

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

0058215
2ij

"PROTECCION CONTRA CORROSION A ALTA
TEMPERATURA POR MEDIO DE RECUBRIMIENTOS
BASE SILICIO APLICADOS POR PROYECCION TERMICA"

TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
(OPCION INGENIERIA QUIMICA)

PRESENTA:
M.C. JESUS PORCAYO CALDERON

ASESOR:
DR. LORENZO MARTINEZ GOMEZ

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

257409

ENERO, 1998



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 está 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.

Protección Contra Corrosión a Alta Temperatura por Medio de Recubrimientos Base Silicio Aplicados por Proyección Térmica

RESUMEN

En este trabajo de investigación se presentan los resultados de los estudios de resistencia a la corrosión por sales fundidas de un sistema de recubrimientos base Silicio nunca antes considerado en los estudios reportados en la literatura internacional. Esta investigación contempla el estudio del proceso de corrosión por sales fundidas sulfato-vanadato y su prevención por medio del sistema de recubrimientos base Si. La investigación abarcó el desarrollo del sistema de recubrimientos, el análisis químico y termoquímico del sistema sulfato-vanadato, la evaluación de la resistencia a la corrosión del sistema de recubrimientos por técnicas gravimétricas y electroquímicas, el estudio de la estabilidad del sistema recubrimiento-sustrato, y el desempeño del sistema de recubrimientos en condiciones reales de operación de una planta industrial. Los resultados más sobresalientes del desarrollo de este trabajo de investigación son:

- Ante la ausencia de una caracterización termoquímica completa de las sales fundidas sulfato-vanadato, se calcularon y construyeron los diagramas de estabilidad de fases para el sistema Na-V-S-O y los diagramas de concentración de equilibrio para el sistema 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ (% en peso), en el intervalo de temperaturas de 500 a 1000°C.
- El análisis termoquímico de los fundidos sulfato-vanadato en el intervalo de alta concentración de Vanadio, permitió proponer la presencia, en estado fundido, de los complejos 2NaVO₃·5V₂O₅ y 10NaVO₃·7V₂O₅ como las posibles especies que dan lugar a la formación del β y γ vanadil vanadato de sodio (Na₂O·V₂O₄·5V₂O₅ y 5Na₂O·V₂O₄·11V₂O₅, respectivamente).
- De igual manera se proponen las posibles entidades químicas que promueven la corrosión acelerada de metales y aleaciones en este tipo de fundidos.
- Se determinó que los recubrimientos base Silicio, aplicados por proyección térmica convencional, son altamente resistentes a la corrosión y que ésta es dependiente del contenido de Silicio del recubrimiento y de la velocidad con que éstos desarrollen una capa protectora de SiO₂ que autoselle su porosidad. La aplicación de estos recubrimientos por medio de la técnica de alta velocidad oxígeno-combustible (HVOF) permite mejorar sus características de densidad y porosidad, y en particular la formulación Fe45Si mostró el mejor desempeño a temperaturas hasta de 1000°C.
- Se adaptó un arreglo experimental para el empleo de técnicas electroquímicas al estudio del proceso de corrosión por sales fundidas. Con esta técnica se evaluó la resistencia a la corrosión del sistema de recubrimientos base Silicio aplicados por el proceso de alta velocidad de oxígeno-combustible. El análisis conjunto del estado del electrodo de trabajo junto con el criterio de menor densidad de corriente de corrosión y potencial de corrosión más positivo, permiten establecer de manera comparativa un criterio selección de los materiales con mayor resistencia a la corrosión.
- La caracterización térmica del sistema sustrato-recubrimiento, permitió definir la presencia del fenómeno de interdifusión de elementos en esta interfase, con lo cual se mejora la adherencia del sistema.
- La evaluación del sistema de recubrimientos base Silicio, en condiciones reales de operación, permitió establecer su alta resistencia a la corrosión por periodos hasta de 13 meses a temperaturas cercanas a los 1000°C.

Protección Contra Corrosión a Alta Temperatura por Medio de Recubrimientos Base Silicio Aplicados por Proyección Térmica

ABSTRACT

In this work are presented the results of the corrosion resistance studies of Iron-Silicon coatings by molten salts. This kind of coatings never before has been considered in the international literature. This investigation includes; the development of the Si-based coatings, the chemical and thermochemistry analysis of the sulfate-vanadate system, the evaluation of the corrosion resistance of the Si-based coatings, the study of the thermal stability of the coating-substrate system, and the performance of the Si-based coatings in real operation conditions. The most outstanding results of this investigation are:

It was calculated and plotted the phase stability diagrams for the system Na-V-S-O, and the vanadates concentration diagrams for the system 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ (% in weight), in the temperatures interval of 500 to 1000°C.

The thermochemistry analysis of the sulfate-vanadate system, in the high Vanadium concentration range, permitted to propose the presence, in molten state, of the complexes 2NaVO₃·5V₂O₅ and 10NaVO₃·7V₂O₅ as the possible species that cause the formation of the β and γ sodium vanadyl vanadate (Na₂O·V₂O₄·5V₂O₅ and 5Na₂O·V₂O₄·11V₂O₅, respectively).

In the same way, are proposed the possible chemistry entities that promote the accelerated corrosion of metals and alloys in these kind of molten salts.

It was determined that the Si-based coatings, applied by conventional thermal spray, are highly corrosion resistant, and that this behavior dependent of the Silicon content of the coatings and of the rate with which these develop a protective layer of SiO₂ that self-healing their porosity. The application of these coatings by the high velocity oxygen-fuel (HVOF) process permits to improve their characteristic of density and porosity, and in particular the Fe45Si coating showed the best performance at temperatures until 1000°C.

It was adapted an experimental setup for the study of the corrosion process by electrochemical techniques in molten salts. With this technique was evaluated the corrosion resistance of the Si-based coatings applied by the high velocity oxygen-fuel process. The analysis of the aspect of the work electrode together with the criterion both of smaller corrosion current density and more positive corrosion potential, permit to establish a comparative selection criterion of the materials with greater corrosion resistance.

The thermal stability characterization of the coating-substrate interface permitted to define the diffusion of elements in this interface. This diffusion improved the adherence of the coating-substrate interface.

The evaluation of the Si-based coatings, in real operation conditions, permitted to establish their high corrosion resistance by periods until of 13 months at nearby temperatures to 1000°C.

DEDICATORIAS

El fruto de este esfuerzo lo deseo dedicar a la persona que los últimos 16 años ha compartido conmigo los sinsabores de la vida, por su paciencia, por su motivación, por su amor.....mi esposa.

SONIA PALAFOX URBINA

A nuestros hijos:

KENIA

JESUS

EDUARDO

A mis padres,
de quienes recibí la vida y
han alentado siempre mi superación

PROSPERO PORCAYO GARCIA
Ma. Del CARMEN CALDERON OCAMPO

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Lorenzo Martínez Gómez

Por su visión, asesoría y apoyo incondicional para la realización de este trabajo.

A los miembros del jurado:

Dr. Joan Genescá Llongeras
Dr. José Gonzalo González Rodríguez
Dr. Ramiro Pérez Campos
Dr. David López López
Dr. Joaquín Oseguera Peña
Dr. Jorge Rickards Campebell
Dr. Francisco Javier Rodríguez

por el tiempo dedicado a la revisión de esta tesis.

A mis compañeros y amigos:

M.C. Adriana Wong Moreno
Dr. David López López
Dr. Víctor Manuel Salinas Bravo
Dr. Ulises Cano
Dr. J. Gonzalo González Rodríguez
M.C. Manuel Amaya

por sus comentarios y opiniones.

Al **CONACYT** por el apoyo económico recibido a través de la Cátedra Patrimonial de Excelencia otorgada bajo el convenio CONACYT/PORCAYO/M/ID/5259.

A la **Coordinación General de Estudios de Posgrado de la UNAM** por el apoyo económico otorgado a través del Programa de Apoyo a las Divisiones de Estudios de Posgrado (Proyectos PADEP 005313-(1996) y 005370-(1997)).

Al **Programa de Corrosión del Golfo de México de la Universidad Autónoma de Campeche** por el apoyo económico para la difusión en foros internacionales de los resultados obtenidos en esta tesis.

Al **Instituto de Física de la UNAM-Laboratorio Cuernavaca** por el apoyo económico para realizar los estudios de corrosión por sales fundidas mediante técnicas electroquímicas.

Al **Dr. Gerardo Cabañas Moreno** y al **M.C. Miguel Angeles Hernández** de la Sección de Graduados de la ESIQIE-IPN por el apoyo proporcionado para la fabricación del las ferroaleaciones.

Al **Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE)**, especialmente al **Dr. Pablo Mulás del Pozo** y al **Dr. Ramón Bolado Estandía** quienes hicieron posible que realizara este trabajo doctoral a través del proyecto 10105, y además dieron su apoyo incondicional para que los resultados derivados de este trabajo se difundieran en foros internacionales.

Al técnico **Carlos Limón Rivera** por su apoyo en la preparación del material fotográfico.

Muy en especial, a las *pedras* del camino,
porque
en el camino quedaron.

Protección Contra Corrosión a Alta Temperatura por Medio de Recubrimientos Base Silicio Aplicados por Proyección Térmica

INDICE

LISTA DE FIGURAS Y TABLAS	vii
RESUMEN	xv
INTRODUCCION	xvii
OBJETIVO	xxi

CAPITULO I

CORROSION A ALTA TEMPERATURA POR DEPOSITOS DE CENIZAS

1.1 CORROSION A ALTA TEMPERATURA EN CALDERAS	2
1.1.1 Origen del Problema	2
1.1.2 Efecto de la Composición del Combustible en la Composición de los Depósitos	3
1.1.3 Mecanismos de Formación de los Depósitos	6
1.1.4 Corrosividad de los Depósitos	11
1.1.5 Mecanismos de Corrosión por Vanadatos	14
1.1.6 Efectos Operacionales sobre la Corrosión por Cenizas de Combustible	18
1.1.7 Medidas Contra la Corrosión a Alta Temperatura	28

REFERENCIAS	24
-------------	----

CAPITULO II

ASPECTOS ELECTROQUIMICOS DE LA CORROSION POR SALES FUNDIDAS

2.1 CARACTER ACIDO-BASE DE LAS SALES FUNDIDAS	30
2.2 DIAGRAMAS DE ESTABILIDAD DE FASES	31
2.3 SOLUBILIDAD DE LOS OXIDOS EN SALES FUNDIDAS	34
2.3.1 Solubilidad en Soluciones de Na_2SO_4	34
2.3.2 Solubilidad en Soluciones Sulfato-Vanadato	37
2.4 MECANISMO ELECTROQUIMICO PARA CORROSION POR SALES FUNDIDAS	39
2.4.1 Mecanismos de Disolución	39
2.4.2 Estudios Electroquímicos en Sulfato de Sodio	43
2.4.3 Estudios Electroquímicos en Soluciones Sulfato-Vanadato	46
2.5 DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION POR MEDIO DE TECNICAS ELECTROQUIMICAS	52
2.5.1 Métodos para Determinar la Velocidad de Corrosión	53
REFERENCIAS	59

CAPITULO III

RECUBRIMIENTOS PROTECTORES

3.1 SISTEMAS DE RECUBRIMIENTOS	64
3.1.1 Protección por Proyección Térmica	64
3.1.1.1 <i>Proceso de Formación del Recubrimiento.</i>	64
3.1.1.2 <i>Técnicas de Aplicación de Recubrimientos.</i>	66
3.1.2 Factores que Afectan el Desempeño de un Recubrimiento	70
3.1.3 Variables Determinantes del Proceso de Rociado	71
3.1.4 Características Requeridas de un Recubrimiento Protector	73

3.2 SISTEMAS DE PROTECCION BASE SILICIO	75
3.2.1 Formación de Costras de SiO ₂	76
3.2.2 Termoquímica del Sistema Si-O	80
3.2.2.1 Predicciones Termoquímicas de la Oxidación a Alta Temperatura del Si.	82
3.2.3 Resistencia a la Corrosión de Materiales Formadores de Costras Protectoras de SiO ₂	84
REFERENCIAS	101

CAPITULO IV

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 RECUBRIMIENTOS BASE SILICIO	107
4.1.1 Caracterización de las Ferroaleaciones en Polvo	107
4.2 APLICACION DE LOS RECUBRIMIENTOS	109
4.3 PRUEBAS DE CORROSION	109
4.3.1 Pruebas de Corrosión por Inmersión	109
4.3.1.1 Agente Corrosivo	111
4.3.2 Pruebas de Corrosión por Técnicas Electroquímicas	112
4.3.2.1 Celda Electroquímica	112
4.3.2.2 Determinación de las curvas de polarización	112
4.4 PRUEBAS DE ESTABILIDAD	113
4.5 ANALISIS DE LOS ESPECIMENES	113
REFERENCIAS	114

CAPITULO V

RESULTADOS Y DISCUSION PARTE I. CARACTERIZACION DEL SISTEMA V₂O₅-Na₂SO₄

5.1 CARACTERIZACION DE LA MEZCLA CORROSIVA	119
5.2 ANALISIS TERMODINAMICO DE LAS SOLUCIONES SULFATO-VANADATO	121
5.2.1 Construcción del Diagrama de Estabilidad de Fases para el Sistema Na-V-S-O	122
5.2.2 Concentración de Equilibrio de Vanadatos en Soluciones Sulfato-Vanadato	126

5.2.3 Proporción de Vanadio en Estado V ⁵⁺ y V ⁴⁺ en Soluciones Sulfato-Vanadato a 900°C	129
REFERENCIAS	130

CAPITULO VI

RESULTADOS Y DISCUSION PARTE II. PRUEBAS DE CORROSION POR INMERSION

6.1 EVALUACION DEL SUSTRATO	143
6.2 EVALUACION DEL RECUBRIMIENTO Ni20Cr	145
6.3 EVALUACION DE LOS RECUBRIMIENTOS FeSi	147
6.3.1 Recubrimiento Ni20Cr-Fe17Si	147
6.3.2 Recubrimiento Ni20Cr-Fe25Si	148
6.3.3 Recubrimiento Ni20Cr-Fe35Si	148
6.3.4 Recubrimiento Ni20Cr-Fe45Si	149
6.3.5 Recubrimiento Ni20Cr-Fe75Si	150
6.4 MECANISMOS DE CORROSION	153
6.4.1 Especies Agresivas en los Fundidos Sulfato Vanadato	153
6.4.2 Reacciones de las Especies Agresivas con los Oxidos Protectores	156
REFERENCIAS	157

CAPITULO VII

RESULTADOS Y DISCUSION PARTE III. MEDICIONES ELECTROQUIMICAS

7.1 EVALUACION DEL SUSTRATO (Acero Inoxidable 304)	179
7.2 EVALUACION DEL RECUBRIMIENTO BASE (Ni20Cr)	182
7.3 EVALUACION DEL RECUBRIMIENTO Ni20Cr-Fe17Si	184
7.4 EVALUACION DEL RECUBRIMIENTO Ni20Cr-Fe25Si	186
7.5 EVALUACION DEL RECUBRIMIENTO Ni20Cr-Fe35Si	187

7.6 EVALUACION DEL RECUBRIMIENTO Ni ₂₀ Cr-Fe ₄₅ Si	189
7.7 EVALUACION DEL RECUBRIMIENTO Ni ₂₀ Cr-Fe ₇₅ Si	191
7.8 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL POTENCIAL DE CORROSION	192
7.9 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CORRIENTE DE CORROSION	192
REFERENCIAS	194

CAPITULO VIII

RESULTADOS Y DISCUSION PARTE IV. ESTABILIDAD RECUBRIMIENTO- SUSTRATO

8.1 ANALISIS DE LAS INTERFASES Ni ₂₀ Cr-Fe _x Si	236
8.2 ANALISIS DE LAS INTERFASES SUSTRATO-(Ni ₂₀ Cr-Fe _x Si)	236
8.2.1 Sustrato de Acero al Carbón	237
8.2.2 Sustrato de Acero Ferrítico T22	239
8.2.3 Sustrato de Acero Inoxidable 304	241
REFERENCIAS	243

CAPITULO IX

RESULTADOS Y DISCUSION PARTE V. DESEMPEÑO EN AMBIENTES DE CALDERA

9.1 CASO I. PROTECCION DE UN DOSIFICADOR DE ADITIVOS	265
9.1.1 Procedimiento de Protección del Dosificador	265
9.1.2 Análisis de los Recubrimientos Después de la Prueba	266
9.2 CASO II. PROTECCION DE MAMPARAS DEFLECTORAS	268
9.2.1 Procedimiento de Protección de las Mamparas	268
9.2.2 Análisis de los Elementos Recubiertos	269
REFERENCIAS	273

CONCLUSIONES	287
---------------------	------------

RECOMENDACIONES	291
------------------------	------------

LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

<i>Figura 1.1 Contenido de vanadio y azufre de combustóleos.</i>	2
<i>Figura 1.2 Puntos de fusión de depósitos formados sobre tubos de sobrecalentador.</i>	4
<i>Figura 1.3 Puntos de fusión de los compuestos formados en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$.</i>	5
<i>Figura 1.4 Puntos de fusión de mezclas $\text{V}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{SO}_4$.</i>	6
<i>Figura 1.5 Distribución de temperaturas a través de un depósito y pared de un tubo</i>	10
<i>Figura 1.6 Efecto de la composición de la mezcla $\text{V}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{SO}_4$ sobre la absorción de oxígeno, y su diferencia entre la temperatura de fusión y solidificación.</i>	11
<i>Figura 1.7 Relaciones de compatibilidad para el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{SO}_3-\text{V}_2\text{O}_5$.</i>	14
<i>Figura 1.8 Proceso de disolución metálica como consecuencia del ataque corrosivo de los compuestos de vanadio.</i>	16
<i>Figura 1.9 Mecanismos de transporte en el fundido, a) transporte de electrones en un fundido semiconductor, y b) transporte iónico en un fundido totalmente iónico (fundidos iónicos con altos contenidos de Na_2O).</i>	17
<i>Figura 1.10 Evolución de la temperatura de salida de vapor de diseño para calderas.</i>	18
<i>Figura 1.11 Arreglo de un generador de vapor mostrando las zonas potenciales de corrosión por depósitos.</i>	19
<i>Figura 1.12 Dependencia de la temperatura de metal sobre la velocidad de corrosión.</i>	21
<i>Figura 1.13 Límites de corrosión por cenizas de combustible.</i>	22
<i>Figura 1.14 Diferentes arreglos de soportería empleada en los bancos de tubería.</i>	23
<i>Figura 2.1 Diagrama de estabilidad de fases para el sistema $\text{Na}-\text{S}-\text{O}$ a 900°C.</i>	32
<i>Figura 2.2. Diagrama de estabilidad de fases para el sistema $\text{Na}-\text{V}-\text{O}-\text{S}$ a 900°C.</i>	32
<i>Figura 2.3 Concentración de equilibrio de Na_3VO_4, NaVO_3, V_2O_5 y V_2O_4 en una solución $\text{Na}_2\text{SO}_4-30\%\text{NaVO}_3$ a 900°C.</i>	33
<i>Figura 2.4 Solubilidades de óxidos medidas en Na_2SO_4 fundido a 1200°K y 1 atm de O_2.</i>	36
<i>Figura 2.5 Solubilidades para (a) CeO_2, y (b) Y_2O_3, en Na_2SO_4 y $\text{Na}_2\text{SO}_4-x\text{NaVO}_3$ a 900°C en 1 atm O_2 ($x = 0.3, 0.2, 0.1$ y 0.05).</i>	37
<i>Figura 2.6 Solubilidades para (a) Al_2O_3, y (b) Cr_2O_3, en Na_2SO_4 y $\text{Na}_2\text{SO}_4-30\%\text{mol NaVO}_3$ a 900°C en 1 atm O_2.</i>	39
<i>Figura 2.7 Reprecipitación de un óxido poroso MO apoyado por el gradiente de solubilidad en la película de sal fundida.</i>	40
<i>Figura 2.8 Corrosión continua de un metal puro (I en la interfase óxido-sal, y II es la interfase sal-gas).</i>	41
<i>Figura 2.9 Reducción catódica de SO_3 (como $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$) u oxígeno molecular para (a) una alta permeabilidad de SO_3 o O_2 en una película de sal delgada, (b) alta concentración y difusividad de M^{2+} y M^{3+}, o conducción electrónica, en una película de sal delgada.</i>	42
<i>Figura 2.10. Influencia del contenido de V_2O_5 en un fundido ($\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)$_2\text{SO}_4$ sobre la curva corriente catódica total-potencial a 700°C.</i>	47
<i>Figura 2.11 Curvas de polarización dinámica catódica para soluciones 10 m/o $\text{Na}_2\text{CrO}_4-\text{Na}_2\text{SO}_4$ y Na_2SO_4 a 900°C y 1mV/s, y para $\text{NaVO}_3-\text{Na}_2\text{SO}_4$ a 1200°K y 10mV/x.</i>	49
<i>Figura 2.12 Dependencia del potencial de las corrientes total y parcial en la corrosión electrolítica de un metal homogéneo (esquemático): $i_a(E)$, curva potencial-corriente parcial de una reacción parcial anódica $\text{M} = \text{M}^{n+} + \text{ne}$; $i_c(E)$, curva potencial-corriente parcial de una reacción parcial catódica $\text{Ox} + \text{me} = \text{Redm}$; $i_{\text{tot}}(E)$, curva potencial-corriente total ($i_{\text{tot}} = i_a + i_c$); E_{cor}, potencial de corrosión libre; i_{cor}, corriente total.</i>	54
<i>Figura 2.13 Curvas esquemáticas corriente-potencial para reacciones de corrosión de un metal en sulfato de sodio fundido.</i>	57
<i>Figura 3.1 Diagrama esquemático del proceso de formación y estructura típica de un recubrimiento aplicado por proyección térmica o</i>	65

termorrociado.	
Figura 3.2 Principio de operación del sistema de rociado por flama de polvos.	66
Figura 3.3 Principio de operación del sistema de rociado por flama de alambre.	67
Figura 3.4 Principio de operación del sistema de rociado por arco eléctrico.	67
Figura 3.5 Principio de operación del sistema de rociado por plasma.	68
Figura 3.6 Principio de operación del sistema de rociado HVOF (High Velocity Oxygen-Fuel).	69
Figura 3.7 Principio de operación del sistema de detonación (D-Gun).	70
Figura 3.8 Representación esquemática de la resistencia a la oxidación y propiedades mecánicas de diferentes materiales bajo ambientes corrosivos y oxidantes a alta temperatura.	75
Figura 3.9 Solubilidad de oxígeno, coeficientes de difusión y constantes de oxidación parabólica relevantes para la oxidación de aleaciones Fe-Si.	77
Figura 3.10 Coeficientes de difusión controlantes de la velocidad de oxidación de Cr, Al y Si.	78
Figura 3.11 Constantes de velocidad parabólica, k_p , para la formación de óxidos sobre aleaciones, comparado con datos de difusión.	79
Figura 3.12 Diagrama termoquímico para el sistema Si-O a 1400K.	81
Figura 3.13 Resistencia a la corrosión de diferentes materiales bajo la acción de V_2O_5 a 925°C.	84
Figura 3.14 Efecto del cromo y silicio sobre la resistencia a la corrosión en V_2O_5 a 925°C.	85
Figura 3.15 Velocidades de corrosión para un acero 18-8 sin tratamiento, cromizado y silicizado bajo ataque de V_2O_5 en estado fundido a 925°C.	85
Figura 3.16 Gráfico tipo Arrhenius de la ganancia en peso para las diferentes aleaciones FeSi, después de 10 horas de oxidación en una mezcla Ar-20% O_2 .	90
Figura 3.17 Coeficiente de difusión del Fe^{3+} en SiO_2 amorfo, (las referencias en el gráfico corresponde a citas del trabajo original).	92
Figura 3.18 Diagrama esquemático mostrando los gradientes de actividad de Fe a través de una película de SiO_2 sobre una aleación Fe-Si en atmósferas con alta (aire) y baja (argón) pO_2 .	93
Figura 3.19 Diagrama esquemático del mecanismo de oxidación de aleaciones Fe-Si en aire a 1100°C.	94
Figura 3.20 Cinética de oxidación y corrosión en 80 V_2O_5 -20 Na_2SO_4 para Ni20Cr con y sin recubrimiento de Si a 900°C en una atmósfera de oxígeno.	98
Figura 3.21 Valor promedio del producto de la conductividad total y número de transporte de las especies electrónicas en función de % molar de los óxidos adicionados en Na_2SO_4 a 900°C.	99
Figura 3.22 Posibles modos de comportamiento de siliciuros en ambientes sal fundida-gas.	100
Figura 4.1 Patrones de difracción de Rayos X obtenidos para las ferroaleación FeSi.	115
Figura 4.2 Efecto de la composición de la mezcla V_2O_5 - Na_2SO_4 sobre la corrosión en aire de la aleación JA-5 (18.5Cr+9.18Ni+0.4Si+1.13Mn+0.056C, Bal. Fe).	116
Figura 4.3 Arreglo experimental utilizado para la evaluación de los recubrimientos por medio de técnicas electroquímicas.	116
Figura 4.4 Detalle del arreglo de la celda electroquímica utilizada para las pruebas de polarización potenciodinámica en sales fundidas.	117
Figura 4.5 Curvas de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr a 700°C en 80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4 . Velocidad de barrido de 0.5, 1 y 2 mV/s.	118
Figura 5.1 Espectros de difracción de rayos X de las mezcla 80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4 tratada térmicamente durante 5 horas a la temperatura indicada.	132
Figura 5.2 Estado de oxidación del V en fundidos Na_2O -VOx en función de la presión de oxígeno a 1000°C.	132
Figura 5.3. Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-V-S-O a 900°C.	133
Figura 5.4 Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-V-S-O a 500°C.	133
Figura 5.5 Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-V-S-O a 600°C.	134
Figura 5.6 Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-V-S-O a 700°C.	134
Figura 5.7 Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-V-S-O a 800°C.	135
Figura 5.8 Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-V-S-O a 1000°C.	135
Figura 5.9. Concentración de equilibrio de Na_3VO_4 , $NaVO_3$, V_2O_5 y V_2O_4 en una solución Na_2SO_4 -30% $NaVO_3$ a 900°C.	136

Figura 5.10. Concentración de equilibrio de Na_3VO_4 , NaVO_3 , V_2O_5 y V_2O_4 en una solución Na_2SO_4 -75.75% V_2O_5 a 900°C para una $p\text{O}_2=1$.	137
Figura 5.11. Concentración de equilibrio de Na_3VO_4 , NaVO_3 , V_2O_5 y V_2O_4 en una solución Na_2SO_4 -75.75% V_2O_5 a 900°C para una $p\text{O}_2=0.21$ atm.	138
Figura 5.12. Concentración de equilibrio de Na_3VO_4 , NaVO_3 , V_2O_5 y V_2O_4 en una solución Na_2SO_4 -75.75% V_2O_5 a 500°C.	139
Figura 5.13. Concentración de equilibrio de Na_3VO_4 , NaVO_3 , V_2O_5 y V_2O_4 en una solución Na_2SO_4 -75.75% V_2O_5 a 600°C.	139
Figura 5.14. Concentración de equilibrio de Na_3VO_4 , NaVO_3 , V_2O_5 y V_2O_4 en una solución Na_2SO_4 -75.75% V_2O_5 a 700°C.	140
Figura 5.15. Concentración de equilibrio de Na_3VO_4 , NaVO_3 , V_2O_5 y V_2O_4 en una solución Na_2SO_4 -75.75% V_2O_5 a 800°C.	140
Figura 5.16. Concentración de equilibrio de Na_3VO_4 , NaVO_3 , V_2O_5 y V_2O_4 en una solución Na_2SO_4 -75.75% V_2O_5 a 1000°C.	141
Figura 5.17. Proporción del estado V^{5+} para vanadatos en una solución sulfato-vanadato (Na_2SO_4 -30% NaVO_3 y Na_2SO_4 -75.75% V_2O_5) a 900°C.	141
Figura 6.1 Aspecto del acero inoxidable 304 y mapeos de V, S, Cr, Ni y Fe, después de la prueba de corrosión a 600°C.	159
Figura 6.2 Aspecto del acero inoxidable 304 y mapeos de V, Cr, Ni y Fe, después de la prueba de corrosión a 700°C.	160
Figura 6.3 Aspecto del acero inoxidable 304 y mapeos de V, Cr, Fe, Ni y S, después de la prueba de corrosión a 800°C.	161
Figura 6.4 Aspecto del recubrimiento Ni20Cr y su distribución de elementos, en su estado después de depositado.	162
Figura 6.5 Aspecto del recubrimiento Ni20Cr y mapeos de V, Cr y Ni, después de la prueba de corrosión a 600°C.	162
Figura 6.6 Aspecto del recubrimiento Ni20Cr y mapeos de V, Cr y Ni, después de la prueba de corrosión a 700°C.	163
Figura 6.7 Aspecto del recubrimiento Ni20Cr y mapeos de V, Cr y Ni, después de la prueba de corrosión a 800°C.	163
Figura 6.8 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-Fe17Si y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 600°C.	164
Figura 6.9 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-Fe17Si y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 700°C.	164
Figura 6.10 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-Fe17Si y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 800°C.	165
Figura 6.11 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-25FeSi y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 600°C.	165
Figura 6.12 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-25FeSi y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 700°C.	166
Figura 6.13 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-25FeSi y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 800°C.	166
Figura 6.14 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-35FeSi y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 600°C.	167
Figura 6.15 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-35FeSi y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 700°C.	167
Figura 6.16 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-35FeSi y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 800°C.	168
Figura 6.17 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-35FeSi y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 900°C.	168
Figura 6.18 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-Fe45Si y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 600°C.	169
Figura 6.19 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-Fe45Si y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 700°C.	169
Figura 6.20 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-Fe45Si y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 800°C.	170
Figura 6.21 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-Fe45Si y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 900°C.	170
Figura 6.22 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-75FeSi y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 600°C.	171
Figura 6.23 Aspecto del recubrimiento Ni20Cr-75FeSi y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 700°C.	171

<i>Figura 6.24 Aspecto del recubrimiento Ni20Cr-75FeSi y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 800°C.</i>	172
<i>Figura 6.25 Aspecto del recubrimiento Ni20Cr-75FeSi y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 900°C.</i>	172
<i>Figura 6.26 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-75FeSi y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 1000°C.</i>	173
<i>Figura 6.27 Representación esquemática del mecanismo de autosellado de los recubrimientos Fe-Si.</i>	174
<i>Figura 6.28 Basicidad inicial y % de V en estado pentavalente en la sal fundida, en función de la temperatura de prueba.</i>	175
<i>Figura 6.29 Concentración de equilibrio de los vanadatos para la basicidad inicial y una $pO_2 = 0.21$ atm, en función de la temperatura de experimentación.</i>	175
<i>Figura 6.30 Espectro de difracción de rayos X del producto obtenido de la mezcla Na_2SO_4-56%V_2O_5 tratada a 900°C durante 6 horas en aire estático.</i>	176
<i>Figura 6.31 Espectro de difracción de rayos X del producto resultante de la mezcla 0.2857$NaVO_3$-0.7143V_2O_5 tratada a 900°C durante 6 horas en aire estático.</i>	176
<i>Figura 6.32 Espectro de difracción de rayos X del producto resultante de la mezcla 0.5882$NaVO_3$-0.4118V_2O_5 tratada a 900°C durante 6 horas en aire estático.</i>	177
<i>Figura 6.33 Espectros de difracción de rayos X sobrepuestos de las figuras 6.31 y 6.32.</i>	177
<i>Figura 7.1 Curva de polarización potenciodinámica para el acero inoxidable 304 a 600°C en 80%V_2O_5-20%Na_2SO_4.</i>	195
<i>Figura 7.2 Curva de polarización potenciodinámica para el acero inoxidable 304 a 700°C en 80%V_2O_5-20%Na_2SO_4.</i>	195
<i>Figura 7.3 Curva de polarización potenciodinámica para el acero inoxidable 304 a 800°C en 80%V_2O_5-20%Na_2SO_4.</i>	196
<i>Figura 7.4 Curva de polarización potenciodinámica para el acero inoxidable 304 a 900°C en 80%V_2O_5-20%Na_2SO_4.</i>	196
<i>Figura 7.5 Curva de polarización potenciodinámica para el acero inoxidable 304 a 1000°C en 80%V_2O_5-20%Na_2SO_4.</i>	197
<i>Figura 7.6 Aspecto del electrodo de trabajo de acero inoxidable 304 evaluado a 600°C en 80%V_2O_5-20%Na_2SO_4 y mapeos de V, Cr, Ni y Fe.</i>	198
<i>Figura 7.7 Aspecto del electrodo de trabajo de acero inoxidable 304 evaluado a 700°C en 80%V_2O_5-20%Na_2SO_4 y mapeos de V, Cr, Ni y Fe.</i>	199
<i>Figura 7.8 Aspecto del electrodo de trabajo de acero inoxidable 304 evaluado a 800°C en 80%V_2O_5-20%Na_2SO_4 y mapeos de V, Cr, Ni y Fe.</i>	200
<i>Figura 7.9 Aspecto del electrodo de trabajo de acero inoxidable 304 evaluado a 900°C en 80%V_2O_5-20%Na_2SO_4 y mapeos de V, Cr, Ni y Fe.</i>	201
<i>Figura 7.10 Aspecto del electrodo de trabajo de acero inoxidable 304 evaluado a 1000°C en 80%V_2O_5-20%Na_2SO_4 y mapeos de V, Cr, Ni y Fe.</i>	202
<i>Figura 7.11 Curvas de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr a 600°C en 80%V_2O_5-20%Na_2SO_4, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.</i>	203
<i>Figura 7.12 Curvas de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr a 700°C en 80%V_2O_5-20%Na_2SO_4, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.</i>	204
<i>Figura 7.13 Curvas de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr a 800°C en 80%V_2O_5-20%Na_2SO_4, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.</i>	205
<i>Figura 7.14 Curvas de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr a 900°C en 80%V_2O_5-20%Na_2SO_4, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.</i>	206
<i>Figura 7.15 Curvas de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr a 1000°C en 80%V_2O_5-20%Na_2SO_4, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.</i>	207
<i>Figura 7.16 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe17Si a 600°C en 80%V_2O_5-20%Na_2SO_4, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.</i>	208
<i>Figura 7.17 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe17Si a 700°C en 80%V_2O_5-20%Na_2SO_4, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.</i>	209
<i>Figura 7.18 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe17Si a 800°C en 80%V_2O_5-20%Na_2SO_4, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.</i>	210
<i>Figura 7.19 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe17Si a 900°C en 80%V_2O_5-20%Na_2SO_4, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.</i>	211
<i>Figura 7.20 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe17Si a 1000°C en 80%V_2O_5-20%Na_2SO_4, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.</i>	212

<i>Figura 7.21 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe25Si a 600°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.</i>	213
<i>Figura 7.22 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe25Si a 700°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.</i>	214
<i>Figura 7.23 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe25Si a 800°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.</i>	215
<i>Figura 7.24 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe25Si a 900°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.</i>	216
<i>Figura 7.25 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe25Si a 1000°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.</i>	217
<i>Figura 7.26 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe35Si a 600°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.</i>	218
<i>Figura 7.27 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe35Si a 700°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.</i>	219
<i>Figura 7.28 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe35Si a 800°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.</i>	220
<i>Figura 7.29 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe35Si a 900°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.</i>	221
<i>Figura 7.30 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe35Si a 1000°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.</i>	222
<i>Figura 7.31 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe45Si a 600°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.</i>	223
<i>Figura 7.32 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe45Si a 700°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.</i>	224
<i>Figura 7.33 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe45Si a 800°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.</i>	225
<i>Figura 7.34 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe45Si a 900°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.</i>	226
<i>Figura 7.35 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe45Si a 1000°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.</i>	227
<i>Figura 7.36 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe75Si a 600°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.</i>	228
<i>Figura 7.37 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe75Si a 700°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.</i>	229
<i>Figura 7.38 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe75Si a 800°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.</i>	230
<i>Figura 7.39 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe75Si a 900°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.</i>	231
<i>Figura 7.40 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe75Si a 1000°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.</i>	232
<i>Figura 7.41 Efecto de la temperatura sobre el potencial de corrosión de los materiales evaluados.</i>	233
<i>Figura 7.42 Efecto de la temperatura sobre la densidad de corriente de corrosión de los materiales evaluados.</i>	233
<i>Figura 7.43 Comparación de las curvas de polarización potenciodinámica de los recubrimientos Fe-Si en función de la temperatura de experimentación.</i>	234
<i>Figura 8.1 Aspecto de la interfase del recubrimiento Ni20Cr-Fe17Si aplicado sobre acero al carbón y mapeo de rayos X para Fe, Ni y Si. No se observó difusión de elementos en ambos recubrimientos después de la prueba de estabilidad a 900° durante 600 horas.</i>	245
<i>Figura 8.2 Aspecto de la interfase del recubrimiento Ni20Cr-Fe25Si aplicado sobre acero T22 y mapeo de rayos X para Fe, Ni y Si. No se observó difusión de elementos en ambos recubrimientos después de la prueba de estabilidad a 900° durante 600 horas.</i>	245
<i>Figura 8.3 Aspecto de la interfase del recubrimiento Ni20Cr-Fe25Si aplicado sobre acero inoxidable 304 y mapeo de rayos X para Fe, Ni y Si. No se observó difusión de elementos en ambos recubrimientos después de la prueba de estabilidad a 900° durante 600 horas.</i>	246
<i>Figura 8.4 Perfil de concentración para Cr, Fe y Ni en la zona de interdifusión del sistema acero al carbón-Ni20Cr. Análisis puntual en un área de 1µm² cada 10µm.</i>	247

Figura 8.5 Perfil de concentración para Cr, Fe y Ni en la zona de interdifusión del sistema T22-Ni20Cr. Análisis puntual en un área de $1\mu\text{m}^2$ cada $10\mu\text{m}$.	247
Figura 8.6 Aspecto en sección transversal de la interfase acero al carbón-Ni20Cr y mapeos de Fe, Ni y Cr después de la prueba de estabilidad a 900°C durante 600 horas.	248
Figura 8.7 Perfiles de concentración de Fe, Cr y Ni en el metal base y recubrimiento de la probeta anterior.	249
Figura 8.8 Aspecto en sección transversal de la interfase acero al carbón-(Ni20Cr-Fe17Si) y mapeos de Fe, Ni y Cr después de la prueba de estabilidad a 900°C durante 600 horas.	250
Figura 8.9 Aspecto de la interfase de la figura anterior vista a mayor magnificación, donde se observa la presencia de precipitados ricos en Cr.	250
Figura 8.10 Perfiles de concentración de Fe, Cr y Ni en el metal base y recubrimiento de la probeta de la figura 8.8.	251
Figura 8.11 Aspecto en sección transversal de la interfase acero al carbón-(Ni20Cr/Fe25Si) y mapeos de Fe, Ni y Cr después de la prueba de estabilidad a 900°C durante 600 horas.	252
Figura 8.12 Perfiles de concentración de Fe, Cr y Ni en el metal base y recubrimiento de la probeta anterior.	253
Figura 8.13 Comportamiento promedio de los perfiles de concentración de Fe, Cr y Ni en el metal base y recubrimiento de las probetas de acero al carbón recubiertas con Ni20Cr y Ni20Cr-FexSi ($x = 17, 25, 35, 45$ y 75).	253
Figura 8.14 Aspecto en sección transversal de la interfase T22-(Ni20Cr/Fe17Si) y mapeos de Fe, Ni y Cr después de la prueba de estabilidad a 900°C durante 600 horas.	254
Figura 8.15 Perfiles de concentración de Fe, Cr y Ni en el metal base y recubrimiento de la probeta anterior.	255
Figura 8.16 Aspecto en sección transversal de la interfase T22-(Ni20Cr/Fe25Si) y mapeos de Fe, Ni y Cr después de la prueba de estabilidad a 900°C durante 600 horas.	256
Figura 8.17 Perfiles de concentración de Fe, Cr y Ni en el metal base y recubrimiento de la probeta anterior.	257
Figura 8.18 Comportamiento promedio de los perfiles de concentración de Fe, Cr y Ni en el metal base y recubrimiento de las probetas de acero ferrítico T22 recubiertas con Ni20Cr y Ni20Cr-FexSi ($x = 17, 25, 35, 45$ y 75).	257
Figura 8.19 Aspecto en sección transversal de la interfase 304-(Ni20Cr/Fe25Si) y mapeos de Fe, Ni y Cr después de la prueba de estabilidad a 900°C durante 600 horas.	258
Figura 8.20 Perfiles de concentración de Fe, Cr y Ni en el metal base y recubrimiento de la probeta anterior.	259
Figura 8.21 Aspecto en sección transversal de la interfase T22-(Ni20Cr/Fe45Si) y mapeos de Fe, Ni y Cr después de la prueba de estabilidad a 900°C durante 600 horas.	260
Figura 8.22 Perfiles de concentración de Fe, Cr y Ni en el metal base y recubrimiento de la probeta anterior.	261
Figura 8.23 Comportamiento promedio de los perfiles de concentración de Fe, Cr y Ni en el metal base y recubrimiento de las probetas de acero inoxidable 304 recubiertas con Ni20Cr y Ni20Cr-FexSi ($x = 17, 25, 35, 45$ y 75).	261
Figura 8.24 Acercamiento de la zona del metal base (acero inoxidable 304) enriquecida por Ni. En las zonas ricas en Ni no se observa la presencia de precipitados de carburo de cromo.	262
Figura 8.25 Acercamiento a la zona del metal base (acero inoxidable 304) después de la zona enriquecida por Ni. Se observa la presencia de gran cantidad de precipitados de carburo de cromo.	262
Figura 8.26 Solubilidad sólida de C en aleaciones Fe-Cr-Ni. (a) Solubilidad en 18Cr-8Ni. (b) Efecto del contenido de Ni.	263
Figura 8.27 Efecto del Ni sobre las fronteras de fases del sistema Fe-Cr-Ni-C a 1000°C .	264
Figura 9.1 Diagrama esquemático del generador de vapor donde fue instalado el dosificador de aditivos.	274
Figura 9.2 Dosificador de aditivos recubierto e instalado sobre el sobrecalentador-3.	275
Figura 9.3 Restos del cabezal y ramal recubierto NiCr-CrFe, severamente corroídos después de 135 días de exposición a alta temperatura y escorias corrosivas.	275
Figura 9.4 Ramal recubierto con el sistema rico en silicio. El tubo se encuentra libre de escorias y conserva un aspecto metálico.	275
Figura 9.5 Detalle de la figura 9.4 a mayor magnificación, se observa el brillo metálico del recubrimiento.	275
Figura 9.6 Detalle del ramal recubierto con NiCr-CrFe. Se observa el ataque intergranular del metal base después de la completa degradación del recubrimiento, 150X (sin ataque).	275
Figura 9.7 Presencia de carburos de cromo en límites de grano, y mapeo de rayos X de Cr en el ramal recubierto con NiCr-Cr-Fe.	276
Figura 9.8 Sección transversal del ramal recubierto con NiCr-SiFe, se observa el ataque interno del metal base y la profundidad del mismo, 100X.	276
Figura 9.9 Interfase metal base-recubrimiento NiCr-SiFe, y mapeos de elementos.	277

<i>Figura 9.10 Sección transversal del recubrimiento NiCr-SiFe y mapeos de elementos.</i>	277
<i>Figura 9.11 Diagrama esquemático del generador de vapor, y señalamiento de la ubicación de las mamparas deflectoras.</i>	278
<i>Figura 9.12 Aspecto visual de la mampara de acero al carbón recubierta con el sistema Ni20Cr-Fe75Si después de 13 meses de operación de la caldera.</i>	279
<i>Figura 9.13 Aspecto de la parte inferior de la mampara. Se observa ensuciamiento por acumulación de depósitos y desaparición de los espaciadores.</i>	279
<i>Figura 9.14 Aspecto de las placas que forman la mampara después de desensamblarse.</i>	279
<i>Figura 9.15 Imagen de electrones secundarios del sistema de recubrimientos Ni20Cr-Fe75Si y metal base, y espectros EDX de las zonas identificadas; (a) depósito externo, (b) recubrimiento base Si, (c) recubrimiento Ni20Cr, (d) metal base enriquecido por difusión de Ni, (e) zona interna oxidada, (f) metal base.</i>	280
<i>Figura 9.16 Imagen de electrones secundarios del recubrimiento Fe-Si, y mapeos de rayos X de Fe, Si y Ni.</i>	281
<i>Figura 9.17 Imagen de electrones secundarios del recubrimiento Ni20Cr, y mapeos de rayos X de Cr, Ni, Fe y Si.</i>	282
<i>Figura 9.18 Imagen de electrones secundarios del metal base enriquecido con Ni, y mapeos de rayos X de Cr, Ni, Fe y S.</i>	283
<i>Figura 9.19 Imagen de electrones secundarios de la interfase metal base enriquecida por Ni-capa interna oxidada, y mapeos de rayos X de S.</i>	284
<i>Figura 9.20 Imagen de electrones secundarios de la interfase zona interna oxidada-metal base mostrando sulfidación en límites de grano del metal base, y mapeos de rayos X de S y Mn.</i>	284
<i>Figura 9.21 Imagen de electrones secundarios del aspecto de la deformación y ruptura de sistema de recubrimientos y metal base enriquecido, y mapeos de rayos X de Si, Fe, Cr, Ni y S.</i>	285
<i>Figura 9.22 Imagen de electrones secundarios del sistema de recubrimientos donde se puede observar el modo de degradación del metal base, y mapeos de rayos X de Si, Cr, Ni, Fe y S.</i>	286

<i>Tabla 1.I Puntos de fusión de algunos compuestos encontrados en depósitos producidos en corrosión a alta temperatura.</i>	4
<i>Tabla 1.II Índices de corrosividad usados para valorar el potencial corrosivo de combustibles y sus cenizas.</i>	18
<i>Tabla 3.I Propiedades requeridas en sistemas de recubrimientos resistentes a la corrosión.</i>	74
<i>Tabla 3.II Relaciones de equilibrio químico en el sistema Si-O.</i>	80
<i>Tabla 3.III Presiones de equilibrio para O₂(g), SiO₂(g) y SiO(g) en la interfase SiO₂-Si (en atmósferas).</i>	83
<i>Tabla 4.I Composición química elemental de las ferroaleaciones.</i>	108
<i>Tabla 4.II Fases presentes en las ferroaleaciones (determinadas por Difracción de Rayos X).</i>	108
<i>Tabla 5.I Compuestos identificados al someter a tratamiento térmico la mezcla 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄.</i>	119
<i>Tabla 5.II Energías libres de formación de los compuestos a temperaturas de 500 a 1000°C.</i>	122
<i>Tabla 5.III Valores de las constantes de equilibrio para las reacciones del sistema Na-V-S-O a las temperaturas de 500 a 1000°C.</i>	125
<i>Tabla 6.I Productos de corrosión identificados en los depósitos de las probetas del metal base.</i>	144
<i>Tabla 9.I Composición química de los recubrimientos (% en peso).</i>	266
<i>Tabla 9.II Análisis químico de las mamparas de acero al carbón.</i>	269

RESUMEN

En este trabajo de investigación se presentan los resultados de los estudios de resistencia a la corrosión por sales fundidas de un sistema de recubrimientos base Silicio nunca antes considerado en los estudios reportados en la literatura internacional. Esta investigación contempla el estudio del proceso de corrosión por sales fundidas sulfato-vanadato y su prevención por medio del sistema de recubrimientos base Si. La investigación abarcó el desarrollo del sistema de recubrimientos, el análisis químico y termoquímico del sistema sulfato-vanadato, la evaluación de la resistencia a la corrosión del sistema de recubrimientos por técnicas gravimétricas y electroquímicas, el estudio de la estabilidad del sistema recubrimiento-sustrato, y el desempeño del sistema de recubrimientos en condiciones reales de operación de una planta industrial. Los resultados más sobresalientes del desarrollo de este trabajo de investigación son:

- Ante la ausencia de una caracterización termoquímica completa de las sales fundidas sulfato-vanadato, se calcularon y construyeron los diagramas de estabilidad de fases para el sistema Na-V-S-O y los diagramas de concentración de equilibrio para el sistema $80\%V_2O_5-20\%Na_2SO_4$ (% en peso), en el intervalo de temperaturas de 500 a 1000°C.
- El análisis termoquímico de los fundidos sulfato-vanadato en el intervalo de alta concentración de Vanadio, permitió proponer la presencia, en estado fundido, de los complejos $2NaVO_3 \cdot 5V_2O_5$ y $10NaVO_3 \cdot 7V_2O_5$, como las posibles especies que dan lugar a la formación del β y γ vanadil vanadato de sodio ($Na_2O \cdot V_2O_4 \cdot 5V_2O_5$ y $5Na_2O \cdot V_2O_4 \cdot 11V_2O_5$, respectivamente).
- De igual manera se proponen las posibles entidades químicas que promueven la corrosión acelerada de metales y aleaciones en este tipo de fundidos.
- Se determinó que los recubrimientos base Silicio, aplicados por proyección térmica convencional, son altamente resistentes a la corrosión y que ésta es dependiente del contenido de Silicio del recubrimiento y de la velocidad con que éstos desarrollen una capa protectora de SiO_2 que autoselle su porosidad. La aplicación de estos recubrimientos por medio de la técnica de alta velocidad oxígeno-combustible (HVOF) permite mejorar sus características de densidad y porosidad, y en particular la formulación Fe45Si mostró el mejor desempeño a temperaturas hasta de 1000°C.

- Se adaptó un arreglo experimental para el empleo de técnicas electroquímicas al estudio del proceso de corrosión por sales fundidas. Con esta técnica se evaluó la resistencia a la corrosión del sistema de recubrimientos base Silicio aplicados por el proceso de alta velocidad de oxígeno-combustible. El análisis conjunto del estado del electrodo de trabajo junto con el criterio de menor densidad de corriente de corrosión y potencial de corrosión más positivo, permiten establecer de manera comparativa un criterio selección de los materiales con mayor resistencia a la corrosión.
- La caracterización térmica del sistema sustrato-recubrimiento, permitió definir la presencia del fenómeno de interdifusión de elementos en esta interfase, con lo cual se mejora la adherencia del sistema.
- La evaluación del sistema de recubrimientos base Silicio, en condiciones reales de operación, permitió establecer su alta resistencia a la corrosión por periodos hasta de 13 meses a temperaturas cercanas a los 1000°C.

INTRODUCCION

El aceite residual de petróleo generalmente tiene un contenido de cenizas menor al 0.2%, sin embargo, estas pequeñas cantidades de cenizas llegan a ocasionar problemas de ensuciamiento y corrosión catastrófica en los componentes de generadores de vapor. Los responsables de esto son los compuestos de vanadio, sodio y azufre. En general, el contenido de ceniza aumenta con el contenido de asfaltenos del combustible. La razón de que cantidades tan pequeñas de impurezas en el combustible puedan ocasionar severos problemas de corrosión se debe a que los depósitos las contienen en cantidades mucho más altas, debido a la forma en que las cenizas son liberadas durante la combustión. El combustible atomizado se quema en dos etapas. En la primer etapa, los compuestos volátiles son evaporados y quemados, dejando un residuo poroso de coque (cenósfera), la materia insoluble en hexano es el precursor de las cenósferas, en la segunda etapa, el combustible son las cenósferas ahora con un contenido mucho mayor de impurezas que el combustible original^[1,2].

La composición química de los depósitos es sumamente variable y depende del tipo de combustible, eficiencia de la combustión, características particulares de cada planta, tamaño de la unidad, así como también de la temperatura y ubicación de las superficies sobre las que ocurren. Por esta razón, no es posible establecer composiciones cuantitativas generales válidas para todos los casos. Sin embargo, puede decirse que son ricos en V, Na, S, Ni y Fe, en forma de óxidos y/o combinados entre sí^[1,2].

La corrosión, a alta temperatura por compuestos de vanadio, en los generadores de vapor ocurre principalmente en las secciones de tubería de sobrecalentador y recalentador de alta temperatura. Estas secciones transportan el vapor a la temperatura de diseño más alta, ya que son el final del circuito de la caldera donde el vapor se colecta y es entregado directamente a la turbina. Así mismo, las máximas temperaturas de metal, del lado de los gases, del sobrecalentador y recalentador se han limitado a 580°C en plantas que queman combustóleo^[2,3].

Sin embargo, los componentes de sobrecalentadores y recalentadores tales como soportería (espaciadores, abrazaderas, mamparas deflectoras, etc.), generalmente no están refrigerados directamente y por lo tanto operan a temperaturas cercanas a la de gases de combustión. Esto ocasiona que debido a las altas temperaturas de metal y al alto contenido de V, Na y S en el combustóleo utilizado, la velocidad de corrosión en estos componentes pueda llegar a ser mucho mayor que en los elementos del sobrecalentador y recalentador^[3]. Para prevenir este problema, estos elementos deben estar soldados a tubos enfriados por agua^[4]. Sin embargo, generalmente, este enfriamiento no es suficiente para prevenir el deterioro acelerado de la soportería. Se ha observado que las secciones más calientes experimentan menor ataque que las secciones de los mismos soportes cercanas a los tubos (se

observa la formación de un "cuello"), esto es debido al establecimiento de un gradiente de temperaturas a lo largo de la soportería y a que la corrosividad de los depósitos incrementa marcadamente cuando la temperatura de metal esta en el rango de 750-800°C^[5,6,7].

Aún no se ha desarrollado un material que posea una completa resistencia a la corrosión por depósitos en estado fundido. Muchos de los materiales de uso a altas temperaturas se basan en hierro, níquel o cobalto, debido a que éstos metales poseen altos puntos de fusión y pueden ser fabricados en cualquier forma sin dificultad considerable. Desafortunadamente, sus óxidos, desarrollados en ambientes oxidantes no son suficientemente protectores para aplicaciones útiles a temperaturas arriba de 550°C. Sin embargo, la adición de otros elementos en cantidades adecuadas, ha mejorado su resistencia a la corrosión a temperaturas más elevadas por el establecimiento de capas de óxidos más protectores tales como Cr₂O₃, Al₂O₃ o algunas veces, SiO₂. Estos óxidos ofrecen la mejor protección debido a sus bajas velocidades de crecimiento^[8,9,10].

Cuando las altas temperaturas de metal y los residuos de la combustión son la causa de los problemas de corrosión, se deben tomar medidas correctivas que aumenten la confiabilidad de las plantas generadoras. Algunas de las medidas correctivas es el uso de recubrimientos metálicos, donde la temperatura de operación y la naturaleza del agente corrosivo dicta la elección del recubrimiento. Los recubrimientos pueden aplicarse por diferentes métodos pero invariablemente las propiedades son dependientes del proceso de aplicación del recubrimiento^[5,8].

Para seleccionar un recubrimiento protector es necesario conocer su estabilidad, no solamente respecto al ambiente sino también respecto a su interdifusión con el sustrato, su resistencia a choques térmicos y capacidad para soportar cargas. Obviamente la pérdida del recubrimiento puede ocasionar ataque catastrófico del sustrato, por ello la razón principal de aplicar un recubrimiento protector a un componente sujeto a ambientes agresivos y altas temperaturas, es asegurar que el componente sea capaz de operar eficientemente durante su vida de diseño^[11]. Sin embargo, es extremadamente difícil desarrollar un recubrimiento que satisfaga todas las características y requerimientos por lo que un desarrollo más realista es aquel que ofrezca un compromiso entre estas propiedades^[12].

Incrementando la cantidad de Si en aleaciones base hierro, se mejora considerablemente su resistencia a la corrosión, debido a que estas aleaciones desarrollan una capa protectora de silica sobre su superficie. Sin embargo, tales adiciones pueden tener efectos negativos en las propiedades mecánicas del sistema, las aleaciones con alto contenido de Si tienden a ser frágiles y por ello su aplicación es limitada^[9, 10, 12, 13, 14, 15, 16]. Debido a ello, una de las maneras de incorporar mayores contenidos de Si a aleaciones, sujetas a altas temperaturas y ambientes corrosivos, es aplicarlo en forma de recubrimiento superficial de forma tal que las propiedades mecánicas del sistema no sean alteradas. La aplicación de recubrimientos ricos en Si se ha realizado por técnicas que requieren un control estricto del proceso, equipo sofisticado o de utilidad solo en laboratorio por limitaciones tecnológicas, algunas de ellas son: deposición química en fase vapor, deposición física en fase vapor, rociado por plasma de baja presión o al vacío, fusión por láser, entre otras^[17, 18, 19].

De las técnicas disponibles para la aplicación de recubrimientos una de las menos sofisticadas y de menor costo de inversión, es la proyección térmica por flama. El principio de este procedimiento implica, el proyectar materiales metálicos o no metálicos en un estado semifundido o plástico para

formar el recubrimiento. La fuente de calor generalmente es una flama oxiacetilénica y el material a ser depositado puede estar en forma de polvo o alambre^[20].

Aún cuando se sabe que las aleaciones Fe-Si tienen una alta resistencia a la oxidación, hasta la fecha no se le ha puesto atención como sistema de protección en forma de recubrimiento, por ello considerando todo lo anterior, en este trabajo de investigación se planteó el objetivo que se describe en la siguiente sección.

REFERENCIAS

1. J. Bellan and S. Elghobashi, Transactions of the ASME, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 107, July (1985): p. 744-757
2. L. D. Paul and R. R. Seely, "Oil ash corrosion- a review of utility boiler experience", CORROSION/90, paper no. 267, (Houston, TX; National Association of Corrosion Engineers, 1990).
3. A. J. B. Cutler, T. Flatley, and K. A. Hay, "Fire-side corrosion in power-station boilers", Central Electricity Generating Board Research, October (1978): p. 13-26.
4. A. H. Rudd, "Boiler design for reliability with normal and abnormal fuels", Babcock & Wilcox, Technical paper BR-1222, 1982, p. 1-8.
5. P. A. Antikain, V. M. Zusman, K. J. Vasyuchkova, G. N. Samarets, "Corrosion of convective superheater supports in boilers operating on oil", Teploenergetika, 19, 1 (1972): p. 25-29.
6. R. A. Petrosyan, "External metal corrosion in boiler units", Teploenergetika, 19, 1 (1972): p. 11-15.
7. S. P. Castle, D. B. Peplow, "Corrosion of superheater spacers and hangers", British Power Engineering, February (1962): p. 59-62.
8. R. Sivakumar, and B.L. Mordiek. "High temperature coatings for gas turbines blades: a review". Surface and Coating Technology, 1989, vol. 37, num. 2, pp 139-160.
9. F.H. Stott. "Influence of alloy additions on oxidation". Materials Science and Technology, vol. 5, num. 8, August 1989, pp 734-740.
10. F. Fitzer, and J. Schlichting. "Coatings containing chromium, aluminum, and silicon for high temperature alloys". High Temperature Corrosion, March 2-6, 1981, San Diego California, Editor R.A. Rapp, NACE, Houston, TX, pp 604-614.
11. S.R. Saunders and J.R. Nicholls, "Coatings and surface treatments for high temperature oxidation resistance". Materials Science and Technology, Vol. 5, No. 8, (1989), pp 780-798.
12. T.N. Rhys-Jones. "Coatings for blades and vane applications in gas turbines". Corrosion Science, 1989, vol. 29, no. 6, pp 623-646.
13. A. Atkinson. "A theoretical analysis of the oxidation of Fe-Si alloys", Corrosion Science, vol. 22, no. 2, (1982), pp 87-102.
14. H.E. Evans, D.A. Hilton, R.A. Holm and S.J. Webster. "Influence of silicon additions on the oxidation resistance of a stainless steel", Oxidation of Metals, vol. 19, nos. 1/2, (1983), pp1-18

15. J. Robertson and M.I. Manning. "Healing layer formation in Fe-Cr-Si ferritic steels", *Materials Science and Technology*, vol. 5, no. 8, (1989), pp 741-753.
16. T. Adachi and G.H. Meier. "Oxidation of iron-silicon alloys", *Oxidation of Metals*, vol. 27, nos. 5/6, (1987), pp 347-366.
17. G. Southwell, S. MacAlpine and D.J. Young. "Silicide coatings for carburization protection", *Materials Science and Engineering*, vol 88 (1987), pp 81-87.
18. A.A. Ansari, et.al. "Corrosion protection by vapour-deposited and laser-fused SiO₂ coatings", *Materials Science and Engineering*, vol. 88, (1987), pp 135-142.
19. M.P. Hill. "Silicon coating treatment to improve high temperature corrosion resistance of 9%Cr steels", *Materials Science and Technology*, vol. 5, no. 8, (1989), pp 835-840
20. W.G. Wood. *Metals Handbook (Surface Cleaning, Finishing, and Coating)*, 9th Ed., Metals Park, Ohio, American Society for Metals (ASM), vol. 5, 1982.

OBJETIVO

Desarrollar, caracterizar y avanzar en el conocimiento del desempeño de recubrimientos hierro-silicio, aplicados por proyección térmica, con resistencia a la oxidación y corrosión en alta temperatura inducida por compuestos de vanadio en la mezcla 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄.

CAPITULO I

CORROSION A ALTA TEMPERATURA POR DEPOSITOS DE CENIZAS

En los generadores de vapor que quemán aceite residual de petróleo (combustóleo) se presentan del lado de los gases dos fenómenos de corrosión característicos:

- Corrosión por cenizas del combustible, y
- corrosión por condensación de ácido sulfúrico.

