la técnica de ruido electroquímico, para la aleación T22 (0.05434 g/cm^2) es muy cercano al valor reportado por la técnica de pérdida de peso (0.06477 g/cm^2), mientras que en la aleación AISI 304H estos valores difieren en 0.018745 g/cm^2 debido a la presencia de una capa compacta y con una excelente adherencia, haciendo difícil su limpieza de la probeta, ocasionando muy posiblemente errores en el pesaje.

Tabla 5. Tipos de Corrosión en función de los valores de Kurtosis y Skewness.

Tipo de Corrosión.	Potencial		Corriente	
	Skewness	Kurtosis	Skewness	Kurtosis
General	$< \pm 1$	< 3	$< \pm 1$	< 3
Picado	< -2	$> > 3$	$> \pm 2$	$> > 3$
Transgranular SCC	+ 4	20	- 4	20
Intragranular SCC No. 1.	- 6.6	18 a 114	1.5 a 3.2	6.4 a 15.6
Intragranular SCC No. 2.	-2 a -6	5 a 45	3 a 6	10 a 60

Las figuras 3 y 4 muestran los espectros de potencial y corriente vs. Tiempo, de las aleaciones AISI 304H y T22 expuestas a un agente corrosivo 80% V₂O₅ – 20% Na₂SO₄ durante 2 horas, los espectros mostrados son característicos de la corrosión general y están de acuerdo con lo reportado por la kurtosis y el skewness. Los difractogramas de las figuras 5 y 6 muestran la presencia de óxidos de sulfato – vanadato, que se esperaban por la composición de la mezcla corrosiva, además reportan la presencia de hematita, que proviene de la disolución de la capa de óxido protector, que se forma sobre la probeta, en la sal, cuando esta está líquida.

5. CONCLUSIONES

- La corrosión que se observó en las aleaciones AISI 304H y T22 inmersas en un agente corrosivo compuesto por 80% V₂O₅ – 20% Na₂SO₄, con una atmósfera gaseosa de 99% O₂ – 1% SO₂, durante 2 horas a 600°C y 700°C fue general.
- Una vez comparados los valores de la kurtosis y el skewness, reportados por la técnica de ruido electroquímico, se confirmó el tipo de corrosión (general) que se observó en las aleaciones T22 y AISI 304H.
- Los espectros de Potencial y corriente vs. tiempo son característicos de la corrosión general presentada por los acero AISI304H y T22 inmersos durante 2 horas a 600°C y 700°C en un agente corrosivo de 80% V₂O₅ – 20% Na₂SO₄ en un ambiente de 99% O₂ – 1% SO₂.

Agradecimientos

Al Grupo de Investigaciones en Corrosión de la Universidad Industrial de Santander UIS, a ECOPETROL – ICP y a COLCIENCIAS, proyecto “Evaluación de la Corrosión en

Caliente generada por Productos de Combustión, utilizando métodos electroquímicos,” código 1102 – 06 – 12471.

Referencias Bibliográficas

- [1] Martínez, A., Almeraya, F., Gaona, C., Neri, M., Bautista, R., La corrosión en Alta Temperatura, CIENTITECH., 12, 2 –11, 1998.
- [2] Almeraya, F., Martinez, A., Gonzalez, J., Electrochemical Studies of Hot Corrosion of Type 347H Stainless Steel, British Corrosion Journal, 33, 288 – 291, 1998.
- [3] Rap, R., Hot Corrosion of Materials, Pure & Appl. Chem, 62, 113 – 122, 1990.
- [4] Gobel, J., Pettit, F., Met. Trans, 1, 1943 – 1955 1970.
- [5] R. Rapp, High –Temp, Science 27, 355 – 345, 1990
- [6] Bornstein, N., Decrescente, M., Met. Trans, 2, 2875 – 2883, 1971.
- [7] Gobel, J., Pettit, F., Goward, G., Met. Trans, 4, 261 – 274, 1973.
- [8] Zhang, Y., Rapp, R., J. Met, 36, 47 – 61, 1994.
- [9] Luthra, K., Spacil, H., J. Electrochem. Soc., 129, 64 – 76, 1982.
- [10] Cuevas, C., Uruchurtu, J., González, J., Izquierdo, G., Porcayo, J., Cano, U., Corrosion Evaluation of Alloy 800 in Sulfate/Vanadate Molten Salts, Corrosion Science 60, 548 – 560, 2004.
- [11] Ferrell, D., Stott, F., Rochini, G., Colombo, A., Electrochemical Aspects of High Temperature Corrosion Reactions in Combustion Systems, U.K. Corrosion 9, 11 – 14, 1991.
- [12] Hwang, Y., Rapp, R., Corrosion 45, 933 – 937, 1989.
- [13] Cottis, R., Interpretation of Electrochemical Noise Data, Corrosion 57, 265 – 285, 2001.