El primer fenómeno se denomina corrosión en alta temperatura o ataque por vanadio debido a que es causado por las cenizas del combustible que contienen compuestos de vanadio de bajo punto de fusión y ocurre principalmente en las zonas de alta temperatura tales como sobrecalentadores, recalentadores y elementos no refrigerados (soportería, separadores, mamparas).

El último se denomina corrosión en baja temperatura debido a que es causada por el ácido sulfúrico presente en los gases de combustión y éste puede condensar en aquellas zonas donde la temperatura se encuentre abajo del punto de rocío del ácido sulfúrico, por ejemplo, economizador, calentadores de aire, ductos y chimenea.

Debido a que ambos fenómenos son causados por la reacción de los compuestos de vanadio, azufre y sodio (presentes como impurezas en las cenizas del combustible) con las superficies de calentamiento, tales problemas de corrosión no se presentan en calderas que quemán combustibles más ligeros (diesel, gas). Sin embargo, en la práctica el uso de combustibles libres de impurezas no solo incrementa el costo de generación, sino también puede ser difícil obtenerlos en un futuro.

El fenómeno de corrosión en alta y baja temperatura tiene efectos adversos sobre el funcionamiento y operación de la caldera, además de que consume los materiales que la forman. Por estas razones es importante tomar medidas prácticas para prevenir o resolver tales problemas. En la actualidad algunas de las medidas que se toman para contrarrestar los problemas de corrosión a alta temperatura es la inyección de aditivos en el combustible, reemplazo de los materiales por otros con mayor resistencia o por la aplicación de recubrimientos resistentes a la corrosión. La corrosión en baja temperatura es contrarrestada generalmente por la inyección de aditivos en tales zonas y bajando el exceso de aire en el sistema de combustión.

Sin embargo, no obstante que de 1950 a 1965 se estudiaron los mecanismos de corrosión y sus posibles soluciones, hoy, su entendimiento y medidas de prevención siguen siendo las mismas. Aún

cuando se tienen 30 años de experiencia en el entendimiento y prevención de la corrosión, las fallas atribuibles a este problema aún continúan.

1.1 CORROSION A ALTA TEMPERATURA EN CALDERAS

Dentro de un generador de vapor pueden ocurrir diversas formas de degradación de las superficies metálicas de los tubos y otros componentes que los forman (soportería, abrazaderas, mamparas, toberas). Los principales procesos de degradación a alta temperatura identificados en calderas pueden ser carburización, sulfidación, oxidación y ataque por depósitos de cenizas del combustible, la importancia de cada uno de ellos depende fuertemente de las condiciones de operación y de cada sistema en particular. El entendimiento de los procesos y fenómenos que toman lugar dentro de un generador de vapor dictarán las acciones a seguir para contrarrestar estos problemas.

1.1.1 Origen del Problema

El aceite usado como combustible en las calderas es un derivado del petróleo. Durante el proceso de refinación del petróleo se extraen los destilados dejando un aceite residual, donde virtualmente todos los compuestos metálicos y una cantidad considerable del azufre se concentran. El vanadio, sodio y azufre, son los constituyentes del aceite residual que tienen mayor efecto sobre la corrosión por depósitos. Estos elementos se concentran en el aceite residual debido al proceso de refinación del petróleo crudo o por contaminación durante el transporte y manejo ^[1].

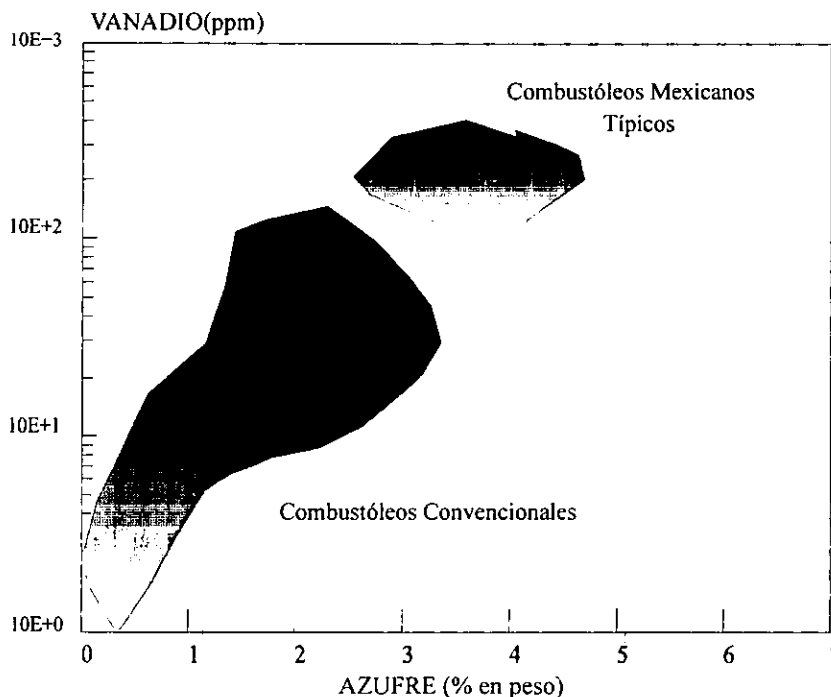


Figura 1.1 Contenido de vanadio y azufre de combustóleos ^[1].

El contenido de cenizas del combustible generalmente es menor al 0.2%, sin embargo, aún estas pequeñas cantidades de ceniza pueden ocasionar problemas de corrosión catastrófica a alta temperatura. La razón de que cantidades tan pequeñas de impurezas en el combustible puedan ocasionar severos problemas de corrosión se debe a que los depósitos las contienen en cantidades mucho más altas, esto debido a la forma en que las cenizas son liberadas durante la combustión. El combustible atomizado se quema en dos etapas, en la primera, los compuestos volátiles son evaporados y quemados dejando un residuo poroso de coque llamado cenósferas (la materia insoluble en hexano es el precursor de las cenósferas), en la segunda etapa el combustible son las cenósferas (ahora con un contenido mucho mayor de impurezas que el combustible original). La liberación de ceniza a partir de las cenósferas está asociado con la velocidad de oxidación del carbón que es el principal constituyente de las cenósferas, esto depende de la porosidad de la cenósfera, temperatura, oxígeno disponible y densidad de cenósferas en el ambiente ^[2,3].

Generalmente en combustibles de uso normal en otros países, el contenido de vanadio y azufre es menor a 300 ppm y a 3.4% (en peso), respectivamente. Sin embargo, algunos combustibles, específicamente los mexicanos (figura 1.1), tienen cantidades más altas de estas impurezas, por lo que es común esperar mayor liberación de cenizas durante el quemado del combustible y por consecuencia problemas de corrosión a alta temperatura más severos ^[4].

1.1.2 Efecto de la Composición del Combustible en la Composición de los Depósitos

Durante la combustión es particularmente importante el efecto del contenido de vanadio del combustible respecto a la composición química de los depósitos formados. Con combustibles con 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 de V_2O_5), los depósitos contienen un 30% de vanadio pero el contenido de sodio y azufre se incrementa. En combustibles con bajo vanadio (1-3 ppm), el contenido de vanadio en los depósitos baja hasta el 0.85%, y principalmente los depósitos se componen de compuestos de sodio y azufre. Cuando se utilizan combustibles con diferentes contenidos de vanadio, la suma de óxidos de vanadio, azufre y sodio presentes en los depósitos externos es más del 72% y esto muestra la gran cantidad de compuestos corrosivos presentes a altas temperaturas ^[5].

En la figura 1.2 se muestra un intento por relacionar la composición química de los depósitos y su punto de fusión, para el caso de un combustible con contenido de vanadio normal. De ésta se observa que los puntos de fusión de los depósitos se distribuyen en un amplio rango de temperaturas (480-900°C). Los depósitos con bajo punto de fusión (alrededor de 500°C) tienen una relación atómica Na+S/V menor de 3 a 4, y aquellos con puntos de fusión arriba de 800°C tienen una relación de más de 20, y los situados entre 500 y 800°C tienen una relación media ^[5].

De acuerdo a la figura 1.2, se puede decir que la composición química de los depósitos es sumamente variable, ya que además de depender del tipo de combustible utilizado, también depende de otras variables como, eficiencia de la combustión, características particulares de cada planta, tamaño de la unidad, así como también de la temperatura y ubicación de las superficies sobre las que ocurre la deposición de las cenizas. Por esta razón, no es posible establecer composiciones cuantitativas generales válidas para todos los casos. Sin embargo, puede decirse que son ricos en V, Na, S, Ni y Fe, en forma de óxidos y/o combinados entre sí. En la tabla 1.I se citan algunas de las sustancias más

comúnmente encontradas en los depósitos, de la zona de alta temperatura de calderas, y sus puntos de fusión ^[4,6].

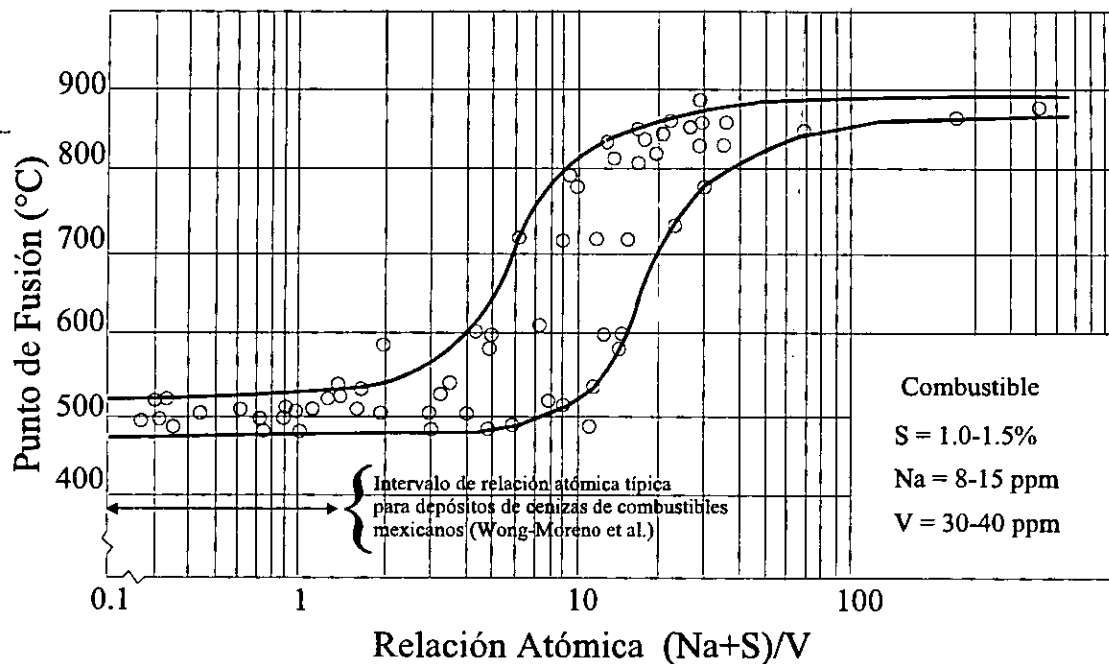


Figura 1.2 Puntos de fusión de depósitos formados sobre tubos de sobrecalentador ^[5].

Tabla 1.I Puntos de fusión de algunos compuestos encontrados en depósitos producidos en corrosión a alta temperatura ^[4,6].

COMPUESTO	P.F.(°C)	COMPUESTO	P.F.(°C)
V ₂ O ₃	1970	V ₂ O ₄	1971
V ₂ O ₅	690	Na ₂ O.V ₂ O ₅	630
2Na ₂ O.3V ₂ O ₅	565	2Na ₂ O.V ₂ O ₅	640
2Na ₂ O.3V ₂ O ₅	565	3Na ₂ O.V ₂ O ₅	850
10Na ₂ O.7V ₂ O ₅	573	Na ₂ O.V ₂ O ₄ .5V ₂ O ₅	625
5Na ₂ O.V ₂ O ₄ .11V ₂ O ₅	535	NaVO ₃	560
Fe ₂ O ₃ .2V ₂ O ₅	855	Fe ₂ O ₃ .V ₂ O ₅	860
2NiOV ₂ O ₅	900	3NiOV ₂ O ₅	900
CrVO ₄	810	FeVO ₄	760
Ni ₂ V ₂ O ₇	820	Na ₂ SO ₄	884
Fe ₂ O ₃	1565	NiO	2090
Na ₂ S ₂ O ₇	400	Na ₃ Fe(SO ₄) ₃	538
NiSO ₄	840	Fe ₂ (SO ₄) ₃	480
Ni ₃ S ₂	790	NaCl	800

El mecanismo por el cual el vanadio está presente en los depósitos de caldera se debe a la condensación del pentóxido de vanadio sobre las superficies metálicas. Una vez depositado, el pentóxido de vanadio puede reaccionar con otras especies de Na, y O₂ formando compuestos altamente corrosivos y de punto de fusión más bajo que los compuestos de origen (figura 1.3) [7], es decir, los nuevos compuestos formados pueden estar presentes en forma líquida a las temperaturas normales de trabajo de los sobrecalentadores y recalentadores, y definitivamente estarán en forma líquida en los elementos no refrigerados como soportería, mamparas, etc.

Diagramas similares han sido obtenidos por otros autores [8, 9], y en la figura siguiente se muestra el diagrama para mezclas V₂O₅-Na₂SO₄ (en una atmósfera de O₂) obtenido por Cunningham y Brasunas [8]. Este diagrama no es afectado por la absorción de oxígeno debido a que este proceso es reversible y la absorción ocurre en el rango de fusión de las mezclas.

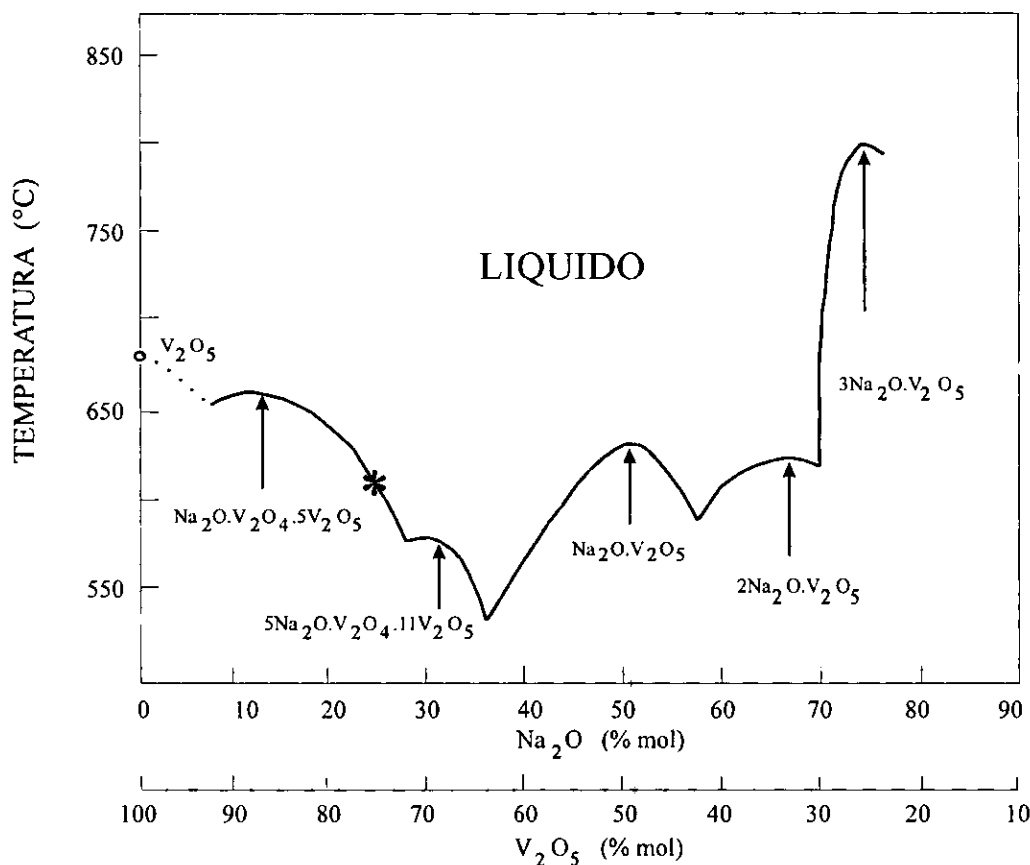


Figura 1.3 Puntos de fusión de los compuestos formados en el sistema Na₂O-V₂O₅ [7].

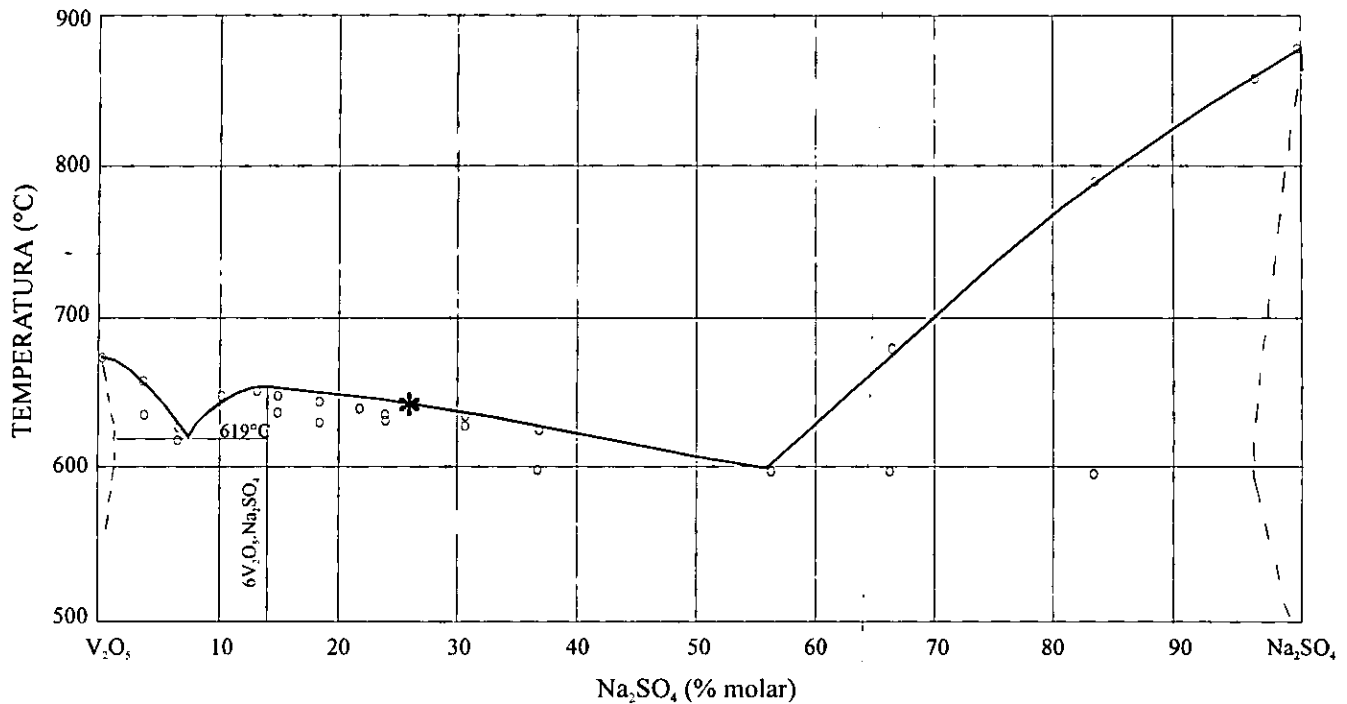


Figura 1.4 Puntos de fusión de mezclas V₂O₅-Na₂SO₄ [8].

1.1.3 Mecanismos de Formación de los Depósitos

La formación de los depósitos se origina desde la combustión misma del combustible, durante su trayectoria dentro del flujo de gases de combustión y continua una vez depositados sobre las superficies de calentamiento. Entonces la ocurrencia final de los depósitos se puede considerar que se debe a una secuencia de reacciones de acuerdo a [3]:

- Reacciones primarias de los constituyentes de las cenizas después de la combustión de todo el carbón. La probabilidad de que estas reacciones se lleven a cabo es grande, ya que los constituyentes de las cenizas de antemano se encuentran presentes en el combustible y durante su combustión estas se encuentran en contacto. En esta etapa no existen reacciones que formen sulfatos debido a las altas temperaturas.
- Reacciones secundarias en el seno de los gases de combustión entre la zona de la flama y las superficies de deposición. En esta etapa las oportunidades de reacción entre partículas de cenizas sólidas son extremadamente pocas, pero entre partículas sólidas (de acuerdo a su tamaño) y SO₂ o SO₃ es mayor, y entre constituyentes de las cenizas en fase vapor y SO₂ y SO₃ se ve plenamente favorecida. Quizá sea difícil de que se establezca el equilibrio químico debido a las altas velocidades de flujo y los constantes cambios de temperatura. Sin embargo, la presencia de turbulencia y el contacto entre los gases de combustión y las superficies metálicas oxidadas (posible efecto catalítico) tienen a menudo un efecto decisivo en el desarrollo de las reacciones.

- Reacciones terciarias en las superficies de deposición. Aquí las reacciones entre las cenizas depositadas y el metal son importantes, también como aquellas entre los depósitos mismos y SO_2 y SO_3 .

Algunos mecanismos de reacción propuestos en los que intervienen las impurezas del combustible en la zona de alta temperatura para la formación de los depósitos son ^[10, 11, 12, 13, 14].

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 gaseosas de VO y VO_2 , 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 $\text{VO}_2(\text{gas})$, de modo que la presencia de V en los gases de combustión se puede confinar al estudio de estas especies.

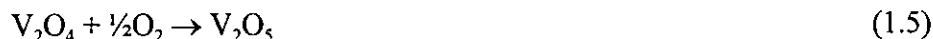
Los productos de condensación más probables del $\text{VO}_2(\text{gas})$ son los óxidos V_2O_3 y V_2O_4 , los cuales aparecen como partículas sólidas o semilíquidas debido a las reacciones:



Temperatura de condensación del V_2O_3 : 1477°C .

Temperatura de condensación del V_2O_4 : 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 V_2O_3 a V_2O_4 , y luego este último a V_2O_5 .

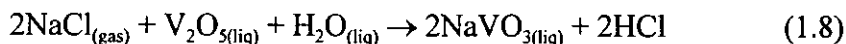
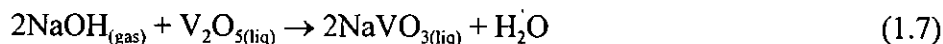


Puede ser que en el sistema de operación, el tiempo de residencia de los gases sea insuficiente para que se establezca la condición de equilibrio, pero aún así, las partículas tendrán en su superficie una capa de consistencia pegajosa debido a la formación del V_2O_5 , la cual los hará capaces de adherirse a cualquier superficie a la que lleguen a estar en 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, la naturaleza del sodio en fase vapor está determinada por la siguiente reacción:



Tanto el NaCl como NaOH tienen presiones 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 (como los mostrados en la figura 1.3).

Sodio-azufre. Durante el proceso de combustión, todo el azufre presente en el combustible es oxidado para formar SO_2 y SO_3 . Se han establecido diferentes mecanismos para la formación del SO_3 en los gases de combustión, pero quizá el más importante se lleva a cabo en la región de la flama donde existen grandes cantidades de oxígeno atómico (comparado con los gases de combustión) de acuerdo a la reacción:

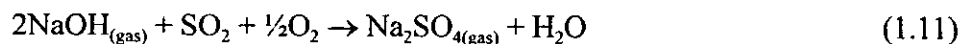


donde M es un tercer elemento. Al dejar la región de la flama, la concentración de oxígeno atómico disminuye rápidamente, de forma tal que la formación adicional de SO_3 depende de reacciones intermoleculares de acuerdo al equilibrio:



Además, las superficies metálicas oxidadas actúan como catalizadores (principalmente el Fe_2O_3) favoreciendo la reacción anterior ^[15].

El sodio que no es absorbido por el V_2O_5 y que 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:



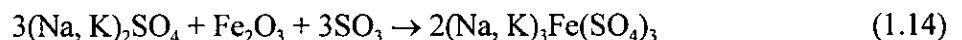


Los compuestos así formados son susceptibles de depositarse en los tubos y soportes de los bancos de sobrecalentadores y demás partes de las zonas de alta temperatura de la caldera. Aproximadamente a 827°C comienza la deposición de Na₂SO₄.

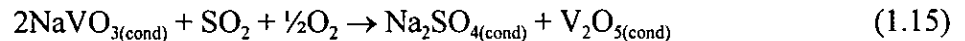
Otra consideración importante, es la habilidad de los depósitos para absorber SO₃ y formar piro-sulfatos de acuerdo a:



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:



En sistemas de combustión que queman combustibles con baja relación molar Na/V (por ejemplo 1/1), posiblemente este sea el principal proceso por medio del cual se forme Na₂SO₄ en los depósitos. Además, también es posible que los vanadil vanadatos complejos se formen a partir de esta reacción.

Como se observa la corrosión es causada por 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 ^[2]:

- La temperatura de metal y gases de combustión.
- La composición de los depósitos en contacto con las superficies metálicas 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 sí el punto de rocío de los productos es menor o mayor que la temperatura de los gases de combustión. De acuerdo a esto se consideran tres situaciones ^[2]:

- *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 esta 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%.

En general una partícula de ceniza que se encuentre en estado pegajoso o semifundido se puede adherir a la superficie de un tubo si los gases de combustión la ponen en contacto con el tubo. Aún más, una partícula de ceniza seca también se puede adherir debido a atracción mutua o por la rugosidad de la superficie. De esta manera una capa de depósitos puede estar a temperaturas más altas que la temperatura superficial de los tubos debido a su relativa baja conductividad térmica (figura 1.5) ^[2, 16].

Este incremento en la temperatura favorece la formación de depósitos fuertemente adheridos a los tubos ya que los depósitos de cenizas de espesor considerable reducen la transferencia de calor hacia los tubos y ocasiona que las partes externas del depósito alcancen temperaturas cercanas a la de los gases de combustión, acelerando la diferenciación de los constituyentes del depósito y favoreciendo que los compuestos más volátiles y corrosivos se concentren en la superficie de los tubos. Esto permitirá que las partes externas del depósito actúen como catalizador para la oxidación de SO_2 a SO_3 y se favorezca una mejor transferencia de masa entre los gases de combustión y en depósito. Así, la deposición de cenizas favorecerá un ensuciamiento continuo hasta que la temperatura superficial del depósito alcance un nivel en cual todo el depósito se encuentre en estado fundido de forma tal que la superficie de los tubos puedan llegar a extremos en que se encuentren en un estado de "lavado" continuo por cenizas líquidas ^[2].

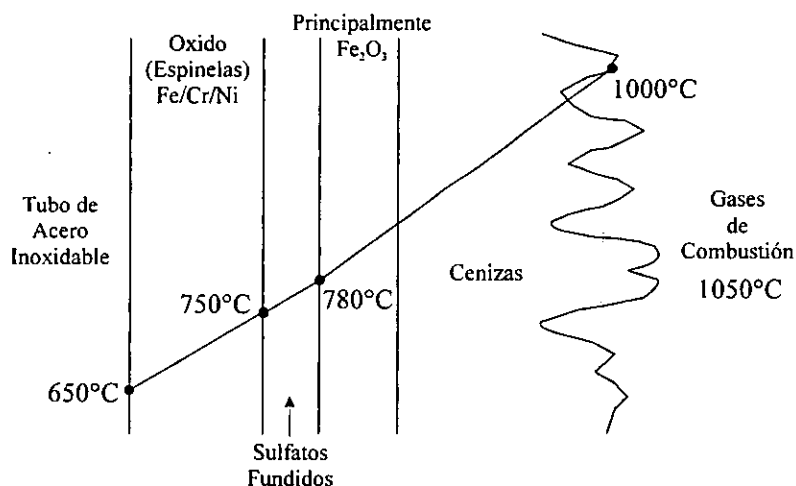


Figura 1.5 Distribución de temperaturas a través de un depósito y pared de un tubo ^[16].

1.1.4 Corrosividad de los Depósitos

Para determinar el grado de corrosividad de las mezclas $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$, se ha evaluado el efecto de la concentración de los constituyentes de las mezclas ^[8, 9, 17, 18], y se ha encontrado que el máximo ataque corrosivo se presenta en el intervalo de 10 a 30% de Na_2SO_4 . Se concluye que excluyendo la región de mayor corrosión, la intensidad del ataque es función del contenido de V_2O_5 , y que el Na_2SO_4 actúa como un diluyente (excepto en la región crítica).

Se ha observado que en estado fundido, los sistemas $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ y $\text{Na}_2\text{O-V}_2\text{O}_5$ muestran una disminución de presión debido a la absorción de oxígeno y que este es liberado durante la solidificación, y que esta cantidad de oxígeno varía con la composición de la mezcla ^[8]. En mediciones de presión realizadas en sistemas cerrados se ha observado que el sistema $\text{Na}_2\text{O-V}_2\text{O}_5$ solamente muestra el fenómeno de la absorción de oxígeno, y en el sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ se observa un efecto de disminución de presión debido a la absorción de oxígeno y un aumento posterior en la presión debido a la generación de SO_3 causado por la descomposición parcial del sulfato de sodio de acuerdo a la reacción:



La disminución en la presión debido a la absorción de oxígeno es función de la composición de la mezcla, y esta disminución es mayor al disminuir el contenido de Na_2SO_4 , donde esta zona se localiza en el mismo intervalo en que se presenta el mayor ataque corrosivo ^[8, 19]. La figura 1.16 ilustra esta observación, además de la diferencia que existe entre la temperatura de fusión y solidificación de la mezcla.

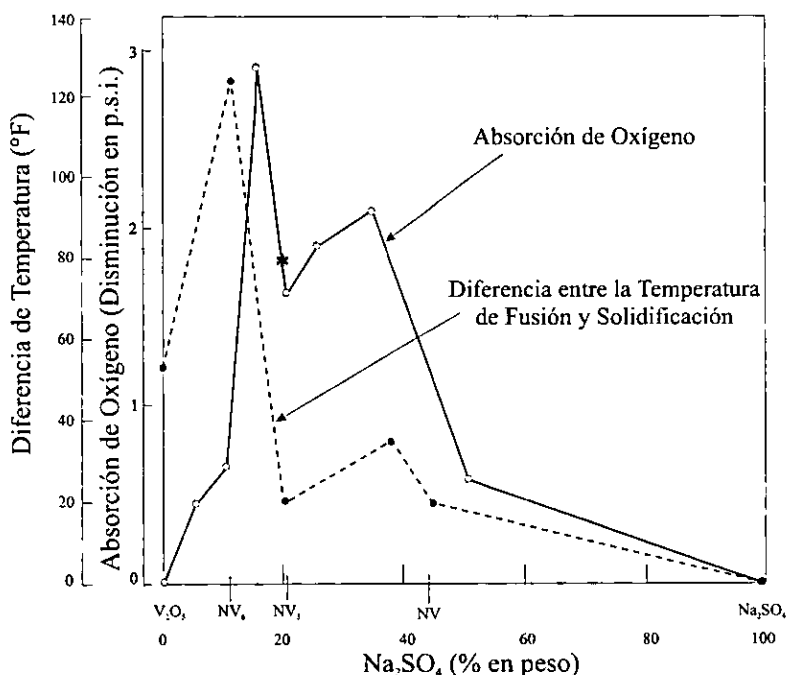
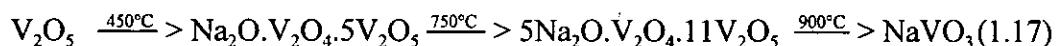


Figura 1.6 Efecto de la composición de la mezcla $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{SO}_4$ sobre la absorción de oxígeno, y su diferencia entre la temperatura de fusión y solidificación ^[8, 19].

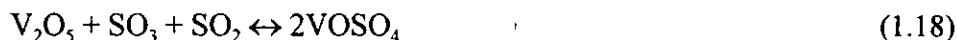
Esta diferencia de temperaturas se correlaciona bien con la capacidad de absorción de oxígeno de la mezcla, y este hecho es significativo con respecto a la corrosión a alta temperatura debido a que la corrosión se puede producir a temperaturas más bajas que las indicadas por el punto de fusión de las mezclas ^[19].

En general, el grado de agresividad o corrosividad mostrada por los distintos tipos de compuestos de vanadio, presentes en los depósitos de cenizas, es función de su capacidad de absorción de oxígeno ^[8, 19, 20, 21]. De estos estudios se concluye que la máxima velocidad de corrosión y absorción de oxígeno, experimentada por diferentes vanadatos, se observa en aquellos que tienen una relación atómica V/Na=6 y el compuesto que mejor lo representa es el Na₂O.V₂O₄.5V₂O₅. Se ha observado que cuando los experimentos se realizan en ausencia de oxígeno no se presenta corrosión por compuestos de vanadio. Por otro lado, Greenert ^[21] determinó el efecto de la temperatura sobre la corrosión inducida por compuestos de vanadio y encontró que a partir de 750-850°C ocurre oxidación catastrófica.

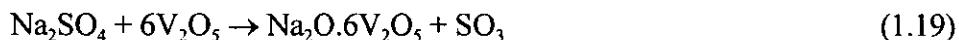
Estudios realizados en sistemas Na₂SO₄-V₂O₅-SO₃ indican que la evolución de los distintos compuestos de vanadio que se pueden formar, puede ser representado por la siguiente tendencia la cual es independiente de la relación Na:V ^[22]:



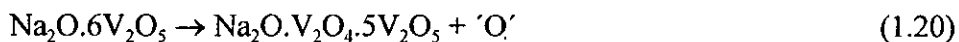
Las pruebas gravimétricas indicaron que a temperaturas hasta de 600°C, las mezclas mostraron una ganancia en peso y la presencia de una fase líquida (mezclas con un contenido mayor a 50% de V₂O₅ no mostraron la presencia de la fase líquida) debido a la absorción de SO₃ a través de la reacción:



y a temperaturas mayores existe una liberación de SO₃ de acuerdo posiblemente a la reacción:



además cuando compuestos del tipo Na₂O.6V₂O₅ solidifican, existe un desprendimiento de oxígeno de acuerdo a la reacción:



Estos estudios demostraron que la proporción de vanadio en estado tetravalente (V⁴⁺) incrementa:

- i) al disminuir la cantidad de vanadio en la muestra (a temperatura constante), y
- ii) al disminuir la temperatura (cantidad de vanadio fija).

Lo anterior resulta obvio si se considera que de acuerdo a los estudios de Coats^[22] se reporta que el $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_4\cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ tiene un 16.7% de vanadio en estado tetravalente y que el $5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_4\cdot 11\text{V}_2\text{O}_5$ solo un 8.3%, además para formar una molécula de $5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_4\cdot 11\text{V}_2\text{O}_5$ se requiere más vanadio que para formar una molécula de $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_4\cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$.

Otros estudios^[23] realizados con mezclas $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ indican que los compuestos probables que pueden formarse al someter a tratamiento térmico (870°C) la mezcla a distintas proporciones, puede ser representado por el diagrama de la figura 1.7.

Los autores resumen que (de acuerdo a las observaciones experimentales con las cuales construyeron el diagrama de la figura 1.7):

- Solamente cuando la mezcla original contiene menos del 56% de V_2O_5 se detecta la presencia de Na_2SO_4 libre después del tratamiento térmico.
- Ocurre una liberación parcial de SO_3 en mezclas con un contenido de V_2O_5 hasta del 56%, arriba de este valor ocurre la liberación total del SO_3 .
- Con un contenido inicial de V_2O_5 del 56%, todo el vanadio presente se transforma en NaVO_3 .
- Con un contenido inicial de V_2O_5 del 80%, todo el vanadio presente se transforma en un complejo del tipo NV_3 .
- Con un contenido inicial de V_2O_5 del 88.8%, todo el vanadio presente se transforma en $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_4\cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$.
- Solamente en mezclas con un contenido inicial de V_2O_5 mayor al 88.8% se detecta la presencia de V_2O_5 libre después del tratamiento térmico.

Este estudio sugiere que las posibles entidades químicas que pueden actuar como agentes corrosivos en depósitos $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ son el Na_2SO_4 , SO_3 (el equilibrio $\text{SO}_3\text{-SO}_2\text{-O}_2$), NaVO_3 , un complejo del tipo NV_3 , $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_4\cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ y el V_2O_5 . Resultados similares han sido obtenidos por otros autores^[20, 24].

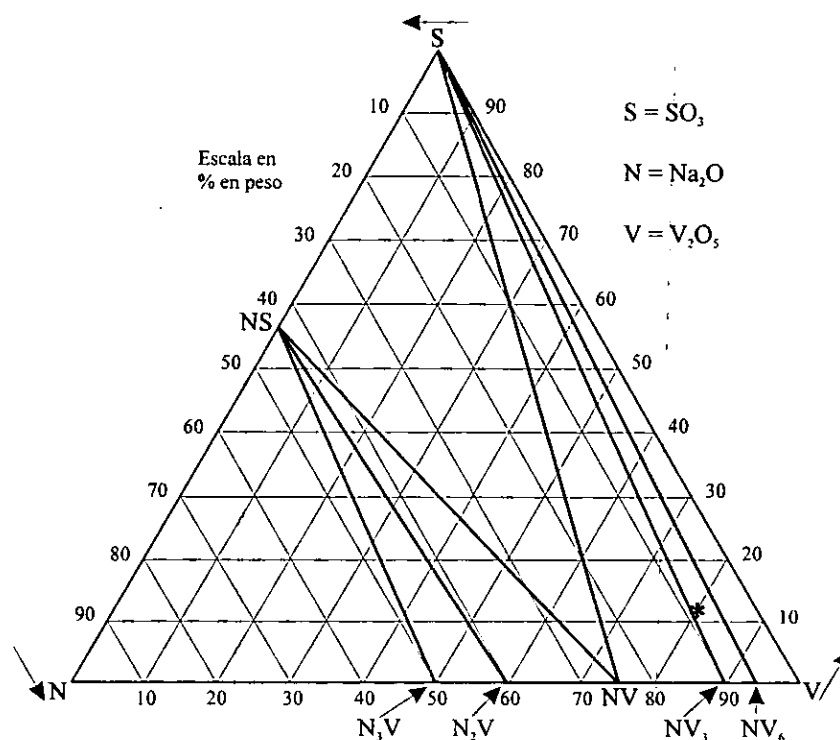


Figura 1.7 Relaciones de compatibilidad para el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{SO}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ ^[23].

1.1.5 Mecanismos de Corrosión por Vanadatos

La reacción inicial entre un depósito y una superficie metálica es probablemente la formación de un producto de corrosión sólido que separa las fases reaccionantes. Este producto de corrosión inicial generalmente es un óxido metálico, y la reacción subsiguiente en la interfase metal-óxido metálico es muy similar a la observada en corrosión en fase gaseosa ^[11].

La diferencia principal entre corrosión en fase gaseosa y corrosión por depósitos, es que en el primer caso, suponiendo que el producto de corrosión es estable, la corrosión procede solamente por difusión iónica a través del óxido protector con un comportamiento parabólico, en el segundo caso, cuando una fase líquida se encuentra sobre el óxido protector, se debe tomar en cuenta la habilidad del depósito para disolver el óxido protector.

Esta disolución puede llevarse a cabo de dos maneras, por disolución total o por disolución selectiva de los diferentes componentes del óxido. En el primer caso, la velocidad de crecimiento del óxido protector será menor que en el caso de corrosión gaseosa, y la velocidad de corrosión global será mayor. Por otro lado, si ocurre una disolución selectiva, entonces la estructura del óxido puede debilitarse por la pérdida de algunos de sus componentes y puede ocurrir el agrietamiento y descostramiento del mismo (no obstante que el espesor de los productos de corrosión en este caso son mayores) dando por resultado una velocidad de corrosión mayor que en ambientes gaseosos ^[11].

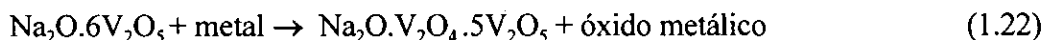
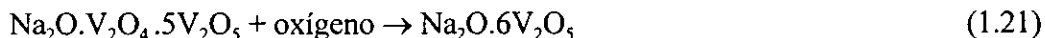
El espesor de la capa de depósitos no será muy grueso en tanto la velocidad de corrosión sea severa, pero es importante considerar el efecto de la variación de la concentración de especies

importantes (O_2 , SO_3) a través de la costra. Si la costra de depósitos es gruesa entonces es importante la diferencia de temperaturas, un efecto obvio de esto es que al aumentar la temperatura la solubilidad de las especies gaseosas disminuye a grado tal que la difusión de las especies gaseosas a la interfase óxido-depósito debe ser muy baja. Se tiene que considerar que la velocidad de corrosión esta determinada por la velocidad a la cual las especies difunden a través del depósito de la fase gaseosa y del metal que se está corroyendo ^[12].

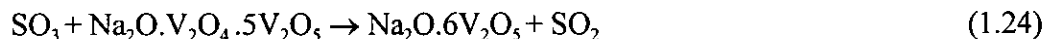
Cuando solamente Na y S se encuentran presentes en los depósitos, la forma de campana de la curva temperatura-velocidad de corrosión se ha explicado en términos de reacciones entre películas de óxidos y sulfatos sólidos a bajas temperaturas y reacciones involucrando fundidos a temperaturas más altas. A temperaturas hasta de 570°C los productos de corrosión pueden absorber SO_2 y O_2 de los gases de combustión para formar sulfatos del tipo $M_2(SO_4)_3$, pero en la presencia de sulfato de sodio la temperatura hasta la cual se puede llevar esta absorción se incrementa hasta 627°C con la formación de compuestos del tipo $Na_2M(SO_4)_3$, en la ausencia de impurezas estos depósitos son secos. Cuando los depósitos son secos, la corrosión por SO_3 es debida a difusión gaseosa a la interfase metal-óxido a través del depósito sólido poroso o al SO_3 asociado con los trisulfatos complejos. Sin embargo arriba de 577-627°C, el sistema $Na_2SO_4/M_2(SO_4)_3/Na_2M(SO_4)_3/SO_3$ produce una fase líquida, y cuando esto ocurre la corrosión se incrementa marcadamente ^[25].

Por otro lado, cuando el vanadio se encuentra presente en el combustible, la velocidad de corrosión muestra un incremento arriba de los 600°C al igual que el caso de combustibles sin vanadio, pero el grado de corrosión siempre es mucho mayor con la presencia de vanadio ^[25].

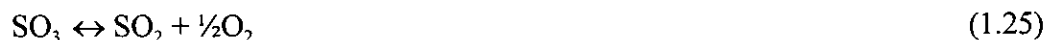
Small y col. ^[20] sugieren que el mecanismo de corrosión por compuestos de vanadio, se puede representar por las ecuaciones:



Además, el dióxido de azufre ayuda probablemente a satisfacer la deficiencia de oxígeno en el vanadil-vanadato de sodio:



En sus estudios encontraron que el dióxido de azufre acelera el proceso de corrosión en aire pero no tiene efecto en atmósfera inerte, y que el uso de trióxido de azufre en lugar del dióxido de azufre produce efectos corrosivos en atmósfera inerte debido, probablemente, al oxígeno liberado cuando el trióxido de azufre se descompone de acuerdo a la siguiente reacción:



Además, estos autores descartan la posibilidad de la participación de compuestos tipo piro-sulfatos en el proceso de corrosión arriba de los 450°C debido a su inestabilidad térmica y a la evidencia experimental que obtuvieron.

Se considera que la corrosión ocasionada por cenizas de combustóleo, se debe a reacciones de transferencia de oxígeno donde los compuestos de vanadio juegan un papel importante promoviendo la destrucción de las costras de óxidos protectoras y produciendo un proceso de disolución metálica. En general se supone que los depósitos en estado fundido son oxidados en la interfase depósito-gas y posteriormente reducidos en la interfase metálica. El mecanismo de transporte entre las dos interfaces puede ser por transporte iónico (en el caso de fundidos iónicos simples con altos contenidos de Na_2O), o por un mecanismo más complejo que involucra el transporte a través de un fundido parcialmente semiconductor. En la figura 1.8 se ilustra el proceso de corrosión global sugerido, y los dos mecanismos de transporte alternantes en la figura 1.9. Donde la figura 1.9(a) ilustra el mecanismo que involucra el transporte de electrones en un fundido semiconductor, y la figura 1.9(b) ilustra el mecanismo que involucra el transporte iónico en un fundido totalmente iónico [7].

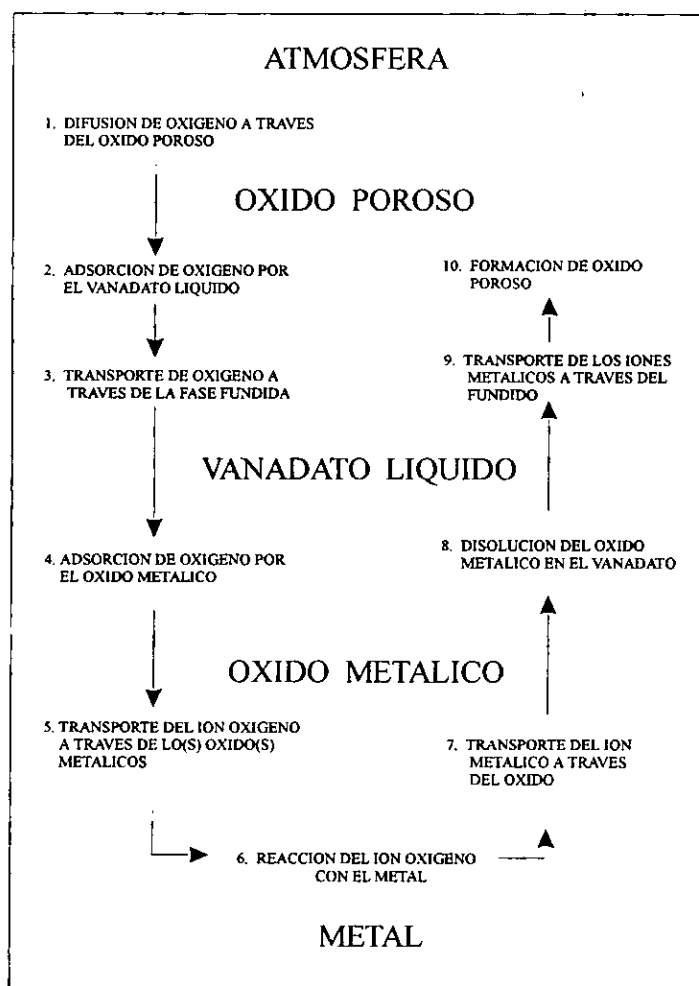
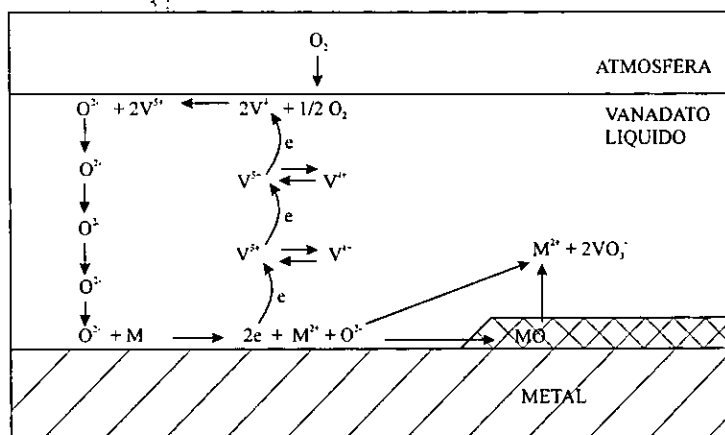
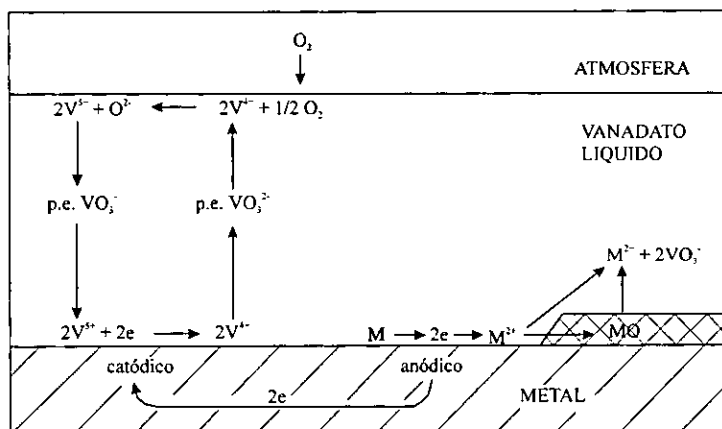


Figura 1.8 Proceso de disolución metálica como consecuencia del ataque corrosivo de los compuestos de vanadio [7].



(a)



(b)

Figura 1.9 Mecanismos de transporte en el fundido, a) transporte de electrones en un fundido semiconductor, y b) transporte iónico en un fundido totalmente iónico (fundidos iónicos con altos contenidos de Na_2O) [7].

Debe notarse que el resultado neto es esencialmente el mismo en cada caso, y solamente el proceso de transporte en el fundido es afectado por el cambio de comportamiento iónico a no iónico.

En un intento por determinar o correlacionar el potencial corrosivo de combustibles y/o sus cenizas, algunos investigadores hacen uso de índices de corrosividad considerando el contenido de vanadio, sodio y/o azufre del combustible y/o cenizas [4, 18, 26, 27]. A este respecto, Paul y col. [1] presentan un resumen (tabla 1.II) de algunos de estos índices de corrosividad y sus aplicaciones, concluyendo que existen discrepancias y contradicciones cuando se intenta caracterizar la corrosividad.

Tabla 1.II Índices de corrosividad usados para valorar el potencial corrosivo de combustibles y sus cenizas ^[1].

Índice	Aplicación	Evaluación
Na/V	Combustible y ceniza (relación en peso)	Corrosivo a valores altos
Na+V	Combustible (ppm por peso)	Corrosivo a valores altos Se sugiere <30 ppm totales.
(Na+S)/V	Cenizas (relación atómica)	Corrosivo a valores bajos >20 para evitar ataque.
Na ₂ O/SO ₃	Cenizas (relación molecular)	Corrosivo a valores altos <1 para evitar ataque.
V/(Na+V)	Combustible (relación en peso)	Corrosivo a valores altos <0.2 usar aceros inoxidable >0.2 usar aleaciones base níquel.
V	Combustible (ppm por peso)	Entre más alto sea el valor es más corrosivo.

1.1.6 Efectos Operacionales sobre la Corrosión por Cenizas de Combustible

La eficiencia de los generadores de vapor continuamente ha sido mejorada usando temperaturas y presiones de vapor más altas. La figura 1.10 muestra la tendencia a través de los años de la temperatura de salida del vapor en calderas. Conforme se incrementaba la temperatura de vapor, la temperatura de metal de la tubería alcanzó el punto donde los depósitos de las cenizas del combustible se fundían y originaban una corrosión excesiva. Este tipo de desgaste se reportó primero en los 50's coincidiendo con la introducción de calderas que producían vapor a 565°C, subsecuentemente este tipo de corrosión se encontró también en unidades, que producían vapor a 538°C pero donde las superficies metálicas excedían los 593°C ^[28]. Por ello, en las unidades construidas después de 1965 se limitó la temperatura de salida de vapor a 540°C para evitar la corrosión por cenizas de combustible ^[1].

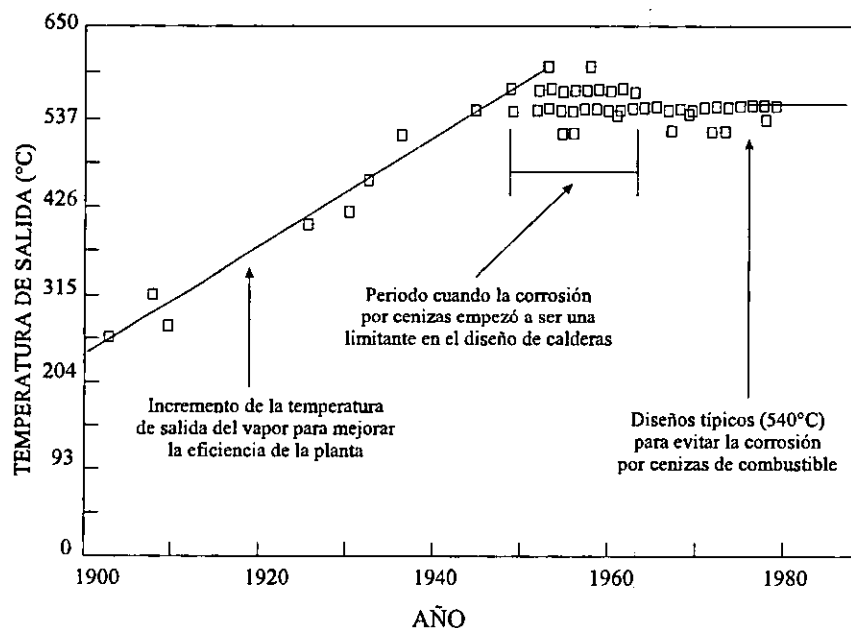


Figura 1.10 Evolución de la temperatura de salida de vapor de diseño para calderas ^[1].

No obstante que la temperatura de vapor a la salida del generador de vapor se ha limitado en 540°C y que de acuerdo a esto se espera que la temperatura de metal en las secciones más calientes de la tubería (salidas del sobrecalentador y recalentador de alta temperatura, estas secciones transportan el vapor a la temperatura de diseño más alta, ya que estos tubos son el final del circuito de la caldera donde el vapor se colecta y es estregado directamente a la turbina) no sea superior a 580°C [16], los problemas de corrosión, aún cuando son localizados, aún persisten. La figura 1.11 muestra las principales secciones que componen un generador de vapor y las zonas donde la ocurrencia de corrosión por depósitos de cenizas de combustible es mayor.

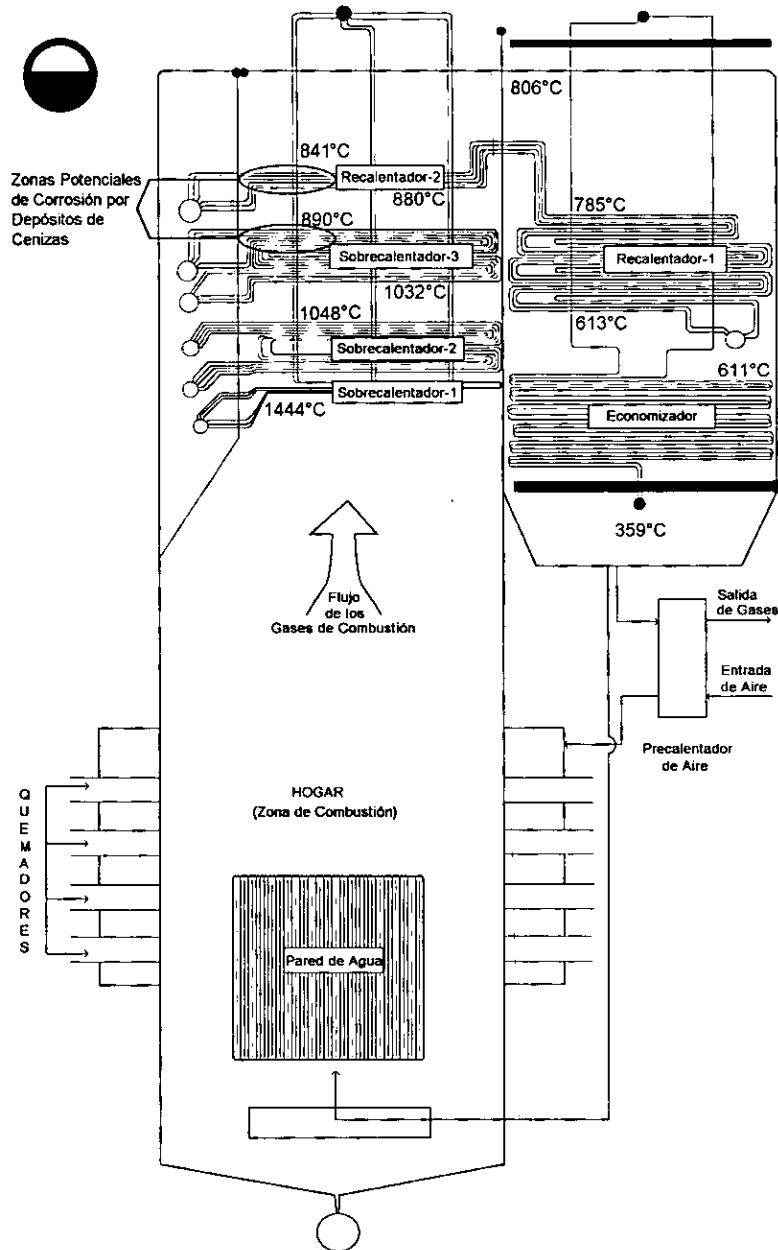


Figura 1.11 Arreglo de un generador de vapor mostrando las zonas potenciales de corrosión por depósitos.

Las variables operacionales que tienen mayor incidencia sobre la corrosión por depósitos de cenizas son la temperatura de metal y la temperatura de gases de combustión. Cuando alguna de estas variables o la combinación de ambas se sale de las consideraciones de diseño, aunado a la presencia de compuestos corrosivos cuyos puntos de fusión se sitúan cerca de tales consideraciones, se pueden presentar problemas de corrosión catastrófica.

• *Temperatura de metal.* Los estudios realizados por Small y col. ^[20] indican que la temperatura de metal influye determinantemente en el tipo de compuestos que se formarán a partir de las cenizas de los gases de combustión, ellos concluyen que a temperaturas de metal menores a 450°C no se observan reacciones entre los compuestos de vanadio y sodio, pero que la tendencia del V_2O_5 a migrar hacia las capas internas del depósito favorecen su presencia en las cercanías de las superficies metálicas, y que al incrementar el espesor del depósito su temperatura superficial aumenta y se favorece la formación del $Na_2O.V_2O_4.5V_2O_5$ con sulfato y pentóxido de sodio en exceso. Por otro lado, si la temperatura de metal excede los 450°C entonces ocurrirá la formación inmediata del $Na_2O.V_2O_4.5V_2O_5$. Incrementos posteriores en la temperatura superficial de los tubos incrementará la posibilidad de que los depósitos de cenizas alcancen su punto de fusión. Una vez que esto ha sucedido, incrementos posteriores de la temperatura de metal también incrementarán la velocidad de corrosión, debido a que tanto la corrosión por depósitos como la oxidación y otros procesos de corrosión se activan térmicamente. Por ello, un método para controlar la corrosión es limitar o controlar las temperaturas de metal de los tubos ^[1, 29].

Se ha encontrado que la curva de corrosión-temperatura es de forma de campana y muestra un incremento en la velocidad de corrosión a partir de los 600°C con un pico entre 700 y 900°C, y después la velocidad cae hasta casi coincidir con aquella obtenida para oxidación en aire sin depósitos. Sin embargo, es conveniente mencionar que el punto de máxima corrosión es dependiente de la composición de la aleación y del tipo de óxido protector que formen, pero en general la tendencia de forma de campana es general para la mayoría de los materiales ^[30, 31]. La figura 1.12 es un diagrama simplificado de la dependencia de la corrosión del lado de los gases con la temperatura de metal.

Este diagrama muestra que:

- A baja temperatura (región AB) se forman depósitos secos y porosos en la superficie del metal, del lado de los gases, en esta región la corrosión ocurre esencialmente como resultado de la oxidación del metal y la velocidad puede ser descrita en términos de las propiedades de transporte y de la integridad mecánica de la capa protectora de óxido que se forma sobre la superficie del metal.
- En la región CD existe un notable incremento de la velocidad de corrosión, esto se atribuye a la fusión progresiva del depósito. Se sugiere que el marcado efecto de la temperatura de gases, en esta región, se debe a que las capas externas de los depósitos se pueden fundir a temperaturas de gases más altas, aún cuando la temperatura de metal sea relativamente baja. Esto es suficiente para que exista un gradiente de potencial de oxígeno entre los gases de combustión y la costra de óxido protectora, reduciendo de esta manera su protectividad.

- A temperatura más alta (en la región EF) el depósito se funde y la velocidad de corrosión depende de la velocidad con la que el óxido protector se disuelve en el depósito fundido. Bajo estas condiciones la velocidad de corrosión depende del espesor del depósito y del flujo de calor, así como de la temperatura de metal. En esta región las propiedades de transporte del óxido y la integridad de la costra de óxido determinarán la velocidad de corrosión. También, en esta región los depósitos fundidos favorecen el proceso de sulfidación y oxidación, debido a que la costra de óxido formada es menos protectora que la que se formaría a temperaturas de metal más bajas.

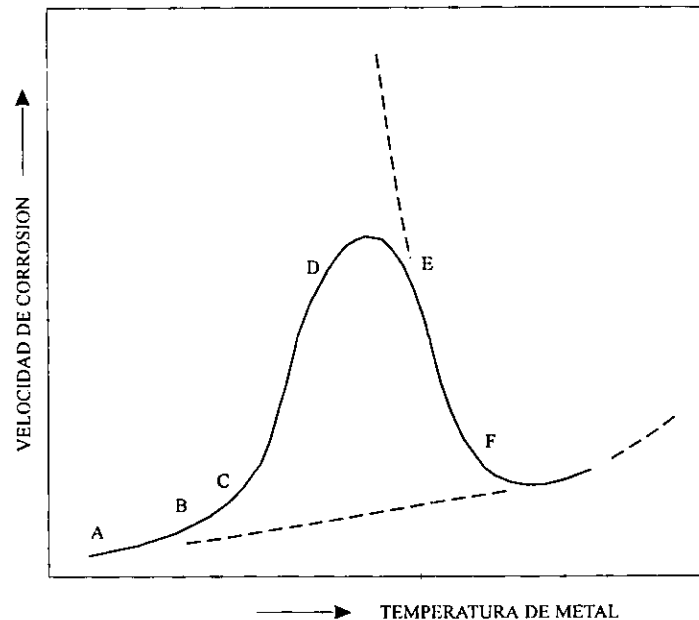


Figura 1.12 Dependencia de la temperatura de metal sobre la velocidad de corrosión ^[30].

Temperatura de gases. La corrosión por depósitos es acelerada por la temperatura de los gases de combustión. La temperatura de los gases afecta el flujo de calor de los tubos, cambia la velocidad de deposición y controla la presión de vapor de los compuestos corrosivos de vanadio y sodio. Flujos térmicos más altos producen temperaturas de metal más altas en la superficie externa de los tubos ^[32]. Es obvio que incrementando la temperatura de metal se incrementa la velocidad de corrosión, sin embargo también se ha encontrado que para una temperatura de metal fija, temperaturas de gases más altas tienen efectos similares ^[33], esto se debe a que las partes externas de los depósitos se funden y los depósitos en estado fundido difunden hasta la superficie metálica acelerando el ataque corrosivo. Por ello se ha determinado que la corrosión a alta temperatura es altamente dependiente de la temperatura de metal y gases ^[34]. Con base a estudios de laboratorio y experiencias de unidades en operación, se han establecido límites de diseño para los tubos de acuerdo a la figura 1.13 ^[35].

Sin embargo, aún cuando estas consideraciones se reúnan, existen ciertos componentes del generador de vapor llamados componentes no refrigerados (soportería, espaciadores, mamparas, etc.) los cuales operan a temperaturas considerablemente más altas que los tubos mismos, y pueden estar sujetos a corrosión por cenizas a alta temperatura [36, 37, 38, 39]. Para prevenir este problema, algunos de estos componentes son soldados a tubos refrigerados (Figura 1.14) [35]. No obstante, muchos de estos componentes pueden operar a temperaturas cercanas a la de los gases de combustión, provocando un deterioro severo en sus propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y en el peor de los casos la fusión del componente [16]. La falla de los componentes no refrigerados puede originar el desalineamiento de la tubería, vibraciones en los bancos de tubos, flujo preferencial de los gases de combustión, etc., provocando la exposición directa de la tubería al flujo de gases corrosivos, falla por fatiga, zonas de mayor acumulación de cenizas, altos flujos térmicos, etc.

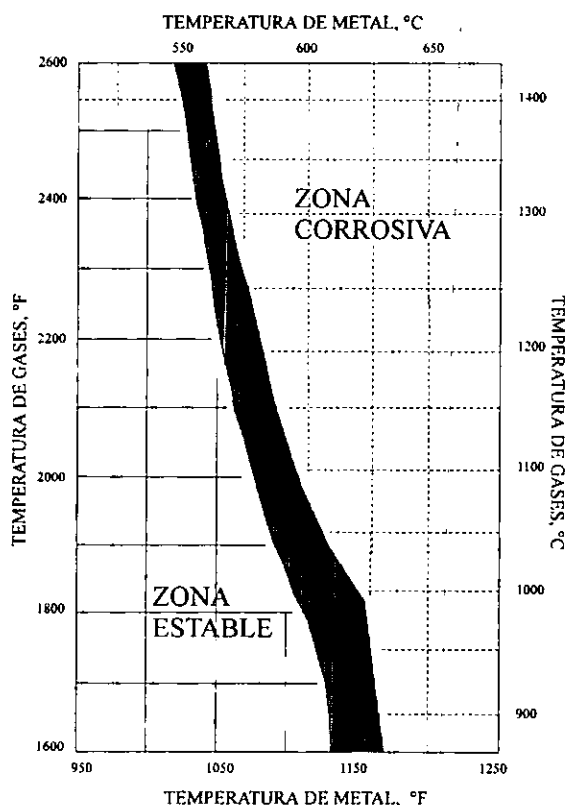


Figura 1.13 Límites de corrosión por cenizas de combustible [35].

Se ha observado que las secciones más calientes de la soportería, experimentan menor ataque que las secciones de los mismos soportes cercanas a los tubos. En este caso existe la formación de un "cuello" debido a que la corrosividad de los depósitos es mayor porque la temperatura de metal está en el rango de 750-800°C. Esta temperatura es diferente para cada material debido a que la composición del óxido protector también es diferente para cada material [37].

La mayoría de los materiales, empleados en elementos no refrigerados, contienen cromo o níquel, pero en pruebas realizadas por algunos autores [26, 38, 40] se ha observado que en el caso de las

aleaciones base níquel y altas en níquel, éstas son resistentes al ataque por compuestos de vanadio, pero desafortunadamente estas aleaciones son atacadas por compuestos de azufre, contrariamente los aceros altos en cromo son razonablemente resistentes al ataque por compuestos de azufre, pero no por compuestos de vanadio, también se ha observado que aleaciones Ni-Cr-Fe de contenido intermedio de Ni (30-60%) son susceptibles a ataque severo por depósitos que contengan compuestos de vanadio y azufre en todas proporciones. Por el contrario, los aceros altamente aleados resisten la acción combinada de compuestos de azufre y vanadio, sin embargo, estas aleaciones son susceptibles a la transformación de la fase sigma en el rango de temperaturas de 538-982°C originando una fragilidad considerable [38].

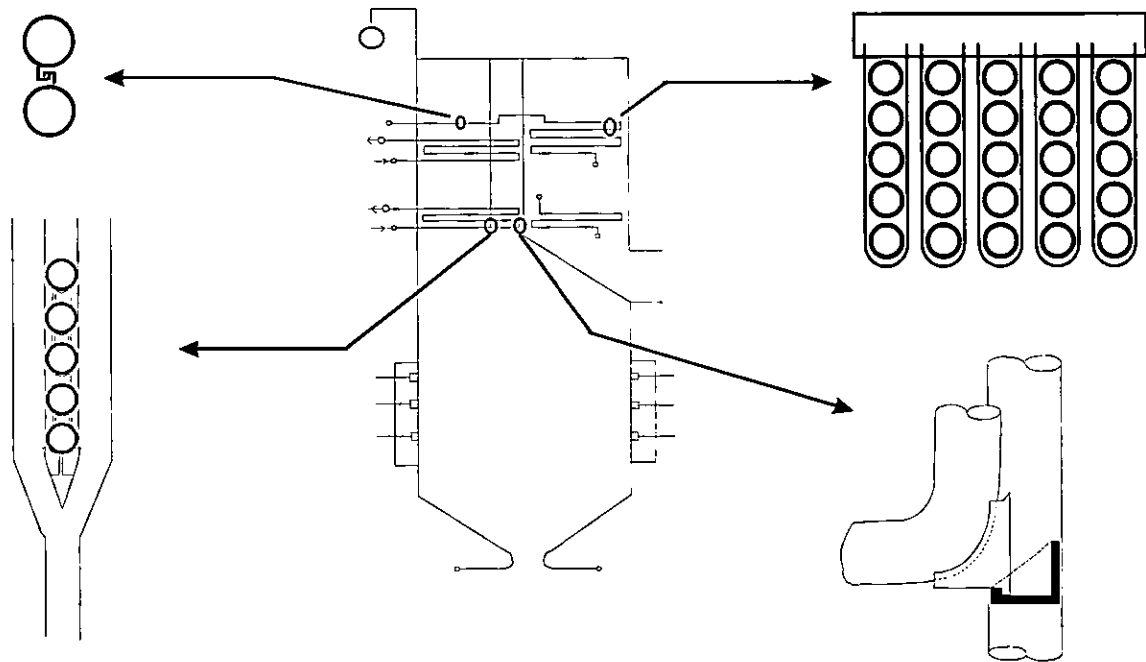


Figura 1.14 Diferentes arreglos de soportería empleada en los bancos de tubería [modificado de 35 y 36].

1.1.7 Medidas Contra la Corrosión a Alta Temperatura

Los esfuerzos realizados para contrarrestar la corrosión a alta temperatura implican medidas que minimizan la formación de compuestos corrosivos o de prevención de la corrosión, algunas de estas son:

Uso de aditivos. Uno de los medios que se han empleado para prevenir la corrosión en alta temperatura es la inyección de compuestos de alto punto de fusión (aditivos) en el combustible [6, 33, 3, 41, 42, 43, 28, 44]. Debido a que los compuestos de vanadio en estado fundido tienen una fuerte acción oxidante, ellos penetran en la película de óxido protectora formada sobre el metal destruyéndola física y químicamente, eliminando así su función de proteger al metal. El mecanismo por el cual este tipo de compuestos contrarresta la corrosión a alta temperatura, es por la reacción con los compuestos de vanadio de bajo punto de fusión, presentes en los depósitos externos, para transformarlos en compuestos de alto punto de fusión. Además, sí los

aditivos no reaccionan completamente con los compuestos de vanadio, su acción corrosiva aún así es contrarrestada por la mezcla de ambos compuestos.

El uso de aditivos disminuye la corrosión por compuestos de vanadio de las superficies de calentamiento, pero desafortunadamente no previene la corrosión de los elementos no refrigerados y espaciadores que operan en el rango de temperaturas de gases de 800-1000°C [45].

Recubrimientos protectores a alta temperatura. Aún no se ha desarrollado un material para fabricar tubería de caldera que posea resistencia a la corrosión por depósitos externos en estado fundido. La aleación níquel(50)-cromo(50) posee una alta resistencia a la corrosión, sin embargo es difícil de trabajar y no puede ser soldada, por lo que no se pueden fabricar tubos [6], aunque algunos intentos se han realizado para salvar estos inconvenientes [46]. Cuando la corrosión en alta temperatura es localizada, la parte en cuestión puede ser recubierta con un metal o aleación con excelente resistencia a la corrosión. Los recubrimientos a aplicar pueden ser: rociado de una aleación níquel(50)-cromo(50) sobre el tubo con un espesor de 150-300 micras, recubrimiento por difusión en paquete de aluminio o cromo con un espesor de 100-150 micras o cromado electrolítico con un espesor de 50-100 micras [6]. Los métodos de recubrimientos protectores nunca se han aplicado a toda la tubería de la zona de alta temperatura de una caldera, éstos métodos son más rentables sólo para aplicaciones locales. Un metal recubierto posee una alta resistencia a la acción corrosiva de depósitos fundidos, por eso, los recubrimientos protectores pueden alargar la vida útil de los tubos hasta que el tubo sea adelgazado al límite debido a la corrosión del recubrimiento y a la reducción del espesor de la pared del tubo.

Consideraciones de diseño. Como una medida para contrarrestar la corrosión en calderas, se deben hacer consideraciones básicas de diseño paralelo a las consideraciones de selección de materiales e inyección de aditivos. Una caldera diseñada para quemar combustibles con altos contenidos de vanadio y azufre, deberá estar diseñada de acuerdo a las condiciones que se espera que opere para tener un óptimo funcionamiento de ella [6].

REFERENCIAS

1. L.D. Paul and R.R. Seely. "Oil ash corrosion- A review of utility boiler experience", CORROSION/90, Paper 267.
2. J. Bellan and S. Elghobashi. "Fuel-composition effects on high-temperature corrosion in industrial/commercial boilers and furnaces: a review", Transactions of the ASME (Journal of Engineering for Gas Turbines and Power), vol. 107, July 1985, p. 744-757
3. P.T. Sulzer. "The influence of some chemical and physical factors on the formations of deposits from residual fuels", Transactions of the ASME, Vol. 77, October 1955, pp 995-1001.
4. A. Wong-Moreno, Y. Mujica-Martinez and L. Martínez, "High temperature corrosion enhanced by residual fuel oil ash deposits". CORROSION/94 (NACE International), Paper 185.
5. Y. Harada, and T. Kawamura, "Control of gas side corrosion in oil fired boilers", Mitsubishi Technical Bulletin No 139 (1980).

6. Y. Harada, S. Naito, T. Tsuchiya and Y. Nakajima, "Problems of low grade oil firing boilers and their solutions", Technical Review (Mitsubishi Heavy Ind. LTD), June 1981, pp 85-95.
7. J.R. Wilson. "Understanding and preventing fuel ash corrosion", CORROSION/76 (NACE International), Paper 12.
8. G.W. Cunningham and A. de S. Brasunas. "The effects of contamination by vanadium and sodium compounds on the air-corrosion of stainless steel", Corrosion, vol. 12, num. 8, 1956, pp 389t-405t.
9. H. Fujikawa, H. Makiura, N. Fujino, J. Murayama, M. Yagi and H. Yuzawa. "High temperature corrosion behavior of austenitic stainless steel for utility boilers", in High Temperature Corrosion, R.A. Rapp (Ed.), NACE, 1981, pp 469-475.
10. W.D. Halstead. "The thermodynamics of fuel oil ash constituents in combustion system". Journal of the Institute of Fuel. November (1969) pp 419-423.
11. W.D. Halstead. "Progress Review No. 60: Some chemical aspects of fireside corrosion in oil-fired boilers". Journal of the Institute of Fuel. July (1970) pp 234-239
12. A.J.B. Cutler, W.D. Halstead, A.B. Hart, J.W. Laxton and C.G. Steves. "An Approach to the mechanism of the corrosion of steel in oil-fired boilers", Central Electricity Research Laboratories, Report RD/L/N 194/70, December 1970.
13. P.D. Miller. "Corrosion from sulfur-containing compounds", in Formation of Alkali Iron Sulfates and other Compounds Causing Corrosion in Boilers and Gas Turbines, Fourth Summary Report Contract No. N00024-68-C-5153, ASME, July 1968, pp 31-36.
14. J.G. Tschinkel. "Formation of sodium sulfate in gas turbine combustor", Corrosion, Vol 28, No 5, 1972, pp 161-169.
15. R.E. Barrett. "High-temperature corrosion studies in a oil-fired laboratory combustor", Journal of Engineering for Power (Transactions of the ASME), April 1967, pp 288-296.
16. A.J.B. Cutler, T. Flatley and K.A. Hay, "Fired-side corrosion in power-station boilers", CEGB Research, October 1978, pp 13-26.
17. F.C. Monkman and N.J. Grant. "An investigation of accelerated oxidation of heat resistant metals due to vanadium", Corrosion, vol 9, (1953), pp 460-466.
18. H. Lewis. "Corrosion by vanadium pentoxide sodium-sulfate mixtures in laboratory tests: Correlation with corrosion by oil-ash in field tests", British Petroleum Equipment News, Vol. 7, No. 4-5, 1957, pp 17-23.
19. N.D. Phillips and C.L. Wagoner. "Use of differential thermal analysis in exploring minimum temperature limits of oil ash corrosion", Corrosion, vol 17, num 8, (1961), pp 396t-400t.
20. N.J.H. Small, H. Strawson and A. Lewis, "Recent advances in the chemistry of fuel oil ash", in International Conference on the Mechanism of Corrosion by Fuel Impurities, L.M. Wyatt and G.J. Evans (eds), (Butterworths, Marchwood, England, May 1963), pp 238-253
21. W.J. Greenert. "High temperature slag corrosion of metallic materials", Corrosion-NACE, 1962, vol 18, pp 57t-67t
22. A.W. Coats. "The chemistry of deposits in oil-fired boilers: The Na₂SO₄-V₂O₅-SO₃ system", Journal of the Institute of Fuel, 1969, 75-82
23. W.R. Foster, M.H. Leipold and T.S. Shevlin. "A simple phase equilibrium approach to the problem of oil-ash corrosion", Corrosion-NACE, vol. 12, November 1956, pp 539t-548t.

24. P.A. Alexander and R.A. Marsden. "Corrosion of superheater materials by residual oil ash", in International Conference on the Mechanism of Corrosion by Fuel Impurities, L.M. Wyatt and G.J. Evans (eds), (Butterworths, Marchwood, England, may 1963), pp 542-555.
25. C.G. Steves and J.W. Laxton. "High temperature corrosion studies in a oil-fired rig: The effect of fuel impurities on the corrosion of austenitic steels", Central Electricity Research Laboratories, Report RD/L/R 1696, December 1970.
26. L.D. Pfeil. "Corrosion of heat-resisting alloys in the presence of fuel-oil ash", British Petroleum Equipment News, Vol. 7, No. 4-5, 1957, pp 54-69.
27. J.J. Demo. "Hot ash corrosion of high temperature equipment", Materials Performance, Vol 19, No 3, 1980, pp 9-15.
28. A.L. Plumley, J.A. Burnett and V. Vaidya. "Fireside corrosion in utility boilers- An update", 21st Annual Conference of Metallurgists (Canadian Institute of Mining and Metallurgy), Toronto, Ontario, TIS-7149, August 29-September 3, 1982.
29. J.G. Gonzalez-Rodriguez, J. Porcayo-Calderón and A. Martínez-Villafañe. "A novel technique to control high temperature materials degradation in fossil plants". CORROSION/95 (NACE International), Paper 468.
30. H.J. Blewden, A.B. Hart, J.W. Laxton and C.G. Stevens, "The effect of the gas temperature on fireside corrosion in residual fuel oil-fired boilers", Central Electricity Research Laboratories, Report No RD/L/R 1838, may 1973.
31. S. Brooks, J.M. Ferguson, D.B. Meadowcroft and C.G. Stevens. "Corrosion above 700°C in oil-fired combustion gases", in Materials and Coatings to Resist High Temperature Corrosion, D.R. Holmes and A. Rahmel, (eds.), Applied Science Publishers LTD, London, (1978), pp 121-138.
32. M. Huerta, M.A. Martinez, A. Martinez-Villafañe, J. Porcayo-Calderón, R. Gomez y F. Reyes. "Monitoreo de temperaturas de metal en gases corrosivos a alta temperatura y altos flujos térmicos". Boletín IIE, septiembre/octubre 1990, vol. 14, Num. 5, Pags 201-207.
33. N.D. Phillips and C.L. Wagoner. "Oil-ash corrosion of superheater alloys in a pilot-scale furnace- Reduction by use of additives", ASME Annual Meeting, Atlantic City, N.J., November 29-December 4, 1959, paper 59-A-281.
34. A.A. Ots, Ya.P. Laid and Kh.Kh. Siuk. "Features of the calculation of depth of corrosion of tubes of the heating surfaces of boilers with different temperatures of gases", Teploenergetika, Vol 33, No 4, 1986, pp 19-22.
35. A.H. Rudd. "Boiler design for reliability with normal and abnormal fuels". Babcock & Wilcox, Technical paper BR-1222.
36. D. Lopez-Lopez, A. Wong-Moreno and L. Martínez, "Corrosion and carburization of non-cooled boiler components". CORROSION/95 (NACE International), Paper 464.
37. P.A. Antikain, V.M. Zusman, K.J. Vasyuchkova, G.N. Samarets. "Corrosion of convective superheater supports in boilers operating on oil", UDC 620.193.2, pp 29-33 (Teploenergetika, 1972, vol. 19, no. 1, pp 25-29)
38. S.P. Castle, D.B. Peplow. "Corrosion of superheater spacers and hangers", British Power Engineering, February 1962, pp 59-62.
39. J. Cortier. "Corrosion of superheater spacers in a boiler burning fuel oil low in sodium and vanadium", in International Conference on the Mechanism of Corrosion by Fuel Impurities, L.M. Wyatt and G.J. Evans (eds), (Butterworths, Marchwood, England, may 1963), pp 531-541.
40. U. Heubner and F. Hofmann. "Special aspects of localized high-temperature corrosion", Werkstoffe und Korrosion, Vol 40, 1989, pp 363-369.

41. T.N. Rhys-Jones, J.R. Nicholls and P. Hancock. "Effects of SO₂/SO₃ on the efficiency with which MgO inhibits vanadic corrosion in residual fuel fired gas turbines", Corrosion Science, Vol. 23, No. 2 1983, pp 139-149.
42. R.K. Sinha. "A review of high temperature fireside corrosion and its control by chemical additives", CORROSION/91, (NACE International) paper 241.
43. S.H. Stoldt, R.P. Bennett and D.C. Meier. "Chemical control of heavy fuel oil ash in a utility boiler", Materials Performance, Vol 19, No 2, 1980, pp 28-35.
44. J.H. Swisher and S. Shankararayan. "Inhibiting vanadium-induced corrosion", Materials Performance, Vol 33, No 9, 1994, pp 49-53.
45. R.A. Petrosyan. "External metal corrosion in boiler units", UDC 620.193.2, pp 9-14 (Teploenergetika, 1972, vol. 19, no. 1, pp 11-15)
46. G.L. Swales and D.M. Ward. "Strengthened 50% chromium, 50% nickel alloy (In 657) refinery heater tube supports to combat fuel ash corrosion- A review of service case histories", Materials Performance, Vol 19, No 12, 1980, pp 20-29.

CAPITULO II

ASPECTOS ELECTROQUIMICOS DE LA CORROSION POR SALES FUNDIDAS

En el Capítulo I se dio una amplia explicación de las condiciones y mecanismos involucrados en la formación de compuestos de vanadio precursores de la corrosión, en alta temperatura, de los componentes metálicos de los generadores de vapor. Por lo que en este capítulo se tratará con aquellos conceptos que ayuden al entendimiento de la naturaleza electroquímica de la corrosión por sales fundidas.

Aunque la corrosión inducida por sales fundidas se puede describir de una manera unificada, es útil subdividirla en^[1]:

- Corrosión causada por sulfatos alcalinos y sulfatos alcalinos complejos, y
- Corrosión causada por óxidos ácidos (V_2O_5)

En general la corrosión por sales fundidas es un proceso de oxidación acelerada de un metal o aleación cuya superficie está cubierta por una película delgada de sal a alta temperatura y en un ambiente oxidante. El sulfato de sodio es la sal más común involucrada en la corrosión por sales fundidas, y este proviene de la combustión de combustibles que contienen S y aire conteniendo NaCl. Otra especie particularmente peligrosa en el proceso de corrosión por sales fundidas es el vanadio, el cual proviene de combustible pesados.

Muchos sistemas ingenieriles importantes (turbinas de gas, generadores de vapor, incineradores, diferentes procesos petroquímicos) operan a altas temperaturas (600-1000°C) e involucran el contacto de materiales metálicos o cerámicos con gases de combustión u otros gases oxidantes que contienen las impurezas antes mencionadas. Cuando los gases se van enfriando estas impurezas pueden condensar como películas de sal fundida sobre los materiales para generar una condición altamente corrosiva. Independientemente del tipo y modo de deposición de la sal, este tipo de corrosión introduce una degradación severa a una velocidad tal que excede la de oxidación en aire a la misma temperatura. Entonces en un ambiente donde puede ocurrir este tipo de corrosión, la resistencia del material o recubrimiento a la corrosión es más importante que la resistencia a la oxidación^[2].

En un proceso de corrosión activo el metal es oxidado, y obviamente es necesario un oxidante(s) para consumir los electrones liberados por la oxidación del metal, para ello es necesario el transporte del oxidante(s) a través de la película de sal fundida que cubre la superficie del metal y

algunas veces es el paso limitante para que el proceso de corrosión se lleve a cabo. Los factores más importantes involucrados en la corrosión por sales fundidas son^[2]:

- Generalmente las sales fundidas son conductores electrolíticos tales que el ataque debe ser de naturaleza electroquímica,
- las sales fundidas de oxianiones (sulfatos, carbonatos, nitratos, etc.) exhiben un comportamiento ácido-base, y
- generalmente las aleaciones metálicas no tienen un régimen de estabilidad termodinámica mutua con una sal fundida, por lo que es común que se forme un producto de corrosión por la reacción de la sal con el sustrato metálico.

Una forma de contrarrestar los efectos de la corrosión por sales fundidas es logrando que sobre los sustratos metálicos se forme una costra de óxido con baja velocidad de crecimiento, compacta y solamente ligeramente soluble en el fundido.

2.1 CARACTER ACIDO-BASE DE LAS SALES FUNDIDAS

Una característica importante de las sales fundidas es su carácter ácido-base, donde el componente ácido puede considerarse como $\text{SO}_3(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$, o $\text{NO}_2(\text{g})$ en el caso de sulfatos, hidróxidos, carbonatos y nitratos alcalinos, respectivamente. No obstante que el uso de los componentes básicos SO_4^{2-} , OH^- , CO_3^{2-} , y NO_3^- , es más común en este tipo de sales, también se puede elegir alternativamente al ion óxido. Estas clasificaciones se basan en los conceptos ácido-base de Lewis y Lux-Flood, respectivamente. Por ejemplo, considerando el caso más sencillo para un fundido de Na_2SO_4 , se tiene el siguiente equilibrio:



$$\log a_{\text{Na}_2\text{O}} + \log P_{\text{SO}_3} = \Delta G_2^\circ / 2.303 RT = -16.7 \text{ a } 1200^\circ\text{K} \quad (2.2)$$

donde el parámetro $-\log a_{\text{Na}_2\text{O}}$ se puede tomar como una medida inequívoca de la basicidad de la sal (libre de los problemas asociados con la elección alternante que involucra especies iónicas; $-\log [\text{O}^{2-}] \cong P_{\text{O}_2}$). De acuerdo a la ecuación anterior, el considerar $-\log a_{\text{Na}_2\text{O}}$ (basicidad) o $\log P_{\text{SO}_3}$ (acidez) es redundante para Na_2SO_4 , además la presión parcial de SO_3 en equilibrio con Na_2SO_4 fija la actividad de Na_2O o la basicidad del fundido^[2,3,4].

También es posible una designación ácido-base, para el caso de soluciones de sales más complejas de acuerdo a las siguientes sugerencias^[2]:

- La basicidad de una sal fundida que contenga sólo cationes sodio, pero aniones mixtos (sulfato, vanadato y cloruro), el parámetro $-\log a_{\text{Na}_2\text{O}}$ aún es válido.
- Para un sistema con un anión, carbonato por ejemplo, pero cationes mixtos (sodio, potasio y litio), el parámetro de acidez $\log P_{\text{CO}_2}$ es válido.

- Para soluciones más complejas (aniones y cationes mixtos) no es aparente un formalismo para designar el comportamiento ácido-base

En la teoría de Lewis, la basicidad se define como la habilidad para donar carga electrónica, y la acidez como la habilidad para aceptar carga electrónica. En el caso de los óxidos, el anión óxido es el donador de carga y su comportamiento se ve modificado por el catión, y en este caso la acidez del catión incrementa al aumentar su carga positiva y al disminuir su radio. Por ejemplo, los iones sodio (carga +1, radio 0.095 nm) polarizan débilmente al anión óxido en Na_2O tal que éste último retiene un carácter básico residual, mientras que con V_2O_5 , los cationes vanadio (carga +5, radio 0.059 nm) polarizan suficientemente a los aniones oxígeno tal que su habilidad para donar carga se ve reducida y el V_2O_5 muestra una naturaleza ácida. Así, cada especie óxido tiene una característica ácida (o básica), y la tendencia de reacción entre óxidos dependerá, como primera aproximación, de la diferencia entre sus relativas fuerzas ácidas o básicas^[5].

2.2 DIAGRAMAS DE ESTABILIDAD DE FASES

Como en soluciones acuosas, el diagrama de estabilidad termodinámica de fases fundidas se representa por los diagramas de Pourbaix en función del potencial redox y un parámetro ácido-base. La ordenada $\log P_{\text{O}_2}$ se podría relacionar al potencial de electrodo si se tuviera un electrodo de referencia adecuado que indicara el $\log P_{\text{O}_2}$. La basicidad del fundido se expresa en términos de la actividad termodinámica del óxido de sodio, $a_{\text{Na}_2\text{O}}$, relativo a óxido de sodio puro. La abscisa $-\log a_{\text{Na}_2\text{O}}$ también se puede considerar un potencial de electrodo, si se tuviera un electrodo de referencia adecuado que indicara el $\log a_{\text{Na}_2\text{O}}$. Este electrodo sería equivalente a un electrodo de pH en solución acuosa. Desafortunadamente, la convención aceptada para los diagramas de Pourbaix en sistemas de sales fundidas, grafica la abscisa como $-\log a_{\text{Na}_2\text{O}}$, con alta basicidad a la izquierda y baja basicidad a la derecha (opuesto a la convención para diagramas de soluciones acuosas)^[6].

En la figura 2.1 se muestra el diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-S-O a 900°C ^[7]. El amplio campo de estabilidad del Na_2SO_4 del diagrama de estabilidad de fases, ha sido dividido en secciones que denotan las especies iónicas minoritarias dominantes, suponiendo un comportamiento de solución ideal. Este procedimiento es especialmente ventajoso para el desarrollo de interpretaciones para reacciones químicas y electroquímicas usando el criterio de que las reacciones espontáneas involucran el consumo de especies inestables y la formación de productos estables para condiciones ambientales locales. En la interpretación de experimentos no tiene sentido sugerir la reacción de una especie que difícilmente estaría presente, ni la formación de un producto que no sería estable. La construcción de tales diagramas requiere solamente el conocimiento de las energías de formación de Gibbs de los compuestos en un sistema dado ^[2, 3, 4].

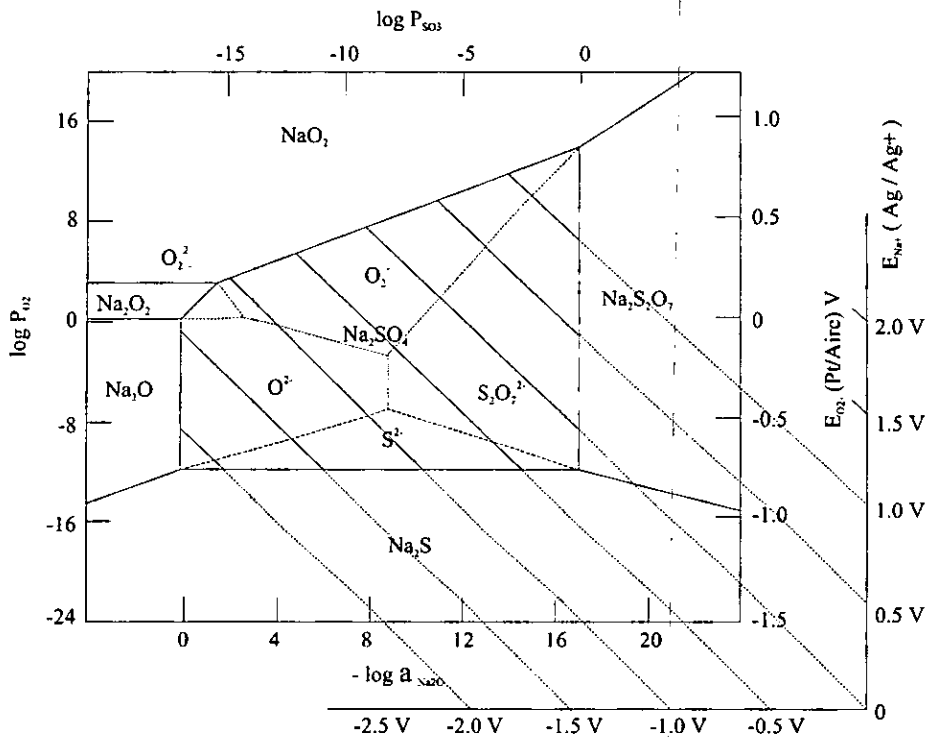


Figura 2.1 Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-S-O a 900°C^[7].

De manera similar, en la figura siguiente se muestra el diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-V-O-S a 900°C^[8].

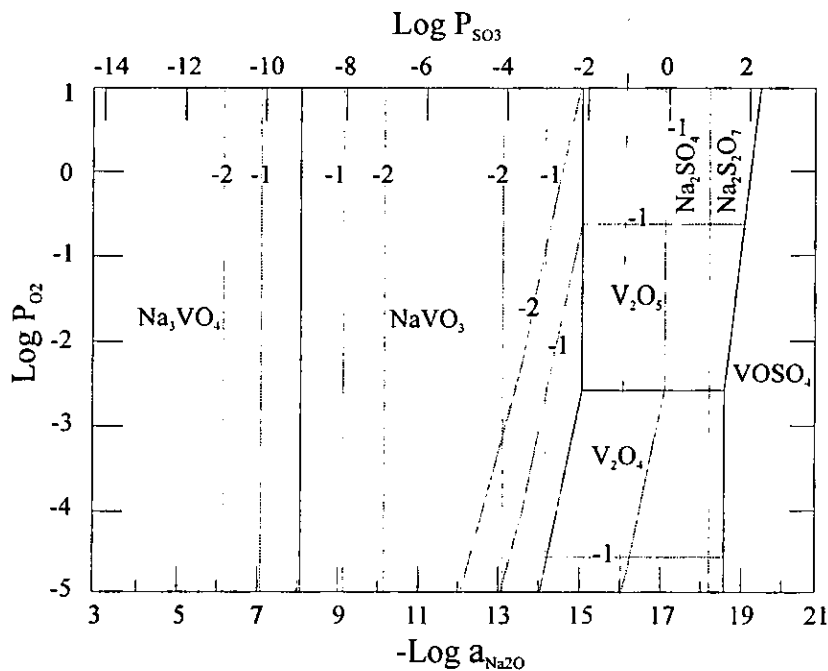


Figura 2.2. Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-V-O-S a 900°C^[8].

De acuerdo a Rapp^[2, 3, 4] es posible medir exactamente el estado químico local en la sal a través de los diagramas de estabilidad de fases. Para lo cual se han desarrollado un par de electrodos tubulares de estado sólido, los cuales forman una celda conductora de iones sodio y una celda conductora de iones oxígeno, cuyos potenciales de circuito abierto indican el potencial de oxidación y la basicidad local de la sal.

Para cuantificar y generalizar la estabilidad de los vanadatos y su efecto sobre la solubilidad ácida de los óxidos, Hwang y Rapp^[8] suponiendo una solución ideal para el sistema 0.7Na₂SO₄-0.3NaVO₃ derivaron la distribución de equilibrio de los derivados del vanadato dados en la figura 2.3. A partir de esta figura se puede cuantificar las estabilidades de los vanadatos al menos bajo la suposición de una solución ideal. En la presencia de una o dos especies aniónicas de vanadatos dominantes, la basicidad del fundido es amortiguada contra cambios drásticos y rápidos en la basicidad del fundido.

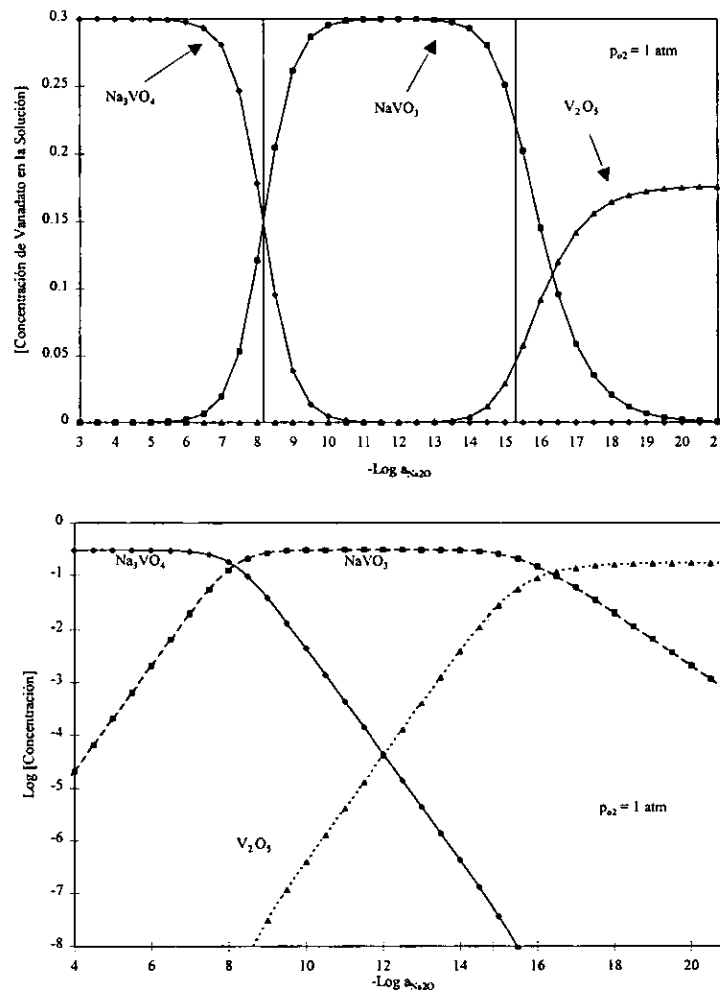
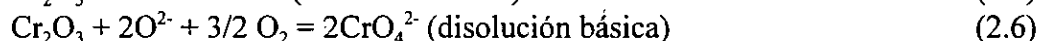
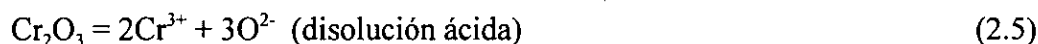
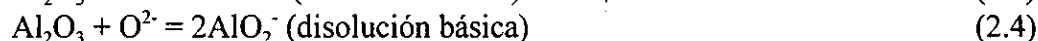
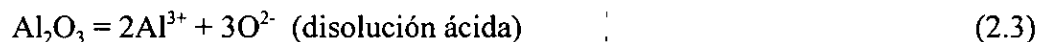


Figura 2.3 Concentración de equilibrio de Na_3VO_4 , NaVO_3 y V_2O_5 en una solución Na_2SO_4 -30% NaVO_3 a 900°C ^[8].

2.3 SOLUBILIDAD DE LOS OXIDOS EN SALES FUNDIDAS

A partir de los diagramas de estabilidad, como los mencionados anteriormente, si se graficaran los campos de estabilidad de los óxidos se observaría que los óxidos sólidos exhiben una solubilidad ácida y básica en la solución fundida. En principio esta solubilidad podría ser graficada conociendo los valores de los coeficientes de actividad de los iones soluto, de acuerdo a las reacciones (para el caso de la solubilidad de Al_2O_3 y Cr_2O_3 en Na_2SO_4):



Alternativamente, a falta del conocimiento de los coeficientes de actividad de los solutos, o deseando probar la validez de las ecuaciones anteriores, se puede determinar experimentalmente la solubilidad de los óxidos en función de P_{O_2} y $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ [2,3,4].

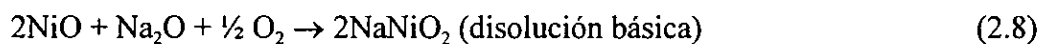
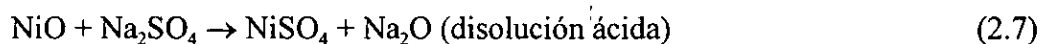
Generalmente las curvas de solubilidad de los óxidos, tienen pendientes específicas para los solutos básicos y ácidos los cuales son decididos por los coeficientes estequiométricos de las reacciones de disolución. Las curvas de solubilidad de algunos óxidos pueden ser complicadas por la presencia de más de dos solutos.

2.3.1 Solubilidad en Soluciones de Na_2SO_4

Una consideración importante que debe tomarse en cuenta para la elección de un óxido protector es que solubilidad en un medio fundido sea baja. Rapp y col. [8, 9, 10, 11, 12, 13, 14] han realizado diversos estudios para determinar la solubilidad de algunos óxidos de interés en el campo de la corrosión por sales fundidas, principalmente en Na_2SO_4 . En la figura 2.4 se muestra una compilación de las solubilidades medidas en esta sal a 1200°K y 1 atmósfera de O_2 . Estos datos son particularmente útiles para interpretar cualquier mecanismo de disolución/reprecipitación de óxidos en películas de sal delgadas con gradientes en las actividades de oxígeno y Na_2O . En esta figura se incluye la línea para SiO_2 , el cual no forma solutos iónicos dominantes en el rango de basicidad reportado, por lo que su solubilidad es independiente de la basicidad.

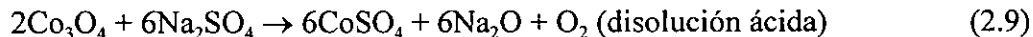
Las reacciones de disolución ácida y básica propuestas para los óxidos ilustrados en la figura 4 son las siguientes:

- El óxido de níquel se disuelve como sulfato de níquel (Ni^{2+}) en condiciones ácidas y como niquelato de sodio (NiO_2^-), como níquel trivalente, en condiciones básicas de acuerdo a [9]:



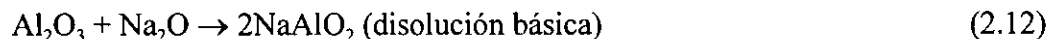
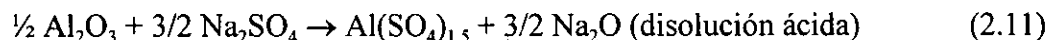
con un mínimo en su solubilidad a $-\log_{\text{Na}_2\text{O}} = 10.3$, y coeficientes de actividad de 0.12 y 50, respectivamente.

- El óxido de cobalto se disuelve como sulfato de cobalto (Co^{2+}) en condiciones ácidas y como NaCoO_2 (CoO_2^-) en condiciones básicas de acuerdo a^[9]:



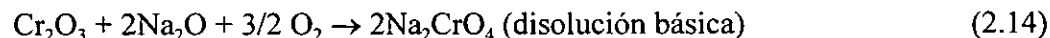
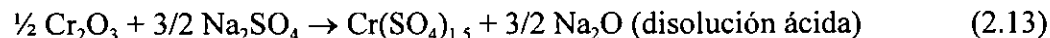
con un mínimo en su solubilidad a $-\log_{\text{Na}_2\text{O}} = 9.2$, y coeficientes de actividad de 2.5 en condiciones ácidas.

- El óxido de aluminio se disuelve como sulfato de aluminio (Al^{3+}) en condiciones ácidas y como NaAlO_2 (AlO_2^-) en condiciones básicas de acuerdo a^[10]:



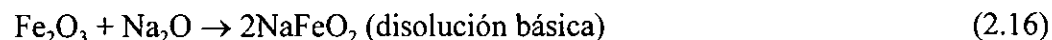
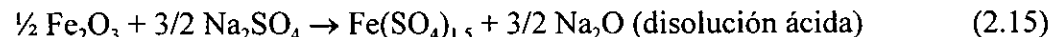
con un mínimo en su solubilidad a $-\log_{\text{Na}_2\text{O}} = 15.4$, y coeficientes de actividad de 2.3 y 3.6, respectivamente.

- El óxido de cromo se disuelve como sulfato de cromo (Cr^{3+}) en condiciones ácidas y como Na_2CrO_4 (CrO_4^{2-}) en condiciones básicas de acuerdo a^[8]:



con un mínimo en su solubilidad a $-\log_{\text{Na}_2\text{O}} = 15.3$, y coeficientes de actividad de 5.8 y 4.6, respectivamente.

- El óxido de hierro (Fe_2O_3) se disuelve como $\text{Fe}(\text{SO}_4)_{1.5}$ (Fe^{3+}) en condiciones ácidas y como NaFeO_2 (FeO_2^-) en condiciones básicas de acuerdo a^[11]:



con un mínimo en su solubilidad a $-\log_{\text{Na}_2\text{O}} = 12.9$, y coeficientes de actividad de 3.6×10^{-3} y 250, respectivamente (los valores no son muy confiables debido a la incertidumbre en los datos termodinámicos disponibles). Otros estudios realizados a presiones reducidas en el régimen de estabilidad del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4 muestran que los solutos básicos de estos óxidos son los iones FeO_2^- mientras que los solutos

ácidos son el Fe^{3+} o Fe^{2+} dependiendo de la presión parcial de oxígeno y de la basicidad del fundido^[12].

- Dentro del régimen de estabilidad del sistema Na-Si-S-O a 900°C y 1 atm de O_2 , el óxido de silicio no muestra ninguna tendencia en su solubilidad por lo que se concluye que la disolución de SiO_2 en Na_2SO_4 es un proceso de disolución física, donde este óxido se disuelve como moléculas o complejos de SiO_2 sin reacción química. Ya que la formación de un silicato de acuerdo a la reacción^[13]:



indica necesariamente una dependencia de la solubilidad con la actividad de Na_2O .

Otros estudios realizados en mezclas de sulfatos ternarios indican un aumento en la solubilidad del Cr_2O_3 hasta de seis ordenes de magnitud. De igual manera se observa un aumento en la solubilidad del SiO_2 en tres ordenes de magnitud^[15].

Jacobson^[16, 17] en sus estudios encontró que el SiO_2 no reacciona en Na_2SO_4 en ambientes ácidos, debido a que la reacción:



no es termodinámicamente favorecida (a 1000°C, $\Delta G = 147.5$ kJ/mol).

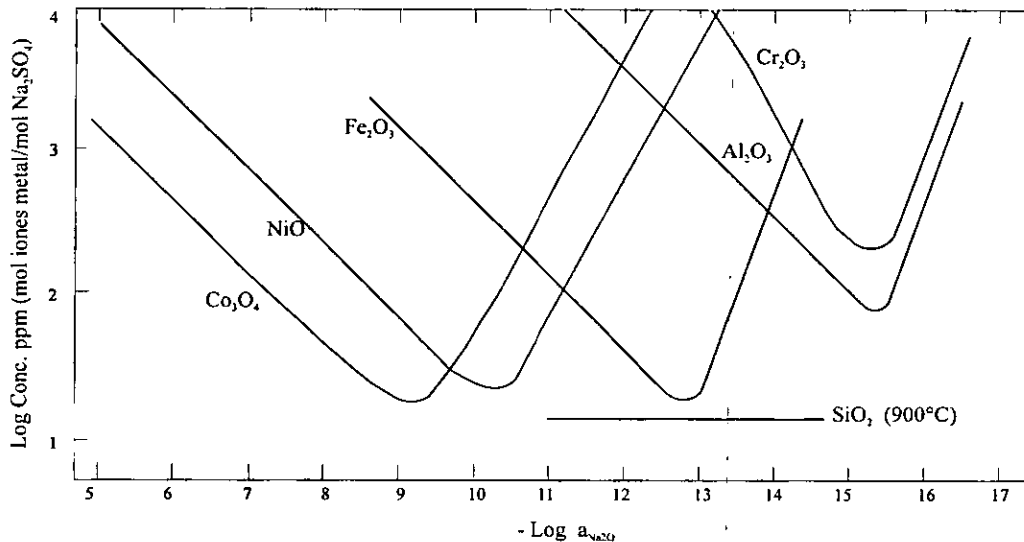


Figura 2.4 Solubilidades de óxidos medidas en Na_2SO_4 fundido a 1200°K y 1 atm de O_2 ^[3].

A partir de la figura 2.4 debe hacerse notar la diferencia que existe de seis ordenes de magnitud para los óxidos Co_3O_4 o NiO y Al_2O_3 o Cr_2O_3 (referido al valor de $-log a_{Na_2O}$ para la

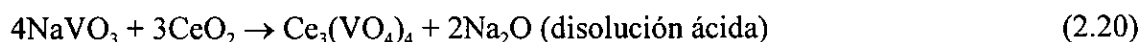
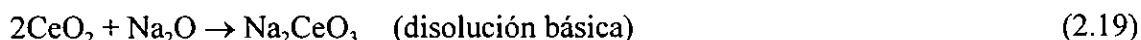
solubilidad mínima), con lo que se enfatiza la importancia de la química local en una película de sal fundida en el proceso de corrosión.

Otros investigadores también han realizado estudios de solubilidad de algunos óxidos y sus resultados concuerdan con los reportados arriba^[18, 19].

2.3.2 Solubilidad en Soluciones Sulfato-Vanadato

Zhang y Rapp^[14] midieron la solubilidad de los óxidos CeO_2 , HfO_2 y Y_2O_3 en función de la basicidad del fundido a 1200K en $0.7\text{Na}_2\text{SO}_4-0.3\text{NaVO}_3$, y la solubilidad de CeO_2 en Na_2SO_4 .

En el caso del CeO_2 se observó que su solubilidad en el fundido sulfato-vanadato, depende de la basicidad donde las reacciones de disolución son las siguientes:



Los autores mencionan que para la última reacción la etapa final puede verse como una solución diluida de iones Ce^{4+} disueltos en una solución mixta, donde los iones O^{2-} son acomplejados por los iones reactantes de VO_3^- para formar como producto a los iones VO_4^{3-} y esta es la fuerza directora importante para la disolución ácida, y en efecto la solubilidad mínima para el CeO_2 se sitúa a altos valores de basicidad del fundido (ver figura 2.5(a)).

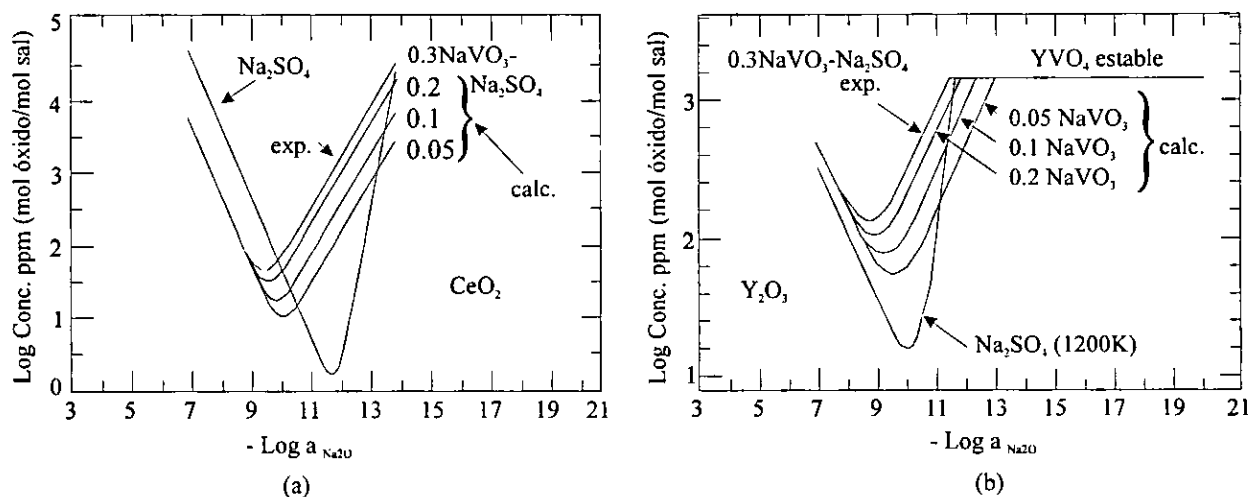


Figura 2.5 Solubilidades para (a) CeO_2 , y (b) Y_2O_3 , en Na_2SO_4 y $\text{Na}_2\text{SO}_4-x\text{NaVO}_3$, a 900°C en 1 atm O_2 ($x = 0.3, 0.2, 0.1$ y 0.05)^[9].

Resultados similares se encontraron para los óxidos HfO_2 y Y_2O_3 (figura 2.5(b)). Aunque la solubilidad ácida del CeO_2 se puede describir por la energía de formación de Gibbs y el coeficiente de actividad para el soluto $\text{Ce}_3(\text{VO}_4)_4$, cualitativamente la reacción más importante involucra la

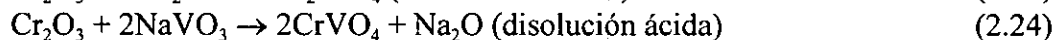
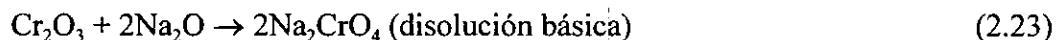
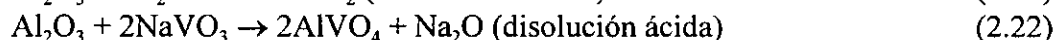
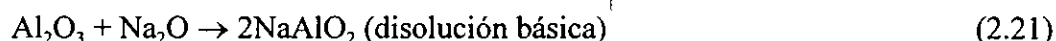
conversión de iones metavanadato a iones ortovanadato. Por esta razón Zhang y Rapp infirieron que las solubilidades ácidas de muchos óxidos deberían de incrementar similarmente por la presencia de iones metavanadato.

Para establecer el significado del componente vanadato en el proceso de dilución de los óxidos, también se midió la solubilidad del CeO_2 en Na_2SO_4 fundido a 1200°C en función de la basicidad del fundido. La figura 2.5(a) muestra una comparación de estos resultados, la solubilidad mínima en Na_2SO_4 se sitúa en valores mucho más ácidos y la magnitud de la solubilidad mínima es mucho más baja. En otras palabras, el componente 0.3NaVO_3 causó un incremento importante en la solubilidad ácida, y se puede esperar un efecto similar para muchos óxidos, ya que el anión de los solutos ácidos cambia de SO_4^{2-} a VO_4^{3-} .

Podría creerse que la adición de un ácido fuerte a un fundido de Na_2SO_4 incrementaría la acidez del fundido porque el ion vanadato se acomplejaría con aniones oxígeno, sin embargo estos estudios mostraron que el acomplejamiento de los aniones oxígeno sólo desplazaron ligeramente la acidez del fundido (en la dirección básica) y pero la solubilidad de los óxidos es alterada grandemente al aumentar su solubilidad ácida.

Con base en la concentración de equilibrio de los distintos vanadatos (figura 2.3) y suponiendo una actividad constante para el soluto ácido del CeO_2 en el fundido $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaVO}_3$, Hwang y Rapp calcularon su solubilidad a otras concentraciones de NaVO_3 (figura 2.5(a) y 2.5(b))^[8]. De estos estudios se observa que aún a bajas concentraciones de NaVO_3 (0.05 molar) existe un incremento importante en la solubilidad ácida de los óxidos.

Siguiendo el mismo procedimiento y suponiendo que el coeficiente de actividad para el soluto ácido de Al_2O_3 y Cr_2O_3 en Na_2SO_4 es el mismo que en fundidos $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaVO}_3$, los autores calcularon la solubilidad de estos óxidos^[8]. En la figura 2.6(a) y 2.6(b) se muestran los resultados donde la disolución ácida y básica se describe de acuerdo a las siguientes reacciones:



De esta figura se observa que las solubilidades de estos óxidos es mayor en soluciones sulfato-vanadato e incrementa lentamente a partir de su solubilidad mínima al disminuir la basicidad del fundido y alcanza un valor constante. Esta observación indica que las solubilidades ácidas de los óxidos metálicos M_2O_3 (en soluciones sulfato-vanadato extremadamente ácidas donde el compuesto dominante de vanadio sea V_2O_5) se espera que sea independiente de la basicidad del fundido de acuerdo a la reacción:



Evidentemente tal comportamiento, calculado con base en suposiciones simplificadas acerca de las propiedades termodinámicas de las soluciones, requiere sustento experimental.

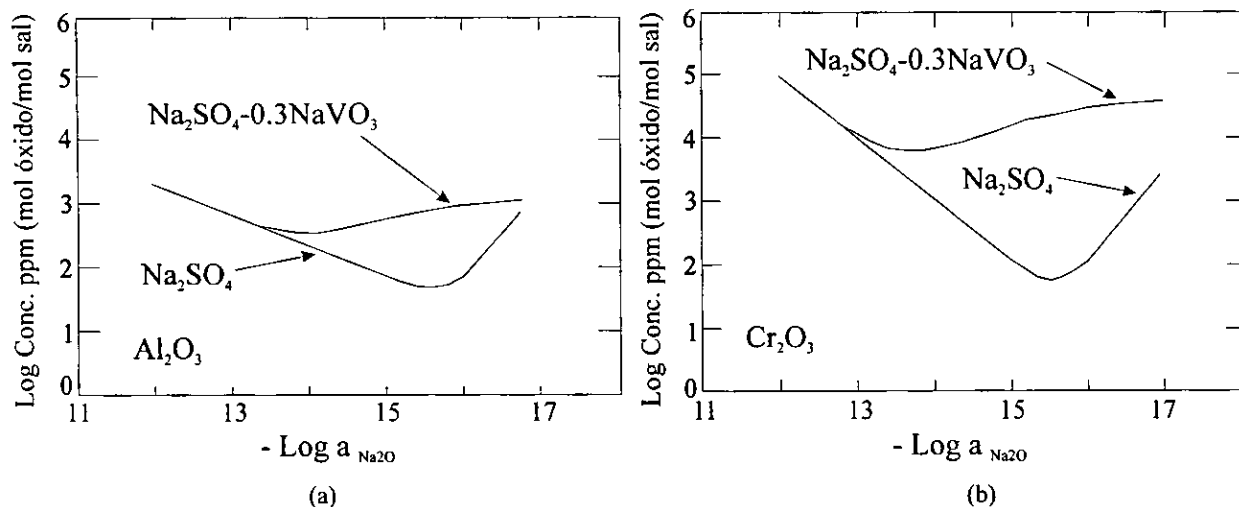


Figura 2.6 Solubilidades para (a) Al_2O_3 , y (b) Cr_2O_3 , en Na_2SO_4 y Na_2SO_4 -30%mol NaVO_3 a 900°C en 1 atm O_2 [1].

2.4 MECANISMO ELECTROQUIMICO PARA CORROSION POR SALES FUNDIDAS

La corrosión asistida por sulfato de sodio es el sistema más estudiado, y en este caso la corrosión generalmente denominada corrosión en caliente tipo I se observa en el rango de temperaturas de 825 - 950°C cuando una película de sal condensada es claramente líquida (el punto de fusión del Na_2SO_4 es 884°C). La microestructura típica de este tipo de corrosión muestra una precipitación de sulfuros y un correspondiente agotamiento del componente reactivo en el sustrato, además, los productos de corrosión externos frecuentemente exhiben precipitados de óxidos dispersos en la película de sal.

Estudios realizados^[20, 21, 22, 23, 24] muestran como una característica importante, o huella del proceso de corrosión asistida por sales fundidas, la disolución y reprecipitación de la costra de óxido protectora. Con base en esto Rapp y Goto^[6] proponen el siguiente mecanismo que trata de condensar las observaciones experimentales para explicar el proceso de corrosión por sales fundidas.

2.4.1 Mecanismos de Disolución

Rapp y Goto^[6] sugieren como criterio, para que exista una corrosión continua (estable) por sales fundidas de un metal puro, que el gradiente de solubilidad del óxido protector (como especies de soluto básico o ácido) en la película de sal sea negativo en la interfase óxido-sal fundida.

$$[d(\text{solubilidad del óxido})/dx]_{x=0} < 0 \quad (2.26)$$

Con esta consideración (como se ilustra en la figura 2.7), el óxido protector se disolverá a su concentración de saturación en la interfase óxido-sal fundida. Entonces los iones soluto difundirán hacia un gradiente de concentración menor en la película de sal y reprecipitarán como partículas no protectoras donde la solubilidad del óxido es menor.

Debido a que un óxido reprecipitado no puede formarse como una capa continua protectora, se espera un producto de óxido poroso y voluminoso disperso en la película de sal, y en efecto esta morfología es representativa de los productos de corrosión. Este modelo se puede considerar como un criterio empírico que supone un equilibrio local en la interfase óxido-sal y a través de la película de sal.

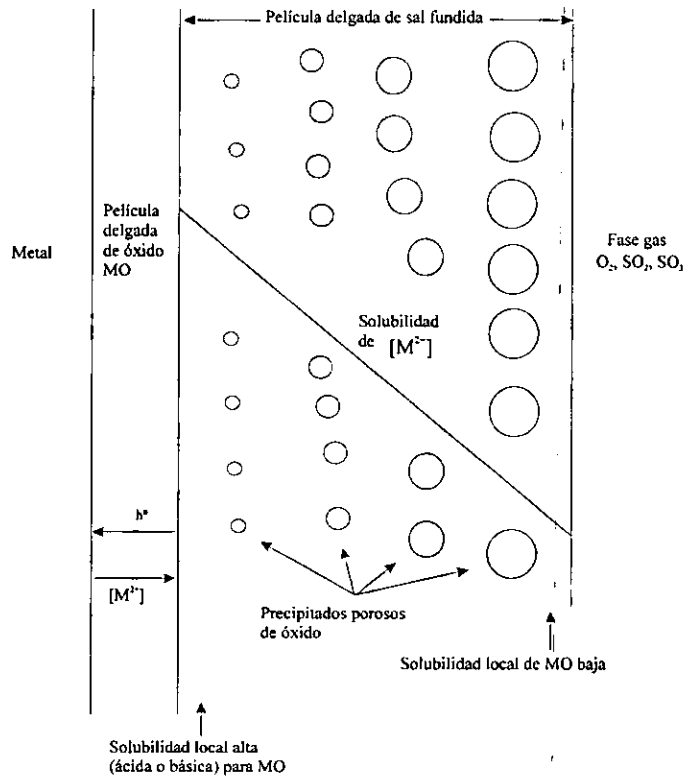


Figura 2.7 Reprecipitación de un óxido poroso MO apoyado por el gradiente de solubilidad en la película de sal fundida ^[6].

En el modelo de disolución ácido-básico para un metal puro propuesto por Rapp y Goto^[6], se sugiere que el gradiente en la solubilidad del óxido protector en la película de sal se establece por la variación local de la actividad del óxido de sodio, y quizá P_{O_2} , a través de la película de sal. Donde estas condiciones se establecen principalmente por la basicidad generada en el sitio de la reacción de reducción electroquímica, también como la interacción química entre el oxidante y la sal.

Considerando el caso más simple que involucraría la presencia de un sólo óxido protector, en la figura 2.8 se observa la combinación de condiciones que conducirán a la precipitación del óxido después de la disolución ácido o básico. El conjunto de condiciones ilustradas en la figura 2.8, establece y mantiene la corrosión continua de un metal puro de acuerdo al modelo de la figura 2.7 y la ecuación $[d(\text{solubilidad del óxido})/dx]_{x=0} < 0$, o también para un componente de una aleación. La solubilidad de algunos óxidos (Cr_2O_3 y Fe_2O_3) también depende de P_{O_2} , de tal forma que sería más adecuado un diagrama en tres dimensiones. De acuerdo a los casos A y C (figura 2.8), el gradiente de basicidad en la película de sal está en dirección opuesta, pero entonces el modo de disolución del

óxido también es opuesto. Para el caso B se espera una corrosión sostenida si las basicidades locales en las interfaces I y II se sitúan en el mínimo de la curva de solubilidad. Para el caso A y C, si las basicidades en las interfases I y II fueran invertidas, entonces la película de sal fundida se saturaría con el óxido consistente con la basicidad de la interfase I, después la reacción de disolución se pararía (condición de no corrosión).

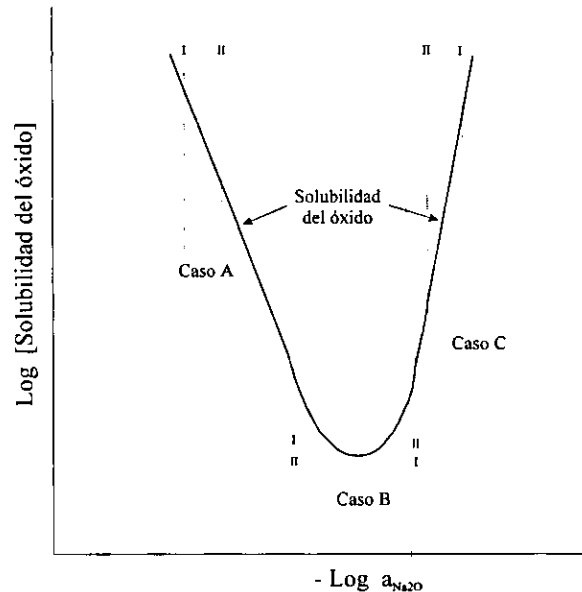


Figura 2.8 Corrosión continua de un metal puro (I en la interfase óxido-sal, y II es la interfase sal-gas) ^[6].

Rapp y Goto^[6] sugieren que la reacción de reducción electroquímica debería de crear una condición de alta basicidad local, debido a que las reacciones de reducción pueden generar iones óxido como productos de reacción. El modelo electroquímico propuesto para la corrosión por sales fundidas de un metal puro "pasivado" se ilustra en la figura 2.9.

- Si la película de sal fundida contiene solamente una baja concentración de iones metálicos, entonces la reducción de las especies oxidantes, disueltas en la película de sal, debe ocurrir en la interfase óxido-sal, donde los electrones son suministrados directamente de la reacción de oxidación del metal (figura 2.9a). En este caso, la interfase óxido-sal debería ser el punto más básico en la película de sal fundida. Dependiendo de la curva de solubilidad del óxido, los solutos ácidos o básicos del óxido deberán formarse en ese punto.
- En la figura 2.9b, el sitio para la reducción de las especies oxidantes ha sido cambiado a la interfase sal fundida-gas debido a que la carga electrónica es transportada a través de la sal por contradifusión de dos iones metálicos de diferente valencia, o como conducción electrónica en la película debido a salto de electrones entre especies metálicas transientes. En este caso el sitio más básico debería ser la interfase sal fundida-gas. De esta manera, el gradiente en basicidad a través de la película de sal podría ser decidida por la ubicación de la reacción de reducción electroquímica

(generalización válida para la corrosión de aleaciones multicomponentes y sus impurezas en la película de sal). Para determinar si un gradiente de basicidad soporta el hecho de una disolución-reprecipitación continua de la costra de óxido, esto debe ser decidido por el análisis de la figura 2.8. Claramente, el cambio de la reacción de reducción a la interfase sal fundida-gas puede acelerar solamente el paso de reducción electroquímica, ya que la necesidad de que el oxidante difunda, a través de la película de sal, se evita.

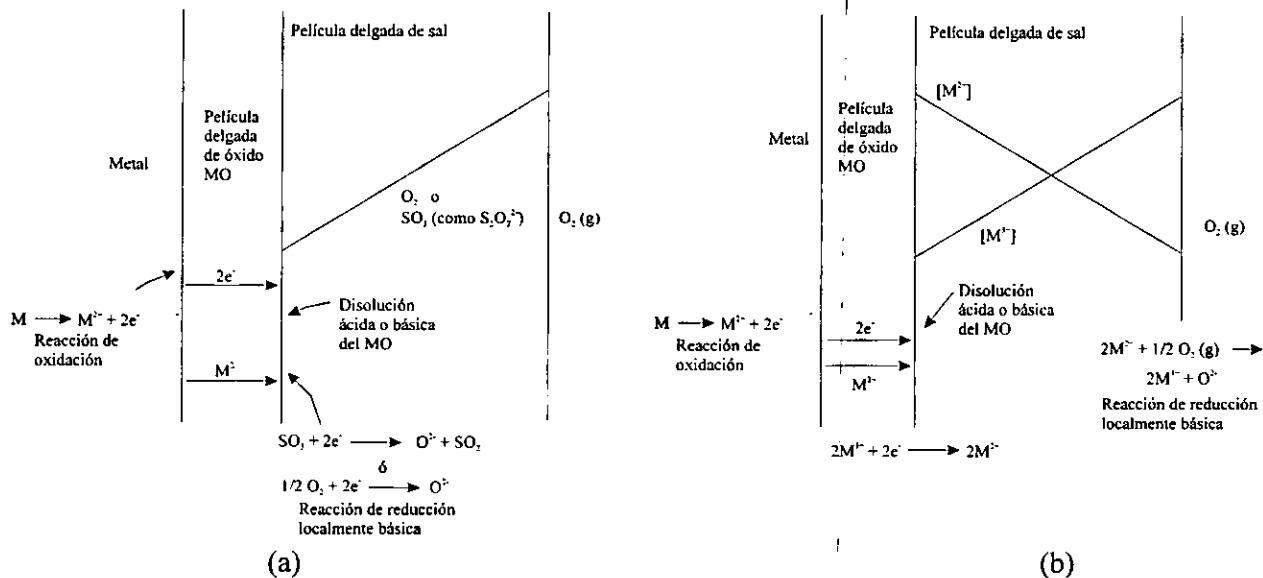


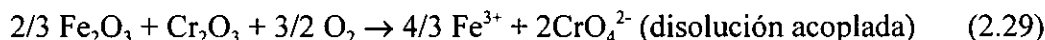
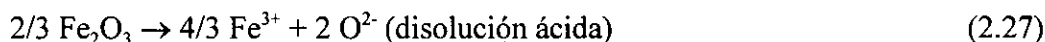
Figura 2.9 Reducción catódica de SO₃ (como S₂O₇²⁻) u oxígeno molecular para (a) una alta permeabilidad de SO₃ o O₂ en una película de sal delgada, (b) alta concentración y difusividad de M²⁺ y M³⁺, o conducción electrónica, en una película de sal delgada [2, 6].

Con relación a este mecanismo, Shores^[25] hace notar la importancia del espesor de la película de sal en combinación con la composición del gas, para decidir si se mantiene una relación ácido-base realista en la interfase óxido-sal fundida. Una película de sal gruesa en ambientes diluidos en SO₃ no puede evitar un cambio a condiciones básicas en el sustrato conforme el ion S₂O₇²⁻ es reducido. Pero Rapp^[2] menciona que esto sólo es válido para experimentación que se lleva a cabo en aire u oxígeno. Shores^[25] menciona que las aleaciones severamente corroídas tienen zonas de productos de corrosión porosos y secos, y que el mecanismo ilustrado en la figura 2.7 es más descriptivo de una aleación resistente con una película de óxido extremadamente delgada. Además explica que la disolución ácida de NiO no puede satisfacer el criterio de "gradiente de solubilidad negativo", y sugiere que la química de la película de sal debería ser dominada por el ambiente gaseoso ácido de los productos de combustión.

Con relación a esto, Otsuka y Rapp^[26] sometieron a condiciones de corrosión cupones de Ni preoxidados en Na₂SO₄ a 900°C, y observaron que los cupones de Ni que experimentaron una rápida corrosión, se debió a un ataque por una sal "básica" para formar un soluto básico de NiO. Además, mencionan que la sulfidación del sustrato de Ni incrementó grandemente la basicidad de la película de sal, lo cual fue dominado por la interacción con el sustrato y no con la fase gas. En probetas

sujetas a sales más básicas, también se observó un proceso de corrosión rápido aunque en este caso no se observó sulfidación del sustrato. Con sustratos de Ni de alta pureza fue posible la formación de costras de óxidos más protectoras que inhibieron el proceso de corrosión, y en este caso la química del fundido siempre estuvo del lado ácido de mínima solubilidad del óxido. Concluyen que estos estudios validan el criterio de “gradiente de solubilidad negativo”, el cual puede o no resultar de la sulfidación del sustrato.

A partir de una inspección de las curvas de solubilidad de la figura 2.4, se puede suponer que el contacto simultáneo con sulfato de sodio de dos óxidos con solubilidad mínima a diferente basicidad podría resultar en una disolución sinérgica acelerada de ambos óxidos. Para un ambiente con basicidad situada entre la mínima para los dos óxidos, los iones óxido liberados de la disolución ácida del óxido más básico suministraría los aniones reactantes necesarios para la disolución básica del óxido más ácido. Para corroborar esto, Hwang y Rapp^[27] midieron la cinética para la disolución individual y acoplada para polvos de Fe_2O_3 y Cr_2O_3 a una basicidad de 14 de acuerdo a la figura 2.4.



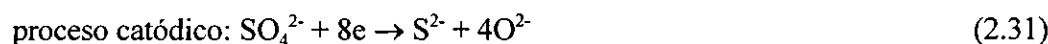
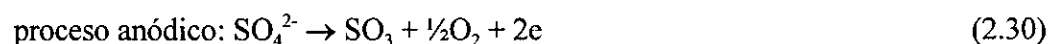
A partir de sus estudios observaron que cada óxido se disuelve más rápido en la presencia del segundo óxido para las mismas condiciones. Puntualizan que la disolución sinérgica representa un problema potencial para las aleaciones para alta temperatura cuyos elementos base (Fe, Ni o Co) forman óxidos básicos en combinación con los elementos protectores de una aleación (Cr o Al) que forman óxidos ácidos. Si la etapa inicial de oxidación que desarrolla las costras protectoras de Cr_2O_3 o Al_2O_3 incluye la presencia de Fe_2O_3 , NiO o CoO, entonces la costra de dos fases conduciría a un ataque acelerado sinérgico de los óxidos ácidos y básicos, con la probable consecuencia de penetración de la costra por la sal y sulfidación del sustrato.

2.4.2 Estudios Electroquímicos en Sulfato de Sodio

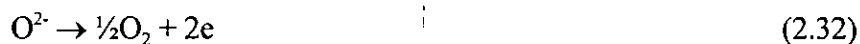
Para determinar la contribución del Na_2SO_4 fundido en el proceso de corrosión por sales fundidas, se han realizado estudios de la velocidad de las reacciones de transferencia de carga sobre un electrodo inerte (para que no existan reacciones que involucren al metal o sus iones).

Cutler y col. mencionan la realización de estudios en diferentes condiciones donde han demostrado que^[28, 29]:

Na₂SO₄ en atmósfera inerte. En este medio se observa la existencia de corrientes límites en las regiones anódica y catódica, donde las reacciones propuestas son:

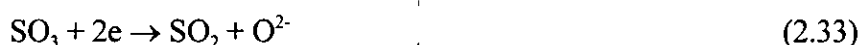


Na_2SO_4 en atmósfera inerte con adición de CaO . Cuando ocurre la adición del ión óxido, O^{2-} , al fundido se observa también un pico en la región anódica (a potenciales menos positivos que la reacción anódica anterior) atribuible a la siguiente reacción:



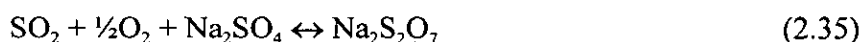
En la región catódica no se observó efecto notable de esta adición, debido a la baja solubilidad del ión óxido. Esto es un indicador de que el oxígeno molecular como tal tiene poco efecto como agente oxidante para metales en presencia de sulfato fundido.

Na_2SO_4 en atmósfera inerte con adición de SO_3 . El efecto de la adición de SO_3 sobre la rama catódica indica claramente que se lleva a cabo su reducción de acuerdo a:



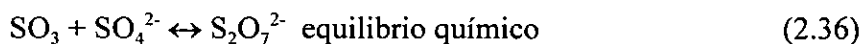
y a potenciales más negativos se observan otros picos que indican otros pasos de reducción como de SO_2 a iones sulfuro.

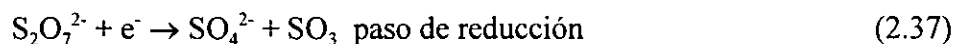
Cutler y Grant^[30] determinaron, a partir de datos de solubilidad y difusión, que la difusión de SO_3 a través de la capa de sulfato fundido sería el proceso de transporte dominante. Andresen^[31] determinó experimentalmente que la solubilidad de SO_2 es diez veces mayor que la de oxígeno, y que esta solubilidad procede de acuerdo a las reacciones:



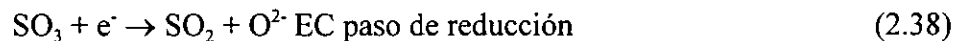
Posteriormente, Shores y Fang^[32] realizaron determinaciones e interpretaciones cuidadosas de las densidades de corriente catódica límite para películas delgadas de Na_2SO_4 fundido sobre Pt expuesto a diferentes mezclas de $O_2/SO_2/SO_3$, y demostraron que el oxidante en este tipo de fundidos es el SO_3 (como iones $S_2O_7^{2-}$). Esta especie oxidante es transportado y reducido por sales nominalmente ácidas, con solamente una pequeña contribución por la difusión de O_2 . El O_2 y SO_2 disueltos también pueden actuar como oxidantes pero su contribución es limitada por su muy baja solubilidad en sulfato fundido. Estiman que en un ambiente $O_2 + 0.15\%(SO_2 + SO_3)$ la reducción de O_2 y SO_2 contribuyen con un 18% y 0.1% de la corriente, respectivamente. Reidy y col.^[33] determinaron si el transporte a través del Na_2SO_4 fundido ocurría vía el movimiento de especies iónicas o electrónicas, y sus estudios demostraron que el transporte electrónico a través del fundido no es la velocidad determinante en el proceso de corrosión.

Por otro lado, Rapp^[2, 34] reporta estudios de impedancia AC sobre un electrodo de trabajo de Pt inmerso en Na_2SO_4 fundido, donde demuestra que existe un cambio abrupto desde una reacción lenta de intercambio de electrones en puro O_2 a un control de difusión más rápido conforme SO_3 fue adicionado al sistema. Posteriores mediciones con voltametría cíclica y cronopotenciometría indican la siguiente secuencia de reducción:



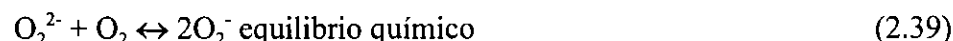


seguido por la ganancia de un segundo electrón:

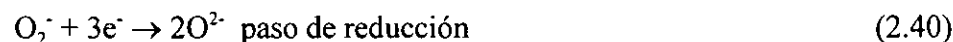


Como se puede observar, el balance de las ecuaciones anteriores corresponde exactamente al mecanismo de reducción de Na_2SO_4 , en atmósfera inerte con adición de SO_3 , mencionado por Cutler y col. [28, 29, 30].

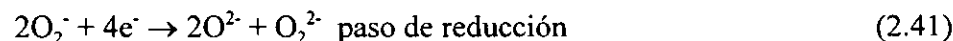
De igual manera, en la ausencia de SO_3 y adicionando 5% molar de Na_2O_2 al Na_2SO_4 para estabilizar un fundido básico, la secuencia de reducción es:



seguido de una reacción de reducción que involucra tres o cuatro electrones de acuerdo a:



o



También como se puede observar, el balance de las ecuaciones anteriores corresponde exactamente al mecanismo de reducción de Na_2SO_4 , en atmósfera inerte con adición de CaO , mencionado Cutler y col. [28, 29, 30].

Rahmel^[35, 36] indica que de acuerdo a la ecuación 2.30, existe una reacción de descarga de SO_3 (aumentando la acidez) en la superficie del metal o del óxido protector provocando que su concentración sea mayor en ese punto y disminuya hacia el seno del fundido. Además durante la polarización catódica, a parte de las reacciones 2.31 y 2.32, también pueden ocurrir las siguientes reacciones:



El mecanismo detallado de la reducción del SO_4^{2-} y su dependencia del potencial es desconocido. Sin embargo, en cualquier caso, los iones O^{2-} son generados en la superficie del cátodo incrementado con esto la basicidad.

Debido a que los iones SO_3 o O^{2-} se producen en la superficie del electrodo (metal), y la concentración de estas especies es baja hacia el exterior del fundido, entonces existe un gradiente de concentración. Esto esta de acuerdo con el mecanismo propuesto por Rapp-Gotto^[6] quienes establecen que este gradiente es un prerrequisito para que exista una corrosión acelerada. Esto es, ya que la

solubilidad de muchos óxidos incrementa al aumentar la acidez o basicidad del medio, entonces la solubilidad del óxido es alta en la superficie metálica y disminuye hacia el exterior del fundido, tal que los óxidos son disueltos en la interfase fundido-óxido y son reprecipitados en el fundido a una distancia particular de la superficie donde la acidez o basicidad está por abajo de cierto valor crítico^[36].

De acuerdo a lo anterior, se puede establecer que el proceso de corrosión por sulfato de sodio fundido (denominado corrosión en caliente tipo I en el intervalo de temperaturas de 825-950°C) depende de la concentración del oxidante activo y del ambiente. Esto es, en un proceso de corrosión activo por Na₂SO₄, la velocidad de corrosión incrementa si la concentración de SO₃ en el ambiente incrementa (por un incremento en la concentración del oxidante activo S₂O₇²⁻, SO₃ disuelto). Este mismo modelo puede representar el proceso de corrosión por sales fundidas sulfato-vanadato como se verá en la siguiente sección.

2.4.3 Estudios Electroquímicos en Soluciones Sulfato-Vanadato

La corrosión por sales fundidas de aleaciones que contienen Mo, W o V, puede ser particularmente seria, además los productos de la combustión que contienen óxidos de vanadio son especialmente dañinos. Los óxidos tales como MoO₃, WO₃ y V₂O₅ son ácidos fuertes que tienden a complejar iones óxido para formar sales como Na₂MoO₄, Na₂WO₄, NaVO₃, etc., reduciendo la acidez de la solución. Las reacciones ácido-base entre los fundidos de vanadatos y varios óxidos muestran cualitativamente que la reactividad de los fundidos Na-V-O disminuye al disminuir la acidez del fundido, V₂O₅ > NaVO₃ > Na₃VO₄^[2].

De alguna manera todavía no del todo entendida, la presencia de los vanadatos impide que los óxidos protectores de las aleaciones crezcan como recubrimientos densos, adherentes y protectores. Zhang y Rapp^[14] han demostrado que los iones vanadato incrementan grandemente la solubilidad ácida de cualquier óxido, asistiendo de esta manera la disolución ácida de cualquier óxido protector. El modelo electroquímico propuesto por Rapp y Goto^[6] para el proceso de corrosión por sales fundidas, considera que la reducción catódica del oxidante puede tomar lugar en la interfase óxido-sal fundida o más en la interfase sal fundida-gas, dependiendo de la ausencia o presencia respectivamente, de iones metálicos de transición aliovalentes en la película de sal. El papel acelerador de los vanadatos también puede ser soportado por otros dos efectos^[37]:

- La habilidad de los iones vanadatos para dar una reacción de reducción catódica, y
- El contratransporte de solutos de vanadio oxidado y reducido para reemplazar la difusión más lenta del oxidante a través de la película de sal, siendo este el paso limitante en el proceso de corrosión en sales fundidas de sulfato de sodio.

Algunos estudios^[38, 39] indican que la conductividad eléctrica de los fundidos sulfato-vanadato incrementa significativamente con la temperatura y con la concentración de iones Na⁺. Wilson^[38] menciona que los fundidos con alto contenido de V₂O₅ muestran características semiconductoras, mientras que aquellos fundidos con un exceso de Na₂O (15% molar) exhiben conducción iónica predominantemente, por lo que se espera que el proceso de transporte en fundidos iónicos se lleve a cabo sólo por movimiento iónico (p.e., transporte de masa), mientras que en fundidos semiconductores además está involucrado el proceso de transferencia de electrones. De

acuerdo a Zheng-Rapp^[39], el ion Na^+ es la especie más móvil en los fundidos sulfato-vanadato, y por eso la principal contribución a la conducción eléctrica se debe a la migración de este ion, y además indican que sus resultados muestran cualitativamente que el mecanismo de salto de electrones entre iones vanadio de diferente valencia tiene una contribución despreciable en la conductividad de los fundidos sulfato-vanadato.

Por otro lado, se han realizado estudios electroquímicos para clarificar el papel de los solutos aniónicos de los ácidos fuertes sobre el paso de reducción electroquímica, como se ilustra en la figura 2.9. A continuación se mencionaran algunos de los resultados más importantes:

- Rahmel^[35] menciona que cualquier estimulación de la reacción catódica cambia el potencial de corrosión libre a valores más positivos y con ello aumenta la velocidad de corrosión. Esto puede obtenerse de la parte catódica de la curva corriente-potencial medida en un metal inerte (oro o platino). En la figura 2.10 se muestra un ejemplo típico, donde se observa que aún pequeñas adiciones de V_2O_5 , a un fundido de sulfatos, estimula la corriente por más de un orden de magnitud. Además, el potencial redox cambia a valores más positivos. La independendencia de la corriente del potencial a potenciales más negativos que -500mV indican que es el proceso de difusión, y no la reacción de transferencia de carga, la velocidad controlante en el fundido^[35].

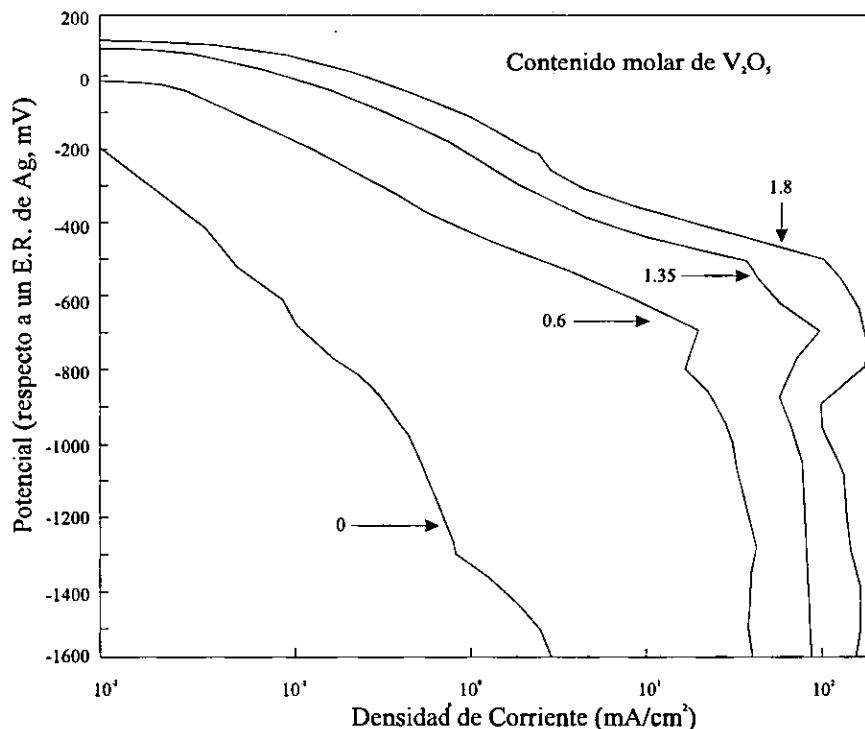


Figura 2.10. Influencia del contenido de V_2O_5 en un fundido $(\text{Li}, \text{Na}, \text{K})_2\text{SO}_4$ sobre la curva corriente catódica total-potencial a 700°C ^[35].

Estas mediciones pueden al menos cualitativamente explicar porque algunos componentes en el fundido o depósitos incrementan la velocidad de corrosión y otros no.

- Shi, Nava y Rapp^[37] utilizaron técnicas de voltametría cíclica, cronopotenciometría, cronoamperometría y polarización potenciodinámica como métodos electroquímicos analíticos para la identificación de reactantes electroactivos, intermedios y productos de una reacción de electrodo. En sus estudios utilizaron una celda con tres electrodos donde los voltajes de las celdas se usaron para determinar la presión de oxígeno y la basicidad del fundido (definido como $+\log a_{\text{Na}_2\text{O}}$) a las temperaturas de experimentación, como indica en detalle Park y Rapp^[7].

Parte de sus resultados se muestran en la figura 2.11, en esta se observan las curvas de polarización dinámica de las soluciones 10 m/o $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$, $\text{NaVO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ y Na_2SO_4 a 900°C . De esta figura se observa que no existe corriente límite para el caso del Na_2SO_4 , pero se puede encontrar una corriente límite entre -1400 mV y -1600 mV para la solución de $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ y entre -1300 y -1800 mV para la solución de $\text{NaVO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$.

Los autores mencionan que esto demuestra que la respuesta electroquímica obtenida por solutos de cromato y vanadato corresponde a la reducción de alguna especie electroactiva de Cr y V antes de la descomposición catódica del fundido.

Hablando específicamente del caso de la solución 10 m/o $\text{NaVO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$, a una basicidad de -9.77 , sus estudios indican que la especie estable es VO_3^- , y que la especie electroactiva experimenta un proceso redox reversible de un electrón. Para el caso del NaVO_3 como la especie estable y un electrón transferido, la reacción de reducción es:



La reacción de reducción es seguida por una reacción química:



con una subsecuente descomposición de la especie oxianión inestable:



y como el proceso redox es reversible, entonces en el barrido anódico:



Durante el ciclo de polarización se observó un cambio minoritario en la basicidad del fundido, el cual se debió a que las especies meta- y ortovanadato involucradas en la reacción 2.47 se encuentran en mucho mayor concentración que los iones óxido, de forma tal que ellos amortiguan el cambio de O^{2-} . Por eso la combinación de las reacciones 2.45 y 2.46 permite que la basicidad del fundido permanezca casi constante.

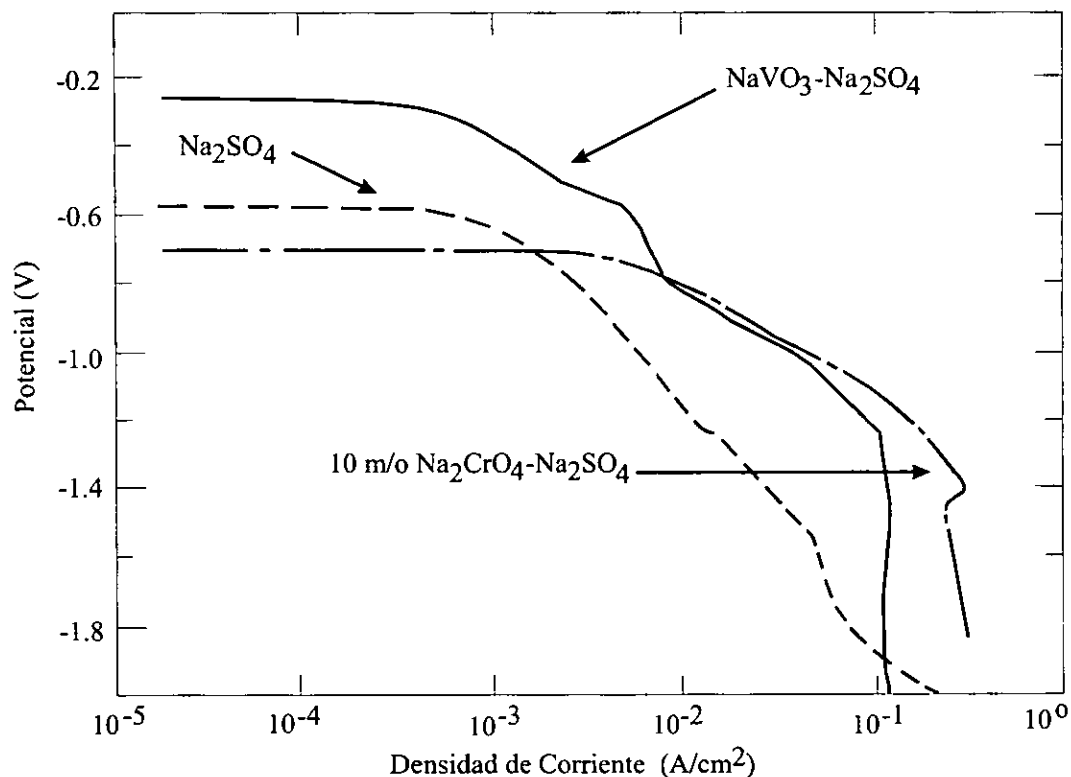


Figura 2.11 Curvas de polarización dinámica catódica para soluciones 10 m/o $\text{Na}_2\text{CrO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ y Na_2SO_4 a 900°C y 1mV/s , y para $\text{NaVO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ a 1200°K y 10mV/x [37].

Otros estudios electroquímicos realizados en soluciones más ácidas (basicidad de -13.8 a -14.8) también mostraron una reacción de reducción reversible de un electrón para los iones VO_3^- (la especie de vanadio predominante). En estos casos se detectó un incremento local en la basicidad durante la polarización catódica del electrodo de trabajo, y de acuerdo al seguimiento de la polarización sobre un diagrama de estabilidad de fases, esto se debió a la precipitación de VO_2 lo cual provoca un cambio significativo a condiciones más básicas.

Este estudio de Shi, Nava y Rapp^[37] demuestra:

La existencia de una reacción redox reversible para las soluciones sulfato-vanadato a potenciales muchos menos catódicos que el de la reducción de sulfato de sodio (lo cual provocaría la sulfidación del sustrato y un incremento súbito en la basicidad del fundido), y que

El ion metavanadato VO_3^- es reducido directamente y reversiblemente para formar iones ortovanadato. En fundidos básicos, la basicidad es amortiguada, pero la reducción de vanadato en fundidos ácidos reduce la acidez del fundido hasta la precipitación de VO_2 .

- Otsuka y Rapp^[40] estudiaron la corrosión de Ni preoxidado recubierto por soluciones de sulfato-vanadato y sulfato-cromato. A diferencia del comportamiento mostrado en soluciones de puro sulfato, en la solución de vanadato no se observó un periodo de iniciación, probablemente debido a la rápida disolución del óxido en las fronteras de grano. Se observó la sulfidación del sustrato, pero la cinética de la reacción fue más lenta que la observada en sulfato puro. Para el caso de la solución con cromato si se observó un periodo de iniciación, quizá debido a que el Cr_2O_3 precipitó en el fundido ácido.
- Otero y col han realizado estudios en mezclas $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ en presencia y ausencia de oxígeno, sus resultados son contradictorios ya que por una parte establecen que el oxígeno no juega un papel importante en la reducción catódica debido a que sin él, la velocidad de corrosión incrementa de acuerdo a sus experimentos^[41], y por otro lado, justifica algunas observaciones experimentales, como la disminución en la velocidad de corrosión, a fenómenos de polarización de difusión derivados de la disminución de la cantidad de oxígeno disuelto en el electrolito con el aumento de la temperatura al ser el oxígeno uno de los oxidantes que participan en la reacción catódica^[42].
- Recientemente Zheng y Rapp^[43] realizaron un estudio para determinar la especie derivada de V que puede ser el oxidante electroactivo en fundidos $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaVO}_3$ (en el caso de fundidos de Na_2SO_4 el $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ es el oxidante electroactivo como se vio en la sección 2.4.2).

Para la identificación del oxidante electroactivo los autores hicieron la siguiente consideración. La actividad termodinámica del Na_2SO_4 , en un fundido $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-10 m/o NaVO}_3$, es menor a 1 si este es elegido como el estado standard. Entonces para un fundido con una basicidad determinada, la reducción en $\log P_{\text{SO}_3}$ (para un fundido $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-10 m/o NaVO}_3$ comparado con Na_2SO_4) depende de $\log a_{\text{Na}_2\text{O}}$. Para una solución ideal, la concentración de SO_3 ($\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$) disuelto en un fundido $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-10 m/o NaVO}_3$ disminuye por $(1 - a_{\text{Na}_2\text{SO}_4})$ en comparación con un fundido de puro Na_2SO_4 . Entonces, la solubilidad del SO_3 disuelto en un fundido $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-10 m/o NaVO}_3$ es igual a 0.9 veces el valor para un fundido de puro Na_2SO_4 .

Con base en este razonamiento se midió el potencial de circuito abierto de un electrodo de trabajo de Pt en un fundido de Na_2SO_4 en contacto con una atmósfera de 0.1 y 1% $\text{SO}_2\text{-O}_2$, obteniendo los valores de -53 y 137 mV (vs electrodo de referencia Ag/Ag^+) respectivamente. Observándose una diferencia en estos valores de 190 mV. Para un fundido $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-10 m/o NaVO}_3$ en este mismo ambiente, los valores del potencial de circuito abierto para el electrodo de trabajo de Pt fueron de 10 y 34 mV (vs electrodo de referencia Ag/Ag^+) respectivamente. En este caso la diferencia fue de sólo 24 mV.

Los autores indican que estas magnitudes y cambios en el potencial de circuito abierto demuestran que el $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ (SO_3 disuelto) el cual es la principal oxidante en un fundido de puro Na_2SO_4 , no es el principal oxidante en un fundido $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-10 m/o NaVO}_3$, sino más bien algún soluto derivado de V.

Para un fundido $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-10 m/o NaVO}_3$, cuando el fundido es muy básico la especie mayoritaria de V es el Na_3VO_4 , en la región de basicidad intermedia la especie mayoritaria

es el NaVO_3 y la concentración de Na_3VO_4 y V_2O_5 es muy baja. Si el fundido se hace menos básico el V_2O_5 llega a ser la especie mayoritaria. También, la relación de concentración V_2O_4 a V_2O_5 incrementa disminuyendo el potencial de oxígeno como se observa a partir de la concentración de equilibrio de las especies de vanadio^[8]. Con base en esto, Mittelstadt y Schwerdfeger^[44] estudiaron el estado de oxidación del V en función del potencial de oxígeno para mezclas VO_x y Na_2O , observando que a altos potenciales de oxígeno el valor de x se aproximó a 2.5, indicando con esto que la principal especie de vanadio presente era pentavalente, y que disminuyendo el potencial de oxígeno el valor de x disminuía a valores entre 2.5 y 1.5, indicando que los iones V forman una solución de oxianiones derivados de V^{5+} , V^{4+} y V^{3+} .

Considerando lo anterior, entonces para un metal de transición son posibles diferentes estados de oxidación dependiendo de la actividad del oxígeno, por lo cual existen dos formas posibles para la transferencia de carga a través del fundido por medio de iones metálicos de transición, ya sea por contradifusión de iones con diferente valencia o por salto de electrones entre tales iones.

Para el proceso de corrosión activo (óxido protector inadecuado) el transporte de oxidante(s) en una película delgada de sal fundida puede ser el paso limitante de la reacción debido a la rapidez de las reacciones a alta temperatura. En este estudio se encontró que el transporte del oxidante activo en fundidos $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaVO}_3$ es mucho más rápido que en fundidos de puro Na_2SO_4 en ambientes de 0.1 y 1% $\text{SO}_2\text{-O}_2$. Esto indica que la adición de NaVO_3 a Na_2SO_4 introduce un mejor oxidante activo en el electrolito.

De este estudio Zheng y Rapp^[43] concluyen que:

La mayoría de los iones Na^+ y SO_4^{2-} no son oxidantes activos y no contribuyen en la reacción de reducción en fundidos $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaVO}_3$.

El oxidante más activo es una especie de soluto del V_2O_5 la cual es reducida más rápido que el $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$. Por eso las sales con mayor contenido de V_2O_5 son más corrosivas.

El mecanismo de salto de electrones entre iones de V con diferente valencia tiene poca contribución en la conducción eléctrica del fundido. Por eso, el oxidante es entregado, a través de la película de sal fundida, por contradifusión de solutos conteniendo V^{4+} (derivado de V_2O_4) y V^{5+} (derivado de V_2O_5).

No obstante que muchos de los estudios realizados hasta la fecha involucran fundidos con características iónicas, es claro de los depósitos de cenizas de combustible no involucran un medio iónico simple. Muchos de las composiciones de depósitos de cenizas encontradas en la práctica son parcialmente iónicos en estado fundido (es decir, la conducción puede ocurrir tanto por transporte de masa como de electrones), y por tanto el proceso de corrosión no se puede interpretar en términos de modelos iónicos simples^[38].

2.5 DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION POR MEDIO DE TECNICAS ELECTROQUIMICAS

La afinidad A de una reacción química $\sum \nu M = 0$ se puede expresar por la relación $A = \sum \nu \mu$ (donde μ es el “potencial químico molar” de las especies reaccionantes M). La condición de equilibrio de esta reacción, correspondiente a una afinidad igual a cero, se puede expresar por la relación $\sum \nu \mu = 0$, además la relación $A_{xv} = 0$ prescribe que la velocidad (v) de una reacción química es siempre cero o del mismo signo de su afinidad^[45].

La extrapolación de estos conceptos a las reacciones electroquímicas $\sum \nu M + ne^- = 0$, involucra además de las especies químicas M , electrones libres e^- . Entonces para tales reacciones existe un “potencial de equilibrio eléctrico” E_0 medido contra un electrodo de referencia reversible dado (por ejemplo el electrodo de hidrógeno standard) cuyo valor está dado por la relación $E_0 = (\sum \nu \mu / 23060n)$, V, vs (SHE), donde los potenciales químicos molares μ están expresados en calorías.

La afinidad de una reacción electroquímica A puede expresarse, en V, por la relación $A = (E - E_0)$ donde $(E - E_0)$ es la diferencia entre el “potencial de reacción” E y el “potencial de equilibrio” E_0 de la reacción (sobrepotencial o sobrevoltaje en el cual ocurre la reacción). La relación $(E - E_0) \geq 0$ prescribe que la velocidad de una reacción electroquímica (medida por la intensidad de la “corriente de reacción”, i), considerada como positiva en el caso de una oxidación y como negativa en el caso de una reducción, es siempre cero o del mismo signo de su sobrepotencial^[45]:

- Si $E > E_0$, $i \geq 0$, si el potencial de reacción E es mayor (más positivo) que el potencial de equilibrio E_0 de una reacción, esta reacción puede ocurrir solamente en la dirección de una oxidación ($Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$, o $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$). Una reducción es imposible.
- Si $E < E_0$, $i \leq 0$, si el potencial de reacción E es menor (menos positivo o más negativo) que el potencial de equilibrio E_0 de una reacción, esta reacción puede ocurrir solamente en la dirección de una reducción ($Fe \leftarrow Fe^{2+} + 2e^-$, o $H_2 \leftarrow 2H^+ + 2e^-$). Una oxidación es imposible.

Por tanto, si se desea estudiar el fenómeno involucrado en las reacciones electroquímicas, es lógico:

- Por un lado, determinar por cálculo, las condiciones de equilibrio de todas las reacciones químicas y electroquímicas posibles, y
- por otro lado, determinar experimentalmente, para cada una de las reacciones electroquímicas de interés práctico, la influencia del “potencial de reacción” E sobre la dirección e intensidad de la “corriente de reacción” i . Esto se puede realizar determinando las “curvas de polarización” del tipo $E = f(i)$ bajo condiciones donde el potencial de reacción E y los potenciales de equilibrio E_0 son conocidos.

Cuando se logra reunir estas dos condiciones, las curvas de polarización muestran la relación que existe entre las velocidades de reacción y sus afinidades. Sin embargo, debido a la frecuente complejidad del fenómeno electroquímico de la corrosión en el cual toman parte muchas sustancias involucradas en muchas reacciones, es a menudo útil usar métodos gráficos. Estos métodos gráficos representen el conjunto de los datos cinéticos y/o termodinámicos, por ejemplo los diagramas de equilibrio y las curvas de polarización en función del potencial de electrodo^[45].

2.5.1 Métodos para Determinar la Velocidad de Corrosión

En principio, existen dos métodos para determinar la velocidad de corrosión en el potencial de corrosión libre^[35]:

- Método de extrapolación de Tafel.
- Método de resistencia a la polarización.

Para el entendimiento de estos métodos consideremos que cualquier reacción de corrosión electroquímica consiste de al menos dos reacciones electroquímicas parciales; la reacción parcial anódica de la disolución de un metal M



y la reacción parcial catódica de la reducción de una especie oxidante Ox,



que conduce a la especie reducida Red^{m-}. La velocidad de ambas reacciones, en general medida por la corriente i , depende del potencial de electrodo E . La velocidad de cualquier reacción anódica incrementa al incrementar el potencial, mientras que cualquier reacción catódica incrementa al disminuir el potencial, como se ilustra en la figura 2.12.

En la ausencia de cualquier corriente externa (no polarización) la suma de todas las corrientes anódicas y catódicas (las corrientes catódicas tienen signo negativo) es cero:

$$\sum i_a + \sum i_c = 0 \quad (2.50)$$

Esta condición se denomina “corrosión libre” y ocurre en el “potencial de corrosión libre” donde la corriente de la reacción anódica de disolución metálica (ec. 2.48) es igual a la corriente catódica de la reacción de reducción (ec. 2.49).

La reacción de corrosión real que conduce al daño por corrosión final es la reacción anódica de disolución metálica (ec. 2.48). Sin embargo, esta reacción es solamente un paso de una serie de otras reacciones precedentes, subsecuentes y paralelas.

Es útil distinguir entre la velocidad de reacción controlante y la reacción causante de la corrosión. La reacción causante de la corrosión (disolución metálica) no necesariamente controla la velocidad de corrosión. La corrosión activa de metales en solución acuosa a temperatura ambiente,

generalmente es controlada por la reacción de transferencia de carga pero esto no se aplica a sales fundidas a alta temperatura. El paso controlante de la velocidad en estos sistemas es la difusión de iones metálicos disueltos a través de la capa frontera adherida al metal.

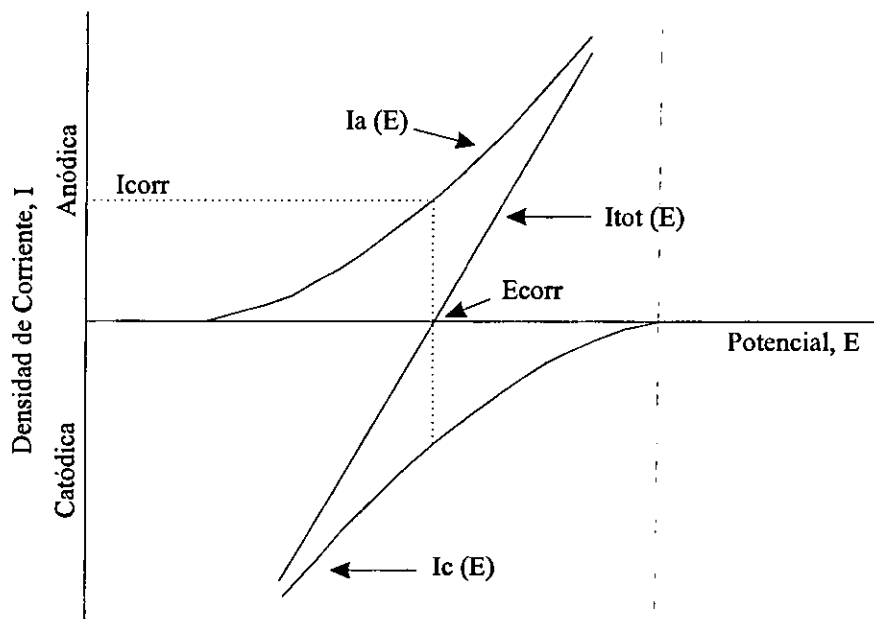


Figura 2.12 Dependencia del potencial de las corrientes total y parcial en la corrosión electroquímica de un metal homogéneo (esquemático): $I_a(E)$, curva potencial-corriente parcial de una reacción parcial anódica $M = M^{n+} + ne$; $I_c(E)$, curva potencial-corriente parcial de una reacción parcial catódica $Ox + me = Red^m$; $I_{tot}(E)$, curva potencial-corriente total ($i_{tot} = i_a + i_c$); E_{corr} , potencial de corrosión libre; i_{corr} , corriente total [35].

A partir de la figura 2.12 se observa que sería importante conocer la dependencia del potencial de las dos reacciones parciales involucradas en la reacción de corrosión. Sin embargo, las velocidades de las reacciones parciales son difíciles de determinar debido a que no se obtienen a partir de mediciones de corriente simple sino más bien a partir de mediciones de pérdida de masa u otras mediciones analíticas. Solamente la corriente total se puede medir en el circuito externo, y su valor es cercano a la reacción parcial anódica o catódica si el potencial es movido suficientemente del potencial de corrosión libre (figura 2.12). La velocidad de corrosión en el potencial de corrosión libre se puede deducir a partir de mediciones de polarización solamente si las partes anódica y catódica de la corriente total sigue una relación de Tafel :

$$E = a + b \log i \quad (2.51)$$

donde, E , es el potencial de electrodo del espécimen, i , es la densidad de corriente de la reacción electroquímica y, a y b , son constantes. En esta ecuación, la constante "b" es la pendiente de Tafel y se expresa en mV/década. La corriente de corrosión se puede estimar si el proceso de corrosión electroquímico sigue este comportamiento de Tafel^[46].

El primer método ha sido aplicado por Cutler y col.^[28, 29, 30] usando sulfato fundido. Consideremos que los procesos anódico y catódico en un electrodo de metal inerte (como oro o platino), en sulfato fundido se debe a la reacción redox:



Entonces el potencial de circuito abierto E_{redox} de un electrodo inerte está determinado por el equilibrio de la reacción anterior. Si un metal se corroe en sulfato fundido, entonces ocurre una reacción de electrodo irreversible, este proceso consiste en la disolución del metal de acuerdo a la reacción anódica:



Las velocidades para la oxidación anódica del metal y la parte catódica de la reacción redox se pueden describir electroquímicamente en términos de la corriente en función del potencial. Si la disolución del metal es el único proceso de oxidación, entonces la velocidad de corrosión es equivalente a la corriente de corrosión i_{cor} , la cual está determinada por el balance entre los procesos de transferencia de carga anódica y catódica, y que está establecido en el potencial de corrosión E_{cor} .

Cuando el espécimen de prueba se polariza a algún potencial relativo al potencial de corrosión, entonces el comportamiento de la corrosión será influenciado por el potencial impuesto y puede diferir del comportamiento de corrosión normal para un espécimen sin polarizar. La relación corriente-potencial para los procesos de electrodo anódico y catódico separados se puede describir por la ecuación general:

$$i = i_0 \exp b(E - E_0) \quad (2.54)$$

donde i_0 es la corriente de intercambio correspondiente a la velocidad de la reacción de transferencia de carga en el potencial de referencia E_0 , y b es un parámetro el cual tiene un signo opuesto para las reacciones de transferencia de carga anódica y catódica, respectivamente. i_0 y b son constantes para un material y ambiente dado y ambas son dependientes de la temperatura.

Usando la ecuación anterior para la corrosión de un metal en sulfato fundido, la corriente i en el electrodo polarizado, se puede describir como una función del potencial E de acuerdo a la ecuación:

$$i = i_{\text{cor}} [\exp b_a(E - E_{\text{cor}}) - \exp b_c(E - E_{\text{cor}})] \quad (2.55)$$

donde b_a y b_c son constantes para las reacciones de transferencia de carga anódica y catódica que están involucradas en el proceso de corrosión. La corriente i corresponde a la diferencia entre las velocidades de las partes anódica y catódica de la reacción de corrosión cuando el potencial del electrodo metálico se varía.

La ecuación anterior es válida si:

$$E_{\text{redox}} - E_{\text{cor}} \gg RT/F \quad (2.56)$$

(donde R es la constante de los gases, T es la temperatura en K, y F es la constante de Faraday) ya que la velocidad de la dirección anódica de proceso redox de $\text{SO}_2 + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{SO}_3 + 2\text{e}^-$ es entonces despreciable.

Si el electrodo es polarizado linealmente en dirección anódica el primer término de la ecuación de i es dominante y una región lineal se alcanzará (en la relación potencial-log corriente) cuando:

$$E - E_{\text{cor}} \gg 1/b_a \quad (2.57)$$

Similarmente, si la variación del potencial es negativo, el segundo término dominará y se observará una región lineal (en la relación potencial-log corriente) cuando:

$$E - E_{\text{cor}} \ll 1/b_c \quad (2.58)$$

En el caso de sulfato fundido, se requiere un sobrepotencial de ± 100 mV para definir estas dos regiones lineales. Si las regiones lineales establecidas de los procesos catódico y anódico se extrapolan al potencial de corrosión E_{cor} , estas interceptarán a la corriente de corrosión, i_{cor} , y de esta manera se obtiene la velocidad de corrosión a partir de mediciones electroquímicas.

El análisis anterior es apropiado para muchas aleaciones en sulfato fundido, sin embargo, algunas aleaciones se corroen lentamente de manera que el potencial de corrosión tarda en alcanzar un valor estable en el cual la oxidación anódica del metal y la parte anódica de la reacción redox ocurran al mismo tiempo. En esta situación la parte anódica de la reacción redox puede contribuir de manera notable a la corriente anódica total.

Es útil construir diagramas de polarización de metales corroyéndose de acuerdo al procedimiento descrito (diagramas de Evans), como gráficos de potencial contra log corriente como el mostrado en la figura 2.13. La línea adicional construida en la figura, corresponde a la reacción anódica de la ecuación 2.52 y se atribuye a la oxidación del SO_2 , con una corriente aparente i_{ap} , la contribución de este proceso redox a la corriente anódica al potencial de corrosión se puede despreciar si la condición $E_{\text{redox}} - E_{\text{cor}} \gg RT/F$ se sostiene. Ya que i_{ap} es mucho menor que i_{cor} , entonces no se introduce un error significativo en la corriente de corrosión resultante^[47, 48].

En la práctica el análisis anterior hace la suposición que la oxidación del metal es el único proceso anódico significativo sobre el rango de potencial de las mediciones de polarización. La validez de esta suposición se deteriora si el potencial de corrosión se aproxima a 100 mV del potencial redox (para el caso de sulfato de sodio fundido). Si esto sucede, entonces es necesario realizar una corrección por la contribución de la parte anódica del proceso redox. El potencial de corrosión para muchas aleaciones es suficientemente negativo y no es necesario realizar ninguna corrección, pero existen casos donde el potencial de corrosión se aproxima a 10 mV del potencial redox cuando se ha desarrollado una capa de óxido protector después de un periodo de varios cientos de horas. Entonces la corrección por la contribución de la parte anódica del proceso redox a la corriente observada, se puede calcular extrapolando la rama catódica de la curva de polarización al potencial redox del electrolito. Evidentemente también se requiere conocer la rama anódica del proceso redox del electrolito^[30, 47, 48].

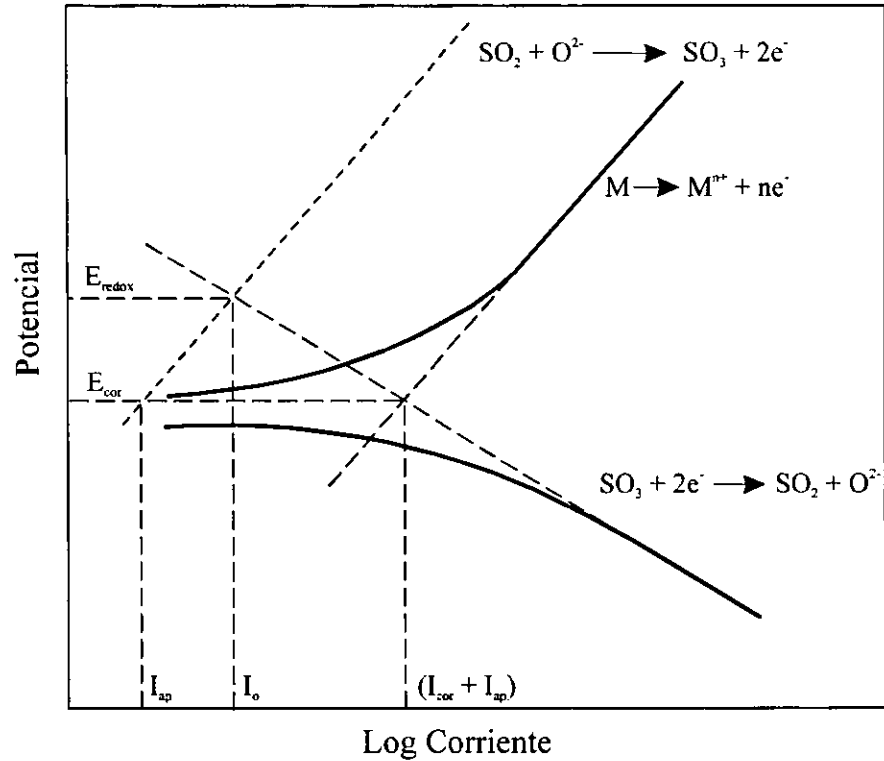


Figura 2.13 Curvas esquemáticas corriente-potencial para reacciones de corrosión de un metal en sulfato de sodio fundido^[48].

Por otro lado, para el caso de la técnica de resistencia a la polarización es necesario aplicar una pequeña diferencia de potencial al espécimen y medir la corriente que este cambio produce. El gráfico potencial-densidad de corriente es aproximadamente lineal en ± 10 mV del potencial de corrosión. La pendiente de este gráfico en términos del potencial dividido por la densidad de corriente tiene unidades de resistencia/área, y se denomina resistencia a la polarización^[46, 49]. Esta resistencia a la polarización se relaciona con la densidad de corriente de corrosión por la relación de Stern-Geary:

$$(di/dE)_{i=0} = 1/R_p = i_{cor}/B \quad (2.59)$$

por tanto:

$$i_{cor} = B/R_p \quad (2.60)$$

donde la constante de Stern-Geary se calcula a partir de las pendientes anódica y catódicas de Tafel de acuerdo a:

$$B = ba bc / 2.303 (ba + bc) \quad (2.61)$$

Es obvio que para poder usar esta técnica es necesario conocer los valores de las pendientes de Tafel (ba y bc), ya que la determinación de B no se puede derivada de consideraciones teóricas.

Este método es muy atractivo ya que permite medir la velocidad de corrosión directa e instantáneamente, sin embargo existen algunos problemas. La determinación de la velocidad de corrosión es solamente un promedio y el método no indica picaduras u otra forma de ataque localizado. La suposición de que la relación potencial-corriente es lineal también es una fuente potencial de error. En el caso donde las pendientes anódicas y catódicas son sustancialmente diferentes se introducen errores por la suposición de linealidad^[46]. De acuerdo a Rahmel^[35], B puede variar significativamente de sistema a sistema y por ello es difícil estimar i_{cor} a partir de tales mediciones, pero este método se puede aplicar para determinar el momento del rompimiento de las costras protectoras. Este tiempo de rompimiento también se puede determinar del registro del potencial de corrosión libre, esto se observa cuando cualquier rompimiento cambia el potencial a valores más negativos. Por eso este tipo de mediciones ofrecen una posibilidad interesante de estudiar los procesos de agrietamiento y curado de las costras protectoras en sales fundidas.

La conversión de la densidad de corriente de corrosión a velocidad de corrosión se puede obtener de acuerdo a ^[46, 50]:

$$\text{Velocidad de Corrosión [mil/año]} = 0.1288 i_{cor} \text{ P.E.}/\rho \quad (2.62)$$

$$\text{Velocidad de Corrosión [mm/año]} = 3.27 \times 10^{-3} i_{cor} \text{ P.E.}/\rho \quad (2.63)$$

donde;

i_{cor} = densidad de corriente de corrosión, [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]

ρ = densidad del espécimen, [g/cm^3]

P.E. = peso equivalente del espécimen que se corroe, [g]

El peso equivalente para metales puros es fácilmente calculado al considerar solamente un estado de valencia estable. Sin embargo, para elementos con valencia múltiple es necesario conocer o determinar la valencia de los productos de corrosión en el ambiente bajo estudio. En el caso de aleaciones el peso equivalente debe ser calculado usando las fracciones atómicas de cada componente, como:

$$\text{Peso equivalente de la aleación} = \sum f_i M_i / n_i \quad (2.64)$$

donde;

f_i = fracción atómica del componente "i" en la aleación,

M_i = peso atómico del componente "i" en la aleación, y

n_i = número de electrones requeridos para oxidar el componente "i" bajo las condiciones del proceso de corrosión (generalmente es igual a la valencia estable del elemento)

Esta expresión supone que todos los elementos componentes se oxidan cuando la aleación se corroe y que todos ellos se oxidan a una velocidad uniforme. En algunas situaciones estas suposiciones no son válidas, y la velocidad de corrosión calculada es errónea, por ejemplo si una aleación está compuesta por dos o más fases y una fase se oxida preferentemente. Para aleaciones donde los componentes tienen pesos atómicos similares, como el caso del latón donde el cobre tiene

un peso atómico de 63.54 y el zinc de 65.38, las fracciones atómicas son muy similares a sus fracciones en peso, y es a menudo simplificado utilizar estos últimos en lugar de las fracciones atómicas^[46].

REFERENCIAS

- 1.- J. Stringer. "High temperature corrosion in fossil energy systems", in High Temperature Corrosion in Energy Systems, M.F. Rothman (Ed), The Metallurgical Society of AIME, 1985, pp 3-28.
- 2.- R.A. Rapp. "Hot corrosion of materials", in Selected Topics in High Temperature Chemistry, Eds. O. Johannesen and A.G. Andersen, Amst., Oxford, N.Y., Tokio: Elsevier, (1989), pp 291-329.
- 3.- R.A. Rapp. "Chemistry and electrochemistry of the hot corrosion of metals", Corrosion, Vol 42, No 10, 1986, pp 568-577.
- 4.- R.A. Rapp. "Chemistry and electrochemistry of hot corrosion of metals", Materials Science and Engineering, Vol 87, 1987, pp 319-327.
- 5.- R.L. Jones. "Oxide acid-base reactions in ceramic corrosion", High Temperature Science, Vol 27, 1990, pp 369-379.
- 6.- R.A Rapp and K.S. Goto. "The hot corrosion of metals by molten salts", in: Proc. 2nd Inter. Symposium on Molten Salts, J. Braunstein and J.R. Selman (Eds), Electrochem. Soc., Pennington, N.J., USA, (1981), pp 159-177.
- 7.- Ch.O. Park and R.A. Rapp. "Electrochemical reactions in molten Na_2SO_4 at 900°C ", J. Electrochem. Soc. (8) (1986), pp 1636-1641.
- 8.- Y-S. Hwang and R.A. Rapp. "Termochemistry and solubilities of oxides in sodiun sulfate-vanadate solutions", Corrosion, Vol 45, No. 11, 1989, pp 933-937.
- 9.- Gupta and R.A. Rapp. "The solubilities of NiO , Co_3O_4 , and ternary oxides in fused Na_2SO_4 at 1200K", J. Electrochem. Soc., Vol 127, No 10, 1980, pp 2194-2202.
- 10.- Jose, D.K. Gupta and R.A. Rapp. "Solubility of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in fused Na_2SO_4 at 1200K", J. Electrochem. Soc., Vol 132, No 3, 1985, pp 735-737.
- 11.- Y.S. Zhang and R.A. Rapp. "Solubility of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in fused Na_2SO_4 at 1200K", J. Electrochem. Soc., Vol 132, No 3, 1985, pp 734-735.
- 12.- Y.S. Zhang and R.A. Rapp. "Solubilities of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 in fused Na_2SO_4 at 1200K", J. Electrochem. Soc., Vol 132, No 10, 1985, pp 2498-2501.
- 13.- D.Z. Shi and R.A. Rapp. "The solubility of SiO_2 in fused Na_2SO_4 at 900°C ", J. Electrochem. Soc., Vol 133, No 4, 1986, pp 849-850.
- 14.- Y.S. Zhang and R.A. Rapp. "Solubilities of CeO_2 , HfO_2 and Y_2O_3 in fused $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-30 mol\%NaVO}_3$ and CeO_2 in Pure Na_2SO_4 at 900°C ", Corrosion, Vol 43, No 6, 1987, pp 348-352.
- 15.- P. Leblanc and R.A. Rapp. "Solubilities of Cr_2O_3 and SiO_2 in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ at 963K", J. Electrochem. Soc., Vol 140, No 3, 1993, pp L41-L43.
- 16.- N.S. Jacobson and J.L Smialek. "Hot corrosion of sintered $\alpha\text{-SiC}$ at 1000°C ", Journal of the American Ceramic Society, Vol 68, No 8, 1985, pp 432-439.

- 17.- N.S. Jacobson. "Kinetics and mechanism of corrosion of SiC by molten salts", Journal of the American Ceramic Society, Vol 69, No 1, 1986, pp 74-82.
- 18.- M.L. Deanhardt and K.H. Stern. "Solubility products of metal oxides in molten salts by coulometric titration of oxide ion through zirconia electrodes", Journal Electrochemical Society, Vol 128, No 12, 1981, pp 2577-2582.
- 19.- M.L. Deanhardt and K.H. Stern. "Solubility of yttrium oxide in Na₂SO₄ and NaCl melts", Journal Electrochemical Society, Vol 129, No 10, 1982, pp 2228-2232
- 20.- J.A. Goebel and F.S. Pettit. "Na₂SO₄-induced accelerated oxidation (hot corrosion) of nickel", Metallurgical Transactions, Vol 1, 1970, pp 1943-1954.
- 21.- D.M. Johnson, D.P. Whittle and J. Stringer. "Mechanisms of Na₂SO₄-induced accelerated oxidation", Corrosion Science, Vol 15, 1975, pp 721-739.
- 22.- G.H. Meier and F.S. Pettit. "Sulfidation and hot corrosion of alloys at elevated temperatures", in High Temperature Corrosion in Energy Systems, M.F. Rothman (Editor), The Metallurgical Society of AIME, 1985, pp 161-175.
- 23.- K.L. Luthra and D.A. Shores. "Mechanism of Na₂SO₄ induced corrosion at 600°-900°C", Journal of Electrochemical Society, Vol 127, No 10, 1980, pp 2202-2210.
- 24.- R. Viswanathan. "High temperature corrosion of some gas turbine alloys", Corrosion, Vol 24, No 11, 1968, pp 359-368.
- 25.- D.A. Shores. "New perspective on hot corrosion mechanisms", in High Temperature Corrosion, NACE-6, R.A. Rapp (Ed.), NACE, Houston, 1983, pp 493-501.
- 26.- N. Otsuka and R.A. Rapp. "Hot corrosion of preoxidized Ni by a thin fused Na₂SO₄ film at 900°C", J. Electrochem. Soc., 137, 46, (1990).
- 27.- Y.S. Hwang and R.A. Rapp. "Synergistic dissolution of oxides in molten salts", in Oxidation of High-Temperature Intermetallics, T. Grobstein and J. Doychak (Eds.), The Minerals, Metals & Materials Society, 1989, pp 257-270
- 28.- A.J.B. Cutler, W.D. Halstead, A.B. Hart, J.W. Laxton and C.G. Steves. "An approach to the mechanism of the corrosion of steel in oil-fired boilers", Central Electricity Research Laboratories, Report RD/L/N 194/70, December 1970.
- 29.- A.J.B. Cutler, A.B. Hart, M.J. Fountain and N.H. Holland. "Electrode processes in the corrosion of steel by sulphate deposits", ASME, Paper 67-WA/CD-4, 1967, pp 1-8.
- 30.- A.J.B. Cutler and C.J. Grant. "Corrosion of iron and nickel base alloys in alkali sulphate melts", Metal-Slag-Gas Reactions and Processes, Z.A. Foroulis and W. Wsmetzer (Eds.), The Electrochemical Society, 1975, pp 591-607.
- 31.- R.E. Andersen. "Solubility of oxygen and sulfur dioxide in molten sodium sulfate and oxygen and carbon dioxide in molten sodium carbonate". J. Electrochem Soc. Vol 126, No 2, 1979, pp 328-334.
- 32.- D.A. Shores and W.C. Fang. "Transport of oxidant in molten Na₂SO₄ in O₂-SO₂-SO₃ environments", J. Electrochemical Society, Vol 128, No 2, 1981, pp 346-346.
- 33.- R. Reidy, D-H. Kim, J. Patton, and G. Simkovich. "High temperature oxidation and electrochemical studies related to hot corrosion", Final Technical Report, Office of Naval Research, Contract No. N0014-91-J-1528, May 1992.
- 34.- Ch.O. Park and R.A. Rapp. "Electrochemistry reaction in molten Na₂SO₄ at 900°C", Journal Electrochemical Society, Vol 133, No. 8, 1986, pp 1636-1641.

- 35.- A. Rahmel, "Electrochemical aspects of molten-salt-enhanced corrosion", *Materials Science and Engineering*, Vol 87, 1987, pp 345-352.
- 36.- A. Rahmel, M. Schmidt, and M. Schorr. "The influence of electrode potential on the corrosion of gas turbine alloys in sulfate melts", *Oxidation of Metals*, Vol 18, Nos 3/4, 1982, pp 195-223.
- 37.- D.Z. Shi, J.C. Nava, and R.A. Rapp. "Electrochemical reactions by NaVO_3 and Na_2CrO_4 solutes in fused Na_2SO_4 ", *High Temperature Materials Chemistry IV*, (Electrochemical Soc.) USA, 1987, pp 1-25.
- 38.- J.R. Wilson. "Understanding and preventing fuel ash corrosion", *CORROSION/76* (NACE International), Paper 12.
- 39.- X. Zheng, R.A. Rapp and K. Goto. "Conductivities and densities of Na_2SO_4 - NaVO_3 melts", *J. Electrochem. Soc.*, (5) (1993), pp 1330-1334.
- 40.- N. Otsuka and R.A. Rapp. "Effects of chromate and vanadate anions on the hot corrosion of preoxidized Ni by a thin fused Na_2SO_4 film at 900°C ", *J. Electrochem. Soc.*, Vol 137, No 1, 1990, pp 53-60.
- 41.- E. Otero, A. Pardo, J. Hernández and F.J. Pérez. "The corrosion of some superalloys (at 1000K) in molten eutectic mixture 60% V_2O_5 - 40% Na_2SO_4 . The influence of the oxygen and carbon residues", *Corrosion Science*, Vol 33, No 11, 1992, pp 1747-1757.
- 42.- E. Otero, A. Pardo, J. Hernández y P. Hierro. "Influencia del tiempo y de la temperatura en la resistencia a la corrosión de superaleaciones Ni-Cr-Nb en presencia de mezclas Na_2SO_4 - V_2O_5 fundidas", *Rev. Metal. Madrid*, Vol 26, No 1, 1990, pp 26-30.
- 43.- X. Zheng and R.A. Rapp. "Electrochemical impedance study of platinum electrode in fused Na_2SO_4 -10 mole percent NaVO_3 melts", *Journal Electrochemical Society*, Vol 142, No. 1, 1995, pp 142-148.
- 44.- Mittelstadt and K. Schwerdfeger. "The dependence of the oxidation state of vanadium on the oxygen pressure in melts of VO_x , $\text{Na}_2\text{O-VO}_x$, and $\text{CaO-SiO}_2\text{-VO}_x$ ", *Metallurgical Transactions B*, Vol. 21B, (1990), pp 111-120.
- 45.- M. Pourbaix. "Thermodynamics and corrosion", *Corrosion Science*, Vol 30, No 10, 1990, pp 963-988.
- 46.- S.W. Dean. "Electrochemical methods of corrosion testing", *CORROSION/76* (NACE International, Houston, TX), paper 113, 1976.
- 47.- C.J. Grant. "Electrochemical corrosion measurements on IN t38 and FSX 414 gas turbine alloys in molten sulphates", *Brithis Corrosion Journal*, Vol 14, No 1, 1979, pp 26-32.
- 48.- H.-J. Ratzer-Scheibe. "Electrochemical studies of uncoated and coated Ni-base superalloys in molten sulfate", 4th International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials, Les EMBIEZ (Var) France, May 20-24, 1996.
- 49.- L.D. Paul and P.L. Daniel. "An electrochemical test method for predicting rates of corrosion by fireside molten salts in boilers", *CORROSION/88* (NACE International, Houston, TX), paper 139, 1988.
- 50.- J.R. Scully. "Electrochemical", in *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation*, R. Baboian (Ed.), ASTM Manual Series MNL 20, Philadelphia, PA, USA, 1995, pp 75-90.

CAPITULO

III

RECUBRIMIENTOS PROTECTORES

Muchas de las aleaciones empleadas para aplicaciones a alta temperatura se basan en hierro, níquel o cobalto, debido a que estos metales poseen altos puntos de fusión y pueden ser fabricados en cualquier forma sin dificultad considerable. Desafortunadamente, sus óxidos, desarrollados en ambientes oxidantes, no son suficientemente protectores para aplicaciones útiles a temperaturas arriba de 550°C. Sin embargo, la adición de otros elementos en cantidades adecuadas, ha mejorado su resistencia a la corrosión a temperaturas más elevadas por el establecimiento de capas de óxidos más protectores tales como Cr_2O_3 , Al_2O_3 o algunas veces, SiO_2 , estos óxidos ofrecen la mejor protección debido a sus bajas velocidades de crecimiento ^[1, 2, 3].

Idealmente, las capas protectoras de óxidos deberán ^[3],

- tener una composición cercana a la estequiométrica tal que el transporte de iones metálicos u oxígeno en la estructura del óxido sea lenta,
- estar libre de poros, grietas u otros defectos, para prevenir el transporte de reactantes a través de ellas,
- estar libre de esfuerzos a la temperatura de trabajo para reducir la posibilidad de falla de las mismas,
- ser resistente al descostramiento con la temperatura o durante ciclados térmicos,
- ser estables y que no formen productos volátiles por reacciones posteriores.

Desafortunadamente, es casi imposible desarrollar costras ideales y, en muchas aleaciones para aplicaciones a alta temperatura éstas son susceptibles de falla por fractura o descostramiento. En algunas situaciones, los óxidos se reforman y se mantiene la protección. Sin embargo, si en la aleación se han agotado de cromo, aluminio y/o silicio, entonces se pueden formar óxidos menos protectores del metal base como de hierro, níquel o cobalto.

El mejoramiento en las propiedades mecánicas de los materiales, debido a los cambios de composición, generalmente viene acompañada de una disminución en la resistencia a la corrosión de la aleación, aunque su resistencia a la oxidación sea poco afectada. Esta disminución de la resistencia a la corrosión ha originado el desarrollo de recubrimientos superficiales que aseguren que los materiales logren el funcionamiento y la vida de servicio requeridos ^[4, 5].

3.1 SISTEMAS DE RECUBRIMIENTOS

Existen diversos recubrimientos que dan una resistencia a la corrosión y oxidación satisfactoria. Estos recubrimientos se han desarrollado para que sus productos de reacción formen, sobre la superficie del recubrimiento, compuestos tales como Al_2O_3 , Cr_2O_3 o SiO_2 que inhiban las subsecuentes reacciones entre el recubrimiento y el medio ambiente. Los principales sistemas de recubrimientos utilizados para protección contra la corrosión a alta temperatura se pueden dividir, basado en su principio de formación involucrados, en dos grupos básicos ^[1,6]:

- Recubrimientos por difusión. Comprenden compuestos intermetálicos, generalmente aluminuros. Se aplican principalmente vía deposición química en fase vapor (CVD), por medio de mecanismos de difusión controlados.
- Recubrimientos de sobrecapa. Comprenden la deposición de aleaciones metálicas o compuestos cerámicos. La deposición de estos sistemas se lleva a cabo generalmente vía técnicas de proyección térmica (rociado por flama, arco eléctrico, plasma, etc.) o PVD (deposición física en fase vapor).

Debido al campo de este trabajo, en las siguientes secciones se dará énfasis a las técnicas de aplicación de recubrimientos de sobrecapas por medio de la técnica de proyección térmica.

3.1.1 Protección por Proyección Térmica

Los recubrimientos aplicados por proyección térmica consisten de una familia de sistemas de deposición por los cuales se puede recubrir un sustrato con una variedad de materiales que son calentados a un estado fundido o semifundido y proyectados a una velocidad tal, contra el sustrato, para producir una fuerza de enlace satisfactoria para la aplicación. Los materiales empleados como recubrimientos pueden incluir todo tipo y combinación de cerámicos, carburos, plásticos y metales disponibles en forma de polvo o alambre. La fuente de calor requerida se genera por arco eléctrico o por la combustión de combinaciones oxígeno/combustible. La temperatura de flama puede variar de 2,760°C (oxígeno/combustible) a 15,000-20,000°C (plasma) dependiendo del proceso de aplicación. La velocidad de proyección de las partículas determina la densidad del recubrimiento y varía de 24 a 800 m/s. Entre más alta sea la velocidad de las partículas, el recubrimiento es más denso. Estas características, hacen que la proyección térmica o termorrociado sea una de las herramientas más versátiles para la protección de componentes.

3.1.1.1 Proceso de Formación del Recubrimiento. Independientemente de la forma de suministro del material de alimentación, la proyección térmica o termorrociado implica la proyección de partículas en estado fundido o semifundido contra la superficie de un material a recubrir (sustrato). Las partículas al impactarse sobre el sustrato, pueden aplanarse adquiriendo forma laminar o de hojuelas, o fragmentarse parcialmente en gotas más pequeñas. La formación del recubrimiento posee una estructura orientada, las laminillas se encuentran paralelas a la superficie del sustrato. La integridad del recubrimiento es función de la interacción de las partículas al momento de impactarse con el sustrato (adherencia) y de la interacción entre laminillas (cohesión). Es común que las partículas, en estado fundido o semifundido, reaccionen con la atmósfera durante su trayectoria y sufran cierto grado de oxidación que a menudo es la frontera entre laminillas. Al momento del

impacto, algunas de las partículas pueden estar sin fundir dando al recubrimiento heterogeneidades y porosidad adicional. El corto tiempo de residencia de las partículas en la zona de la flama puede provocar heterogeneidades en el recubrimiento debido a una alimentación no uniforme. De igual manera es importante el perfil superficial del sustrato como determinante de la fuerza de enlace recubrimiento-sustrato (figura 3.1).

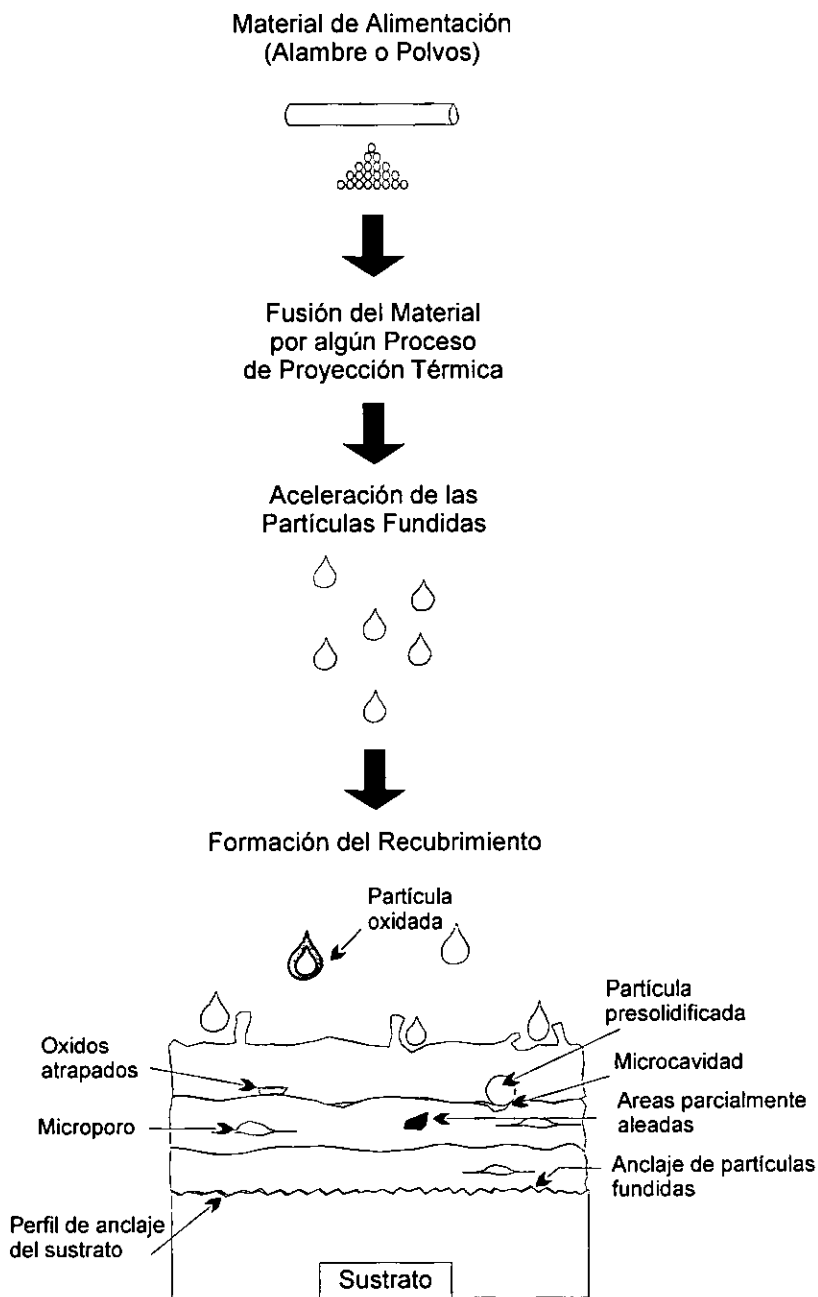


Figura 3.1 Diagrama esquemático del proceso de formación y estructura típica de un recubrimiento aplicado por proyección térmica o termorrociado^[7, 8, 9].

3.1.1.2 Técnicas de Aplicación de Recubrimientos. Los recubrimientos obtenidos por proyección térmica pueden ser aplicados por varios sistemas ^[7, 8, 9]:

- Combustión convencional (rociado por flama de polvos y alambre).
- Arco eléctrico.
- Plasma.
- Alta velocidad de oxígeno-combustible (HVOF).
- Diseños especiales (pistola de detonación D-Gun).

En estos sistemas la energía térmica se obtiene a partir de la combustión de un gas o de la conversión de la energía eléctrica ^[7, 8, 9]. La combustión es la fuente de calor en el sistema de combustión convencional oxígeno-combustible (denominado “rociado por flama”) y en el sistema desarrollado recientemente “*High Velocity Oxygen-Fuel*” (HVOF). La pistola de detonación (*D-Gun*) también es un sistema de combustión en la cual se usan explosiones discretas para calentar e impulsar el material de alimentación. La energía eléctrica se emplea para fundir un alambre en los sistemas de arco eléctrico y generar un gas ionizado a alta temperatura en los sistemas de plasma.

Termorrociado por combustión convencional. Debido a la alta temperatura de la flama oxiacetilénica (3,000°C), el acetileno es el gas combustible más comúnmente utilizado para el rociado por flama. No obstante, se pueden utilizar otros gases combustibles como propano, hidrógeno, gas natural. etc.

- En el rociado por flama de polvos, el material de alimentación se suministra con un alimentador de polvos o un contenedor abierto por la base, dentro de un flujo de aire comprimido o gas el cual lo suspende y entrega a la flama donde se calienta a un estado fundido o semifundido y entonces se proyecta hacia el sustrato (figura 3.2). La velocidad de las partículas es baja y la calidad del recubrimiento es inferior a los obtenidos en otros sistemas, en términos de porosidad y fuerza de enlace. Es posible mejorar la calidad de los recubrimientos usando aire comprimido para acelerar las partículas fundidas y reducir la temperatura en la periferia de la flama.

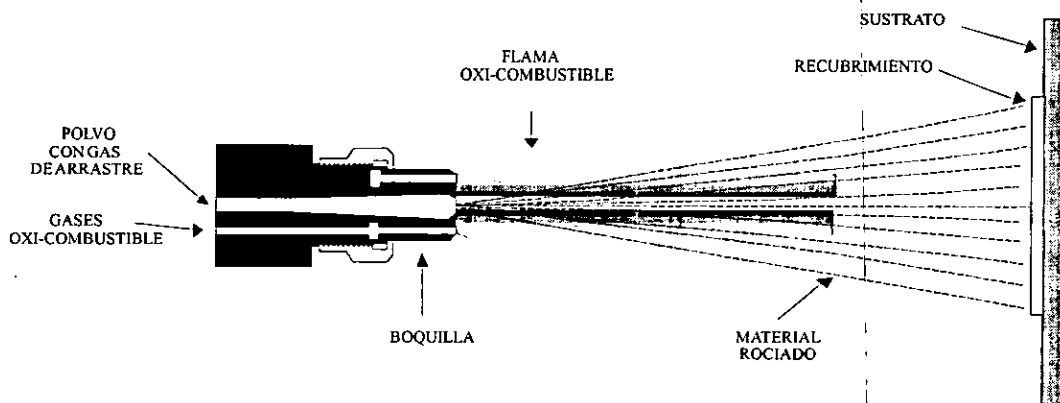


Figura 3.2 Principio de operación del sistema de rociado por flama de polvos ^[7, 8, 9].

- En los sistemas de rociado por flama alimentados por alambre, los gases de combustión son usados solamente para fundir el material de alimentación. La atomización y aceleración de las partículas, hacia el sustrato, se realiza con aire comprimido (figura 3.3). Las velocidades típicas de proyección de partículas son de 210-244 m/s, comparado a 24-36 m/s para sistemas alimentados por polvos.

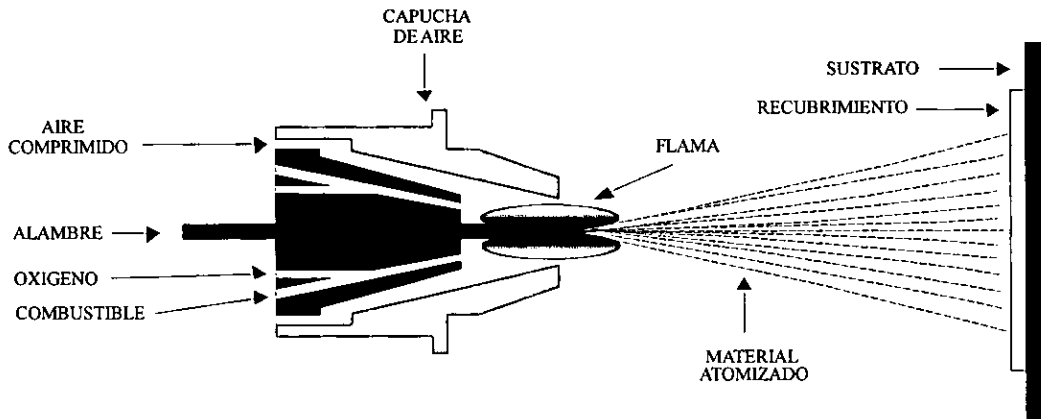


Figura 3.3 Principio de operación del sistema de rociado por flama de alambre^[7, 8, 9].

Termorrociado por arco eléctrico. En el proceso de arco eléctrico convencional, se alimentan dos electrodos consumibles de alambre metálico hasta coincidir en un punto dentro de la corriente de gas atomizante (figura 3.4). La diferencia de potencial entre los alambres, en contacto, genera un arco que funde la punta de los alambres. Una boquilla dirige el gas atomizante (generalmente aire comprimido) a través de la zona del arco, formando gotas de metal líquido e impulsándolas hacia el sustrato. La atomización también se puede realizar usando un gas no reactivo (nitrógeno, argón). La atomización con gas inerte reduce los efectos negativos de la oxidación del material de alimentación que ocurre en las cercanías de la zona del arco. Los aspectos atractivos de este proceso es la alta eficiencia de energía y la velocidad de proyección de partículas (240-330 m/s).

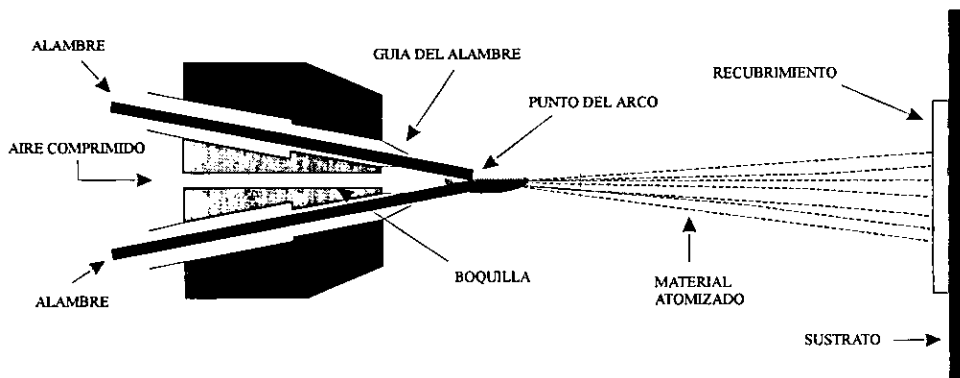


Figura 3.4 Principio de operación del sistema de rociado por arco eléctrico^[7, 8, 9].

Termorociado por plasma. En los sistemas de plasma se utiliza un arco eléctrico, formado entre un cátodo (aleación de tungsteno) y un ánodo (boquilla de cobre), para calentar una corriente continua de gas inerte, generalmente argón (figura 3.5). Como consecuencia de esto, el gas es ionizado (por ello el término "plasma" que se refiere al cuarto estado de la materia) y parte de la energía almacenada en el plasma se libera cuando el gas se "des-ioniza" [7, 10]. Algunos gases diatómicos como N_2 y H_2 se adicionan al gas de plasma para incrementar su entalpia. Estos enlaces moleculares son rotos cuando el gas es excitado y la recombinación de los átomos suministra más energía para calentar el material de alimentación. El polvo se alimenta por arrastre con gas inerte y la inyección puede ser perpendicular o inclinada a un ángulo opuesto al flujo del chorro de plasma. El impulso dado por el gas de arrastre debe ser suficiente para que las partículas de polvo penetren en el plasma y sean llevadas en la trayectoria correcta hacia el sustrato.

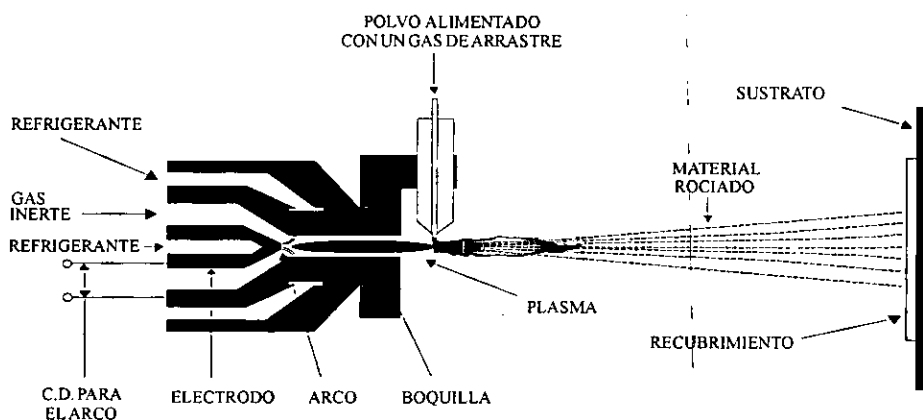


Figura 3.5 Principio de operación del sistema de rociado por plasma^[7, 8, 9].

La combinación de alta temperatura (15,000-20,000°C), velocidad de proyección de partículas (350-800 m/s), velocidad de calentamiento y atmósfera inerte del plasma, dan recubrimientos con características sobresalientes (porosidad mínima, altas fuerzas de enlace), además de que se puede rociar la mayoría de los materiales disponibles en forma de polvo. Controlando la atmósfera de rociado se puede mejorar considerablemente la calidad del recubrimiento, ya que se previene la oxidación de las partículas metálicas fundidas, aumentando su cohesión y eliminando la fuente de inclusión de óxidos indeseables. Una modificación más radical en el proceso y en el recubrimiento, se logra rociando en cámara de vacío, denominado rociado por plasma a presión reducida. En este proceso la longitud de la flama es más larga y la velocidad de las partículas es mayor que en aire, además, el sustrato puede precalentarse sin sufrir oxidación, reduciendo los esfuerzos residuales en el recubrimiento.

Termorociado por el sistema HVOF. Se considera que el sistema HVOF se asemeja a un motor de propulsión. Esta técnica se basa en el diseño de boquillas especiales, en las cuales, una flama comprimida experimenta una expansión libre a la salida de la boquilla, provocando con ello una aceleración dramática de los gases de combustión. El primer desarrollo de un sistema HVOF fue la pistola *Jet Kote*. El sistema *Jet Kote* utiliza un gas combustible (propileno, hidrógeno, propano) inyectado a presión con oxígeno en una cámara de combustión enfriada por agua. La velocidad de

los gases de combustión es del orden de cinco veces la velocidad del sonido, y la velocidad de las partículas de 550 a 800 m/s. El éxito de la pistola *Jet Kote* promovió el desarrollo de otros sistemas HVOF, como el sistema *Diamond Jet*, *Top Gun* y *J-Gun* [7].

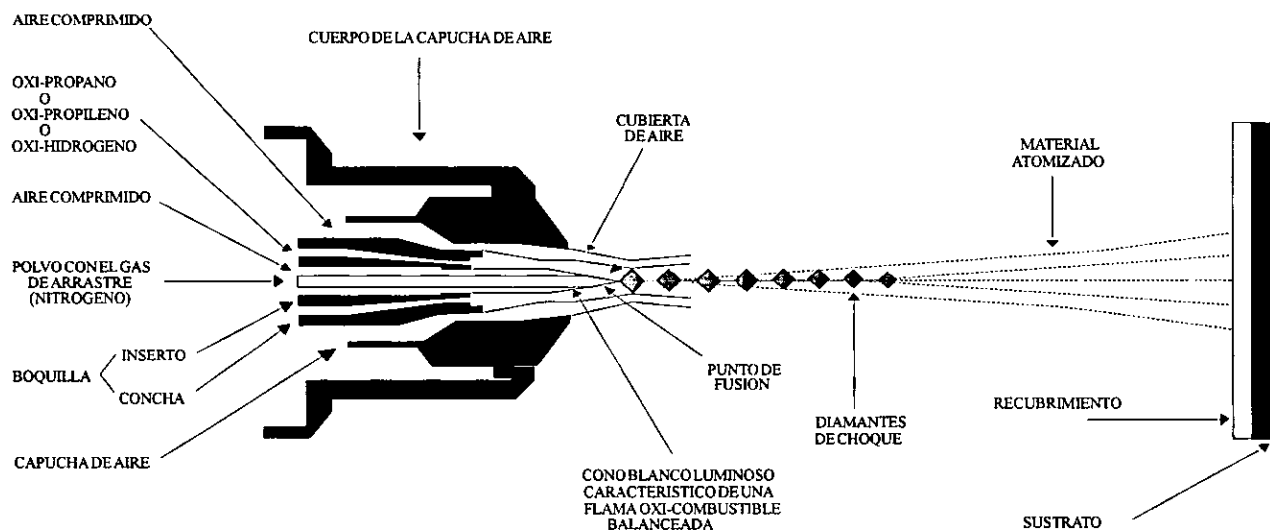


Figura 3.6 Principio de operación del sistema de rociado HVOF (High Velocity Oxygen-Fuel) [11].

En el caso del sistema *Diamond Jet*, el gas combustible fluye a través de un sifón donde es mezclado con oxígeno, esta mezcla es eyectada a través de la boquilla donde se produce su ignición (figura 3.6). La flama adquiere una configuración circular donde pueden observarse los diamantes de choque que caracterizan a estos sistemas. Este tipo de flama garantiza un calentamiento uniforme de las partículas acelerándolas a velocidades de hasta 1400 m/s [11]. La alta velocidad de impacto de las partículas no hace necesario que éstas estén fundidas para obtener un recubrimiento de alta calidad. Debido a que la temperatura de flama es relativamente baja (del orden de 2,760°C), es difícil rociar cerámicos y metales refractarios. La transferencia de calor a partículas grandes puede ser insuficiente debido a que el tiempo de permanencia en la flama es corto, por ello se requiere un tamaño de partícula más fino y una distribución de tamaño de partícula más estrecho que en otros procesos.

Termorociado por pistola de detonación. Si el sistema HVOF se asemeja a un motor de propulsión, se puede considerar que la pistola de detonación se asemeja a un pequeño cañón. En estos diseños, mezclas de gas oxiacetilénico y polvos son inyectados en la cámara del cañón y se induce la explosión con una bujía (figura 3.7). Entonces, la cámara de combustión se purga con nitrógeno y se inicia un nuevo ciclo, la frecuencia de operación es de cuatro a ocho ciclos por segundo. La clave en la operación de la pistola de detonación es la velocidad de rociado de las partículas, estimada en 750 a 800 m/s. En este caso las partículas proyectadas no necesitan estar completamente fundidas, ya que las ondas de choque y la conversión de la energía cinética a calor, durante el impacto, generan un recubrimiento bien adherido con porosidad mínima (menor al 2%).

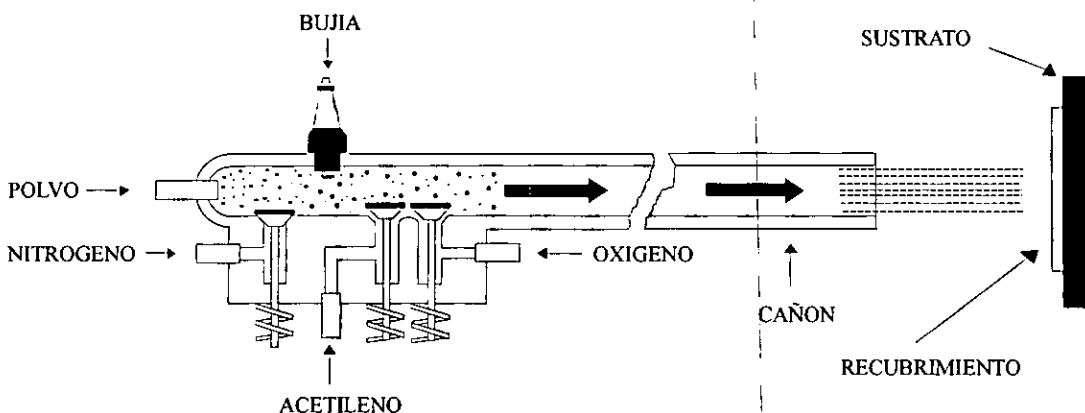


Figura 3.7 Principio de operación del sistema de detonación (D-Gun) ^[7, 8, 9].

3.1.2 Factores que Afectan el Desempeño de un Recubrimiento

- **Enlace recubrimiento-sustrato.** La microrugosidad de la superficie del sustrato, obtenida por chorreado con materiales abrasivos, es crítica para una adhesión adecuada del recubrimiento ^[12]. La superficie irregular ancla la capa inicial de partículas rociadas y redistribuye los esfuerzos en la interfase recubrimiento-sustrato, haciendo que el recubrimiento sea menos propenso al desprendimiento. Este mecanismo de entrelazamiento es el principal modo de adherencia, además de las fuerzas de enlace químicas y físicas, en pocos casos se logran enlaces metalúrgicos semejantes a los encontrados en recubrimientos obtenidos por inmersión en caliente (*hot dip*).
- **Defectos.** La porosidad del recubrimiento es crítica en aplicaciones que involucran el fenómeno de corrosión, ya que si se establece una ruta continua hacia el sustrato, el recubrimiento fallará prematuramente. La oxidación de las partículas, durante el rociado, puede promover la formación de redes continuas de óxidos en el recubrimiento, que pueden ser perjudiciales en términos de corrosión, cohesión y otros parámetros de funcionalidad.
- **Superficie del recubrimiento.** La textura y rugosidad de la superficie del recubrimiento son importantes respecto a sus características de desgaste. Las características superficiales del recubrimiento están influenciadas por el tamaño de partícula de alimentación (para polvos), parámetros de aplicación del recubrimiento y método de aplicación. La rugosidad del sustrato es un factor determinante en el perfil superficial del recubrimiento. Muchas aplicaciones requieren un acabado superficial mediante un maquinado o rectificado del recubrimiento.
- **Esfuerzos residuales.** La deposición de partículas sobre un sustrato relativamente frío, tiende a generar esfuerzos residuales tensiles en el recubrimiento ^[12]. Esto puede ocasionar el desprendimiento del recubrimiento si existe un enfriamiento rápido, principalmente en recubrimientos gruesos. El precalentamiento del sustrato reduce en algún grado los esfuerzos residuales tensiles del recubrimiento. Las diferencias en los coeficientes de expansión térmica del sustrato y recubrimiento son importantes en aplicaciones donde existen ciclos térmicos. Estas diferencias pueden aminorarse parcialmente con el uso de recubrimientos de

anclaje. Las consideraciones de esfuerzo son especialmente críticas para recubrimientos cerámicos, los cuales tienden a agrietarse bajo cargas tensiles.

- *Cambios microestructurales.* Cada partícula depositada se puede considerar como una microfundición que experimenta un enfriamiento rápido. Algunas ocasiones la solidificación puede ser tan rápida que no se tiene la oportunidad de llevarse a cabo la nucleación y crecimiento de los cristales que genera la estructura normal del grano, en su lugar se pueden obtener estructuras amorfas con propiedades completamente diferentes de su contraparte cristalina^[13]. Estas estructuras metaestables se pueden convertir a formas más estables durante su servicio.

3.13 Variables Determinantes del Proceso de Rociado

- *Uniformidad del material de alimentación.* Los materiales de alimentación pueden ser polvos prealeados fabricados por atomización, o por trituración. Algunos polvos son aglomerados de partículas, aunque también pueden ser sinterizados para obtener partículas más coherentes aleadas parcial o completamente. Los polvos compuestos se generan por el revestimiento químico de una partícula o recubriendo la partícula con partículas más finas usando un aglutinante o por sinterización. Algunos polvos son mezclas de diferentes aleaciones en polvo que al momento de formarse el recubrimiento se observará la diferencia en composición entre las laminillas que lo forman. La heterogeneidad en los materiales de alimentación se refleja en el recubrimiento final debido al corto tiempo que las partículas permanecen a alta temperatura y que no es suficiente para obtener una homogeneización completa. Sin embargo la heterogeneidad en la composición química no necesariamente es un factor indeseable, en algunos casos es el factor clave para la formación del recubrimiento. Los materiales de alimentación en forma de alambre generalmente son aleaciones más homogéneas^[7].
- *Forma de la partícula.* En los procesos que usan materiales de alimentación en polvo, la forma de la partícula puede tener una influencia importante en variables tales como velocidad de alimentación, transferencia de calor e interacciones con la atmósfera de rociado.
- *Distribución de tamaño de partícula.* Las interacciones entre partículas, fuente de calor, atmósfera y sustrato, dependen del tamaño de una partícula dada. En los procesos alimentados por polvos se desea tener un rango estrecho de tamaño de partícula para que se puedan ajustar los parámetros de rociado y lograr un calentamiento óptimo de las partículas. Sin embargo, por consideraciones económicas el rango de distribución es más amplio, incrementando con esto la proporción de partículas sin fundir y sobrecalentadas (excesivamente oxidadas). Los procesos HVOF requieren un tamaño de partícula más fino debido a su corto tiempo de residencia en la zona de combustión. En algunos casos, un tamaño de partícula más fino tiende a generar esfuerzos residuales más altos y a bajar el límite de espesor del recubrimiento, posiblemente debido a que la velocidad de enfriamiento es más rápida y el recubrimiento no tiene el tiempo suficiente para liberar los esfuerzos térmicos por deformación plástica. En los procesos alimentados por alambre, el tamaño de partícula es dependiente de los parámetros de atomización como velocidad de flujo de gas

atomizante, velocidad de alimentación y tamaño del alambre, energía de entrada y configuración de la pistola.

- *Calentamiento de la partícula.* Un paso crítico en los procesos de termorrociado es la transferencia de energía de la fuente de calor al material de alimentación. Generalmente, una gran fracción de las partículas rociadas están fundidas al momento del impacto. Sin embargo, un calentamiento excesivo, arriba del punto de fusión, puede conducir a una fragmentación indeseable de las partículas cuando golpean la superficie del sustrato, además de incrementar los esfuerzos residuales, oxidación y promover la vaporización selectiva que puede cambiar la composición de la aleación ^[13]. Para la formación de un buen recubrimiento no es necesario que las partículas alcancen su punto de fusión, la energía cinética de las partículas actúa como un plastificante de la partícula al momento del impacto, además de que puede convertirse en calor induciendo microsoldaduras locales en el sustrato o sobre las partículas previamente depositadas. El calentamiento de la partícula, también puede llevarse a cabo por el calor generado a partir de reacciones exotérmicas de las partículas.
- *Velocidad de la partícula.* Si se incrementa la velocidad de las partículas se puede obtener un recubrimiento denso más adherente. Esta es la ventaja esencial de los sistemas de detonación y HVOF. Los sistemas de combustión convencional de polvos tienen las velocidades de partícula más bajas y esto se refleja en propiedades más pobres del recubrimiento (bajas fuerzas de enlace, alta porosidad) comparado con otros sistemas alimentados por polvos. La importancia de la velocidad se relaciona con la conversión de la energía cinética de la partícula a otras formas de energía al momento del impacto y a la conformación de las partículas sobre la superficie del sustrato.
- *Atmósfera de rociado.* La oxidación de las partículas es perjudicial en el caso de recubrimientos metálicos, particularmente si se forma una cubierta de óxido sobre la superficie de las gotas. La fragmentación e inclusión de estos óxidos disminuye la adhesión y cohesión y confiere mayor porosidad al recubrimiento. Estos problemas se pueden minimizar utilizando cámaras de rociado a presión reducida o en gas inerte y usando gas inerte en lugar de aire comprimido para lograr la atomización en los sistemas de rociado por arco eléctrico. En algunos casos son deseables las reacciones con la atmósfera de rociado, por ejemplo cuando se requieren reacciones exotérmicas, oxidación o nitruración de las partículas para mejorar la resistencia al desgaste o la formación de otros compuestos.
- *Condiciones del sustrato.* La clave de un buen enlace recubrimiento-sustrato es la preparación de la superficie del sustrato. El objetivo de la preparación superficial es proveer de una máxima adherencia al recubrimiento, la práctica actual tiene un doble propósito. El primero es remover todo material extraño de la superficie del sustrato, así como eliminar costras con enlace químico, óxidos e imperfecciones. El segundo propósito es incrementar el área superficial por un aumento de la rugosidad y proveer puntos de anclaje que mejoran la adherencia y permiten aumentar el espesor del recubrimiento. Para eliminar grasas, aceites, óxidos, polvo y suciedad en general, se acude a diversos métodos físicos, químicos y mecánicos tales como limpieza por solventes, agentes limpiadores alcalinos, decajado ácido, flameado, cepillado manual o mecánico, granallado, etc. La elección del método adecuado depende del estado inicial de la superficie que se va a acondicionar, pero en general se debe

obtener una superficie a metal blanco rugosa y totalmente limpia. El método usual para lograr una preparación apta para la metalización es el chorreado, si éste se realiza con perdigones (*shot-blasting*) la superficie queda relativamente suave con pequeños perfiles, en cambio si se realiza con arena (*sand-blasting*) o granalla angular afilada (*grit-blasting*) el metal quedará rugoso, con altos desniveles pico/valle. Actualmente el método más recomendado es el uso de granalla. En general, el termorrociado se debe realizar máximo una hora después de realizada la preparación superficial, y deberá evitarse un precalentamiento excesivo del sustrato. El precalentamiento es benéfico para reducir los esfuerzos residuales siempre y cuando no degrade las propiedades del sustrato o lo oxide. Normalmente la temperatura de precalentamiento del sustrato debe ser de 120 a 200°C ^[8].

- *Otras variables.* Angulo de rociado, se recomienda un rociado normal a la superficie del sustrato, las desviaciones a esta consideración incrementarán la porosidad del recubrimiento y disminuirán la eficiencia de deposición. Otra consideración importante es la distancia de rociado, debido a que se puede inducir la oxidación, pérdida de energía cinética y temperatura de la partícula al momento del impacto sobre el sustrato.

3.1.4 Características Requeridas de un Recubrimiento Protector

La selección de un recubrimiento protector no es fácil, para ello es necesario conocer su comportamiento en el ambiente de servicio. Obviamente la pérdida del recubrimiento puede ocasionar ataque catastrófico del sustrato, por eso la razón principal de aplicar un recubrimiento protector a un componente sujeto a ambientes agresivos y altas temperaturas, es asegurar que el componente sea capaz de operar eficientemente durante su vida de diseño ^[14, 15].

De manera similar, el desarrollo de un recubrimiento es más complicado, ya que además de que debe ser resistente en el ambiente de servicio, es necesario que reúna características tales como, resistencia a la erosión/impacto, estabilidad térmica, resistencia a esfuerzos mecánicos, adhesión, no afectar las propiedades de la aleación base, ni las funciones del componente, entre otras ^[16, 17]. La tabla 3.I resume algunas de las propiedades requeridas de recubrimiento protector resistente a la corrosión a alta temperatura ^[4].

Los recubrimientos protectores alargan la vida útil de los componentes, a este respecto debe señalarse que el recubrimiento sólo retrasa el inicio de la corrosión. Esto se logra reduciendo la velocidad de corrosión de la superficie del componente recubierto. Además, es imposible prevenir que partículas de diferentes tamaños golpeen la superficie recubierta, el recubrimiento puede ser completamente destruido por este proceso, por eso es necesario que tenga resistencia a este tipo de daño. Los recubrimientos dúctiles son más ventajosos en este respecto, debido a que un impacto los deformaría pero no los destruiría. De igual manera, el recubrimiento debe ser estable bajo cualquier condición de servicio, con el fin de que los elementos responsables de la resistencia a la corrosión permanezcan en el recubrimiento y no se pierdan por difusión de éstos hacia el metal base. Tal difusión puede tener un efecto perjudicial sobre las propiedades mecánicas del metal base.

Los recubrimientos deben ser capaces de soportar toda clase de esfuerzos que ocurren sobre la superficie del componente durante el servicio. Es importante que el recubrimiento y metal base posean coeficientes de expansión térmica similares para minimizar los riesgos de daño por fatiga térmica en el

recubrimiento durante los procedimientos de arranques y paros. Los recubrimientos deben estar ligados al metal base para que ni los esfuerzos térmicos ni mecánicos causen su desprendimiento. La experiencia muestra que generalmente solo los recubrimientos unidos al metal base por difusión pueden reunir este requisito. Para los recubrimientos tipo sobrecapas este requisito se aplica a cada capa. El recubrimiento no debe cambiar la forma del componente ni su comportamiento aerodinámico.

Tabla 3.1 Propiedades requeridas en sistemas de recubrimientos resistentes a la corrosión ^[4].

Propiedad	Requerimientos
Resistencia a la Corrosión y Oxidación	<ul style="list-style-type: none"> • Formación inicial rápida de una película delgada de óxido uniforme, adherente y protector. • Baja velocidad de crecimiento del óxido. • Capa altamente estable y adherente • Alta concentración de los elementos que forman la capa. • Velocidad de corrosión-oxidación aceptable.
Estabilidad Interfacial del Recubrimiento y Aleación	<ul style="list-style-type: none"> • Baja velocidad de difusión a través de la interfase. • Cambios mínimos en composición.
Adhesión del Recubrimiento	<ul style="list-style-type: none"> • Propiedades similares de sustrato y recubrimiento.
Propiedades Mecánicas	<ul style="list-style-type: none"> • Resistencia a ciclos térmicos. • Ductilidad adecuada del recubrimiento. • Efectos mínimos sobre las propiedades del sustrato.
Propiedades Aerodinámicas	<ul style="list-style-type: none"> • Acabado superficial aceptable. • Espesor y uniformidad. • Pérdidas mínimas durante el servicio.
Proceso de Aplicación	<ul style="list-style-type: none"> • Habilidad para recubrir formas complejas. • Optimizado para obtener un recubrimiento uniforme en composición, estructura, espesor y distribución del espesor. • Costo aceptable.

De lo mencionado anteriormente se puede establecer que el desarrollo de un recubrimiento que satisfaga todas las características y requerimientos, es extremadamente difícil, por lo que un objetivo más realista es el desarrollo de un recubrimiento que ofrezca un compromiso entre estas propiedades ^[4].

3.2 SISTEMAS DE PROTECCION BASE SILICIO

La solución técnica más viable para proteger a los materiales contra la oxidación y corrosión a alta temperatura, es protegerlos con capas superficiales de óxidos químicamente resistentes y alto punto de fusión. De éstos los más comúnmente utilizados son Al_2O_3 , Cr_2O_3 y SiO_2 . Para llevar a cabo este tipo de protección se puede pensar en dos posibilidades extremas para la preparación de tales capas protectoras (figura 3.8) [2]:

- La combinación de materiales metálicos de alta resistencia con capas prefabricadas de óxidos protectores (figura 3.8a).
- Aleando los materiales de alta resistencia con elementos que formen óxidos protectores durante el servicio (figura 3.8d).

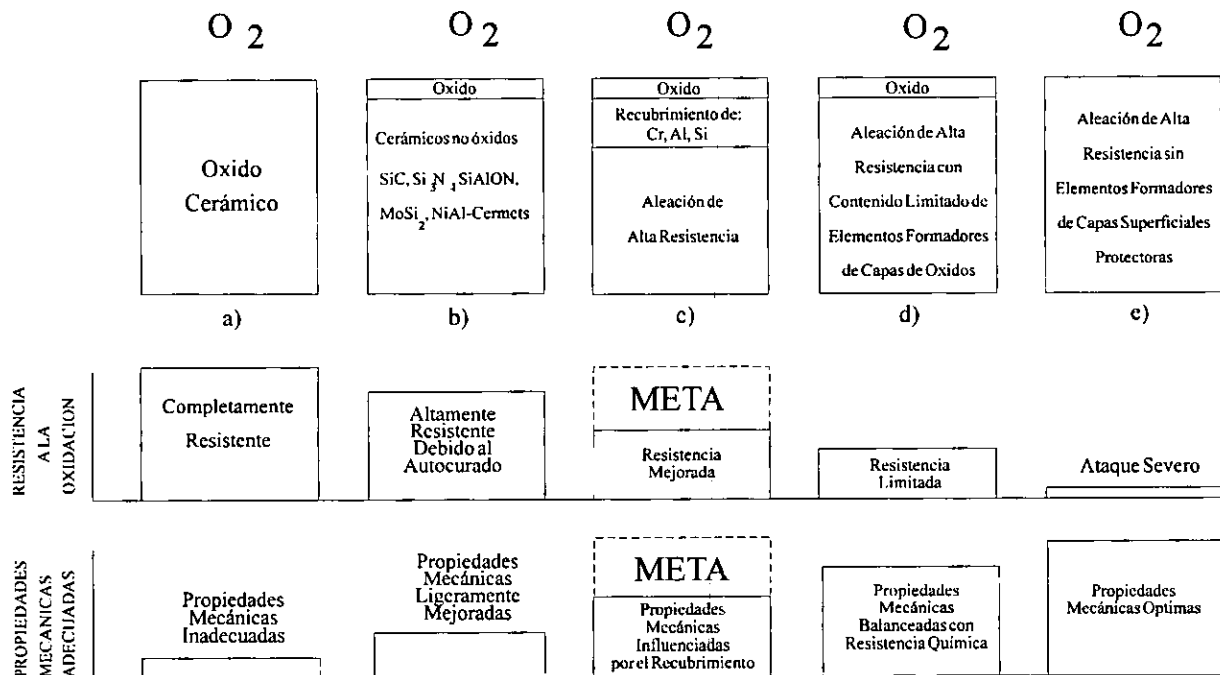


Figura 3.8 Representación esquemática de la resistencia a la oxidación y propiedades mecánicas de diferentes materiales bajo ambientes corrosivos y oxidantes a alta temperatura [2].

Sin embargo, no obstante que los óxidos prefabricados pueden tener la máxima resistencia química, ellos poseen bajas propiedades mecánicas y generalmente son físicamente incompatibles con los metales en muchos casos (figura 3.8a).

Por otro lado, se pueden fabricar materiales de alta resistencia (pero sin resistencia química, figura 3.8e) con elementos formadores de óxidos protectores para impartirles cierta resistencia química, sin embargo la adición de estos elementos se ve limitada por el empobrecimiento de las propiedades mecánicas de la aleación, causando con ello limitaciones en la resistencia a ambientes agresivos a alta temperatura (figura 3.8d). La concentración mínima requerida, en la aleación, para el establecimiento

de una capa continua del óxido protector depende del elemento adicionado, el cromo es el que menos afecta las propiedades mecánicas pero se requiere un contenido mínimo (16-20%) más alto para garantizar un comportamiento pasivo contra la oxidación, en el caso del aluminio se requiere un contenido mínimo de 6-15%, y en el caso de aleaciones conteniendo silicio, el contenido mínimo es el más bajo, siendo este de 2.63-5% [2, 3, 18, 19, 20].

Es evidente que adicionando grandes cantidades de elementos formadores de óxidos protectores, se garantiza la formación de una capa protectora continua y se mantiene una fuente constante que promueva la formación de tales capas en caso de descostramiento o disolución del óxido protector por acción del ambiente corrosivo, sin embargo, tales adiciones disminuirán drásticamente las propiedades mecánicas de la aleación. Por ello, una manera de incorporar cantidades mayores de estos elementos a las aleaciones, es aplicarlo en forma de recubrimiento de forma tal que las propiedades mecánicas de la aleación sean alteradas lo menos posible (figura 3.8c).

3.2.1 Formación de Costras de SiO_2

Los componentes de la aleación tienen diferentes afinidades para el oxígeno, y los elementos reaccionantes no difunden a la misma velocidad en el óxido o en el metal. Como resultado de esto, las capas de óxido en las aleaciones no tendrán la misma constitución que la aleación. Más aún, la composición y estructura de las capas de óxido cambiará de acuerdo a como la oxidación proceda, y la cinética también se desviará marcadamente de las ecuaciones de velocidad de reacción ideales. Si el oxígeno se disuelve en la aleación, el componente menos noble, forma un óxido dentro de la aleación (oxidación interna). Cuando una aleación es oxidada, los óxidos de sus componentes pueden ser completamente miscibles produciendo una solución sólida de óxidos, o pueden ser completa o parcialmente inmiscibles produciendo costras multifases [21].

Grunling y Bauer [22] reconocen que desde 1930 se estableció que el silicio tiene un efecto benéfico en la resistencia a la oxidación a alta temperatura de aceros resistentes al calor. De entonces a la fecha ha existido poca atención a este elemento como aleante principal para el desarrollo de aleaciones y recubrimientos con resistencia a la corrosión a alta temperatura. En un sistema binario A-B, la concentración crítica de Si para la formación de una capa externa continua de SiO_2 se puede obtener de acuerdo a la teoría de Wagner, desafortunadamente no se conocen con suficiente exactitud todos los datos necesarios para calcular este valor para el sistema M-Si. Sin embargo, algunos valores estimados a 1000°C reportan una concentración crítica de Si de 4-6% para aleaciones Ni-Si. En sistemas ternarios donde intervienen otros óxidos, los cálculos teóricos son más complicados y se necesita mucho trabajo experimental para determinar este valor.

Atkinson [18] realizó un análisis teórico para la oxidación de aleaciones Fe-Si, la idea de su estudio era el usar modelos teóricos de oxidación de aleaciones para predecir donde y que fases de óxidos se deberían formar en función de la concentración de Si en la aleación. Este estudio concluye que para que se forme una capa continua de SiO_2 sobre una aleación Fe-Si, se requiere que la concentración de Si en la aleación exceda un valor de 0.05 en fracción atómica (3.65% en peso), y que este es casi independiente de la temperatura para temperaturas mayores a 500°C. Sin embargo, a temperaturas mayores a 900°C además de la formación de una capa continua de SiO_2 , también se puede formar Fe_3O_4 y Fe_2SiO_4 debido a que a estas temperaturas el coeficiente de difusión de Fe^{3+} a

través de la capa de sílica no es despreciable (comparado con su constante de oxidación parabólica, figura 3.9), además de que puede ocurrir la cristalización de la capa de SiO_2 amorfa.

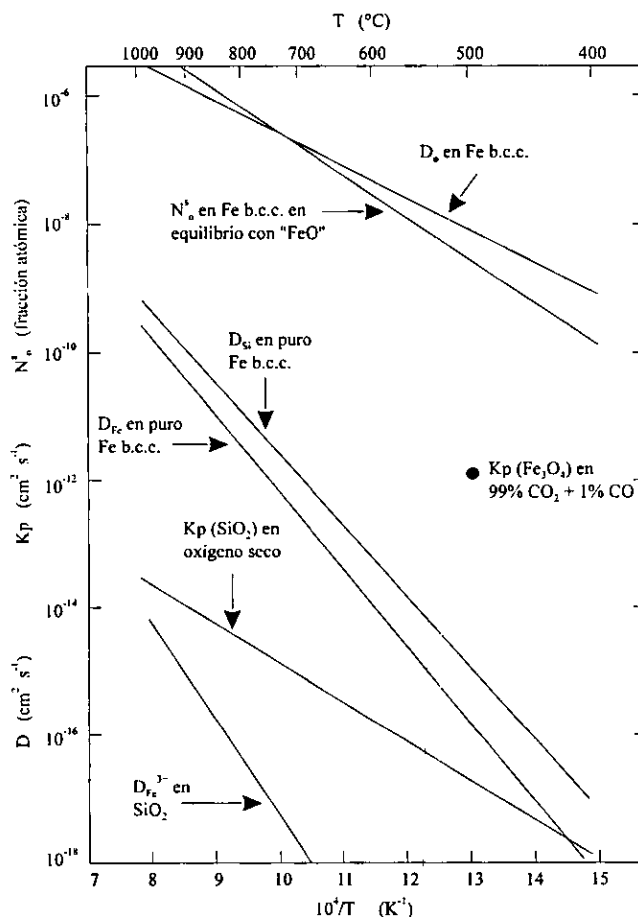


Figura 3.9 Solubilidad de oxígeno, coeficientes de difusión y constantes de oxidación parabólica relevantes para la oxidación de aleaciones Fe-Si [18].

Esta observación se basa en un estudio anterior donde el autor demostró que en este tipo de aleaciones (Fe-Si), la formación de una capa de SiO_2 reduce su velocidad de oxidación (respecto a Fe puro) debido a que los coeficientes de difusión de Fe^{3+} y O_2 en las fases que contienen Si son mucho más bajos, por lo que se establece que el desempeño protector de una película de SiO_2 no está limitado por sus propiedades de transporte, sino por su nivel de defectos tales como grietas y poros, y su estabilidad química (resistencia a ataque por iones Fe^{2+} en zonas de la película de SiO_2 con bajo potencial de oxígeno)^[23].

Aún cuando la oxidación de Si a SiO_2 no es del todo bien entendida, esta difiere de otros metales en que el óxido desarrollado es amorfo y que el proceso de transporte dominante es la difusión hacia adentro del oxidante. La dependencia que existe entre la presión parcial de oxígeno y el crecimiento de la película de SiO_2 , indica que la especie que difunde son moléculas de O_2 neutras (o moléculas de H_2O en el caso de oxidación en vapor) a través de sitios intersticiales del SiO_2 a la interfase Si- SiO_2 donde se lleva a cabo la reacción de oxidación, en este caso muchos estudios

coinciden en que las moléculas de oxígeno no tienen interacción con el oxígeno de la red del SiO_2 [24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34]. La difusión hacia afuera del Si es demasiado lenta (la difusividad de trazadores de ^{30}Si es 10^{-7} veces más pequeña que la de ^{18}O) por lo que se infiere que esta difusión no tiene influencia en el proceso de oxidación del Si [31], sin embargo Stoneham y col. [25] sugieren que el mecanismo de oxidación de Si se lleva a cabo por la existencia de una capa reactiva en la interfase Si- SiO_2 , y que esta capa reactiva tiene composición y propiedades electrónicas diferentes a la de SiO_2 , y que la oxidación se lleva a cabo por la difusión de Si a través de esta capa reactiva y por la difusión de oxígeno a través de la costra de SiO_2 , tal que la reacción ocurre en la interfase capa reactiva- SiO_2 y no en la interfase Si- SiO_2 .

Es conveniente señalar que existe una diferencia importante en el mecanismo de oxidación pasiva para los tres principales elementos formadores de óxidos protectores, Cr, Al y Si. La oxidación pasiva se basa en la formación de capas de óxidos impermeables, entonces el progreso de la oxidación del sustrato esta controlado por la velocidad de transporte de los elementos reactivos a través de la capa de óxido. En el caso de capas de óxido de Cr y Al, las especies que difunden son los iones metálicos, mientras que en el caso de capas de SiO_2 puras, como ya se mencionó, la especie que difunde es oxígeno no ionizado [2, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35]. La figura 3.10 muestra la velocidad de permeación de oxígeno a través de SiO_2 en función de la temperatura comparada con las velocidades de difusión catiónica en Cr_2O_3 y Al_2O_3 . A partir de los datos cinéticos es evidente que el SiO_2 proporciona mejor protección que las costras de Cr_2O_3 las cuales son más susceptibles a pérdidas por evaporación por la formación de CrO_3 a temperaturas de los 1000°C . Además se demuestra que las costras de Al_2O_3 son superiores a las costras de SiO_2 a temperaturas de operación de turbinas de gas. Arriba de 1500°C el SiO_2 es una barrera más efectiva para inhibir la oxidación. Esta fue la razón principal del porque los recubrimientos de siliciuros se desarrollaron para las superaltas temperaturas de los metales refractarios [2, 22].

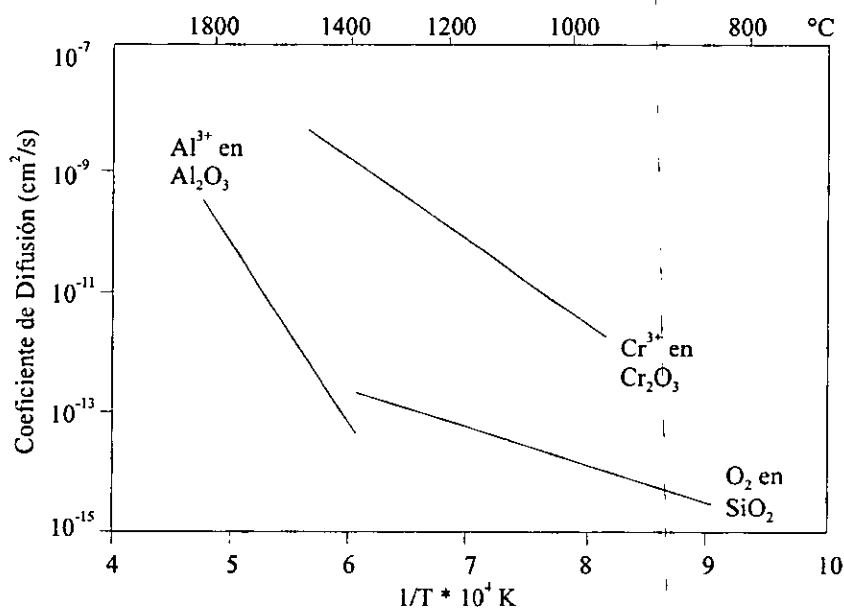


Figura 3.10 Coeficientes de difusión controlantes de la velocidad de oxidación de Cr, Al y Si [2, 22].

De manera análoga en la figura 3.11 se muestra una comparación de las constantes de velocidad parabólica para el crecimiento de estos óxidos protectores ^[14].

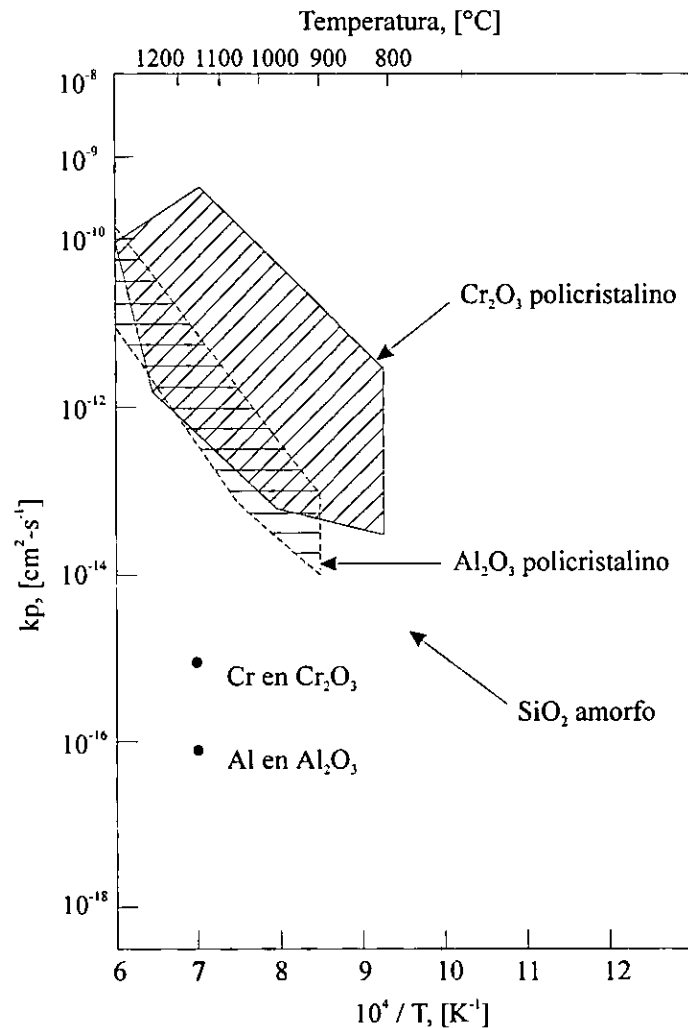


Figura 3.11 Constantes de velocidad parabólica, k_p , para la formación de óxidos sobre aleaciones, comparado con datos de difusión ^[14].

Esta figura muestra varios puntos importantes:

- Las velocidades de crecimiento son mucho más altas que las que se predicen de los datos de difusión.
- Generalmente la difusión por fronteras de grano, dislocaciones, etc., controlan el crecimiento de Cr_2O_3 y Al_2O_3 .
- El ordenamiento de los tres óxidos en términos de efectividad como barreras de difusión es $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Cr}_2\text{O}_3$.

La superioridad del SiO₂ se puede atribuir al hecho de que la forma normal de este óxido es amorfa y de esta manera no es medio potencial para la difusión catiónica por fronteras de grano, dislocaciones, etc.

3.2.2 Termoquímica del Sistema Si-O

Gulbransen y col.^[36, 37, 38] han realizado estudios termoquímicos para el sistema Si-O considerando las reacciones listadas en la tabla 3.II. En esta tabla se muestran las ecuaciones para las especies volátiles sobre las dos fases condensadas del sistema Si-O, en ella se observan dos tipos de equilibrio:

- Vaporización directa de Si_(g), Si_{2(g)} y Si_{3(g)} sobre Si_(s) y SiO_{2(g)} sobre SiO_{2(s)}.
- Formación de gases volátiles Si_(g), SiO_(g) y SiO_{2(g)} sobre Si_(s) y SiO_{2(s)} por reacción química con oxígeno y por reacción química liberando oxígeno.

Tabla 3.II Relaciones de equilibrio químico en el sistema Si-O ^[36, 37].

Equilibrio sobre Si _(s,l)	Equilibrio sobre SiO _{2(s,l)}
Si _(s,l) ↔ Si _(g)	SiO _{2(s,l)} ↔ Si _(g) + O ₂
2Si _(s,l) ↔ Si _{2(g)}	2SiO _{2(s,l)} ↔ Si _{2(g)} + 2O ₂
3Si _(s,l) ↔ Si _{3(g)}	3SiO _{2(s,l)} ↔ Si _{3(g)} + 3O ₂
Si _(s,l) + 1/2O ₂ ↔ SiO _(g)	SiO _{2(s,l)} ↔ SiO _(g) + 1/2O ₂
Si _(s,l) + O ₂ ↔ SiO _{2(g)}	SiO _{2(s,l)} ↔ SiO _{2(g)}
Si _(s,l) + O ₂ ↔ SiO _{2(s,l)}	SiO _{2(s,l)} + Si _(s,l) ↔ SiO _(g)

Con base en estas reacciones, Gulbransen y col.^[36, 37] construyeron diagramas termoquímicos como el mostrado en la figura 3.12, donde se gráfica log p_{SiO_x} contra log p_{O₂} (p_{SiO_x} se refiere a las diferentes especies volátiles de Si_(g) y Si-O_(g)). En este gráfico, la línea vertical corresponde a la presión de disociación de O₂ sobre SiO_{2(s)} de acuerdo a la reacción:



Esta línea vertical indica que a presiones de oxígeno mayores al valor graficado se favorece el lado derecho de la reacción (oxidación del Si), y a valores menores el lado izquierdo de la reacción (disociación del SiO₂). Este mismo valor se puede obtener a partir de los diagramas de Ellingham. Las líneas horizontales representan las presiones de vapor de equilibrio donde las especies se vaporizan sin cambios en composición o reacción química, e indican que son

independientes de la presión de oxígeno. Las líneas diagonales representan las presiones de vapor de equilibrio de las especies volátiles que dependen de la presión de oxígeno.

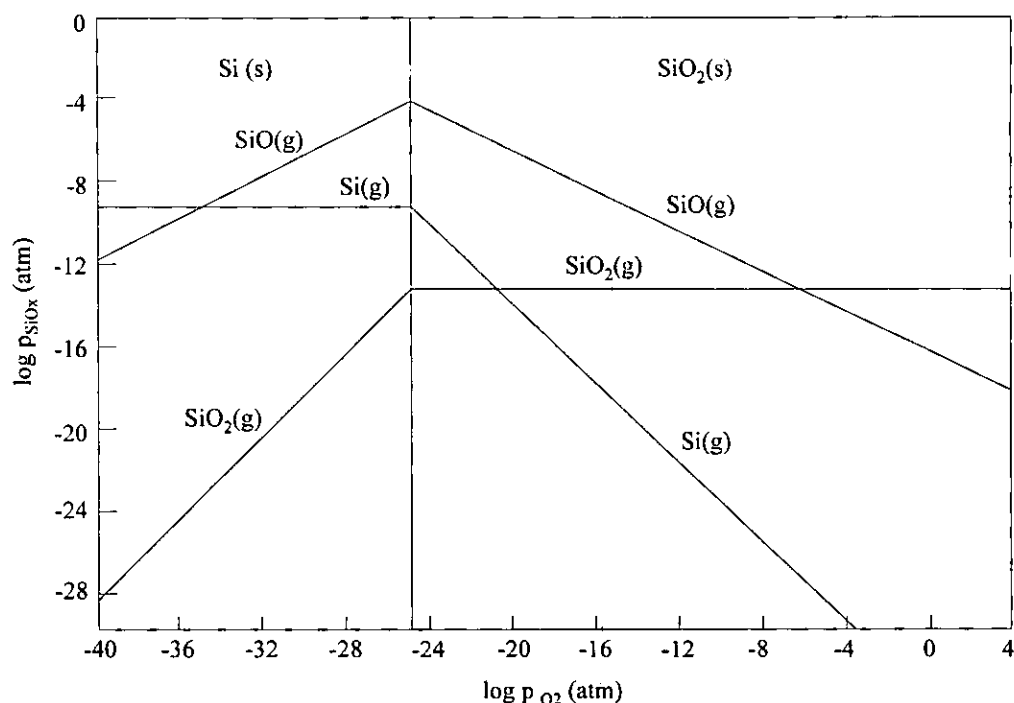


Figura 3.12 Diagrama termoquímico para el sistema Si-O a 1400K^[37, 39, 38].

Un estudio de este tipo de diagramas a diferentes temperaturas muestra la importancia relativa de la volatilidad en la interfase óxido-gas o presiones de especies metálicas y óxidos volátiles en la interfase metal-óxido. Además es posible evaluar seis factores termoquímicos que ayudaran al entendimiento del proceso de oxidación^[38]:

- El potencial químico del gas reactivo y los productos de reacción estables (sólidos o líquidos) sobre el metal.
- La temperatura en la cual se ve afectada la cinética de oxidación debido a la formación de especies de óxidos en fase gas sobre las fases de óxidos condensadas y en la interfase metal-óxido.
- La temperatura donde la presión de las especies de óxidos volátiles generados en la interfase metal-óxido iguala la presión externa del gas reactivo. En estas condiciones el óxido se puede fracturar, además de que las especies volátiles pueden difundir rápidamente por fisuras en la película del óxido hacia el exterior del óxido. Entonces las especies pueden condensar o reaccionar con el oxidante. Alternativamente, las especies pueden difundir y reaccionar en cualquier parte del sistema de reacción. Todos estos procesos afectan la cinética de oxidación.

- La temperatura donde ocurre una vaporización completa de los productos de reacción. Los procesos de oxidación incluyen adsorción, desorción, reacción química y difusión gaseosa de oxígeno a través de una capa barrera de gases de óxidos volatilizados, gotas líquidas o pequeños cristales.
- La temperatura de reacción donde la difusión de oxígeno a través de la capa de productos gaseosos o condensados (humo o niebla) es la velocidad controlante. Los experimentos indican que las especies de óxidos volatilizados son importantes cuando la presión de vapor de las especies volátiles en equilibrio con la fase condensada, expuesta al gas, alcanza un valor de 1% de la presión total.
- El estado de las especies volatilizadas en la capa barrera.

En particular la figura 3.12 muestra que en la interfase $\text{SiO}_2\text{-O}_2$, donde la presión de oxígeno es alta, las presiones de $\text{SiO}_{(g)}$ y $\text{Si}_{(g)}$ son bajas, y que en la interfase $\text{Si}_{(s)}\text{-SiO}_{2(s)}$, la presión de $\text{SiO}_{(g)}$ es relativamente alta. De acuerdo a los autores, a una atmósfera de presión de O_2 , la especie más volátil es el $\text{SiO}_{2(g)}$, mientras que a 10^{-12} atm de presión de O_2 , la especie más volátil es el $\text{SiO}_{(g)}$. En general estos autores recomiendan no usar materiales a temperaturas y presiones de oxígeno donde $\log p_{\text{MOx}} \geq -9$ (donde p_{MOx} es la presión de la especie volátil). Además mencionan que análisis derivados en condiciones de $\log p_{\text{O}_2} < -12$ no tienen sentido, ya que presiones menores a ese valor no tienen significado para propósitos prácticos.

3.2.2.1 Predicciones Termoquímicas de la Oxidación a Alta Temperatura del Si. La tabla 3.III muestra las presiones de equilibrio para $\text{O}_{2(g)}$, $\text{SiO}_{2(g)}$ y $\text{SiO}_{(g)}$ en la interfase $\text{SiO}_2\text{-Si}$ para las temperaturas de 800 a 1800K a 1 atm de oxígeno [37, 38, 39]. Aunque las presiones de $\text{SiO}_{(g)}$ y $\text{SiO}_{2(g)}$ son bajas en la interfase óxido-gas a presiones de oxígeno normales, estas son importantes debido a que:

- Se desarrollan relativamente altas presiones de $\text{SiO}_{(g)}$ en la interfase $\text{Si}_{(s)}\text{-SiO}_{2(s)}$ que pueden conducir a una rápida transferencia de $\text{SiO}_{(g)}$ a través de poros o fisuras en la película del óxido y a una ruptura de la película cuando $p_{\text{SiO}} > p_{\text{O}_2}$.
- El $\text{SiO}_{(g)}$ puede reaccionar con el oxígeno para formar $\text{SiO}_{2(g)}$ el cual se condensa para formar una especie de humos de $\text{SiO}_{2(s)}$. Estos humos de $\text{SiO}_{2(s)}$ ofrecen muy poca resistencia a la difusión de oxígeno con lo que puede ocurrir una rápida reacción química en la interfase.
- Se pueden formar huecos en el $\text{SiO}_{2(s)}$ debido a la reacción del $\text{Si}_{(s)}$ con el oxígeno para formar $\text{SiO}_{(g)}$. También, el $\text{SiO}_{2(s)}$ se puede consumir de acuerdo a la reacción $\text{SiO}_{2(s,l)} + \text{Si}_{(s,l)} \leftrightarrow \text{SiO}_{(g)}$.

Estas consideraciones son importantes debido a que el silicio es uno de los pocos elementos que forman especies altamente volátiles en la interfase óxido-elemento a temperaturas donde el elemento se encuentra en estado sólido.

Tabla 3.III Presiones de equilibrio para $O_{2(g)}$, $SiO_{2(g)}$ y $SiO_{(g)}$ en la interfase SiO_2 -Si (en atmósferas)^[36-39].

°K	log p_{O_2}	log p_{SiO}	log p_{SiO_2}
800	-20.13	-13.842	-29.857
1000	-16.11	-9.288	-22.036
1200	-13.43	-6.275	-16.844
1400	-11.51	-4.139	-13.150
1600	-10.51	-2.547	-10.390
1800	-8.85	-1.378	-8.251

El Si tiene dos tipos distintos de comportamiento en gases oxidantes a alta temperatura. En medios donde el suministro del oxidante es constante, se favorece la formación de una película delgada de SiO_2 que limita la oxidación a temperaturas hasta de 1400°C. Sin embargo cuando el suministro del oxidante es limitado, se observa una corrosión severa por la formación de SiO_g , por ello, la región de transición determinada por la presión parcial del oxidante y la temperatura es importante para establecer las condiciones donde este comportamiento puede ocurrir^[40, 41]. Wagner^[42] fue el primero en interpretar la transición entre la oxidación activa (rápida) del silicio a bajas presiones de oxígeno y oxidación pasiva (lenta) a altas presiones de oxígeno desde un punto de vista termoquímico. Los resultados encontrados por Wagner indican que la oxidación pasiva ocurrirá cuando $p_{O_2} > 0.64 p_{SiO}$, y la oxidación activa cuando $p_{O_2} < 0.64 p_{SiO}$. Por otro lado, Gulbransen y col.^[36, 37, 38] determinaron experimentalmente estas predicciones y encontraron que la condición para una oxidación activa del silicio se da cuando $p_{O_2} < p_{SiO}$ y la oxidación pasiva cuando $p_{O_2} > p_{SiO}$, y que la transición entre ambos modos de oxidación es cuando $p_{O_2} = p_{SiO}$. La interpretación que Gulbransen y col.^[36, 37] dan a estas observaciones son:

- Cuando $p_{SiO} > p_{O_2}$, se consume la película de óxido protector debido a la formación de $SiO_{(g)}$ en la interfase $Si_{(s)}$ - $SiO_{2(s)}$. El $SiO_{(g)}$ difunde rápidamente a través de porosidad o grietas en la película del óxido para posteriormente reaccionar con el oxígeno y formar humos de $SiO_{2(s)}$. Esta reacción puede llevarse a cabo en la porosidad del óxido, en la fase gas, o en cualquier superficie del sistema de reacción.
- Cuando $p_{O_2} > p_{SiO}$, se forma un óxido compacto que limita posteriores reacciones y suprime las reacciones en fase sólida entre el $Si_{(s)}$ y el $SiO_{2(s)}$.

La diferencia principal entre el análisis de Wagner^[42] y los resultados experimentales de Gulbransen y col.^[36, 37, 38] es que el $SiO_{(g)}$ y el oxígeno no pueden coexistir sin que reaccionen para formar humos de $SiO_{2(s)}$, por lo que se supone que la capa barrera esta formada por $SiO_{2(s)}$ y con esto se observa un aumento en la velocidad de oxidación del sistema.

3.2.3 Resistencia a la Corrosión de Materiales Formadores de Costras Protectoras de SiO₂

Para un mayor entendimiento de la capacidad protectora del SiO₂ y del beneficio que la adición de Si tiene en el desempeño de los materiales, en los párrafos siguientes se hará mención a algunos estudios experimentales donde se ha demostrado la alta resistencia a la corrosión de las aleaciones, recubrimientos y cerámicos formadores de costras protectoras de SiO₂.

- Desde 1956, Fitzer y Schwab [43] evaluaron la resistencia a la corrosión, bajo la acción de V₂O₅ fundido a 925°C, de diferentes materiales, encontrando los resultados mostrados en la figura 3.13.

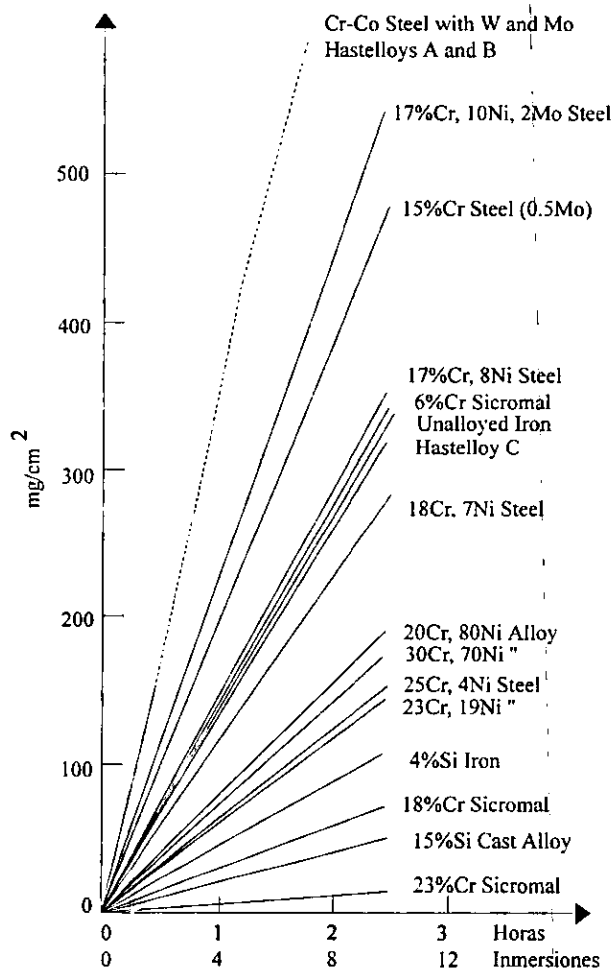


Figura 3.13 Resistencia a la corrosión de diferentes materiales bajo la acción de V₂O₅ a 925°C [43].

El comportamiento de los materiales probados se agrupó de forma natural en cuatro grupos, donde el grupo de los materiales que contenían silicio fue el que mostró la mayor resistencia a la corrosión, seguido de aquellos que contenían cromo y cromo-níquel. El grupo de materiales que mostró el peor desempeño, correspondió a aquellos que contenían molibdeno y tungsteno. Con base a estos resultados, los autores graficaron el efecto del contenido de cromo y silicio sobre la resistencia a la corrosión del hierro (figura 3.14).

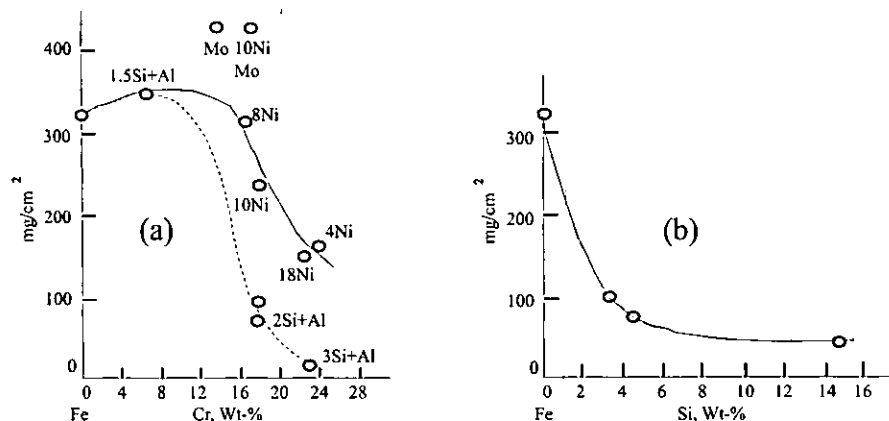


Figura 3.14 Efecto del cromo y silicio sobre la resistencia a la corrosión en V_2O_5 a $925^\circ C$ [43].

De estos resultados se puede observar que el cromo únicamente tiene efecto significativo en cantidades mayores al 16% (figura 3.14a), además, como lo indica la línea punteada, esta resistencia a la corrosión se ve mejorada cuando se encuentra presente silicio. De igual manera, se observa que el efecto más claro es ejercido por el silicio (figura 3.14b), aún en cantidades pequeñas.

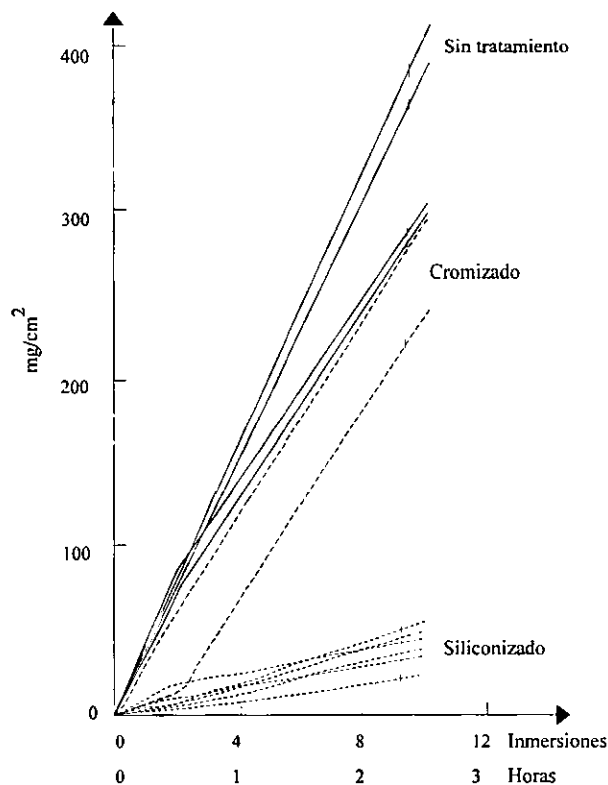


Figura 3.15 Velocidades de corrosión para un acero 18-8 sin tratamiento, cromizado y siliconizado bajo ataque de V_2O_5 en estado fundido a $925^\circ C$ [43].

De manera similar estos autores evaluaron el efecto de la incorporación de cromo y silicio como capas superficiales sobre un acero 18Cr-8Ni. La figura 3.15 muestra estos resultados, observándose que existe una resistencia a la corrosión mayor en el caso de aquellos sustratos siliconizados. Sus observaciones concluyen indicando que:

El efecto favorable del silicio se basa en la resistencia absoluta del SiO_2 al ataque por V_2O_5 fundido, donde se observa que para el caso de las aleaciones ricas en cromo su capa de óxido estable es destruida por la formación de vanadatos de cromo y/o vanadatos de hierro-cromo de bajo punto de fusión.

Por otro lado, el SiO_2 actúa como un ácido más fuerte que el V_2O_5 , y es estable en vanadatos fundidos.

Con base a estos resultados, es posible encontrar aleaciones más resistentes incrementando el contenido de silicio donde un incremento en el contenido de cromo solo retarda el ataque por vanadatos.

- Aunque en opinión de Nickel y col. ^[41] la real aplicación de los cerámicos no óxidos base Si es a temperaturas mayores a 1100°C (arriba del punto de rocío del Na_2SO_4), es común que este tipo de materiales estructurales se encuentren sometidos a condiciones donde además de las condiciones oxidantes normales, se encuentre presente una fase condensada en estado fundido que acelere el proceso de oxidación. Debido a esto algunos estudios consideran el desempeño de este tipo de materiales en las condiciones antes citadas, por ejemplo Brooks y col. ^[44, 45] evaluaron el desempeño de materiales cerámicos del tipo nitruros y carburos de silicio en sulfato de sodio, pentóxido de vanadio y en mezcla sulfato-pentóxido de sodio a 900°C . Sus resultados indican que este tipo de cerámicos sufrieron de corrosión catastrófica en sulfato fundido, pero no mostraron corrosión en pentóxido de vanadio, y en una mezcla equimolar de sulfato-pentóxido se observó la presencia de corrosión pero en menor grado (un orden de magnitud menor) que la observada en sulfato de sodio. Estudios paralelos en gases de combustión también mostraron una degradación de este tipo de cerámicos, de lo cual es evidente que la deposición de sales de sodio causó su degradación, donde la temperatura de máximo ataque es la temperatura de condensación del sulfato de sodio de los gases de combustión. Estos autores proponen dos mecanismos por medio del cual se puede corroer la capa protectora de SiO_2 por la deposición de sales de sodio:

La sal fundida sobre los cerámicos es suficientemente gruesa para bajar la presión parcial de oxígeno en la interfase óxido-sal fundida llegando a valores donde no se puede mantener la capa protectora de SiO_2 . En estas condiciones se forma SiO volátil el cual reacciona con el fundido de Na_2SO_4 para formar silicatos de sodio fundido, con una energía libre de reacción de -84 kcal/mol a 930°C . La temperatura de ataque más baja es la temperatura de fusión del depósito, si se tratara de puro Na_2SO_4 esta sería de 880°C , pero las sales de vanadio bajan el punto de fusión y por eso es posible este ataque a temperaturas más bajas. Este mecanismo es probablemente el responsable de la corrosión catastrófica observada en depósitos formados de los gases de combustión.

El Na_2SO_4 reacciona con la capa protectora de SiO_2 para formar silicatos de sodio fundidos. La temperatura más baja para que exista ataque significativo es la temperatura de fusión de los silicatos formados (780°C). El silicato de sodio con el punto de fusión más bajo es $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, y de acuerdo a cálculos termodinámicos (considerando la presión parcial del SO_3 en los gases de combustión de una cámara experimental) es posible que esta reacción se lleve a cabo a temperaturas arriba de 950°C .

Los autores mencionan que una variable que influye en la velocidad de corrosión de este tipo de materiales es el estado estructural de los mismos. Aquellos con un nivel de porosidad de cero se comportan mejor, aquellos con presencia de fases libres en silicio son atacados preferencialmente a través de estas fases y los materiales tipo sinterizados muestran un mayor ataque debido a su alto nivel de porosidad (20%).

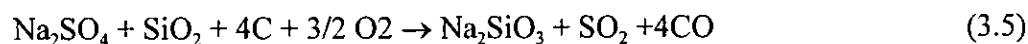
Por otro lado Jacobson^[46, 47] ha realizado estudios de corrosión sobre SiC en películas de Na_2SO_4 y Na_2CO_3 en atmósfera controlada a 1000°C . En el caso del SiC evaluado en Na_2CO_3 en atmósferas de $\text{CO}_2\text{-O}_2$, se encontró la presencia de silicato de sodio en los productos de reacción indicando que el ataque del material ocurrió por disolución de la costra de óxido protector, y esto es debido a que la reacción entre el carbonato de sodio y el SiO_2 es termodinámicamente ($\Delta G = -79.9 \text{ kJ/mol}$) favorable a 1000°C :



donde el paso elemental del proceso de disolución involucra la reacción del SiO_2 con Na_2O . Los resultados experimentales en Na_2SO_4 en atmósferas de O_2 mostraron también la presencia de silicatos de sodio sobre la capa protectora de SiO_2 . Estas observaciones sugieren que al inicio del experimento se llevó a cabo la siguiente reacción:



y aunque no obstante que esta reacción no es termodinámicamente favorecida ($\Delta G = 147.5 \text{ kJ/mol}$), el flujo de la atmósfera de oxígeno remueve el SO_3 y por tanto se favorece el lado derecho de la reacción. Ocurriendo de esta manera un proceso de oxidación y disolución hasta que se forme una capa estable de SiO_2 que proteja al sustrato. En los experimentos realizados en Na_2SO_4 en atmósferas de $\text{SO}_3\text{-O}_2$ se observó que la disolución del SiO_2 no es favorable si el SiC no tiene un exceso de C. Si el SiC tiene exceso de C, entonces el material se corroe dramáticamente de acuerdo a:



donde estas reacciones son favorables termodinámicamente ($\Delta G = -665.3 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta G = -771.6 \text{ kJ/mol}$, respectivamente) aún a presiones parciales de oxígeno bajas como las que pueden prevalecer en la interfase $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-SiO}_2$.

Estudios de oxidación a 1500°C, para cerámicos no óxidos como SiC, Si₃N₄ y Sialon, indicaron que todos los productos de oxidación formados fueron sílica (cristobalita)^[48], en general se observó que todos los especímenes mostraron una tendencia a la pérdida de peso debido a la continua exfoliación y regeneración de la capa de SiO₂ como consecuencia de las altas velocidades de los gases de combustión (200 m/s). También se han aplicado recubrimientos de SiC sobre aleaciones y evaluado su resistencia a la oxidación a 1000°C, y se ha observado que la velocidad de oxidación de las aleaciones se vio reducida debido a la presencia del recubrimiento, y que en exposiciones a largo tiempo se presenta la formación de siliciuros con el metal base^[49].

- Se han realizado varios estudios sobre la adición de Si para mejorar las propiedades protectoras de las costras contra la oxidación a alta temperatura. Los estudios de Stoot y col.^[50] señalan que cuando la cantidad de Si en la aleación (Fe26Cr1Si, Fe14Cr3Si) es insuficiente para que se forme una capa continua de SiO₂, esta se llega a formar en la interfase costra-aleación por el crecimiento lateral de los precipitados de SiO₂, y a concentraciones mayores de Si (Fe14Cr10Si) la capa de SiO₂ se forma rápidamente por la coalescencia de los precipitados de SiO₂ dando una resistencia a la oxidación isotérmica (1000°C, a 1 atm de O₂) mayor que en el caso de las aleaciones con menor contenido de Si. Observaciones similares se han obtenido en aleaciones 20Cr25Ni1Nb al determinarse que la capa interna de SiO₂ controla la difusión catiónica en la interfase aleación-costra^[51].

También Stott y col.^[52] realizaron estudios de oxidación de aleaciones Ni-Si para evaluar el desarrollo de capas protectoras de SiO₂. Observaron que la adición de 1% de Si aumenta ligeramente la velocidad de oxidación del Ni a 1000°C, debido a la formación de un óxido interno (SiO₂) y al desarrollo de una costra doble de NiO, esta costra consiste de una capa columnar externa y una interna de grano fino con precipitados de óxido interno incorporados, donde estos precipitados son SiO₂ amorfo y no reaccionan con la costra de NiO, se observó que aún cuando se logra la formación de una capa parcial de SiO₂, esta no es capaz de impedir la difusión hacia afuera de Ni²⁺. Pero al incrementar la concentración de Si a 4 o 7%, se facilita el desarrollo de una capa aparentemente amorfa de SiO₂ en la base de la costra de NiO, reduciendo las velocidades de oxidación, sin embargo, estas capas no forman barreras completamente efectivas al transporte continuo de Ni²⁺ hacia la costra y de oxígeno a la aleación (principalmente en la aleación Ni4Si), y la velocidad de oxidación es más alta que la esperada para costras de SiO₂. Esto se debe probablemente a la presencia de filamentos de NiO (que atraviesan la capa de SiO₂) o al desarrollo de imperfecciones en la capa de SiO₂ (microgrietas formadas por los esfuerzos inducidos durante el crecimiento ya que cuando el Si se oxida a SiO₂ amorfo, se experimenta una expansión volumétrica del 5.4%). Después de periodos prolongados de exposición se desarrollan capas más protectoras que reducen aún más la velocidad de oxidación. Durante el enfriamiento de las aleaciones Ni4Si y Ni7Si se observó el desprendimiento de la costra de óxidos a lo largo de la capa de SiO₂, similares observaciones se presentan el caso de las aleaciones Fe-Cr-Si donde la capa de SiO₂ se forma en la interfase aleación-Cr₂O₃^[50]

En trabajos similares se menciona la importancia de la adición de pequeñas cantidades de Si (o Al) a la aleación, donde un óxido de estabilidad intermedia, como Cr o Fe, actúa como colector de oxígeno durante las etapas iniciales de la oxidación favoreciendo una actividad

de oxígeno baja en la interfase aleación-costra evitando que el elemento protector se oxide internamente y pueda difundir a la interfase para formar una costra más protectora^[53, 54]. Esto concuerda con lo reportado por Robertson y col.^[55] quienes estudiaron el efecto de la adición de Si sobre la resistencia a la oxidación de aceros ferríticos Fe(9-11)Cr en atmósferas de CO₂ de 575 a 650°C, ellos observaron que el efecto benéfico del Si se debe a la formación de una capa de SiO₂ amorfo en la interfase óxido externo-metal la cual actúa como una barrera de difusión al transporte de iones metálicos hacia a la costra. El efecto sinérgico del Cr y Si se atribuye a la acción del Cr como un colector secundario el cual reduce la solubilidad de oxígeno en el metal y reduce así el contenido de Si requerido para formar la capa de SiO₂. El Cr también impide que el SiO₂ se convierta a fayalita que es una barrera de difusión más pobre. De igual manera el trabajo de Evans y col.^[56] quienes realizaron estudios de oxidación en atmósferas base CO₂ a 850°C de una aleación Fe20Cr25Ni1.5Ti con adiciones de Si (de 0.05 a 2.35% en peso), indican que sobre la aleación se desarrolla una capa superficial de Cr₂O₃ y que su espesor incrementa de acuerdo a una cinética parabólica. El espesor mínimo se obtiene con las aleaciones con un contenido de 0.92% de Si. En esta condición se obtiene la menor velocidad de oxidación y esto es debido a la formación de una capa de SiO₂ entre el óxido externo de Cr₂O₃ y el sustrato. Se deduce que bajo estas condiciones el proceso de oxidación es controlado por la difusión de iones de Cr a través de la capa de SiO₂. Los aceros con contenidos de Si abajo y arriba de 0.92% no muestran esta característica protectora debido posiblemente a que a valores bajos el contenido de Si no es suficiente para formar una capa continua de SiO₂. A valores altos de Si ocurre la remoción de Si por la precipitación de fases del tipo Cr₃Ni₂Si.

También se ha demostrado que la adición de Si a aleaciones binarias Al-Mo le confiere una excelente resistencia en ambientes altamente sulfidantes hasta 927°C, y en ambientes oxidantes solo las aleaciones Al-Mo-Si muestran una resistencia a la oxidación comparable a las aleaciones formadoras de alúmina en el mismo intervalo de temperaturas, ya que las aleaciones Al-Mo son rápidamente atacadas por oxígeno arriba del punto de fusión del MoO₃ (795°C), y la incorporación de Si a la aleación forma compuestos intermetálicos como Mo₅Si₃ suprimiendo la oxidación del Mo^[57]. También se ha evaluado el efecto de la adición de Si a aleaciones Ni20Cr sobre su resistencia a la oxidación a 1000 y 1100°C, observándose que la adición de 1 y 3% de Si mejora la resistencia a la oxidación de la aleación Ni20Cr. A 1100°C se observó la formación de cristobalita en todas las aleaciones^[58].

Harper y Rapp^[59] desarrollaron un procedimiento de cromizado con codeposición de Si (3% en peso) con base a las observaciones experimentales mencionadas arriba en el sentido de que la adición de pequeñas cantidades de un segundo elemento protector aumenta la resistencia a la corrosión de una aleación. Estos recubrimientos fueron depositados sobre un acero 2.25Cr-1.0Mo, 304 y una aleación 800. Los resultados más contundentes se observaron con el acero 2.25Cr-1.0Mo recubierto y sometido a pruebas de oxidación cíclica (47 ciclos) en aire a 700°C durante cuatro meses. Los datos cinéticos mostraron una cinética de oxidación extremadamente lenta con una ganancia en peso muy baja debido al lento crecimiento de una capa de SiO₂ en la interfase costra externa de Cr₂O₃-recubrimiento. También Fitzer y col.^[60] desarrollaron recubrimientos Ni-Cr-Si y sus pruebas de oxidación a

1000°C indican la excelente resistencia a la oxidación de estas capas debido a la formación de costras protectoras de SiO₂.

Otros estudios se han enfocado al desarrollo de aleaciones para alta temperatura mediante el concepto de “reserva dispersa” con el objeto de disminuir la fracción de costra protectora requerida para asegurar la formación de una costra externa continua, reduciendo así físicamente el área a cubrir por el óxido protector. Este concepto se base en el desarrollo de aleaciones con la incorporación de partículas de SiC cuya función es ser una fuente continua para la formación de capas de SiO₂ sobre la aleación durante la exposición en ambientes oxidantes a alta temperatura, ya que una manera de asegurar que la fuente del elemento protector no caiga a valores donde no se pueda formar una costra continua es adicionando cantidades entre el 35-45% de Si en la ausencia de elementos adicionales formadores de capas protectoras. Además, a tales niveles de Si las aleaciones resultantes tienen propiedades mecánicas pobres ^[61].

De los estudios específicos para el sistema Fe-Si, se encuentra el realizado por Svedung y Vannerberg ^[62] quienes evaluaron el efecto de la influencia del Si (0.06, 0.4, 0.9, 3.1 y 5.4 % en peso) sobre la resistencia a la oxidación de Fe de 500 a 1000°C en una atmósfera con 20% de O₂. En la figura 3.16 se resumen las cinéticas de oxidación de estas aleaciones junto con algunos puntos obtenidos para los aceros Fe18Cr9Ni y Fe18Cr11Ni2.5Mo como comparación.

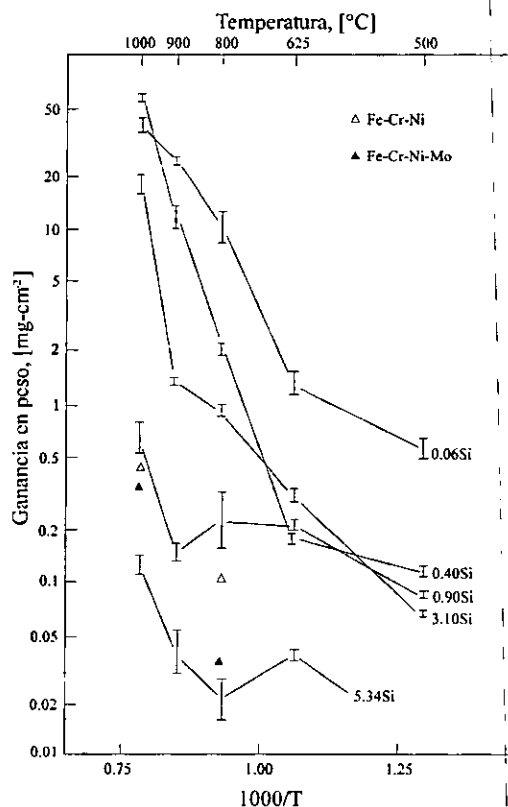


Figura 3.16 Gráfico tipo Arrhenius de la ganancia en peso para las diferentes aleaciones FeSi, después de 10 horas de oxidación en una mezcla Ar-20%O₂ ^[62].

De acuerdo a los resultados experimentales se observó que aleando al Fe con un elemento como Si, con una mayor afinidad por el oxígeno, es posible la formación de otras fases, además de hematita (Fe_2O_3) y magnetita (Fe_3O_4), como fayalita (Fe_2SiO_4) o sílica (SiO_2). La concentración de Si en la fase metálica determinará la fase rica en Si que se formará. La velocidad de oxidación de las aleaciones FeSi se ve marcadamente reducida (respecto a Fe puro) debido a la relativa baja difusividad del Fe a través del SiO_2 . Se observó descostramiento de la costra protectora debido a los esfuerzos tensiles desarrollados durante el crecimiento de las mismas. Aunque la concentración de Si en la aleación sea suficiente para la formación de una capa continua de SiO_2 en las primeras etapas de la oxidación, si existe el agrietamiento de esta capa entonces la aleación expuesta puede tener un contenido de Si bajo como para prevenir la formación de fayalita y wuestita (FeO). Para proteger al Fe del rápido descostramiento de las costras, es necesario adicionar más Si a la aleación para asegurar que el contenido de Si nunca caiga a valores donde no se pueda formar una costra protectora. Este valor crítico también es dependiente de la temperatura. En las aleaciones (hasta 3.4Si) oxidadas donde se detectó la presencia de magnetita en la costra indica que el Si se encontraba probablemente como fayalita. Por el contrario la ausencia de magnetita en las costras indica que el Si se encuentra presente como SiO_2 , y esto se correlaciona con las bajas velocidades de formación de costras. Los autores recomiendan que en los casos donde las propiedades mecánicas de las aleaciones no sean tan importantes, entonces los materiales FeSi son una mejor alternativa que los aceros inoxidable como materiales resistentes a la oxidación.

Otros trabajos con el sistema FeSi, para mayores contenidos de Si, son los de Adachi y Meier^[19] quienes realizaron estudios de oxidación isotérmica y cíclica de aleaciones Fe-Si (5, 10, 14 y 20 % Si) entre 900 y 1100°C. Sus resultados demuestran que la velocidad de oxidación en aire disminuye al incrementar el contenido de Si a todas las temperaturas. Se observó que la adición de 5% de Si disminuye la velocidad de oxidación de Fe en más de dos ordenes de magnitud, y que arriba del 10% se observan velocidades de oxidación más bajas que las mostradas para una aleación Fe26Cr, esto se debe a la formación de una película de SiO_2 la cual es más protectora que el Cr_2O_3 .

Al cabo de una hora de oxidación a 1100°C, se observó que la aleación Fe5Si mostró una costra que consistía principalmente de Fe_2O_3 con pequeñas cantidades de un óxido rico en Si, la aleación Fe10Si mostró una costra con óxidos ricos en Si e islas de Fe_2O_3 , y las aleaciones Fe14Si y Fe20Si mostraron una costra cubierta con un óxido rico en Si. Estos óxidos ricos en Si eran tan delgados que no fue posible su identificación, sin embargo a las cuatro horas de oxidación se identificó como cristobalita, y en caso de las aleaciones Fe14Si y Fe20Si después de 150 horas de oxidación esta fase no sufrió posteriores transformaciones, pero en el caso de la aleación Fe10Si la cristobalita se transformó en tridimita a las 24 horas de oxidación. Los autores consideran que en las etapas iniciales de la oxidación los óxidos ricos en Si eran sílica amorfa, y que la cristobalita que identificaron es un resultado de la devitificación del SiO_2 amorfo, y que la cristobalita se puede transformar a tridimita la cual es la forma más estable del SiO_2 es el intervalo de temperaturas de la experimentación.

Al cabo de una semana de oxidación a 1100°C, la costra formada sobre la aleación Fe5Si consistió de una capa externa gruesa de Fe₂O₃ y una capa interna de Fe₂SiO₄ dispersa en Fe₂O₃, las aleaciones Fe14Si y Fe20Si mostraron una costra de SiO₂ (cristobalita) cubierta con Fe₂O₃, en particular en la aleación Fe14Si se observaron vacíos en la interfase aleación-óxido con filamentos de SiO₂. A 1000°C, la costra formada sobre la aleación Fe5Si fue similar a la observada a 1100°C, pero de un espesor considerablemente más delgado, las aleaciones con contenidos de Si mayores mostraron una costra principalmente de SiO₂ sin formación de Fe₂O₃. A 900°C las aleaciones Fe10Si, Fe14Si y Fe20Si mostraron una costra delgada de óxidos ricos en Si.

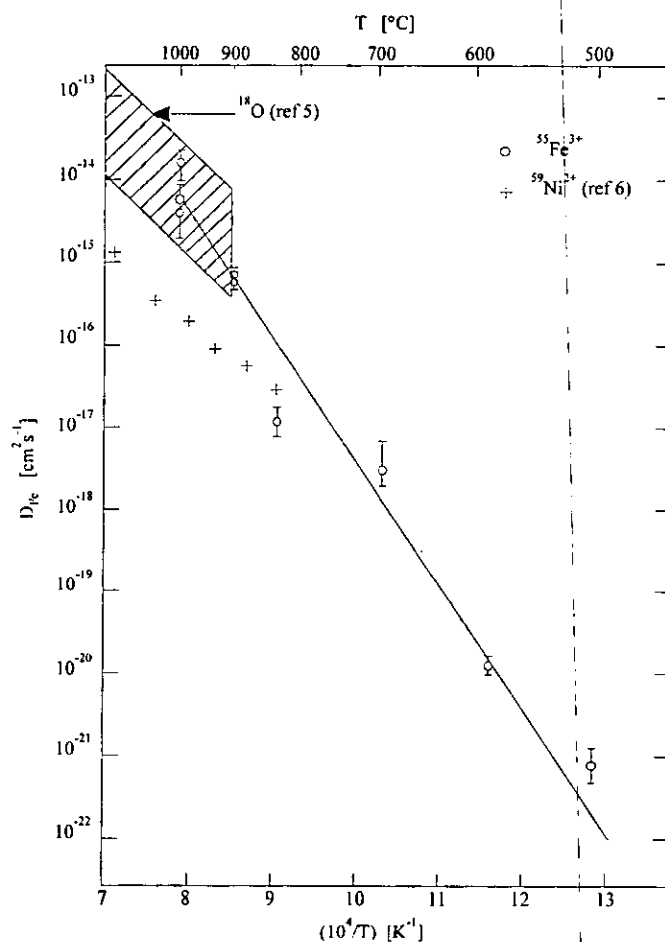


Figura 3.17 Coeficiente de difusión del Fe³⁺ en SiO₂ amorfo, (las referencias en el gráfico corresponde a citas del trabajo original) [23].

De acuerdo a los autores, las partículas de Fe₂O₃ observadas en la parte externa de la capa de SiO₂, hace suponer que esta capa es permeable al Fe, por lo cual realizaron experimentos de preoxidación a bajas presiones de oxígeno (p_{O₂} = 10⁻⁴ atm) y análisis de emisión acústica para detectar el agrietamiento de la costra de óxidos. Los resultados indicaron que durante la oxidación en argón, las aleaciones Fe5Si y Fe20Si desarrollaron una película de SiO₂ (cristobalita) con pequeñas cantidades de Fe₂O₃, al realizar el cambio de oxidante (de argón a

aire) se observó que se empezaron a formar cantidades considerables de Fe_2O_3 sobre el SiO_2 (principalmente en la aleación Fe5Si). Estos datos indican que el SiO_2 es permeable al Fe y que la permeación es más rápida a altas p_{O_2} . Además parece ser que la permeación esta asociada con la difusión de Fe no ionizado a través del SiO_2 , ya que de acuerdo Atkinson^[23] la difusividad de Fe^{3+} en SiO_2 amorfo es comparable a la de O_2 en este intervalo de temperaturas (figura 3.17), y por tanto demasiado lento para justificar el rápido crecimiento de Fe_2O_3 , sin embargo no se cuenta con información sobre su difusividad en cristobalita.

El mecanismo propuesto para explicar lo anterior se ilustra en la figura 3.18. De acuerdo a la figura, la fuerza directora para el transporte de Fe a través de una película de SiO_2 (de espesor constante) es la diferencia de actividades, $a'_{Fe} - a''_{Fe}$. Entonces para una aleación de composición dada a'_{Fe} es independiente de la atmósfera, mientras que a''_{Fe} disminuye al incrementar p_{O_2} en la atmósfera debido al equilibrio:

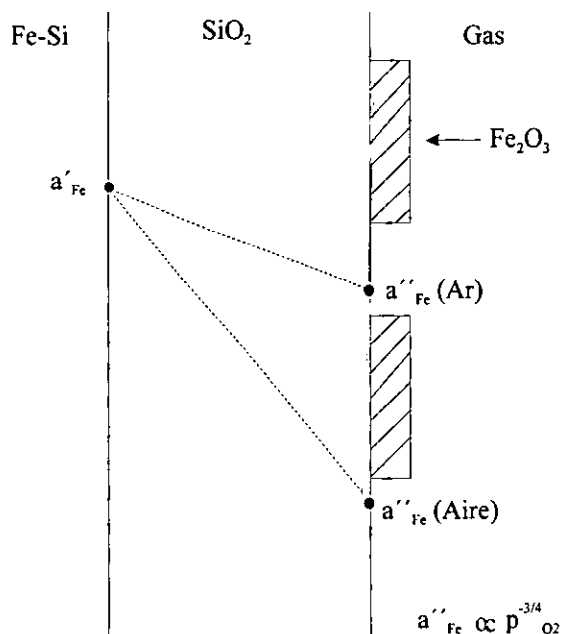


Figura 3.18 Diagrama esquemático mostrando los gradientes de actividad de Fe a través de una película de SiO_2 sobre una aleación Fe-Si en atmósferas con alta (aire) y baja (argón) p_{O_2} ^[19].

Por eso, la velocidad de permeación de Fe a través de SiO_2 incrementa como p_{O_2} en el gas incrementa. A altas p_{O_2} , donde el transporte de Fe es rápido relativo a la velocidad de crecimiento de la película de SiO_2 , el cambio de peso es esencialmente una función lineal del tiempo de oxidación. Contrariamente, para una p_{O_2} en el gas fija, a''_{Fe} es constante tal que la velocidad de permeación de Fe a través de SiO_2 incrementará como a'_{Fe} incremente (p.e., Fe5Si vs Fe20Si). Por otro lado, las mediciones de emisiones acústicas no indicaron la formación de Fe_2O_3 asociado al agrietamiento de la costra.

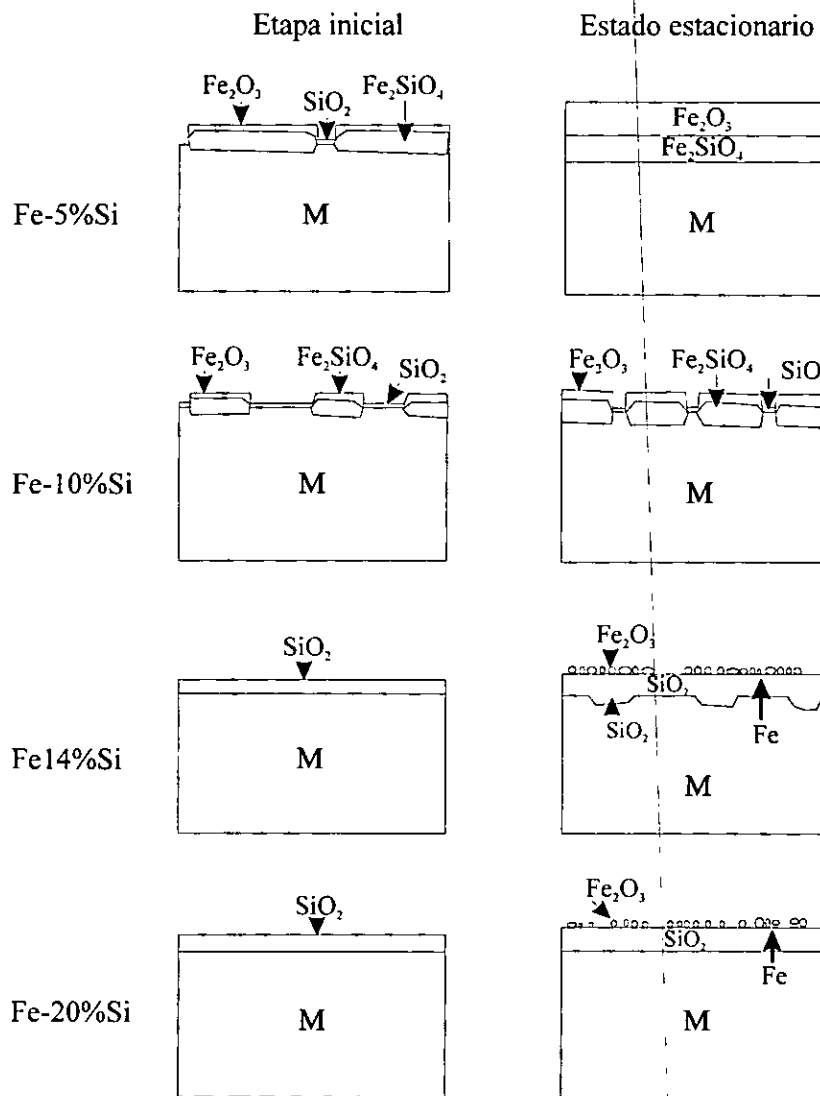


Figura 3.19 Diagrama esquemático del mecanismo de oxidación de aleaciones Fe-Si en aire a 1100°C ^[19].

Con base a las observaciones experimentales, los autores reportan en la figura 3.19 el mecanismo de oxidación en aire a 1100°C. De esta figura se observa que:

Para la etapa inicial de la oxidación de Fe5Si, involucra áreas cubiertas con una costra de dos capas donde la capa externa es de Fe_2O_3 y la interna de Fe_2SiO_4 + Fe_2O_3 separada por áreas pequeñas de SiO_2 , sin embargo, señalan que el contenido de Si en la aleación es demasiado bajo para mantener una película continua de SiO_2 . Esta observación no concuerda con las predicciones de Atkinson^[18], la razón de esto es que las predicciones de Atkinson se realizaron para aplicaciones en atmósferas de CO-CO₂ con bajos p_{O_2} , donde no existe la formación de óxidos de Fe.

Para la aleación Fe10Si, la capa inicial consiste de grandes áreas de SiO₂, entre islas de la costra de dos capas, la capa de SiO₂ pudo haber nucleado como óxido amorfo y se transformó en cristobalita a las 4 horas, y después a tridimita.

En el caso de las aleaciones Fe14Si y Fe20Si, sus costras formadas inicialmente consistieron de puro SiO₂, identificado como cristobalita. Durante una oxidación prolongada se detecta la presencia de partículas de Fe₂O₃ sobre la superficie de SiO₂, debido a la difusión de Fe (probablemente metálico) a través de la capa de SiO₂.

- Ansari y col.^[63, 64] han aplicado recubrimientos de SiO₂ por deposición en fase vapor (PVD) asistida por plasma y por fusión láser sobre aceros ferríticos 2.25Cr1Mo, Incoloy 800 y IN738LC, los recubrimientos así depositados han sido evaluados en ambientes oxidantes, sulfidantes y carburizantes a temperaturas hasta de 1050°C. Sus resultados muestran el efecto benéfico de esta capa debido a la naturaleza amorfa del SiO₂. El proceso de degradación de este tipo de recubrimientos es dependiente del tiempo, temperatura y ambiente, y en tanto la naturaleza amorfa del recubrimiento se mantenga, este actúa favorablemente como una barrera para la difusión catiónica. En ambientes carburizantes se observó que la protección es limitada debido al desprendimiento del recubrimiento como consecuencia de la recristalización del SiO₂ a cristobalita a temperaturas arriba de los 900°C. Pruebas de oxidación, durante 5000 hrs a temperaturas de 700 a 1000°C, realizadas por Bennett y col.^[65] con este mismo recubrimiento depositado sobre IN738LC, indican que este tipo de películas mejoran substancialmente la resistencia a la oxidación de esta aleación, sin embargo observan que a temperaturas arriba de los 900°C el SiO₂ además de proteger a la aleación, también actúa como una fuente de oxidante para la oxidación interna del Al (de la aleación) para posteriormente formar una capa de Al₂O₃ abajo de la capa de SiO₂ con características más protectoras.

Otros estudios han intentado depositar este tipo de películas a partir de la descomposición térmica de compuestos metal-orgánicos, sin embargo las películas de SiO₂ depositadas de esa manera son muy susceptibles a la presencia de grietas debido a las diferencias en los coeficientes de expansión térmica entre el sustrato y la película de SiO₂ depositada, el desempeño de estos recubrimientos en ambientes sulfidantes (con y sin adición de cloruros) ha sido excelente, no observándose productos de corrosión sobre las áreas del recubrimiento libres de grietas, la degradación de este tipo de recubrimientos no ocurre por la difusión de S a través del recubrimiento, sino por la difusión hacia adentro del S y la difusión hacia afuera de los iones metálicos a lo largo de las grietas del recubrimiento^[15, 66, 67]. Southwell y col.^[68] realizaron estudios de carburización de recubrimientos SiO₂ aplicados a partir de compuestos metal-orgánicos, las pruebas de carburización indicaron que los recubrimientos aplicado por medio de este proceso no disminuyeron significativamente la velocidad de carburización de las aleaciones recubiertas (aceros austeníticos), el pobre desempeño de las aleaciones recubiertas se debió problemas de descostramiento y adherencia que los recubrimientos aplicados por este proceso tienen. Los autores mencionan que este tipo de recubrimientos aplicados sobre aleaciones base Ni tienen una excelente resistencia a la carburización, pero que esto se debe a que las aleaciones base Ni tienen un coeficiente de

expansión térmica menor que la aleación Fe25Cr35Ni, y por tanto este tipo de recubrimientos no son adecuados para depositar sobre aceros austeníticos.

Lang y col.^[69] realizaron estudios de carburización de recubrimientos de SiO₂ aplicados por deposición en fase vapor asistida por plasma sobre Incoloy 800H. Las muestras recubiertas se evaluaron a 825 y 1000°C por 1000 horas en gases con una actividad de carbón de 0.8. Se observó que el recubrimiento de SiO₂ previno completamente la carburización del sustrato a 825°C, pero a 1000°C el recubrimiento fue degradado debido a su reducción a SiC y subsecuente reacción con Cr para formar carburos de Cr tipo M₇C₃ y Si. Estos mismos recubrimientos, aplicados sobre un acero ferrítico (2.25Cr-1Mo) y IN-738 y IN-939, se han evaluado en ambientes oxidantes y sulfidantes hasta los 1000°C^[70], el desempeño del recubrimiento fue variable dependiendo de la temperatura de prueba, pero en general se observa el efecto benéfico de las capas de SiO₂. Los autores proponen el uso de una capa de anclaje de TiN para contrarrestar los efectos de la diferencia de los coeficientes de expansión térmica del SiO₂ ($0.6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) y las aleaciones ($12-19 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

Pou y col.^[71-77] han realizado estudios a recubrimientos de SiO₂ aplicados por deposición química en fase vapor (CVD) asistida por plasma y láser a partir de monosilano. Las películas de SiO₂ han sido aplicadas directamente sobre los sustratos o sobre una capa de anclaje de TiN para disminuir los problemas de descostramiento del recubrimiento debido a los ciclos térmicos, y reducir la interdifusión entre el recubrimiento y sustrato. Estos recubrimientos han sido evaluados en condiciones oxidantes y sulfidantes donde se ha demostrado que este tipo de capas superficiales protege a los sustratos hasta temperaturas de 900°C.

También se han aplicado recubrimientos con aleaciones del tipo Ti-Si y Zr-Si^[78] donde se ha demostrado de acuerdo a pruebas de oxidación, que este tipo de recubrimientos protege contra la oxidación debido a la formación de una capa protectora de SiO₂. Caillet y col.^[79] prepararon recubrimientos de ZrSi/Zr₂Si mediante la deposición de Si sobre muestras de Zr, y evaluaron su resistencia a la oxidación hasta 900°C en oxígeno, los autores observaron que las muestras recubiertas mostraron una velocidad de oxidación ocho veces menor que el Zr solo. Los productos de reacción resultaron ser ZrO₂ y SiO₂ amorfo.

Se ha observado que el siliconizado de una superaleación reduce grandemente su velocidad de oxidación, sin embargo la aplicación del mismo recubrimiento por técnicas distintas también muestra diferencias en el desempeño del recubrimiento. Por ejemplo la incorporación de altas cantidades de Si, sobre un sustrato, por técnicas como deposición física y química en fase vapor (CVD, PVD) hace que esta capa de difusión sea en general frágil y tenga diferente expansión térmica con el sustrato, y al momento de exponerse a los choques térmicos esta capa se puede agrietar y ocurrir oxidación de la aleación y el posterior desprendimiento de la capa de difusión, sin embargo cuando este mismo recubrimiento se aplica por medio de alguna técnica de proyección térmica, entonces la porosidad residual que se forma ayuda a que los esfuerzos de recubrimiento sean liberados o absorbidos por los poros o por alguna capa de anclaje aplicada previo a la aplicación del recubrimiento protector^[80].

Hill^[81] a aplicado recubrimientos de Si sobre aceros 9Cr-Fe por la técnica de CVD mediante la descomposición térmica de monosilano. Estos aceros recubiertos fueron sometidos a pruebas de oxidación en atmósferas con CO₂ a temperaturas de 753 y 853K, los resultados indican una excelente protección para estos materiales hasta por periodos de 20,000 horas y no reportan la presencia de agrietamiento del recubrimiento para espesores de recubrimiento hasta de una micra, aunque este problema pudiera suceder para espesores mayores considerando los coeficientes de expansión térmica (los coeficientes de expansión lineal a 298K son $3 \times 10^6 \text{ K}^{-1}$ para Si, $6 \times 10^6 \text{ K}^{-1}$ para Cr y $12 \times 10^6 \text{ K}^{-1}$ para Fe). El autor enfatiza la importancia de agregar Si como capa superficial al sustrato más que a la aleación. Estudios similares han realizado otros autores^[82].

Se reportan estudios de la aplicación Si sobre una aleación Ni20Cr mediante diversas técnicas (difusión en paquete, deposición en fase vapor, rociado por plasma y deposición por iones “*ion plating*”) y su evaluación en una mezcla corrosiva de 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ en oxígeno a 1 atm a 900°C por 600 horas^[83, 84]. Las características de los recubrimientos aplicados por las diversas técnicas fueron diferentes, los recubrimientos aplicados por difusión en paquete tuvieron poca adherencia y su deposición no fue continua, los recubrimientos obtenidos por deposición en fase vapor tuvieron características más uniformes con una adecuada adherencia, los recubrimientos aplicados por rociado por plasma presentaron porosidad y poca adherencia en puntos aislados, los análisis de estos recubrimientos en sección transversal mostraron la falta de homogeneidad y la presencia de porosidad asociado por la técnica empleada, la técnica de deposición por iones “*ion plating*” fue la que mejores características mostró en cuanto a adherencia y uniformidad del recubrimiento con una concentración superficial de Si del 75%. La figura 3.20 muestra los resultados de las pruebas de corrosión de la aleación Ni20Cr sola y recubierta con Si mediante la técnica de deposición por iones “*ion plating*” en 1 atm de oxígeno a 900°C por 100 horas, junto con el desempeño de la aleación con y sin recubrimiento en condiciones de oxidación.

De la figura se puede observar que la velocidad de oxidación fue baja como se podría esperar para aleaciones formadores de óxidos ricos en Cr y Si, con una ganancia global en peso de 1-2 gr/cm² en un periodo de 100 horas. La presencia de compuestos de vanadio provocó una cinética de corrosión lineal para la aleación Ni20Cr sin recubrimiento con una ganancia global en peso de 40-50 gr/cm², después de las 70 horas se puede observar una ligera disminución en la ganancia en peso debido posiblemente a la saturación del fundido por los productos de corrosión. Es evidente que el recubrimiento de Si redujo marcadamente la velocidad de corrosión debido a la tendencia protectora del SiO₂ formado, la ganancia en peso global fue de 8 gr/cm₂. Las ganancias en peso para los recubrimientos aplicados por rociado por plasma y difusión en paquete fueron mayores (valores no mostrados).

Respecto al grado de corrosión se observó, en el caso de la aleación Ni20Cr, que en condiciones de oxidación este proceso es relativamente lento debido a la protección que le proporciona la formación de una capa de Cr₂O₃, sin embargo cuando esta aleación se somete a ataque por compuestos de vanadio, gran parte de la aleación es consumida. Esto

demuestra la poca protección de la capa de Cr_2O_3 en estas condiciones de ataque. Por el contrario, la presencia de Si tiene un efecto dramático en el comportamiento de la aleación Ni20Cr bajo la acción corrosiva de los compuestos de vanadio, en esta caso no se observa la presencia de costras voluminosas y el grado de pérdida de metal se reduce considerablemente. Una característica importante en el mecanismo de protección fue la difusión de Si en la aleación lo cual resultó en la formación de zonas de NiCr ricas en Si que mostraron poca reacción con los compuestos de vanadio.

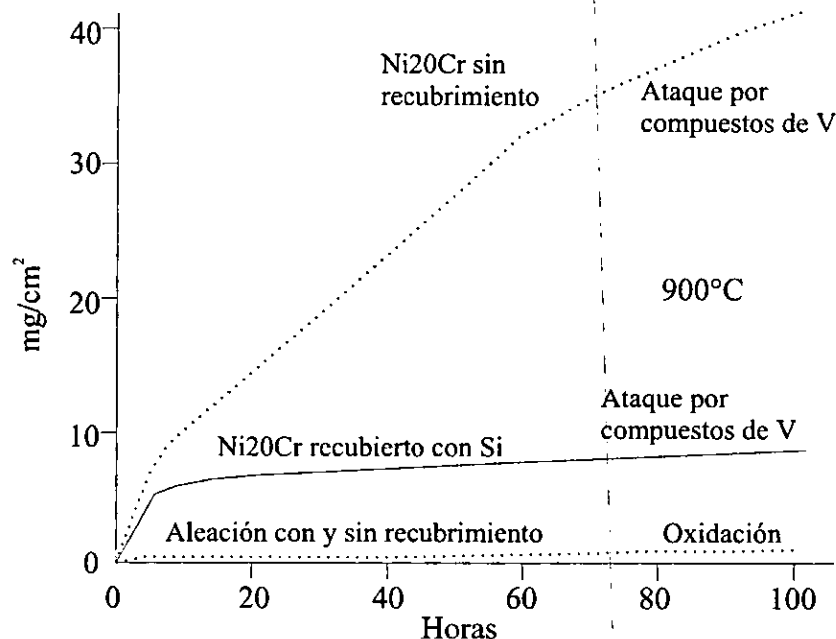


Figura 3.20 Cinética de oxidación y corrosión en $80\text{V}_2\text{O}_5-20\text{Na}_2\text{SO}_4$ para Ni20Cr con y sin recubrimiento de Si a 900°C en una atmósfera de oxígeno [83].

El comportamiento general de las muestras recubiertas fue de protección dado que la integridad del recubrimiento se mantuvo, no obstante que en algunos puntos de la superficie del recubrimiento se observó la presencia de protuberancias de óxidos ricos en Cr conteniendo algo de V. Este tipo de situación sugiere que las escorias de V no humectan a los recubrimientos ricos en Si o que el Si mismo no reacciona significativamente con el fundido. Si la corrosión por compuestos de V se considera como un proceso controlado por difusión, entonces es posible distinguir dos procesos operativos:

- La difusión hacia adentro de oxígeno a través del fundido y/o la capa de productos de corrosión.
- El transporte de los productos de corrosión lejos del metal, el cual varía de metal a metal.

Entonces, de acuerdo a los autores, la presencia de Si permite la formación de una forma diferente de óxidos o vanadatos sobre la superficie los cuales esconden la remoción rápida

de las costras normales por disolución o reacción con oxígeno que llega a través del fundido. Además se obtuvo evidencia que sugiere que el Si no reacciona apreciablemente con los compuestos de V lo cual se podría relacionar a efectos de humectación o adhesión más que a fenómenos de difusividad o transporte. Asociado con esto esta la sugerencia de que el Si y el V no forman compuestos uno con el otro.

- Los estudios de Shi y Rapp^[85] demuestran que dentro de un amplio intervalo de basicidades, el SiO₂ no muestra ninguna tendencia a reaccionar con Na₂SO₄ fundido a 900°C a 1 atm de O₂. Este estudio concluye que la disolución de SiO₂ en Na₂SO₄ es un proceso de disolución física, donde este óxido se disuelve como moléculas o complejos de SiO₂ sin reacción química debido a que la formación de un silicato de acuerdo a la reacción:



indica necesariamente una dependencia de la solubilidad con la actividad de Na₂O.

- Reidy y col.^[86] determinaron, mediante mediciones de conductividad total así como de conductividad electrónica del fundido, la resistencia a la corrosión de los óxidos Cr₂O₃, Al₂O₃ y SiO₂ en Na₂SO₄ a 900°C, y encontraron que el SiO₂ tiene el efecto más pronunciado en la disminución de las velocidades de corrosión comparado con los otros óxidos debido a que cambia significativamente las propiedades de transporte del fundido como se observa en la figura 3.21.

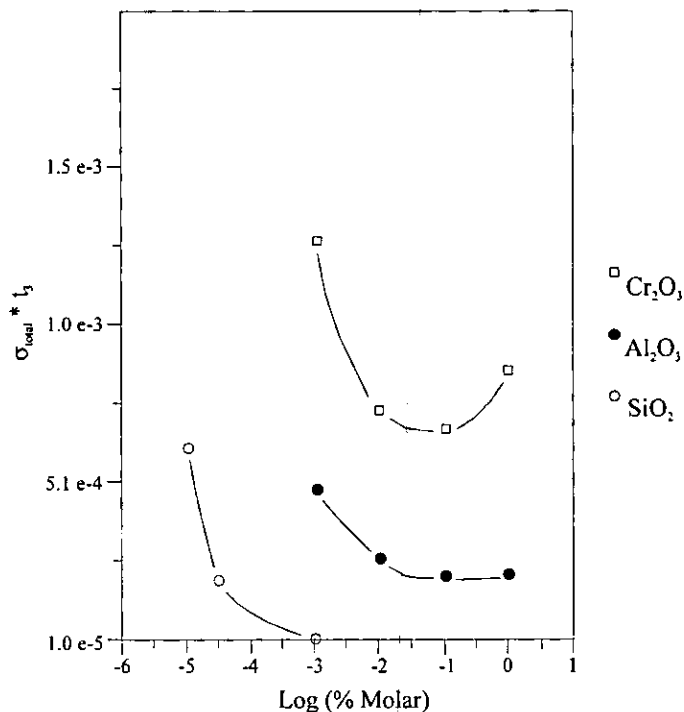


Figura 3.21 Valor promedio del producto de la conductividad total y número de transporte de las especies electrónicas en función de % molar de los óxidos adicionados en Na₂SO₄ a 900°C ^[86].

De acuerdo a los autores, estos óxidos disminuyen las conductividades por electrones e incrementan las conductividades por hoyos de electrones (*electron hole*), comparado con sulfato puro.

Con base a las evidencias experimentales mencionadas anteriormente, en la figura 3.22 se puede observar de manera condensada los diferentes mecanismos de degradación que puede experimentar el SiO_2 desarrollado sobre materiales formadores de este tipo de costras de acuerdo al medio agresivo en que se encuentre expuesto [22].

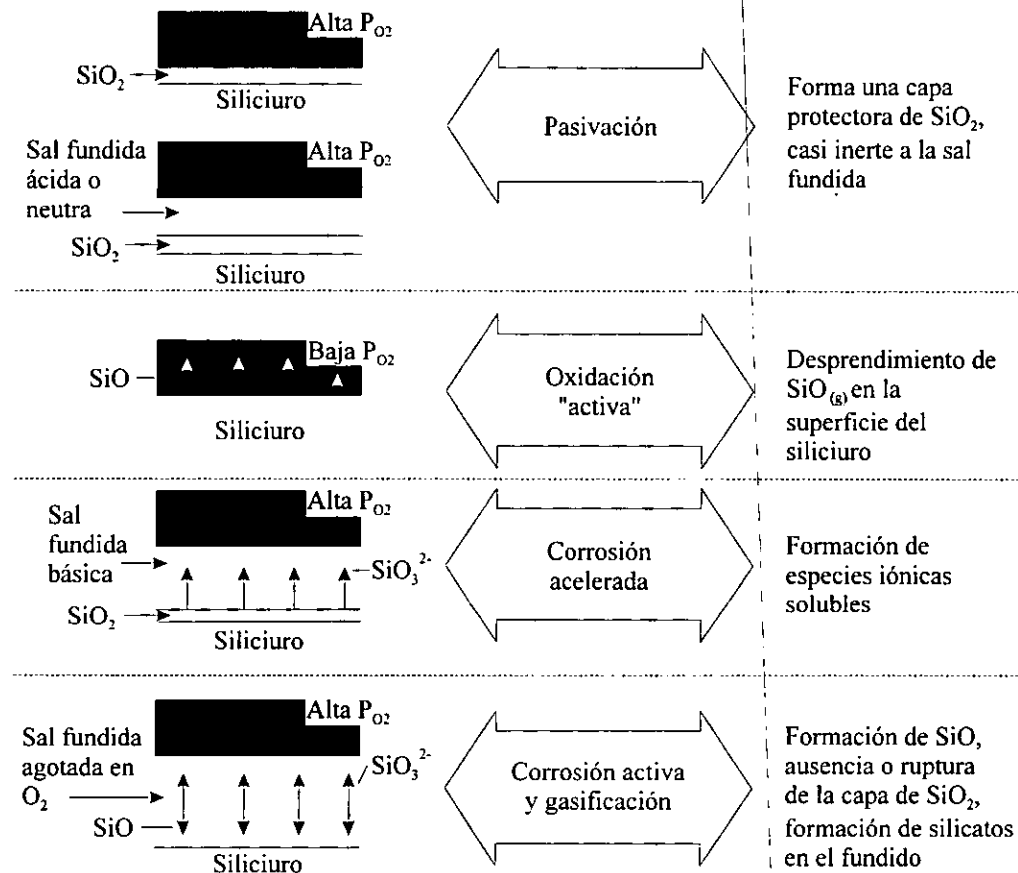


Figura 3.22 Posibles modos de comportamiento de siliciuros en ambientes sal fundida-gas [22].

Particularmente aún cuando se ha demostrado que las aleaciones Fe-Si tiene excelente resistencia a la corrosión y oxidación, hasta la fecha no se le ha puesto atención a este sistema para aplicarlo como recubrimiento protector, ya que la mayoría de ellos se basan principalmente en cerámicos del tipo SiC y algunos otros en Si_3N_4 , Zr-Si y Ti-Si, o enriqueciendo la superficie de las aleaciones con Si o aplicándolo como SiO_2 , y las técnicas de deposición empleadas son tan diversas como deposición química por vapor (CVD), deposición física por vapor (PVD) implantación iónica (*ion implantation*), difusión por cementación en paquete, rociado por plasma (en aire, al vacío o baja presión), evaporación por haz de electrones (*electron beam evaporation*), fusión láser y combinaciones de ellas entre otras. Sin embargo, todas estas técnicas requieren un control estricto del proceso, equipo sofisticado o de utilidad solo en laboratorio, además, se tiene que considerar que en la selección de un

recubrimiento y su técnica de aplicación, se requiere que el recubrimiento de una protección óptima y que el proceso de aplicación sea viable desde el punto de vista económico. En este sentido, se puede decir que de las técnicas disponibles para la aplicación de recubrimientos una de las menos sofisticadas y de menor costo de inversión, es la proyección térmica o termorrociado por flama de polvos.

Con base a todo lo anteriormente descrito y dado que hasta la fecha no se ha considerado al sistema Fe-Si en forma de recubrimiento como una alternativa de protección, contra la corrosión a alta temperatura, se planteó este trabajo de investigación.

REFERENCIAS

1. R. Sivakumar, and B.L. Mordike. "High temperature coatings for gas turbine blades: a review", Surface and Coatings Technology, Vol 37, No 2, 1989, pp 139-160.
2. F. Fitzer, and J. Schlichting. "Coatings containing chromium, aluminum, and silicon for high temperature alloys", High Temperature Corrosion, Editor: R.A. Rapp, March 2-6, 1981, San Diego California, NACE, HOUSTON, TX, pp 604-614.
3. F.H. Stott. "Influence of alloy additions on oxidation", Materials Science and Technology, Vol 5, No 8, 1989, pp 734-740.
4. T.N. Rhys-Jones. "Coatings for blades and vane applications in gas turbines", Corrosion Science, Vol 29, No 6, 1989, pp 623-646.
5. J. Stringer. "Role of coatings in energy-producing systems: an overview", Materials Science and Engineering, Vol 87, 1987, pp 1-10
6. A. McMinn. "Coatings technology for hot components of industrial combustion turbines: A review of the state of the art", Report EPRI AP-5078 Prepared by Southwest Research Institute, 1987.
7. R.P. Krepski. Thermal Spray Coatings Applications in the Chemical Process Industries, The Materials Technology Institute, 1993.
8. W.G. Wood. Metals Handbook (Surface Cleaning, Finishing, and Coating) Vol 5, 9th Ed., Metals Park, Ohio, American Society for Metals (ASM), 1982.
9. C. Wick and R.F. Veilleux. Tool and Manufacturing Engineers Handbook, Vol III (Materials, Finishing and Coating), Chapter 22, Society of Manufacturing Engineers, 1986.
10. J. García-Forjas y J. García-Zayas. "Recubrimientos por proyección por plasma", Metalurgia y Electricidad, No 642, marzo 1992, pp 134-140.
11. "Diamond Jet System and Gun Manual", METCO-PERKIN ELMER, 1989.
12. C.C. Berndt and R. McPherson. "The adhesion of flame and plasma sprayed coatings - A literature review - AWRA Report P11-1-78", Australian Welding Research, january 1979, pp 75-85.
13. R. McPherson. "The relationship between the mechanism of formation, microstructure and properties of plasma-sprayed coatings", Thin Solid Films, Vol 83, 1981, pp 297-310.
14. S.R. Saunders and J.R. Nicholls. "Coatings and surface treatments for high temperature oxidation resistance", Materials Science and Technology, Vol 5, No 8, 1989, pp 780-798.

15. P.J. Gellings. "High temperature oxidation and sulphidation and their prevention by ceramic coatings", British Corrosion Journal, Vol 27, No 2, 1992, pp 105-112.
16. P.C. Felix. "Coatings requirements for industrial gas turbines", Materials and coatings to resist high temperature corrosion, Ed. D.R. Holmes and A. Rahmel, 1978, pp 199-211
17. W. Betz. "Profile of requirements for protective coatings against high temperature corrosion and some experience with their behaviour in service", Materials and Coatings to Resist High Temperature Corrosion, Eds. D.R. Holmes and A. Rahmel, 1978, pp 185-197.
18. A. Atkinson. "A theoretical analysis of the oxidation of Fe-Si alloys", Corrosion Science, Vol. 22, No 2, 1982, pp 87-102.
19. T. Adachi and G.H. Meier. "Oxidation of iron-silicon alloys", Oxidation of Metals, Vol 27, No 5/6, 1987, pp 347-366.
20. EPRI Report. "Investigation of the techniques for the preparation of high-temperature alloys capable of forming protective silica scales", Report EPRI PE-2034 Prepared by Battelle, Columbus Laboratories, 1981.
21. G.C. Wood. "High-temperature oxidation of alloys", Oxidation of Metals, Vol 2, No 1, 1970, pp 11-57.
22. H.W. Grunling and R. Bauer. "The role of silicon in corrosion-resistant high temperature coatings", Thin Solid Films, Vol 95, 1982, pp 3-20.
23. A.T. Atkinson and J.W. Gardner. "The diffusion of Fe³⁺ in amorphous SiO₂ and the protective properties of SiO₂ layers", Corrosion Science, Vol 21, 1981, pp 49-58.
24. A.T. Atkinson. "The thermal oxidation of silicon in the general context of oxidation of metals", Proceedings 2nd International Conference on the Physics of Semiconductor Devices, S.C. Jain and S. Radhakrishna (Eds.), New Delhi, 1984, pp 173-182.
25. A.M. Stoneham, C.R.M. Grovenor and A. Cerezo. "Oxidation and the structure of the silicon-oxide interphase", Philosophical Magazine B, Vol 55, No 2, 1987, pp 201-210.
26. J.P Hagon, A.M. Stoneham and M. Jaros. "Transport processes in silicon oxidation. I. Dry oxidation", Philosophical Magazine B, Vol 55, No 2, 1987, pp 211-224.
27. J.P Hagon, A.M. Stoneham and M. Jaros. "Transport processes in silicon oxidation. II. Wet oxidation", Philosophical Magazine B, Vol 55, No 2, 1987, pp 225-235.
28. F. Rochet, S. Rigo, M. Froment, C. D'Anterrosches, C. Maillot, H. Roulet and G. Dufour. "The thermal oxidation of silicon. The special case of the growth of very thin films", Advances in Physics, Vol 35, No 3, 1986, pp 237-274.
29. F. Rochet, B. Agius and S. Rigo. "An ¹⁸O study of the oxidation mechanism of silicon in dry oxygen", J. Electrochem. Soc., Vol 131, No 4, 1984, pp 914-923.
30. J.A. Costello and R.E. Tressler. "Isotope labeling studies of the oxidation of silicon at 1000° and 1300°C", J. Electrochem. Soc., Vol 131, No 8, 1984, pp 1944-1947.
31. M. Susa and K. Nagata. "Thermal oxidation of silicon substrates through oxygen diffusion", Materials Science and Engineering, A146, 1991, pp 51-62.
32. S. Kamohara and Y. Kamigaki. "Activation energy enhancement during initial silicon-oxide growth in dry oxygen", Journal Appl. Phys., Vol 69, No 11, 1991, pp 7871-7875.

33. B.E. Deal. "Thermal oxidation kinetics of silicon in pyrogenic H₂O and 5% HCl/H₂O mixtures", J. Electrochem. Soc., Vol 125, No 4, 1978, pp 576-579.
34. R.J. Hussey, D.A. Bisailion, G.I. Sprole and M.J. Graham. "The growth and transport in thermal oxide films formed on silicon", Corrosion Science, Vol 35, Nos 5-8, 1993, pp 917-921.
35. F.A. Kroger. "Defects and transport in SiO₂, Al₂O₃ and Cr₂O₃", in High Temperature Corrosion, R.A. Rapp (Ed.), March 2-6, 1981, San Diego California, NACE, HOUSTON, TX, pp 89-100.
36. E.A. Gulbransen and S.A. Jansson. "Thermochemistry of gas-metal reactions", Oxidation of Metals and Alloys, (American Society for Metals, Metals Park, Ohio), 1970, pp 63-86.
37. E.A. Gulbransen and S.A. Jansson. "Vaporization chemistry in the oxidation of carbon, silicon, molybdenum and niobium", International Conference on Heterogeneous Kinetic at Elevated Temperature, Philadelphia, PA, USA, 1969, pp 181-208.
38. E.A. Gulbransen. "Relationships between thermochemical and kinetic aspects of high temperature gas-solid reactions", in Reaction Kinetics in Heterogeneous Chemical Systems, P. Barret (Ed.), Elsevier Scientific Pub. Company, N.Y., 1975, pp 86-115.
39. S.A. Jansson and E.A. Gulbransen. "Evaluation of gas-metal reactions by means of thermochemical diagrams", Proc. of the Fourth International Congress on Metallic Corrosion, Houston, TX, USA, (NACE), 1969, pp 331-335.
40. J.E. Antill and J.B. Warburton. "Active to passive transition in the oxidation of SiC", Corrosion Science, Vol 11, 1971, pp 337-342.
41. K.G. Nickel, Z. Fu and P. Quirnbach. "High-temperature oxidation and corrosion of engineering ceramics", Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, Vol 115, 1993, pp 76-82.
42. C. Wagner. "Passivity during the oxidation of silicon at elevated temperature", Journal of Applied Physics, Vol 29, No 9, 1958, pp 1295-1297.
43. E. Fitzer and J. Schwab. "Attack of scaling-resistant materials by vanadium pentoxide and effect of various alloying elements thereon", Corrosion, Vol 12, 1956, pp 459t-464t.
44. S. Brooks, J.M. Ferguson, D.B. Meadowcroft and C.G. Stevens. "Corrosion above 700°C in oil-fired combustion gases", in Materials and Coatings to Resist High Temperature Corrosion, D.R. Holmes and A. Rahmel, (eds.), Applied Science Publishers LTD, London, (1978), pp 121-138.
45. S. Brooks and D.B. Meadowcroft. "The corrosion of silicon based ceramics in a residual fuel oil fired environment", Proc. of the 3rd Conf. on Gas Turbine Materials in a Marine Environment, Bath, September (UK Ship Department, Bath), 1976.
46. N.S. Jacobson and J.L. Smialek. "Hot corrosion of sintered α-SiC at 1000°C", Journal of the American Ceramic Society, Vol 68, No 8, 1985, pp 432-439.
47. N.S. Jacobson. "Kinetics and mechanism of corrosion of SiC by molten salts", Journal of the American Ceramic Society, Vol 69, No 1, 1986, pp 74-82.
48. T. Abe, T. Hisamatsu, H. Ishikawa, T. Kosugi, S. Iijima, H. Miyata, K. Nakamura and R. Ooshima. "Durability of SiC, Si₃N₄ and Sialon in high temperature and high speed combustion gas flow", CRIEPI Report E284002 (Central Research Institute of Electric Power Industry), July-1984.
49. J.M. Agullo, M. Ducarroir, F. Clemendot and A. Lina. "Si-C films on alloys: Characterization of ageing behavior in air", Electricité de France-Direction des Etudes et Recherches, 1993, 93NB00115.

50. F.H. Stott, G.J. Gabriel, F.I. Wei and G.C. Wood. "The development of silicon-containing oxides during the oxidation of iron-chromium-base alloys", *Werkstoffe und Korrosion*, Vol 38, 1987, pp 521-531.
51. M.J. Bennett. "Beneficial and detrimental effects of silica in the high temperature oxidation of 20Cr/25Ni/Nb stainless steel", *Proceedings of the 10th International Congress on Metallic Corrosion*, Ceri, Karaikudi, India, 1987, pp 3761-3770.
52. F.H. Stott, G.J. Gabriel and G.C. Wood. "The influence of silicon on the high-temperature oxidation of nickel", *Oxidation of Metals*, Vol 28, Nos 5/6, 1987, pp 329-345.
53. R. Wang, M.J. Straszheim and R.A. Rapp. "A high temperature oxidation-resistant Fe-Mn-Al-Si alloy", *Oxidation of Metals*, Vol 21, Nos 1/2, 1984, pp 71-79.
54. H. Erhart, R. Wang and R.A. Rapp. "*In situ* SEM study of the high-temperature oxidation of an Fe-Mn-Al-Si alloy", *Oxidation of Metals*, Vol 21, Nos 1/2, 1984, pp 81-88.
55. J. Robertson and M.I. Manning. "Healing layer formation in Fe-Cr-Si ferritic steels", *Materials Science and Technology*, Vol 5, No 8, 1989, pp 741-753.
56. H.E. Evans, D.A. Hilton, R.A. Holm and S.J. Webster. "Influence of silicon additions on the oxidation resistance of a stainless steel", *Oxidation of Metals*, Vol 19, No 1/2, 1983, pp 1-18.
57. H. Habazaki, J. Dabek, K. Hashimoto, S. Mrowec and M. Danielewski. "High temperature corrosion of Al-Mo and Al-Mo-Si alloys in sulphidising and oxidising environments", *Metallurgy and Foundry Engineering*, Vol 20, No 1, 1994, pp 79-90.
58. T. Amano and O. Momose. "The cyclic oxidation of Ni-20Cr alloys with small additions of cerium and silicon", *Corrosion Science*, Vol 35, Nos 5-8, 1993, pp 885-891.
59. M.A. Harper and R.A. Rapp. "Chromized/siliconized diffusion coatings for iron-base alloys by pack cementation", *CORROSION/91*, Paper 66.
60. E. Fitzer, W. Nowak and H.-J. Maurer. "Reaction-sintered Ni-Cr-Si coatings on nickel alloys", in *Materials and Coatings to Resist High Temperature Corrosion*, D.R. Holmes and A. Rahmel (Eds.), 1978, pp 313-331.
61. I.G. Wright, V. Nagarajan and J. Stringer. "Application of a dispersed-reservoir concept for the development of oxidation-resistant alloys", *Corrosion Science*, Vol 35, Nos 5-8, 1993, pp 841-854.
62. I. Svedung and N.G. Vannerberg. "The influence of silicon on the oxidation properties of iron", *Corrosion Science*, Vol 14, 1974, pp 391-399.
63. A.A. Ansari, S.R.J. Saunders, M.J. Bennett, A.T. Tuson, C.F. Ayres and W.M. Steen. "Silicon rich ceramic coatings for substitution of chromium in high temperature technology", I.V. Mitchell and H. Nobusch (Eds.), Elsevier Applied Science (London), 1988, pp 281-288.
64. A.A. Ansari, S.R.J. Saunders, M.J. Bennett, A.T. Tuson, C.F. Ayres and W.M. Steen. "Corrosion protection by vapour-deposited and laser-fused SiO₂ coatings", *Materials Science and Engineering*, Vol 88, 1987, pp 135-142.
65. M.J. Bennett, A.T. Tuson, C.F. Knights and C.F. Ayres. "Oxidation protection of alloy IN 738 LC by plasma assisted vapour deposited silica coating", *Materials Science and Technology*, Vol 5, No 8, 1989, pp 841-852.
66. R. Hofman, J.G.F. Westheim, T. Fransen and P.J. Gellings. "Improved SiO₂-coatings against high temperature sulphidation by internal stress reduction", *Journal de Physique IV*, Vol 3, 1993, pp 865-871.

67. V.A.C. Haanappel, H.D. Van Corbarch, R. Hofman, T. Fransen and P.J. Gellings. "The effect of chlorine on the high temperature corrosion of SiO₂ coated Incoloy 800H", *Journal de Physique IV*, Vol 3, 1993, pp 921-930.
68. G. Southwell, S. MacAlpine and D.J. Young. "Silicide coatings for carburization protection", *Materials Science and Engineering*, Vol 88, 1987, pp 81-87.
69. E. Lang, M.J. Bennett and C.F. Knights. "The effectiveness of vapour-deposited SiO₂ coatings in preventing carburization of Incoloy 800H", *Materials Science and Engineering*, Vol 88, 1987, pp 37-45.
70. M.J. Bennett, C.F. Knights, C.F. Ayres, A.T. Tucson, J.A. Desport, D.S. Rickerby, S.R.J. Saunders and K.S. Coley. "Corrosion-resistant silica coatings obtained by plasma-assisted chemical vapour deposition", *Materials Science and Engineering*, Vol A139, 1991, pp 91-102.
71. J. Pou, P. González, E. García, D. Fernández, J. Serra, B. León, S.R.J. Saunders and M. Pérez-Amor. "Ceramic coatings for high-temperature corrosion protection by laser-CVD processes", *Applied Surface Science*, Vol 79/80, 1994, pp 338-343.
72. J. Pou, P. González, E. García, D. Fernández, J. Serra, B. León, S.R.J. Saunders and M. Pérez-Amor. "High-temperature corrosion-resistant ceramic coatings obtained by laser chemical vapour deposition", *Vacuum*, Vol 45, No 10/11, 1994, pp 1035-1037.
73. J. Pou, S.J. Spencer, D. Fernández, P. González, E. García, B. León, S.R.J. Saunders and M. Pérez-Amor. "The effect of coating density on the strain tolerance of corrosion resistant amorphous silica", *Surface and Coatings Technology*, Vol 56, 1993, pp 267-272.
74. J. Pou, P. González, D. Fernández, E. García, B. León, M. Pérez-Amor, S.P. Spencer and S.R.J. Saunders. "Evaluation of high temperature sulphidation protection provided by amorphous Si/SiO₂ coatings produced by ArF excimer laser chemical vapour deposition", *Journal of Materials Science Letters*, Vol 13, 1994, pp 551-553.
75. J. Pou, P. González, D. Fernández, J. Serra, B. León, S.R.J. Saunders and M. Pérez-Amor. "High temperature corrosion performance of a-Si/SiO₂ duplex coatings produced by ArF excimer laser CVD", *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, Vol 14A, 1994, pp 353-356.
76. J. Pou, S.P. Spencer, E. García, D. Fernández, P. González, B. León, S.R.J. Saunders and M. Pérez-Amor. "Automatic evaluation of the performance of corrosion resistant LCVD silica coatings", *Journal de Physique IV*, Vol 3, 1993, pp 901-908.
77. C.F. Ayres, M.J. Bennett, D.D. Gohil, B. León, M. Pérez-Amor, J. Pou and S.R.J. Saunders. "The behaviour of amorphous silica coatings at high temperatures in aggressive environments", *Journal de Physique IV*, Vol 3, 1993, pp 855-863.
78. Zh.A. Mrochek, B.A. Eizner and I.A. Ivanov. "A study of protective properties of ion-plasma silicides coatings", *CORROSION/91* (Houston TX, NACE International, 1991), paper 452.
79. M. Caillet, H.F. Ayedi, A. Galerie and J. Besson. "Preparation and oxidation of zirconium silicides coatings on zirconium", in D.R. Holmes and A. Rahmel, (eds.), *Materials and Coatings to Resist High Temperature Corrosion*, Applied Science Publishers LTD, London, 1978, pp 387-398.
80. H. van Amerongen. "Structure and properties of silicide based diffusion coatings", in *High Temperature Alloys for Gas Turbines*, D. Coutouradis, P. Felix, H. Fischmeister, L. Habraken, Y. Lindblom, M.O. Speidel (eds.). Applied Science Publishers LTD, London, 1978, pp 209-224.
81. M.P. Hill. "Silicon coating treatment to improve high temperature corrosion resistance of 9%Cr steels", *Materials Science and Technology*, Vol 5, No 8, 1989, pp 835-840

82. A.M. Brown, J. Graham, K.G. Saunders and P.L. Surman. "The protection of 9% chromium steels using vapour-deposited silica coatings", *Corrosion Science*, Vol 18, 1978, pp 337-349.
83. P. Elliott and T.J. Taylor. "Some aspects of silicon coatings under vanadic attack", in D.R. Holmes and A. Rahmel (eds.), *Materials and Coatings to Resist High Temperature Corrosion*, Applied Science Publishers LTD, London, 1978, pp 353-366.
84. T.J. Taylor and P. Elliott. "Aspects of vanadic corrosion of silicon-coated nickel chromium alloys", *CORROSION/87* (Houston TX, NACE International, 1987), paper 476.
85. D.Z. Shi and R.A. Rapp. "The Solubility of SiO₂ in fused Na₂SO₄ at 900°C", *J. Electrochem. Soc.*, Vol 133, No 4, 1986, pp 849-850.
86. R. Reidy, D-H. Kim, J. Patton, and G. Simkovich. "High temperature oxidation and electrochemical studies related to hot corrosion", Final Technical Report, Office of Naval Research, Contract No. N0014-91-J-1528, May 1992.

CAPITULO IV

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se enmarcan el procedimiento experimental y las técnicas analíticas empleado para el desarrollo de este trabajo de investigación.

4.1 RECUBRIMIENTOS BASE SILICIO

Para la obtención de los recubrimientos base Silicio en polvo fue necesario inicialmente la fabricación de las ferroaleaciones con diferentes contenidos de silicio tratando de abarcar el mayor intervalo de composición posible. Para esto, la fabricación de las ferroaleaciones se realizó en los Laboratorios de Metalurgia de la Sección de Graduados de la ESIQIE-IPN, por el M.C. Miguel Angeles Hernández con la ayuda del M.C. Ramón Muñoz Ledo. Estas fundiciones se llevaron a cabo en un horno de inducción realizando diluciones a partir de una ferroaleación base Fe75Si.

Una vez obtenidas las ferroaleaciones, estas se sometieron a una reducción de tamaño de partícula en molino de martillos, y se llevó a cabo una clasificación de tamaño de partículas por medio de tamices. La pulverización en el molino de martillos se realizó hasta pasar malla 100 debido a que las ferroaleaciones eran frágiles y normalmente su tamaño se reducía a un mallaje más bajo. Una vez pulverizadas las ferroaleaciones, éstas se sometieron a una clasificación de partículas con tamices y se consideraban como adecuadas aquellas que quedaban en un intervalo de tamaño de partícula de malla <180 y >325 (0.081 a 0.046 mm) para aplicarse por medio de la técnica de termorrociado convencional por flama oxiacetilénica (sección 3.1.1.2, figura 3.2), y de tamaño de partícula de malla <325 (<0.046 mm) para aplicarse por medio de la técnica de termorrociado HVOF (sección 3.1.1.2, figura 3.6). Esta consideración se tomó con base a la distribución de tamaño de partícula que presentan la mayoría de los polvos metálicos comerciales que se emplean en la aplicación de recubrimientos por medio de estas técnicas.

4.1.1 Caracterización de las Ferroaleaciones en Polvo

Una vez obtenidas las ferroaleaciones en polvo, se procedió a su caracterización. En la tabla 4.I se reporta la composición química nominal y elemental de las ferroaleaciones fabricadas, éste análisis fue determinado por Espectroscopia de Absorción Atómica.

Tabla 4.I Composición química elemental de las ferroaleaciones.

COMPOSICION NOMINAL	COMPOSICION QUIMICA ELEMENTAL (% en peso)				
	Si	Cr	Mn	C	Fe
Fe17Si	17.21	<0.08	0.65	0.286	Bal.
Fe25Si	25.26	<0.08	0.63	0.041	Bal.
Fe30Si	29.58	0.13	0.92	0.13	Bal.
Fe35Si	36.33	<0.08	0.60	0.051	Bal.
Fe45Si	44.5	<0.08	0.43	0.014	Bal.
Fe50Si	50.64	<0.08	0.61	0.039	Bal.
Fe75Si	73	<0.08	0.55	0.24	Bal.

Por difracción de rayos X se determinó la composición química estructural de las ferroaleaciones. En la figura 4.1 se muestra los difractogramas obtenidos para las aleaciones Fe_xSi . De acuerdo a los difractogramas, se identificó la presencia de las fases reportadas en la tabla 4.II, donde el orden de proporción se obtuvo basándose en la intensidad de la señal de los difractogramas.

Tabla 4.II Fases presentes en las ferroaleaciones (determinadas por Difracción de Rayos X).

FERROALEACION	FASES IDENTIFICADAS (En orden de proporción)
Fe17Si	$\eta = Fe_5Si_3$, $\beta = Fe_2Si$, $\alpha_1 = Fe_3Si$ (minoritario)
Fe25Si	$\epsilon = FeSi$, $\eta = Fe_5Si_3$, $\beta = Fe_2Si$ (minoritario)
Fe30Si	$\epsilon = FeSi$, $\eta = Fe_5Si_3$, $\beta = Fe_2Si$ (minoritario)
Fe35Si	$\epsilon = FeSi$, $\zeta_2 = FeSi_2$
Fe45Si	$\zeta_2 = FeSi_2$, $\epsilon = FeSi$ (minoritario)
Fe50Si	$\zeta_2 = FeSi_2$, Si
Fe75Si	Si, $\zeta_2 = FeSi_2$

4.2 APLICACION DE LOS RECUBRIMIENTOS

La aplicación de los recubrimientos se realizó con los equipos de termorrociado de polvos por flama oxiacetilénica (marca Metco modelo 5PII) y de alta velocidad de oxígeno-combustible (marca Metco modelo Diamond Jet).

En este tipo de sistema el material a depositar es suministrado por medio de un alimentador de polvos, que entrega el material a la flama donde se proyecta hacia el sustrato. El sustrato es previamente calentado procurando no exceder los 200°C. Debido a la velocidad que adquieren las partículas y la temperatura que alcanzan, éstas se semifunden adheriéndose al sustrato formando una capa de recubrimiento.

Previo a la aplicación del recubrimiento, las probetas se acondicionaron de acuerdo a los siguientes pasos:

- Las probetas a recubrir fueron desengrasadas con acetona y posteriormente se sometieron a una operación de limpieza con ráfagas de granalla (partículas abrasivas) con el objeto de obtener una superficie rugosa necesaria para mejorar la adherencia del recubrimiento con el sustrato.
- Posteriormente las probetas se desengrasan nuevamente con acetona para eliminar cualquier residuo de grasa o polvo, lo cual provocaría defectos de adherencia al aplicar el recubrimiento.

Cuando se han realizado los puntos anteriores las probetas están lista para la aplicación del recubrimiento. Los recubrimientos aplicados fueron considerados como sistemas de una capa y de doble capa. Para el caso de los sistemas de una capa el recubrimiento se aplica directamente sobre el sustrato, y para los sistemas de doble capa es necesario primero la aplicación de un recubrimiento de anclaje denominado comercialmente como Metco 43C (composición Ni20Cr) y sobre esta capa se aplicaron los recubrimientos protectores Fe_xSi (donde x= 17, 25, 35, 45 y 75). Dado el número de muestras que se tenía que manejar para las pruebas, se optó por eliminar los materiales Fe₃₀Si y Fe₅₀Si.

Posteriormente, a las probetas recubiertas se les desbastó su superficie con lijas de carburo de Si para darles forma definida quedando un espesor final de recubrimiento de 0.7 mm aproximadamente para los sistemas de una capa y de 1.5 mm aproximadamente para los de doble capa.

4.3 PRUEBAS DE CORROSION

4.3.1 Pruebas de Corrosión por Inmersión

Para las pruebas de corrosión de pérdida de peso por inmersión se utilizó la técnica de pruebas en crisol⁽¹⁾. Las pruebas en crisol se refiere a un ensayo de corrosión en el cual especímenes metálicos, son calentados, en contacto con reactantes, durante periodos preestablecidos de tiempo en un crisol que contiene los reactantes. Este tipo de pruebas representa un intento para simular las condiciones

corrosivas que pueden existir en una planta industrial a temperaturas elevadas. Los resultados obtenidos a través de este tipo de pruebas pueden ser aplicados para:

- Establecer la resistencia relativa a la corrosión de un grupo de aleaciones, de modo que puedan ser clasificadas en un orden tentativo de mérito.
- La investigación sistemática del efecto de los elementos aleantes sobre la resistencia a la corrosión de un tipo específico de aleación.
- La comparación del potencial corrosivo de compuestos químicos encontrados en los depósitos de caldera.
- El estudio de los mecanismos involucrados en el proceso de corrosión.

El procedimiento consiste en colocar una muestra metálica de tamaño y forma adecuada, previamente medida y pesada, en un crisol junto con un medio potencialmente corrosivo. Donde el agente corrosivo puede ser un compuesto químico, una mezcla de compuestos o una muestra representativa de depósitos de caldera. La muestra debe cubrirse totalmente por el agente corrosivo, y en esta condición se introduce en un horno previamente encendido a la temperatura de prueba. Una vez concluido el período de prueba preestablecido el crisol se extrae del horno y la probeta es descostrada y pesada nuevamente. La pérdida de peso de la probeta es un indicativo de la severidad del ataque y se recomienda graficarla en función de la temperatura o del período de prueba. El examen metalográfico de las probetas corroídas proporciona información sobre los mecanismos de ataque y se realizan para complementar los resultados de pérdida de peso. Algunas recomendaciones que deben tomarse en cuenta para el uso de esta técnica son:

- Se recomienda^[1] que la forma de las probetas sea la de un paralelepípedo rectangular de un tamaño adecuado al crisol en que será expuesta al agente corrosivo. Para crisoles de 10 ml de capacidad, se recomiendan dimensiones de 10x6x3 mm. El área específica de la probeta no debe variar mucho de una probeta a otra. La preparación de la superficie de las probetas debe realizarse mediante desbastado con papel abrasivo por lo menos hasta grado 600 para dar un acabado aceptable. Las probetas ya preparadas se deben medir con una precisión de 0.1 mm y pesar hasta el 0.0001 g más cercano.
- Se recomienda^[1] una proporción de agente corrosivo de 500 mg/cm² (el área corresponde a la superficie del espécimen). Esta proporción de agente corrosivo garantiza que las probetas queden completamente embebidas en él, y se obtiene la mejor reproducibilidad en las pruebas.
- Las pruebas de corrosión pueden realizarse en hornos de laboratorio tipo caja (mufla) con control de temperatura en el intervalo de $\pm 5^{\circ}\text{C}$. Aunque idealmente sería conveniente utilizar atmósfera sintética de gases de combustión que simulen en cierta medida las condiciones gaseosas (composición y velocidad) que se tienen en servicio, es en realidad difícil obtenerlas, por lo que esto puede simplificarse realizando las pruebas en aire estático ya que se ha demostrado^[1] que este tipo de pruebas son una

buena aproximación para estudios comparativos de desempeño de materiales y para el análisis de los principales mecanismos de degradación.

- El tiempo mínimo de prueba^[1] debe ser de 500 horas para temperaturas por debajo de los 700°C, y arriba de esta temperatura con 360 horas es suficiente para obtener un comportamiento definido de los materiales. La temperatura de experimentación debe ser representativa de la temperatura de metal de la tubería de la sección de la caldera de donde se tomó el depósito o, en el caso de evaluación de materiales, de la temperatura correspondiente a la zona donde se pretenda hacer el reemplazo. En el caso de materiales para soportería, la temperatura de prueba debe ser la temperatura de los gases de combustión en la zona en que éstos elementos se localicen.
- Para facilitar la limpieza de las probetas, los productos de corrosión deberán ser desprendidos manualmente de la misma hasta donde sea posible, utilizando una espátula. Posteriormente, las probetas deberán ser sometidas a una limpieza química con las soluciones recomendadas por la norma ASTM-G1-81.
- Algunas probetas sin haber sido descostradas, pueden destinarse al examen de los productos de corrosión *in situ*. También pueden seleccionarse probetas para ser montadas en resina y analizar, mediante las técnicas de Microanálisis, las características y la composición de la capa de óxido y productos de corrosión, información que puede ser útil para elucidar los mecanismos de corrosión operantes.

4.3.1.1 Agente Corrosivo

El agente corrosivo utilizado en este estudio fue una mezcla sintética 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ (% en peso), considerada como altamente corrosiva. Esta mezcla fue generada a partir de reactivos grado analítico. La relación de esta mezcla es precursora de la formación de vanadatos complejos del tipo Na₂OV₂O₄5V₂O₅ y 5Na₂OV₂O₄11V₂O₅ que tienen puntos de fusión bajos (625 y 535°C, respectivamente).

La finalidad de utilizar esta mezcla, se basa en el hecho que de acuerdo a análisis de los depósitos de muchas calderas, se ha observado que el principal constituyente y causante de la corrosión por compuestos de vanadio, son los vanadatos Na₂OV₂O₄5V₂O₅ y 5Na₂OV₂O₄11V₂O₅ ^[2]. Además, en condiciones de laboratorio, el tratamiento térmico de la mezcla V₂O₅-Na₂SO₄ puede dar origen a toda la gama de compuestos de vanadio que pueden estar presentes en los depósitos de caldera. De estudios realizados con esta mezcla, Cunningham y Brasunas ^[3] encontraron que el mayor grado de corrosión ocasionada por este sistema se acentúa con la adición de Na₂SO₄ hasta el 30% (figura 4.2), siendo la región de mayor corrosión la que se encuentra en el intervalo del 15-20% de Na₂SO₄.

Otros estudios ^[2, 4-7] también coinciden con estas observaciones, y se puntualiza que en este intervalo de composiciones, la mezcla exhibe la más alta capacidad de absorción de oxígeno. Phillips y Wagoner^[7] señalan que la temperatura de solidificación de estos compuestos, es más baja que sus temperaturas de fusión, encontrando diferencias hasta de 50°C. La diferencia entre la temperatura de fusión y solidificación, es significativa en el fenómeno de corrosión a alta temperatura debido a que la corrosión por depósitos de cenizas se puede presentar a temperaturas más bajas que las indicadas por sus puntos de fusión.

La mezcla sintética 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ fue homogeneizada y pulverizada en mortero de ágata y en esta condición utilizada en las pruebas de corrosión en una proporción de 500 mg/cm². Se establecieron tiempos de experimentación hasta de 500 horas bajo condiciones isotérmicas, las temperaturas de prueba fueron de 600, 700, 800, 900 y 1000°C (±5°C). Estas pruebas se realizaron por triplicado en muflas a aire estático.

Para evaluar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos se consideró determinar la pérdida de peso por unidad de área o la profundidad de penetración del agente corrosivo dependiendo de las condiciones en que estuvieran las probetas después de las pruebas de corrosión (intactas, presencia de grietas por concentración de esfuerzos, cambios volumétricos, etc.).

4.3.2 Pruebas de Corrosión por Técnicas Electroquímicas

El arreglo experimental utilizado para los estudios por medio de técnicas electroquímicas se esquematiza en la figura 4.3.

4.3.2.1 Celda Electroquímica

Para el estudio de la resistencia a la corrosión por medio de técnicas electroquímicas, se utilizó el diseño de una celda electroquímica similar al reportado en la literatura^[8-12], sin embargo para adecuarlo a nuestras necesidades (evaluación de recubrimientos) se tuvieron que hacer algunas modificaciones dando por resultado el arreglo mostrado en la figura 4.4.

En este arreglo, el medio corrosivo (80%V₂O₅-20%Na₂SO₄) se coloca en un crisol de cuarzo, y como electrodos de referencia y contraelectrodo se utiliza alambre de platino de 0.5 mm de diámetro protegidos por tubos cerámicos para que no tengan contacto con ninguna superficie que no sea el medio corrosivo. De acuerdo a algunos autores^[9], el platino se puede usar como electrodo de referencia debido su estabilidad y reproducibilidad. Las temperaturas de experimentación fueron de 600 a 1000°C (con intervalos de 100°C).

En la figura 4.4 también se muestra el diseño del electrodo de trabajo, en esta se puede observar que la probeta con o sin recubrimiento es embebida por medio de un pegamento cerámico en un tubo cerámico de forma tal que solo una cara de la probeta este expuesta al efecto corrosivo de la sal fundida para poder controlar el área de reacción. Para poder monitorear la señal obtenida durante la prueba, es necesario que a la probeta de trabajo se le fije un alambre conductor de preferencia de platino.

4.3.2.2 Determinación de las curvas de polarización

El equipo utilizado para realizar las curvas de polarización fue un potenciostato Auto Tafel ACM. Para la realización de las pruebas se utilizaron hornos tubulares verticales, dentro del cual se coloca primeramente el crisol con la sal corrosiva, se permite que llegue a la temperatura de prueba, y en promedio una hora más tarde una vez que ésta se encuentra estabilizada se introducen los electrodos, se registra el potencial de corrosión y una vez estabilizado (en promedio después de 18 a 20 minutos) se realiza la prueba de polarización (figura 4.3).

Inicialmente se evaluó la velocidad de barrido a la que se realizarían las pruebas de polarización potenciodinámica, la figura 4.5 muestra un ejemplo del tipo de curvas obtenidas para el

caso del recubrimiento Ni20Cr a 700°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ a velocidades de barrido de 0.5, 1 y 2 mV/s.

De esta figura se puede observar que con la condición de velocidad de barrido de 2 mV/s se obtiene una curva con variaciones bruscas en la densidad de corriente debido posiblemente a que la velocidad de barrido es demasiado grande y no se permite que se establezca un equilibrio en el sistema. Las curvas para las condiciones de 0.5 y 1 mV/s muestran un comportamiento más suave y casi idéntico por lo que determinó utilizar una velocidad de barrido de 1 mV/s para la realización de las pruebas de polarización potenciodinámica.

4.4 PRUEBAS DE ESTABILIDAD

Los recubrimientos fueron aplicados sobre tres diferentes sustratos, acero inoxidable tipo 304, acero ferrítico tipo T22 y acero al carbono. La composición nominal del acero inoxidable tipo 304 es, 18-20% Cr, 8-11% Ni, 2% Mn y 0.08% C. La composición nominal del acero ferrítico T22 es, 1.9-2.6% Cr, 0.87-1.13% Mo y 0.15% C. En el caso del acero al carbón, su composición se determinó por medio de espectrometría de absorción atómica, y esta fue 0.25% Si, 0.54% C, 1.75% Mn y 0.035% S. En todos los casos el balance es Fe.

Para las pruebas de estabilidad de los recubrimientos se empleó un horno tubular horizontal. El horno cuenta con un tubo de reacción fabricado en cuarzo con uniones en los extremos que permiten en suministro del gas inerte y mantiene el sistema aislado.

Para las pruebas se estableció un tiempo de experimentación de 600 horas bajo condiciones isotérmicas a 900°C ($\pm 5^\circ\text{C}$). Como gas inerte se utilizó Argón el cual se hizo fluir a través de la cámara de reacción. El sistema fue purgado durante 24 horas y entonces la temperatura del horno se elevó hasta los 900°C, a partir de la cual se contó el tiempo de experimentación.

4.5 ANALISIS DE LOS ESPECIMENES

Al término de cada corrida experimental, las probetas se prepararon metalográficamente para su observación y análisis en el microscopio electrónico de barrido. Para esto fue necesario encapsularlas en baquelita conductora, y desbastarlas utilizando lijas de carburo de silicio de granos crecientes de 120 hasta 1200, y finalmente pulirlas con alúmina de hasta 1 micra o con pasta de diamante.

Los estudios de análisis químico elemental fueron realizados por medio de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica marca Perkin Elmer 5000, con excepción de Carbono que fueron determinados mediante un Analizador Elemental LECO con horno de inducción modelo CS244.

Para los estudios de microanálisis se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido marca Carl Zeiss modelo DSM960 equipado con un espectrómetro dispersivo de energía Kevex Delta IV y un espectrómetro dispersivo de longitud de onda Microspec WDX-3PC. Posteriormente también se utilizó un espectrómetro dispersivo de energía Edax DX Prime 60.

Para el estudio de las especies químicas mayoritarias presentes en las ferroaleaciones y en los depósitos formados en las pruebas de corrosión, se utilizó un Difractómetro de Rayos X marca Siemens utilizando radiación Cu K-alfa.

REFERENCIAS

1. A. Wong-Moreno y M.C. Huerta. "Determinación de la corrosividad de depósitos mediante pruebas en crisol", Informe IIE/12/1815/I 02/P, Febrero 1985.
2. N.J.H. Small, H. Strawson and A. Lewis, "Recent advances in the chemistry of fuel oil ash", in International Conference on the Mechanism of Corrosion by Fuel Impurities, L.M. Wyatt and G.J. Evans (eds), (Butterworths, Marchwood, England, may 1963), pp 238-253.
3. G.W. Cunningham and A. de S. Brasunas. "The effects of contamination by vanadium and sodium compounds on the air-corrosion of stainless steel", Corrosion, vol. 12, num. 8, 1956, pp 389t-405t.
4. W.J. Greenert. "High temperature slag corrosion of metallic materials", Corrosion-NACE, 1962, vol 18, pp 57t-67t.
5. F.C. Monkman and N.J. Grant. "An investigation of accelerated oxidation of heat resistant metals due to vanadium", Corrosion, vol 9, (1953), pp 460-466.
6. A.W. Coats. "The chemistry of deposits in oil-fired boilers: The $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5\text{-SO}_3$ system", Journal of the Institute of Fuel, 1969, 75-82.
7. N.D. Phillips and C.L. Wagoner. "Use of differential thermal analysis in exploring minimum temperature limits of oil.ash corrosion", Corrosion, vol 17, num 8, (1961), pp 396t-400t.
8. "Electrochemical Techniques in Hot Corrosion of High Temperature Materials", C. Mojica-Calderon, M. Sc. Disertation, UMIST (1992).
9. P.S. Sidky and M.G. Hocking. "The hot corrosion of Ni-based ternaty alloys and superalloys for application in gas turbinas employing residual fuels", Corrosion Science, vol. 27, No. 5 (1987), pp 499-530.
10. C.J. Grant. "Electrochemical corrosion measurements on IN t38 and FSX 414 gas turbine alloys in molten sulphates", Brithis Corrosion Journal, Vol 14, No 1, 1979, pp 26-32.
11. A.J.B. Cutler and C.J. Grant. "Corrosion of iron and nickel base alloys in alkali sulphate melts", Metal-Slag-Gas Reactions and Processes, Z.A. Foroulis and W. Wsmetzer (Eds.), The Electrochemical Society, 1975, pp 591-607.
12. D.M. Farrell, F.H. Stott, G. Rocchini and A. Colombo. "The influence of electrochemical processes on high-temperature corrosion reactions in combustion systems", Materials at High Temperatures, Vol 10, No 1, 1992, pp 11-19.

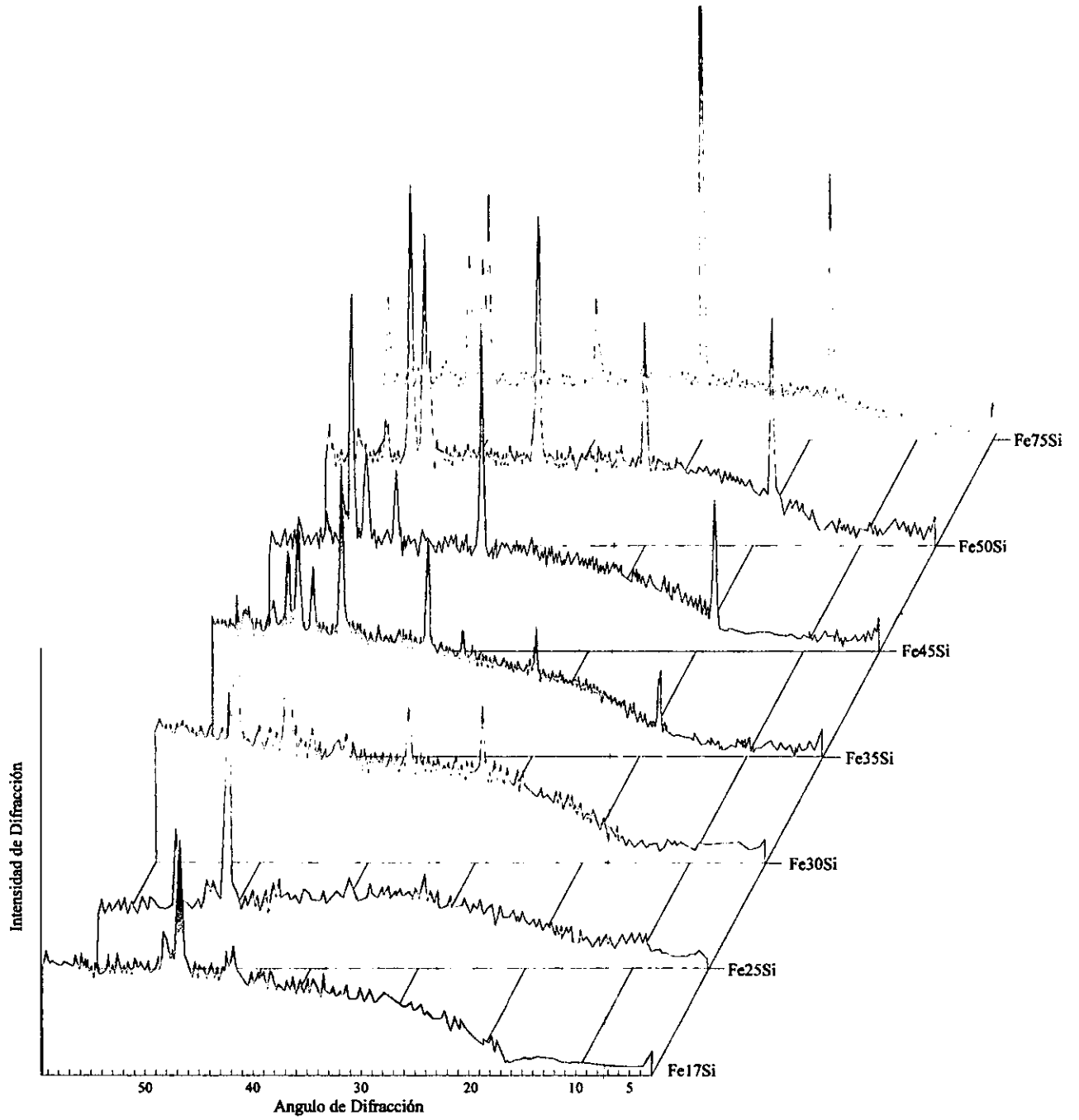


Figura 4.1 Patrones de difracción de Rayos X obtenidos para las ferroaleación Fe_xSi .

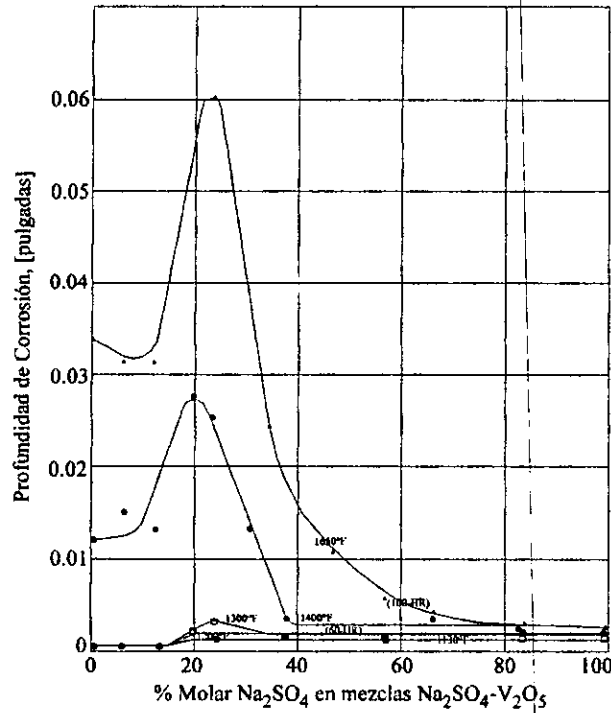


Figura 4.2 Efecto de la composición de la mezcla V₂O₅-Na₂SO₄ sobre la corrosión en aire de la aleación JA-5 (18.5Cr9.18Ni0.4Si1.13Mn0.056C, Bal. Fe)^[3].

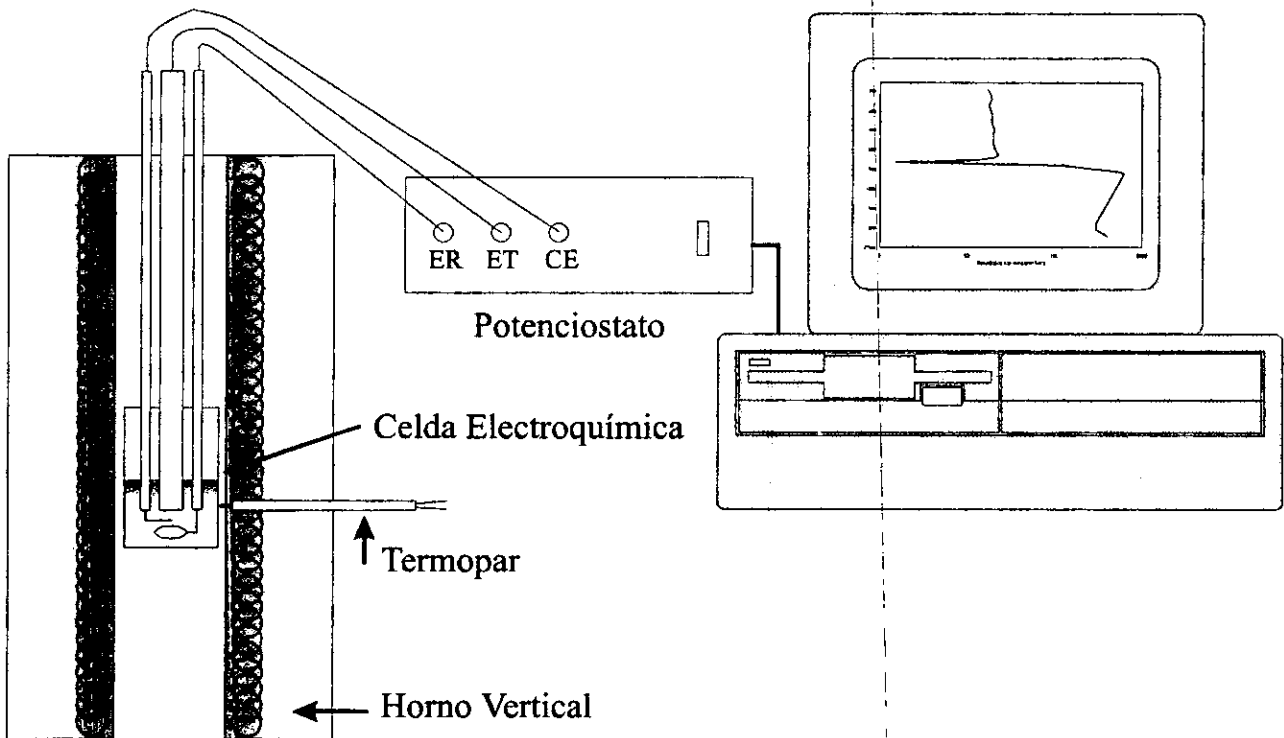
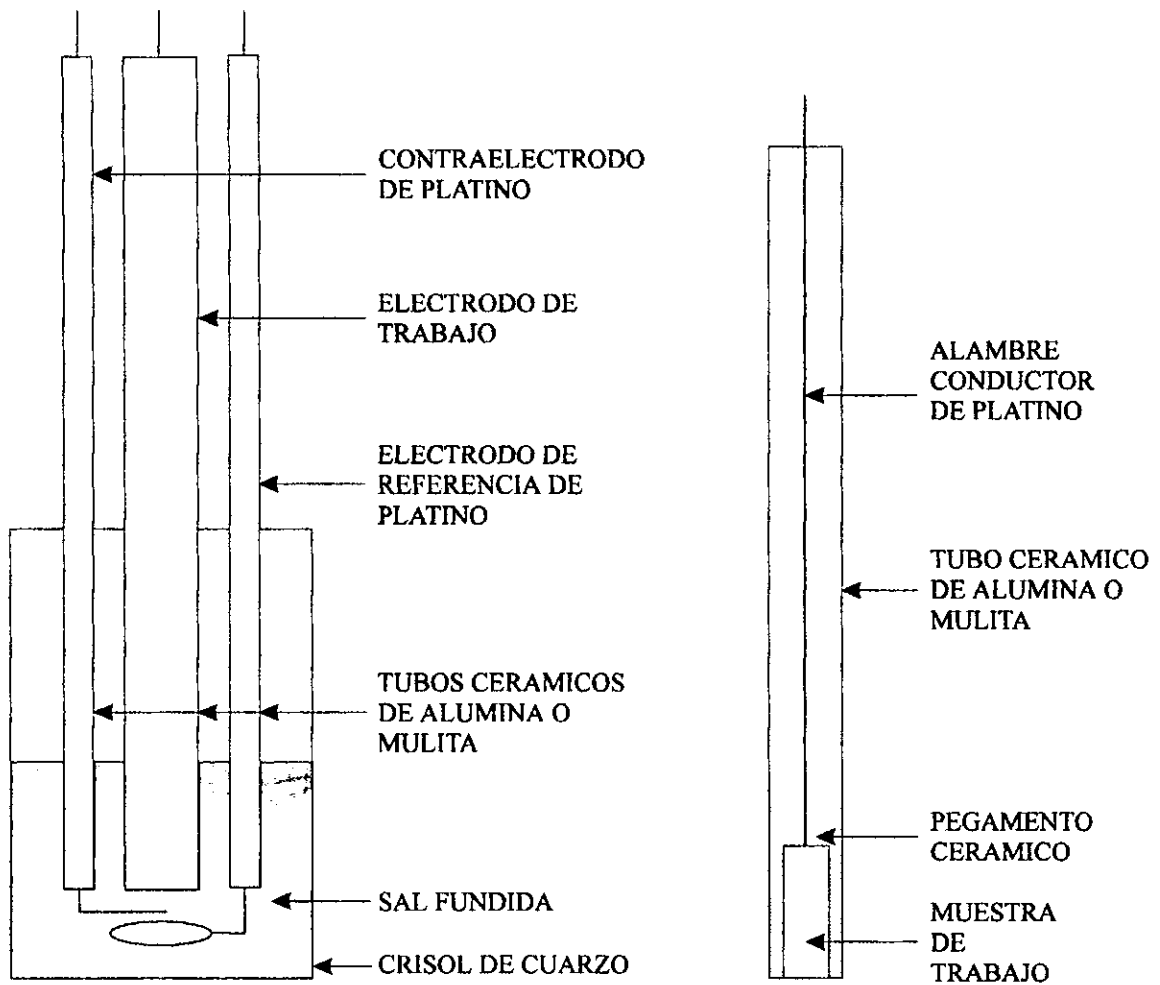


Figura 4.3 Arreglo experimental utilizado para la evaluación de los recubrimientos por medio de técnicas electroquímicas.



DETALLE DEL ARREGLO DE LA CELDA ELECTROQUIMICA

DETALLE DEL ARREGLO DEL ELECTRODO DE TRABAJO

VISTA INFERIOR DEL ELECTRODO DE TRABAJO

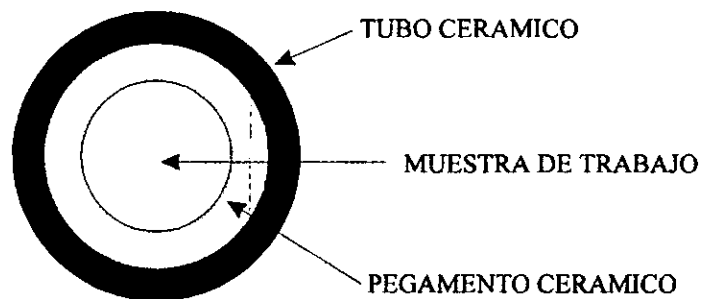


Figura 4.4 Detalle del arreglo de la celda electroquímica utilizada para las pruebas de polarización potenciodinámica en sales fundidas.

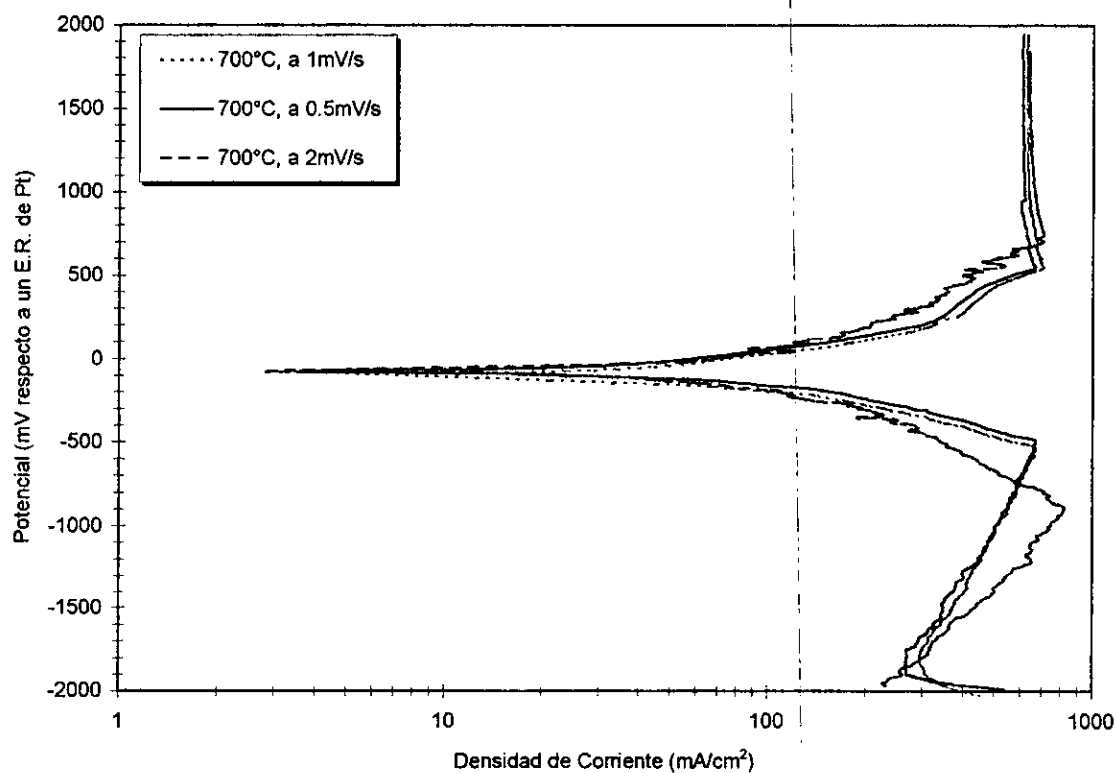


Figura 4.5 Curvas de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr a 700°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄. Velocidad de barrido de 0.5, 1 y 2 mV/s.

CAPITULO V

RESULTADOS Y DISCUSION PARTE I. CARACTERIZACION DEL SISTEMA $V_2O_5-Na_2SO_4$

El proceso de corrosión por sales fundidas es altamente dependiente de la composición química del sistema y de las condiciones ambientales, por lo cual, un conocimiento detallado de la química y termodinámica de las especies agresivas que se pueden formar contribuirá a un mejor entendimiento del proceso de corrosión.

5.1 CARACTERIZACION DE LA MEZCLA CORROSIVA

Con la finalidad de determinar el tipo de compuestos de vanadio que se formarían a partir de la mezcla corrosiva 80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4 , ésta se trató térmicamente durante 5 horas a diferentes temperaturas (600 a 1000°C) en aire estático, y por difracción de rayos X se determinaron los compuestos formados. En la figura 5.1 se muestran los espectros de difracción de rayos X obtenidos, y en la tabla 5.I se presentan los compuestos identificados.

Tabla 5.I Compuestos identificados al someter a tratamiento térmico la mezcla 80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4 .

Temperatura de la mezcla 80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4	Compuestos identificados
600°C	$Na_2OV_2O_4.5V_2O_5$, NaV_6O_{15}
700°C	$Na_2OV_2O_4.5V_2O_5$, NaV_6O_{15} , NaV_3O_8 , $Na_8V_{24}O_{63}$
800°C	$Na_8V_{24}O_{63}$, NaV_3O_8 , NaV_6O_{15} , $Na_2OV_2O_4.5V_2O_5$
900°C	$Na_8V_{24}O_{63}$, NaV_3O_8 , NaV_6O_{15} , $Na_2OV_2O_4.5V_2O_5$
1000°C	$Na_8V_{24}O_{63}$, NaV_3O_8 , NaV_6O_{15} , $Na_2OV_2O_4.5V_2O_5$

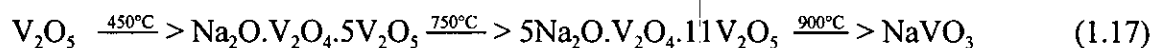
De acuerdo a los resultados obtenidos se puede observar que los compuestos identificados formados a las diferentes temperaturas, corresponden a compuestos cuya estequiometría esta de acuerdo con los arreglos del tipo NV_6 (el compuesto que mejor lo representa es el $Na_2OV_2O_4.5V_2O_5$) y NV_3 (el compuesto que mejor lo representa es el $5Na_2O.V_2O_4.11V_2O_5$) donde, $N = Na_2O$ y $V = V_2O_5$. Además, al analizar las figuras 1.3, 1.4 y 1.7 (el asterisco sobre los gráficos corresponde a la composición de la mezcla sintética utilizada en este estudio) se puede observar que los compuestos esperados ciertamente corresponden a los identificados.

En general, se ha demostrado que la corrosividad mostrada por los distintos tipos de vanadatos es función de su capacidad de absorción de oxígeno^[1, 2, 3], y en particular las dos fases identificadas (NV_6 y NV_3) se encuentran entre los compuestos de vanadio con mayor capacidad de absorción de oxígeno como se observa de los resultados de Greenert^[3] (figura 1.6), por lo que se espera que la corrosividad de estas especies sea alta de acuerdo a las temperaturas de experimentación de las pruebas de corrosión.

Resultados similares son reportados por Longa y Takemoto^[4] al someter a tratamiento térmico a 900°C la mezcla $85V_2O_5$ - $15Na_2SO_4$. Los compuestos identificados por ellos fueron los vanadatos NaV_6O_{15} (tipo NV_6) y NaV_3O_8 (tipo NV_3), además consideran que esta sal fundida es muy corrosiva ya que incrementa la solubilidad ácida de los óxidos protectores. Además, los principales compuestos de vanadio identificados en los depósitos de cenizas de las zonas de alta temperatura de calderas mexicanas corresponden a este tipo de compuestos^[5].

Por otro lado, de la figura 5.1 se puede observar que entre los ángulos de difracción (2θ) de 12.2 a 12.8 aparecen los picos principales de estas dos fases, y es notorio que el pico correspondiente a los compuestos del tipo NV_6 se hace más pequeño al aumentar la temperatura, y por el contrario el pico correspondiente a los compuestos del tipo NV_3 empieza a aparecer significativamente a los 700°C y a partir de los 800°C es la especie mayoritaria.

Respecto a esto, Coats^[6] en sus estudios realizados en sistemas Na_2SO_4 - V_2O_5 - SO_3 indica que la evolución de los distintos compuestos de vanadio que se pueden formar, puede ser representado por la siguiente tendencia la cual es independiente de la relación Na:V:



Sin embargo, lo anterior no se puede generalizar ya que de acuerdo a las figuras 1.3, 1.4 y 1.7, para que la ecuación anterior sea válida es necesario que exista pérdida de V durante el curso de la reacción. No obstante, en algunos estudios^[7-9] por simplicidad se considera válida esta tendencia debido a la ausencia de datos termodinámicos para las especies $Na_2O.V_2O_4.5V_2O_5$ y $5Na_2O.V_2O_4.11V_2O_5$, y además algunos autores^[6] consideran que estas especies se forman durante la solidificación de compuestos del tipo $Na_2O.6V_2O_5$.

De acuerdo a Coats^[6] el $Na_2O.V_2O_4.5V_2O_5$ tiene un 16.7% de vanadio en estado tetravalente, (V^{4+}), y el $5Na_2O.V_2O_4.11V_2O_5$ solo un 8.3%, y al momento de fundir estos compuestos todo el V en estado tetravalente es oxidado al estado pentavalente, (V^{5+}). Sin embargo, los estudios de Rapp^[9-11]

muestran que las especies electroactivas que participan en el proceso de corrosión son especies derivadas de V^{5+} y V^{4+} , y los estudios de Mittelstadt y Schwerdfeger^[12] demuestran que los compuestos de vanadio en estado fundido pueden estar en estado V^{5+} y V^{4+} e incluso V^{3+} dependiendo de la presión parcial de oxígeno (figura 5.2).

La caracterización química de la mezcla 80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4 , confirma que esta es altamente agresiva debido a que es precursora de la formación de los vanadil vanadatos complejos, $Na_2O.V_2O_4.5V_2O_5$ y $5Na_2O.V_2O_4.11V_2O_5$, consideradas las especies más corrosivas de las sales de vanadio y que además se encuentran presentes en los depósitos de cenizas del quemado del combustóleo.

5.2 ANALISIS TERMODINAMICO DE LAS SOLUCIONES SULFATO-VANADATO

La determinación y construcción de los diagramas de estabilidad de fases y de concentración de equilibrio, de las especies químicas involucradas en un sistema determinado, son posibles en función de los siguientes conceptos termodinámicos.

Para que cierta reacción química pueda llevarse a cabo, ésta debe estar favorecida termodinámicamente. Esto se expresa por la energía libre de Gibbs, ΔG , que relaciona las entalpías, ΔH , y las entropías, ΔS , de la reacción a través de la ecuación de Gibbs-Helmholtz^[13],

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.1)$$

donde T es la temperatura absoluta. Una reacción es termodinámicamente factible si ΔG es menor a cero, y está en equilibrio si $\Delta G = 0$, si ΔG es mayor a cero entonces la reacción inversa es posible. La energía libre de una reacción está relacionada con la constante de acción de masas (K) por la ecuación:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (5.2)$$

La constante de acción de masas, K, es la relación de las actividades de cada mol de los productos de reacción a aquellos de los reactantes, p.e., para la reacción:



$$K = a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b \quad (5.4)$$

En el equilibrio $K = K_p$, donde K_p es la constante de equilibrio, y consecuentemente:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -4.5757 T \log K_p \quad (5.5)$$

Los valores de ΔG° y $\log K_p$ para una reacción, se obtienen de los correspondientes valores para los diferentes reactantes y productos por medio de las relaciones:

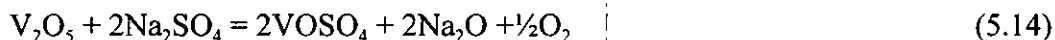
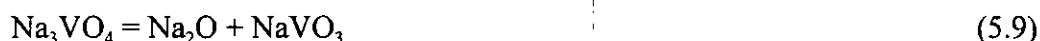
$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G^\circ_{(\text{productos})} - \sum \Delta G^\circ_{(\text{reactantes})} \quad (5.6)$$

$$\log K = \sum \log K_{(\text{productos})} - \sum \log K_{(\text{reactantes})} \quad (5.7)$$

Una vez determinadas las constantes de equilibrio, se procede a derivar las ecuaciones de dependencia con las cuales se construyen los diagramas de estabilidad de fases y se calculan las concentraciones de equilibrio.

5.2.1 Construcción del Diagrama de Estabilidad de Fases para el Sistema Na-V-S-O

Para la construcción de los diagramas de estabilidad de fases para el sistema Na-V-S-O, se considerarán los siguientes equilibrios químicos:



Entonces a partir de datos termoquímicos de energía libre de formación (ΔG_f°) de las distintas especies (tabla 5.II), se calculan las constantes de equilibrio de las reacciones anteriores.

Tabla 5.II Energías libres de formación de los compuestos a temperaturas de 500 a 1000°C.

ENERGIAS LIBRES DE FORMACION (cal/mol)							
Compuesto	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C	Fuente
Na ₂ SO ₄	-259332	-248614	-237896	-227178	-216460	-205742	B.A. Robie et al ^[14]
Na ₂ O	-69008	-66197	-63385	-60574	-57762	-54951	JANAF ^[15]
SO ₃	-78215	-74548	-70881	-67214	-63547	-59880	JANAF ^[15]
V ₂ O ₅	-290536	-281805	-273074	-264342	-255611	-246880	B.A. Robie et al ^[14]
V ₂ O ₄	-277886	-270516	-263147	-255777	-248407	-241038	A.D. Mah ^[16]
NaVO ₃	-222856	-217022	-211188	-205353	-199519	-193685	Luthra-Spacil ^[17]
Na ₃ VO ₄	-343525	-333635	-323746	-313856	-303966*	-294077*	A.D. Mah ^[16]
VOSO ₄	-225857	-215365	-204873*	-194381*	-183889*	-173397*	Kellogg ^[18]

* Valores extrapolados

Debido a que la mayoría de los estudios de corrosión por sales fundidas se llevan a cabo a 900°C (la gran mayoría se realizan con Na_2SO_4 , y su temperatura de fusión es 884°C) es común encontrar algunos diagramas de estabilidad de fases solo para esta temperatura. En el caso particular del sistema Na-V-S-O, en la literatura sólo existe reportado un diagrama de estabilidad de fases a 900°C^[7] (figura 2.2), por ello en esta sección se realizará la determinación y construcción de estos diagramas desde 500 a 1000°C. A manera de ejemplo únicamente se detallará este cálculo a 900°C para compararlo con el reportado en la literatura.

Para el caso de la reacción (5.8) a 900°C su constante de equilibrio se calcula de acuerdo a:

$$\begin{aligned} \log K_1 &= \log K_{Na_2O} + \log K_{SO_3} - \log K_{Na_2SO_4} \\ \log K_1 &= (-\Delta G^\circ/2.303RT)_{Na_2O} + (-\Delta G^\circ/2.303RT)_{SO_3} - (-\Delta G^\circ/2.303RT)_{Na_2SO_4} \\ \log K_1 &= -17.7306 \end{aligned} \quad (5.15)$$

para la reacción (5.9), su constante de equilibrio se calcula de acuerdo a:

$$\begin{aligned} \log K_2 &= \log K_{Na_2O} + \log K_{NaVO_3} - \log K_{Na_3VO_4} \\ \log K_2 &= (-\Delta G^\circ/2.303RT)_{Na_2O} + (-\Delta G^\circ/2.303RT)_{NaVO_3} - (-\Delta G^\circ/2.303RT)_{Na_3VO_4} \\ \log K_2 &= -8.69938 \end{aligned} \quad (5.16)$$

para la reacción (5.10), su constante de equilibrio se calcula de acuerdo a:

$$\begin{aligned} \log K_3 &= \log K_{Na_2O} + \log K_{V_2O_5} - 2\log K_{NaVO_3} \\ \log K_3 &= (-\Delta G^\circ/2.303RT)_{Na_2O} + (-\Delta G^\circ/2.303RT)_{V_2O_5} - 2(-\Delta G^\circ/2.303RT)_{NaVO_3} \\ \log K_3 &= -15.963 \end{aligned} \quad (5.17)$$

para la reacción (5.11), su constante de equilibrio se calcula de acuerdo a:

$$\begin{aligned} \log K_4 &= \log K_{V_2O_4} + \frac{1}{2}\log K_{O_2} - \log K_{V_2O_5} \\ \log K_4 &= (-\Delta G^\circ/2.303RT)_{V_2O_4} + \frac{1}{2}(-\Delta G^\circ/2.303RT)_{O_2} - (-\Delta G^\circ/2.303RT)_{V_2O_5} \\ \log K_4 &= -1.34241 \end{aligned} \quad (5.18)$$

para la reacción (5.12), su constante de equilibrio se calcula de acuerdo a:

$$\begin{aligned} \log K_5 &= \log K_{V_2O_4} + \log K_{Na_2O} + \frac{1}{2}\log K_{O_2} - 2\log K_{NaVO_3} \\ \log K_5 &= (-\Delta G^\circ/2.303RT)_{V_2O_4} + (-\Delta G^\circ/2.303RT)_{Na_2O} + \frac{1}{2}(-\Delta G^\circ/2.303RT)_{O_2} - \\ & 2(-\Delta G^\circ/2.303RT)_{NaVO_3} \\ \log K_5 &= -17.3054 \end{aligned} \quad (5.19)$$

para la reacción (5.13), su constante de equilibrio se calcula de acuerdo a:

$$\begin{aligned} \log K_6 &= 2\log K_{VOSO_4} + 2\log K_{Na_2O} - \log K_{V_2O_4} - 2\log K_{Na_2SO_4} \\ \log K_6 &= 2(-\Delta G^\circ/2.303RT)_{VOSO_4} + 2(-\Delta G^\circ/2.303RT)_{Na_2O} - (-\Delta G^\circ/2.303RT)_{V_2O_4} - \\ & 2(-\Delta G^\circ/2.303RT)_{Na_2SO_4} \\ \log K_6 &= -36.90039 \end{aligned} \quad (5.20)$$

para la reacción (5.14), su constante de equilibrio se calcula de acuerdo a:

$$\begin{aligned} \log K_7 &= 2\log K_{VOSO_4} + 2\log K_{Na_2O} + \frac{1}{2}\log K_{O_2} - \log K_{V_2O_5} - 2\log K_{Na_2SO_4} \\ \log K_7 &= 2(-\Delta G^\circ/2.303RT)_{VOSO_4} + 2(-\Delta G^\circ/2.303RT)_{Na_2O} + \frac{1}{2}(-\Delta G^\circ/2.303RT)_{O_2} - \\ &(-\Delta G^\circ/2.303RT)_{V_2O_5} - 2(-\Delta G^\circ/2.303RT)_{Na_2SO_4} \\ \log K_7 &= -38.24279 \end{aligned} \quad (5.21)$$

Una vez calculadas las constantes de equilibrio, los límites de estabilidad de las distintas especies se calculan de acuerdo a lo indicado a continuación. Considérese el equilibrio representado por la ecuación (5.9):

$$\log K_2 = \log a_{Na_2O} + \log p_{NaVO_3} - \log p_{Na_3VO_4} \quad (5.22)$$

suponiendo que la presión parcial de las especies condensadas es igual a uno, entonces:

$$-\log a_{Na_2O} = 8.69938 \quad (5.23)$$

esto indica que el equilibrio de la reacción (5.9) es independiente de la presión parcial de oxígeno, y que a basicidades (definida como $-\log a_{Na_2O}$, de acuerdo a como lo establece Rapp^[9, 7, 19 y 20]) mayores a 8.69938, la fase estable es $NaVO_3$, y a basicidades menores, la fase estable es Na_3VO_4 , por ello en un gráfico de $\log p_{O_2}$ vs $-\log a_{Na_2O}$, se traza una línea vertical en el punto $-\log a_{Na_2O} = 8.69938$.

De manera similar, para el equilibrio representado por la ecuación (5.10):

$$\log K_3 = \log a_{Na_2O} + \log p_{V_2O_5} - 2\log p_{NaVO_3} \quad (5.24)$$

$$-\log a_{Na_2O} = 15.963 \quad (5.25)$$

indicando que a basicidades mayores a 15.963, la fase estable es el V_2O_5 , y a valores menores la fase estable es el $NaVO_3$, y aparentemente este equilibrio es independiente de la presión parcial de oxígeno hasta el valor de equilibrio calculado de acuerdo a la reacción (5.11), por lo tanto se traza una línea vertical en el punto $-\log a_{Na_2O} = 15.963$ hasta el valor de p_{O_2} donde el V_2O_5 es reducido a V_2O_4 .

La reacción (5.11) determina la región de estabilidad entre el V_2O_5 y V_2O_4 de acuerdo a:

$$\log K_4 = \log p_{V_2O_4} + \frac{1}{2}\log p_{O_2} - \log p_{V_2O_5} \quad (5.26)$$

$$\log p_{O_2} = -2.70876 \quad (5.27)$$

lo cual establece que a $900^\circ C$ a $\log p_{O_2}$ mayores a -2.708 , el V_2O_4 se oxidará a V_2O_5 , y a valores menores el V_2O_5 se reducirá a V_2O_4 en el límite de basicidad definido por la reacción (5.12):

$$\log K_5 = \log p_{V_2O_4} + \log a_{Na_2O} + \frac{1}{2}\log p_{O_2} - 2\log p_{NaVO_3} \quad (5.28)$$

$$-\log a_{Na_2O} = \frac{1}{2}\log p_{O_2} + 17.3054 \quad (5.29)$$

expresión válida a partir de valores iguales o menores a $\log p_{O_2} = -2.708$, definido por la reacción (5.11).

De igual manera para las demás reacciones se obtienen sus respectivas ecuaciones de dependencia de acuerdo a:

$$\log K_6 = 2\log p_{VO_2SO_4} + 2\log a_{Na_2O} - \log p_{V_2O_4} - 2\log p_{Na_2SO_4} \quad (5.30)$$

$$-\log a_{Na_2O} = 18.789565 \quad (5.31)$$

y,

$$\log K_7 = 2\log p_{VO_2SO_4} + 2\log a_{Na_2O} + \frac{1}{2}\log p_{O_2} - \log p_{V_2O_5} - 2\log p_{Na_2SO_4} \quad (5.32)$$

$$-\log a_{Na_2O} = (38.24279 + \frac{1}{2}\log p_{O_2})/2 \quad (5.33)$$

Al graficar las expresiones anteriores (5.23, 5.25, 5.27, 5.29, 5.31. y 5.33) como $\log p_{O_2}$ vs $-\log a_{Na_2O}$, se obtiene el diagrama de estabilidad de fases mostrado en la figura 5.3.

Como se puede observar la figura 5.3 es igual a la figura 2.2. En estos diagramas no se muestran las fronteras para las especies complejas $Na_2O.V_2O_4.5V_2O_5$ y $5Na_2O.V_2O_4.11V_2O_5$, debido a la falta de datos termodinámicos para estas especies como ya se mencionó, y se considera que la especie $NaVO_3$ los representa.

Siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente, se calcularon las constantes de equilibrio para las demás temperaturas (tabla 5.III) y a partir de las ecuaciones 5.22, 5.24, 5.26, 5.28, 5.30. y 5.32 se obtuvieron las ecuaciones de dependencia con las que se construyeron los diagramas de estabilidad de fases mostrados en las figuras 5.4 a 5.8.

Tabla 5.III Valores de las constantes de equilibrio para las reacciones del sistema Na-V-S-O a las temperaturas de 500 a 1000°C.

Log K en Función de la Temperatura						
	500°C	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
$\log K_1$	-31.7008	-27.0079	-23.2799	-20.2466	-17.7306	-15.6098
$\log K_2$	-14.608	-12.623	-11.0465	-9.76355	-8.69938	-7.8024
$\log K_3$	-24.3655	-21.5429	-19.3008	-17.4762	-15.963	-14.6874
$\log K_4$	-3.57701	-2.82651	-2.23005	-1.74476	-1.34241	-1.00309
$\log K_5$	-27.9425	-24.3695	-21.5308	-19.2209	-17.3054	-15.6905
$\log K_6$	-57.02119	-50.14203	-44.67755	-40.23101	-36.54298	-33.4342
$\log K_7$	-60.59819	-52.96853	-46.9076	-41.97577	-37.88539	-34.4373

5.2.2 Concentración de Equilibrio de Vanadatos en Soluciones Sulfato-Vanadato

Ya que la composición de las sales de vanadio está determinada por reacciones ácido-base, es útil establecer su concentración de equilibrio en función de la basicidad del fundido. Para ello la concentración de equilibrio de los diferentes vanadatos, en soluciones sulfato-vanadato, se determinó de acuerdo al procedimiento descrito por Hwang y Rapp^[7]. Cabe mencionar que la figura 2.3 es una reproducción calculada del ejemplo descrito por Hwang y Rapp para el caso de la solución Na_2SO_4 -30% $NaVO_3$ (esto fue realizado para corroborar que el planteamiento del procedimiento fuera el correcto). Sin embargo en su cálculo original estos autores sólo consideran formación de las especies Na_3VO_4 , $NaVO_3$, y V_2O_5 , por lo que por motivos de comparación los cálculos siguientes considerarán también la formación de V_2O_4 . Con base a los lineamientos de Hwang y Rapp^[7], las concentraciones de equilibrio se pueden determinar considerando las reacciones de equilibrio 5.9 a 5.11 de acuerdo a:

$$K_2 = a_{Na_2O} [NaVO_3]/[Na_3VO_4] \quad (5.34)$$

$$K_3 = a_{Na_2O} [V_2O_5]/[NaVO_3]^2 \quad (5.35)$$

$$K_4 = p_{O_2}^{1/2} [V_2O_4]/[V_2O_5] \quad (5.36)$$

de donde:

$$[NaVO_3] = K_2 [Na_3VO_4]/a_{Na_2O} \quad (5.37)$$

$$[V_2O_5] = K_3 [NaVO_3]^2/a_{Na_2O} \quad (5.38)$$

$$[V_2O_4] = K_4 [V_2O_5]/p_{O_2}^{1/2} \quad (5.39)$$

suponiendo que los fundidos sulfato-vanadato se comportan como soluciones ideales, es decir, que las actividades de sus componentes son iguales a sus concentraciones molares, entonces, para una solución con un contenido fijo de V, las concentraciones de equilibrio de Na_3VO_4 , $NaVO_3$, V_2O_5 y V_2O_4 , para cualquier basicidad del fundido, pueden calcularse con las condiciones siguientes:

$$n_{Na_3VO_4} + n_{NaVO_3} + 2 n_{V_2O_5} + 2 n_{V_2O_4} = n_V \quad (5.40)$$

$$[V_i] = n_i / (n_{Na_3VO_4} + n_{NaVO_3} + n_{V_2O_5} + n_{V_2O_4} + n_{Na_2SO_4}) \quad (5.41)$$

donde $[V_i]$ es la fracción mol de Na_3VO_4 , $NaVO_3$, V_2O_5 o V_2O_4 y n_i es el número de moles de la especie i.

Siguiendo el ejemplo de Hwang y Rapp^[7] (una solución Na_2SO_4 -30% $NaVO_3$, % molar) consideremos lo siguiente:

$$PM_{Na_2SO_4} = 142.042 \quad PM_{NaVO_3} = 121.929$$

$$PM_{V_2O_5} = 181.879$$

$$PM_{Na_3VO_4} = 183.908$$

$$PM_{V_2O_4} = 165.88$$

$$PM_V = 50.942$$

con base a lo anterior se puede establecer que cada mol de vanadato tiene un contenido molar de V de acuerdo a:

$$1 \text{ mol de } NaVO_3 \text{ tiene } 41.78\% \text{ de V}$$

$$1 \text{ mol de } Na_3VO_4 \text{ tiene } 27.7\% \text{ de V}$$

$$1 \text{ mol de } V_2O_5 \text{ tiene } 56.02\% \text{ de V}$$

$$1 \text{ mol de } V_2O_4 \text{ tiene } 61.42\% \text{ de V}$$

y si por definición, tenemos que:

$$[NaVO_3] = 0.3 \text{ molar}$$

esto indica que el contenido de V de la solución es igual a 15.28258 g, ó $[V] = 0.3$ molar, entonces la cantidad equivalente de los demás vanadatos para tener el mismo contenido de V en la solución es igual a:

$$[Na_3VO_4] = 0.3 \text{ molar}$$

$$[V_2O_5] = 0.15 \text{ molar}$$

$$[V_2O_4] = 0.15 \text{ molar}$$

con esto, la ecuación (5.40) da:

$$[Na_3VO_4] = 0.3 - [NaVO_3] - 2[V_2O_5] - 2[V_2O_4] \quad (5.42)$$

y si la concentración del $Na_2SO_4 = 0.7$ molar, entonces la ecuación (5.41) es:

$$[V_i] = n_i / (n_{Na_3VO_4} + n_{NaVO_3} + n_{V_2O_5} + n_{V_2O_4} + 0.7) \quad (5.43)$$

Resolviendo las ecuaciones (5.37, 5.38, 5.39, 5.42 y 5.43) se obtiene la concentración de equilibrio de los distintos vanadatos en una solución de sulfato-vanadato en función de la basicidad de la sal fundida (figura 5.9), según lo reporta Hwang y Rapp^[7] para el caso de la solución Na_2SO_4 -30% $NaVO_3$ que ellos estudiaron y que aquí se reproduce considerando la formación del V_2O_4 .

Para el caso de estudio de este trabajo, la mezcla corrosiva utilizada en las pruebas de laboratorio consistió en una mezcla sintética de 80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4 (% en peso) o Na_2SO_4 -75.75% V_2O_5 (% molar).

Entonces, por definición tenemos que:

$$[V_2O_5] = 0.7575 \text{ molar}$$

esta cantidad de V_2O_5 en la solución tiene un contenido de V de 77.18 g, ó $[V] = 1.515$ molar, entonces la cantidad equivalente de los demás vanadatos para tener el mismo contenido de V en la solución es igual a:

$$[Na_3VO_4] = 1.515 \text{ molar}$$

$$[NaVO_3] = 1.515 \text{ molar}$$

$$[V_2O_4] = 0.7575 \text{ molar}$$

de acuerdo a esto, la ecuación (5.40) da:

$$[Na_3VO_4] = 1.515 - [NaVO_3] - 2[V_2O_5] - 2[V_2O_4] \quad (5.44)$$

como la concentración de Na_2SO_4 es igual a 0.2425 molar, la ecuación (5.41) se puede reescribir como:

$$[V_i] = n_i / (n_{Na_3VO_4} + n_{NaVO_3} + n_{V_2O_5} + n_{V_2O_4} + 0.2425) \quad (5.45)$$

Con base al desarrollo anterior resolviendo las ecuaciones 5.37, 5.38, 5.39, 5.44 y 5.45 se obtienen los gráficos de las figuras 5.10 y 5.11, donde se muestra la concentración de equilibrio de los distintos vanadatos en función de la basicidad del fundido para una presión de 1 y 0.21 atmósferas de oxígeno a 900°C, para la mezcla utilizada en este estudio.

Este análisis comparativo representado en las figuras 5.9 y 5.10, muestra que en el caso de la solución empleada en este estudio la proporción de compuestos de vanadio con diferente estado de valencia es mayor, y que esta relación incrementa al disminuir la presión parcial de oxígeno de la atmósfera (figura 5.11), considerando que la fase gas se encuentra en equilibrio con la fase fundida. Esta última consideración es válida cuando el proceso de corrosión se lleva a cabo por películas delgadas de la fase fundida. En el caso de las pruebas de corrosión por inmersión total del espécimen en el fundido, esta consideración no es válida y se esperaría que la presión parcial de oxígeno en el fundido sea menor que la de la fase gas y por tanto la proporción de especies de vanadio con diferente estado de valencia sea mayor.

En forma similar también se calcularon las concentraciones de equilibrio para las temperaturas de 500, 600, 700, 800 y 1000°C, a 0.21 atm de oxígeno, los gráficos correspondientes se muestran en las figuras 5.12 a 5.16.

5.2.3 Proporción de Vanadio en Estado V^{5+} y V^{4+} en Soluciones Sulfato-Vanadato a $900^\circ C$

El vanadio es un elemento de transición que puede existir en varios estados de oxidación, siendo los estados de valencia +5 y +4 los más estables. La proporción de V^{5+} y V^{4+} en depósitos sulfato-vanadato en estado fundido, depende de la presión parcial de oxígeno y/o de su basicidad. La presencia de tales iones metálicos multivalentes en un depósito fundido, podría acelerar la velocidad de corrosión por contradifusión de los cationes multivalentes o por salto de electrones, lo cual suministraría el transporte rápido de carga a través de la película de sal. Por eso, una determinación de la concentración de V^{5+} y V^{4+} en la sal fundida puede asistir en la comprensión del mecanismo electroquímico de la corrosión por sales fundidas^[7].

La dependencia de la proporción de las especies de V^{5+} y V^{4+} en soluciones sulfato-vanadato, en función de la presión parcial de oxígeno y la basicidad del fundido, se determina considerando las reacciones (5.11 y 5.12). Las constantes de equilibrio para estas reacciones se pueden expresar como:

$$K_4 = p_{O_2}^{1/2} [V_2O_4] / [V_2O_5] \quad (5.46)$$

$$K_5 = p_{O_2}^{1/2} a_{Na_2O} [V_2O_4] / [NaVO_3]^2 \quad (5.47)$$

de donde con base a los valores de K_4 y K_5 , calculados anteriormente, tenemos que a $900^\circ C$:

$$[V_2O_5] = p_{O_2}^{1/2} [V_2O_4] / 10^{-1.3424} \quad (5.48)$$

$$[V_2O_4] = 10^{-17.3054} [NaVO_3]^2 / p_{O_2}^{1/2} a_{Na_2O} \quad (5.49)$$

y si se considera el caso de las soluciones Na_2SO_4 -30% $NaVO_3$ y Na_2SO_4 -75.75% V_2O_5 , se tiene:

$$[NaVO_3] = 0.3 - 2[V_2O_4] - 2[V_2O_5] \quad (5.50)$$

$$[NaVO_3] = 1.515 - 2[V_2O_4] - 2[V_2O_5] \quad (5.51)$$

Entonces para una presión parcial de oxígeno y/o basicidad del fundido fija, la relación $[V^{5+}] / ([V^{5+}] + [V^{4+}])$ puede obtenerse evaluando las ecuaciones anteriores para estas dos reacciones, donde $[V^{4+}]$ y $[V^{5+}]$ son las concentraciones de solutos para VO_2 y $VO_{2.5}$ o $NaVO_3$, respectivamente.

Con base a estos cálculos se construye la figura 5.17 donde se observa que la proporción de V^{5+} incrementa con la presión parcial de oxígeno y disminuye con la basicidad del fundido ($-\log a_{Na_2O}$).

Considerando el caso donde $P_{O_2} = 10^{-4}$ atm, se tiene que para una solución Na_2SO_4 -30% $NaVO_3$:

- alrededor del 79% del V se encuentra en estado pentavalente para una basicidad de 14.5, y

- alrededor del 48% del V se encuentra en estado pentavalente para una basicidad de 15.5.

y para la solución $Na_2SO_4-75.75\%V_2O_5$, esta proporción es de 64% y 37%, para las mismas basicidades respectivamente. De acuerdo a los cálculos se puede observar que para el caso de una solución $Na_2SO_4-75.75\%V_2O_5$, la presencia de iones vanadato multivalentes es mayor y por ello el proceso de corrosión inducido por estas especies se puede ver acelerado^[20].

Respecto a esto, Mittelstadt y Schwerdfeger^[12] en sus estudios sobre el estado de oxidación del V, encontraron que a una presión de oxígeno dada, la adición de Na_2O estabiliza el más alto estado de oxidación del V. De acuerdo a esto, analizando los diagramas de estabilidad de fases y concentración de equilibrio se puede observar que la adición de Na_2O aumenta la basicidad del fundido (hacia la izquierda del gráfico) y las concentraciones de equilibrio se mueven a zonas donde las fases estables son vanadatos conteniendo V en estado pentavalente.

Cálculos similares se pueden realizar a otras temperaturas y las tendencias observadas son similares a las reportadas en la figura 5.17.

REFERENCIAS

1. G.W. Cunningham and A. de S. Brasunas. "The effects of contamination by vanadium and sodium compounds on the air-corrosion of stainless steel", Corrosion, vol. 12, num. 8, 1956, pp 389t-405t.
2. N.J.H. Small, H. Strawson and A. Lewis, "Recent advances in the chemistry of fuel oil ash", in International Conference on the Mechanism of Corrosion by Fuel Impurities, L.M. Wyatt and G.J. Evans (eds), (Butterworths, Marchwood, England, may 1963), pp 238-253.
3. W.J. Greenert, "High temperature slag corrosion of metallic materials", Corrosion-NACE, 1962, vol 18, 57t-67t.
4. Y. Longa and M. Takemoto. "High -temperature corrosion of laser-glazed alloys in $Na_2SO_4-V_2O_5$ ", Corrosion, Vol 48, No 7, 1992, pp 599-607.
5. A. Wong-Moreno, Y. Mujica-Martinez and L. Martínez, "High temperature corrosion enhanced by residual fuel oil ash deposits". CORROSION/94 (NACE International), Paper 185.
6. A.W. Coats, "The chemistry of deposits in oil-fired boilers: The $Na_2SO_4-V_2O_5-SO_3$ system", Journal of the Institute of Fuel, 1969, 75-82.
7. Y-S. Hwang and R.A. Rapp. "Termochemistry and solubilities of oxides in sodiun sulfate-vanadate solutions", Corrosion, Vol 45, No. 11, 1989, pp 933-937.
8. R.L. Jones and C.E. Williams. "Hot corrosion of Co-Cr-Al-Y by molten sulfáte-vanadate deposits", Materials Science and Engineering, Vol 87, 1987, pp 353-360.
9. X. Zheng and R.A. Rapp. "Electrochemical impedance study of platinum electrode in fused Na_2SO_4-10 mole percent $NaVO_3$ melts", Journal Electrochemical Society, Vol 142, No. 1, 1995, pp 142-148.
10. D.Z. Shi, J.C. Nava, and R.A. Rapp. "Electrochemical reactions by $NaVO_3$ and Na_2CrO_4 solutes in fused Na_2SO_4 ", High Temperature Materials Chemistry IV, (Electrochemical Soc.) USA, 1987, pp 1-25.

11. N. Otsuka and R.A. Rapp. "Effects of chromate and vanadate anions on the hot corrosion of preoxidized Ni by a thin fused Na_2SO_4 film at $900^\circ C$ ", J. Electrochem. Soc., Vol 137, No 1, 1990, pp 53-60.
12. Mittelstadt and K. Schwerdfeger. "The dependence of the oxidation state of vanadium on the oxygen pressure in melts of VO_x , Na_2O-VO_x , and $CaO-SiO_2-VO_x$ ", Metallurgical Transactions B, Vol. 21B, (1990), pp 111-120.
13. S.A. Jansson and E.A. Gulbransen. "Evaluation of gas-metal reactions by means of thermochemical diagrams", Proc. of the Fourth Inter. Congress on Metallic Corrosion, Houston, TX, USA, NACE, 1969, pp 331-335.
14. R.A. Robie, B.S. Hemingway and J.R. Fisher. "Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures", U.S. Geological Survey Bulletin 1452 (1978).
15. "JANAF Thermochemical tables", D.R. Stull and H. Prophet, National Bureau of Standards, U.S. Department of Commerce, Second Edition, 1971.
16. A.D. Mah. "Thermodynamic properties of vanadium and its compounds", Bureau of Mines, Report of Investigations 6727, U.S. Department of the Interior (1966).
17. K.L. Luthra and H.S. Spacil. "Impurity deposits in gas turbines from fuels containing sodium and vanadium", J. Electrochemical Society, Vol 129, No 3, (1982), pp 649-656.
18. H.H. Kellogg. "A critical review of sulfation equilibria", Transaction of The Metallurgical Society of AIME, Vol 230, 1964, pp 1622-1634.
19. R.A. Rapp. "Hot corrosion of materials", in Selected Topics in High Temperature Chemistry, Eds. O. Johannesen and A.G. Andersen, Amst., Oxford, N.Y., Tokio: Elsevier, (1989), pp 291-329.
20. R.A. Rapp and K.S. Goto. "The hot corrosion of metals by molten salts", in: Proc. 2nd Inter. Symposium on Molten Salts, J. Braunstein and J.R. Selman (Eds), Electrochem. Soc., Pennington, N.J., USA, (1981), pp 159-177.

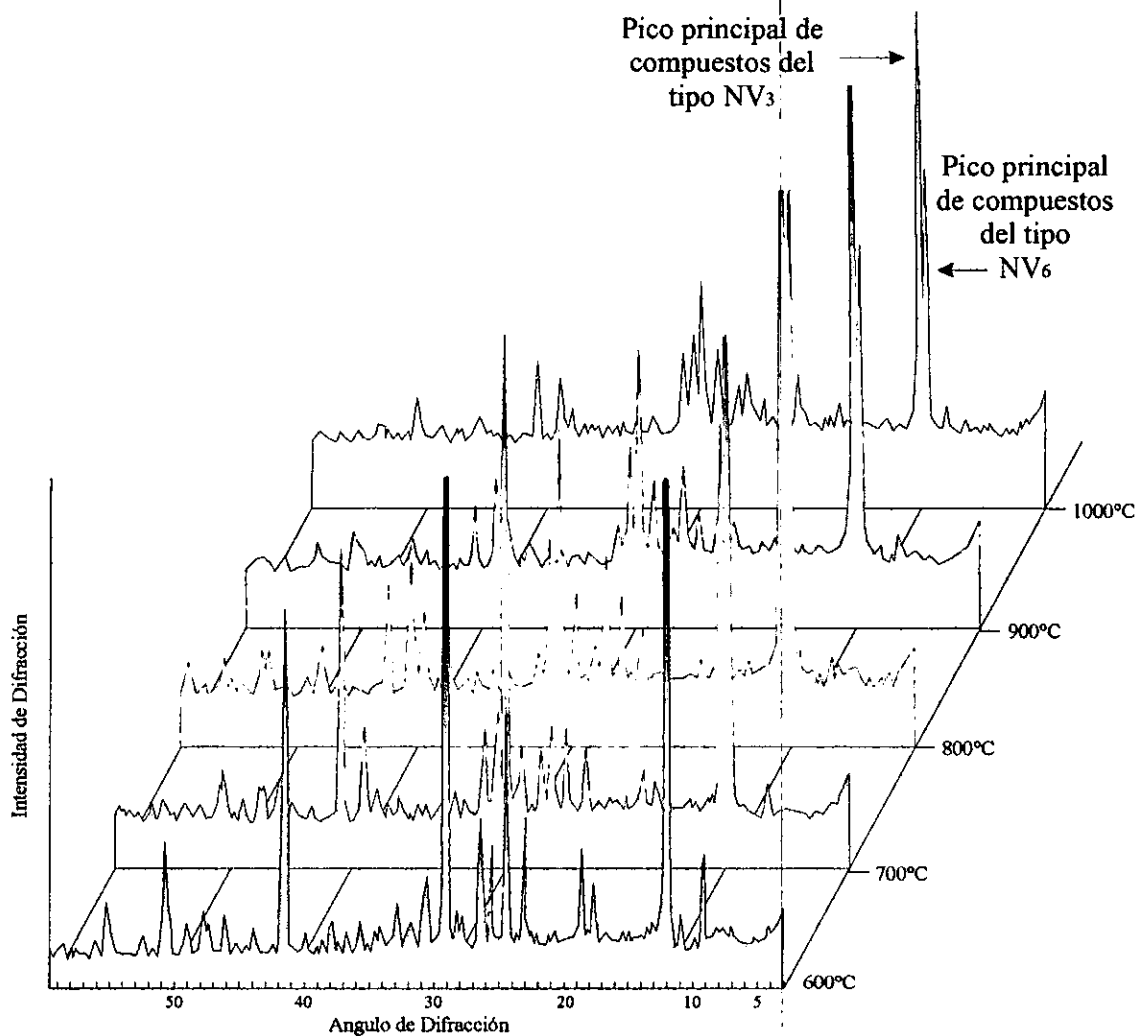


Figura 5.1 Espectros de difracción de rayos X de las mezcla 80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4 tratada térmicamente durante 5 horas a la temperatura indicada.

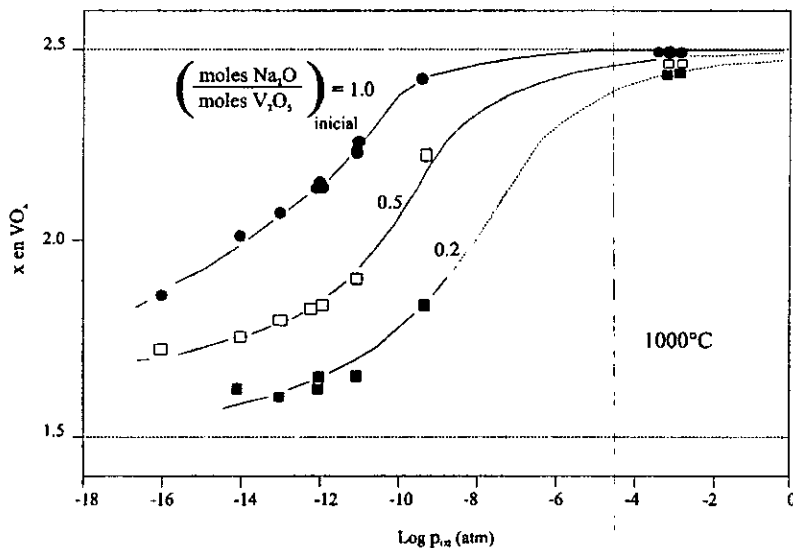


Figura 5.2 Estado de oxidación del V en fundidos Na_2O-VO_x en función de la presión de oxígeno a 1000°C^[12].

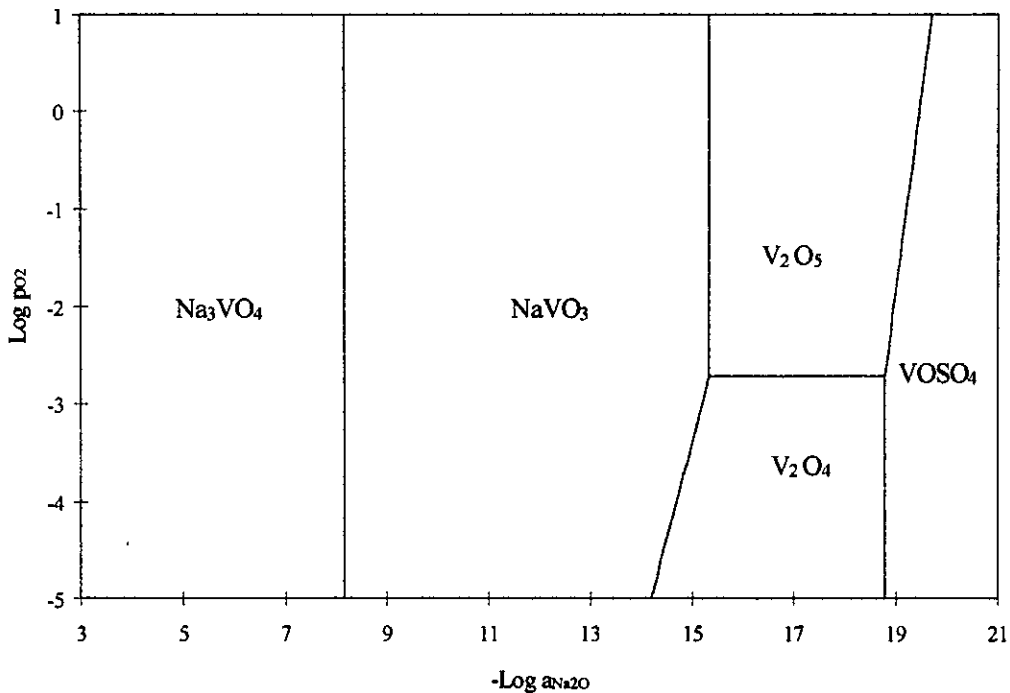


Figura 5.3 Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-V-S-O a 900°C.

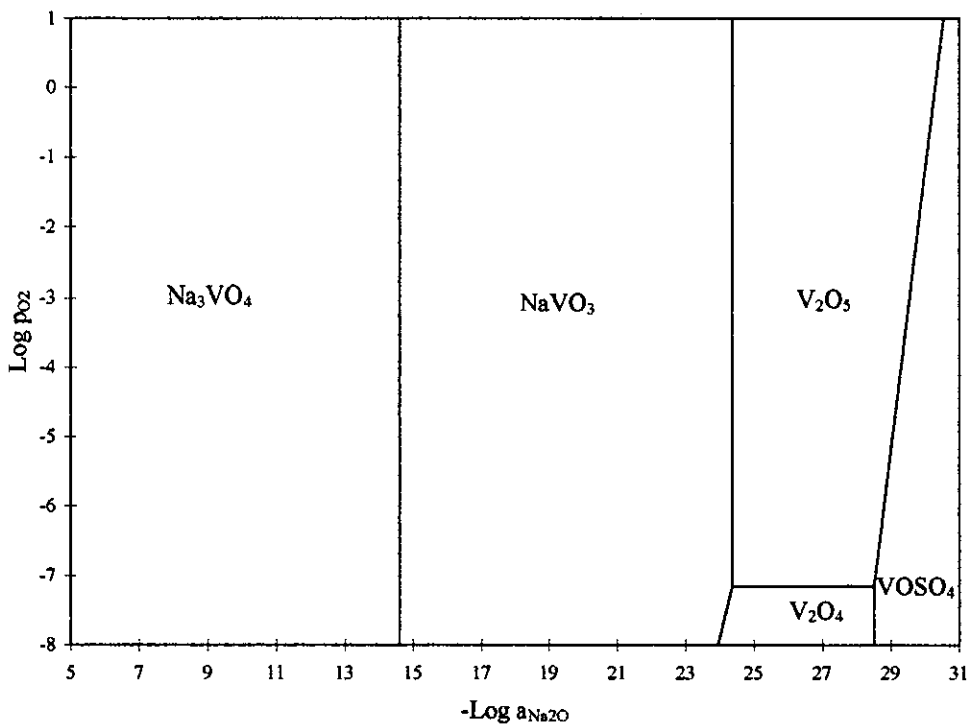


Figura 5.4 Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-V-S-O a 500°C.

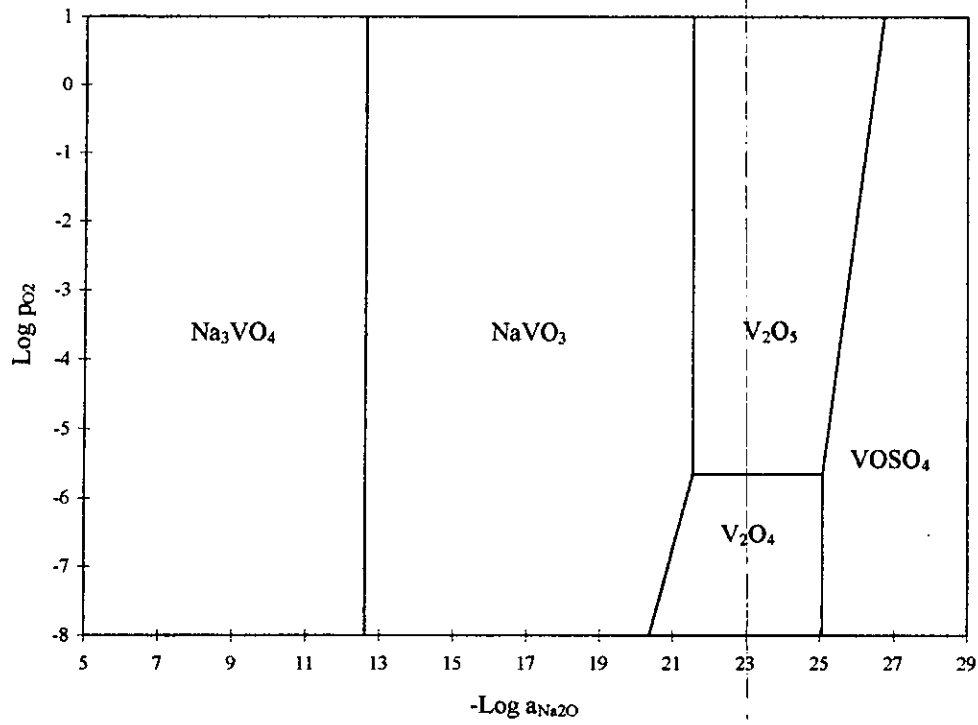


Figura 5.5 Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-V-S-O a 600°C.

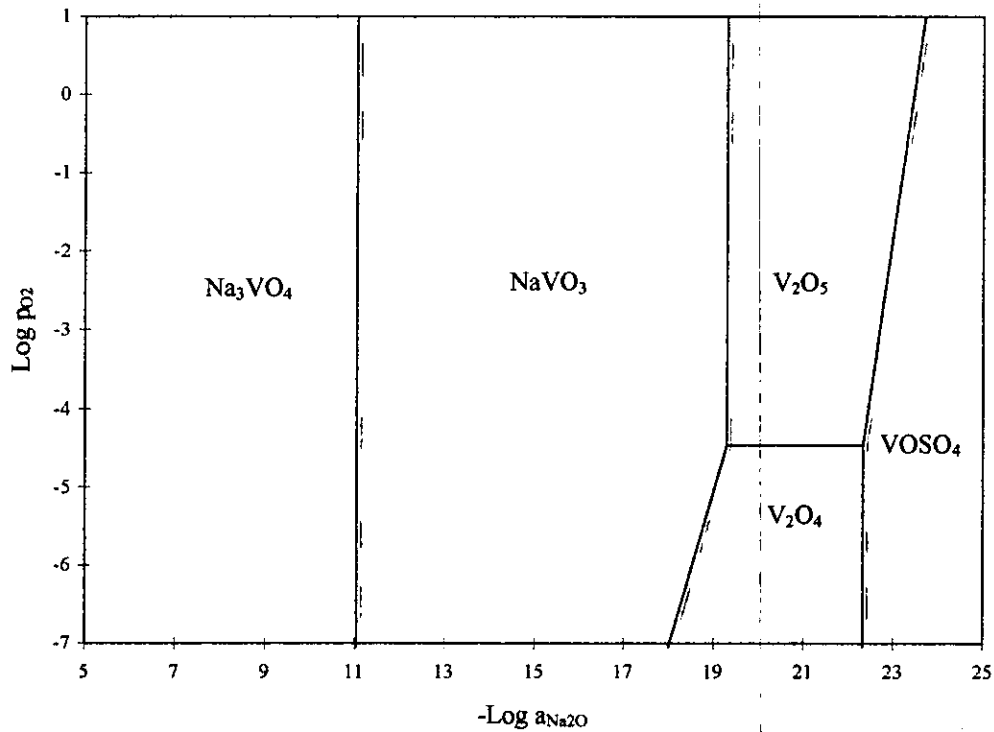


Figura 5.6 Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-V-S-O a 700°C.

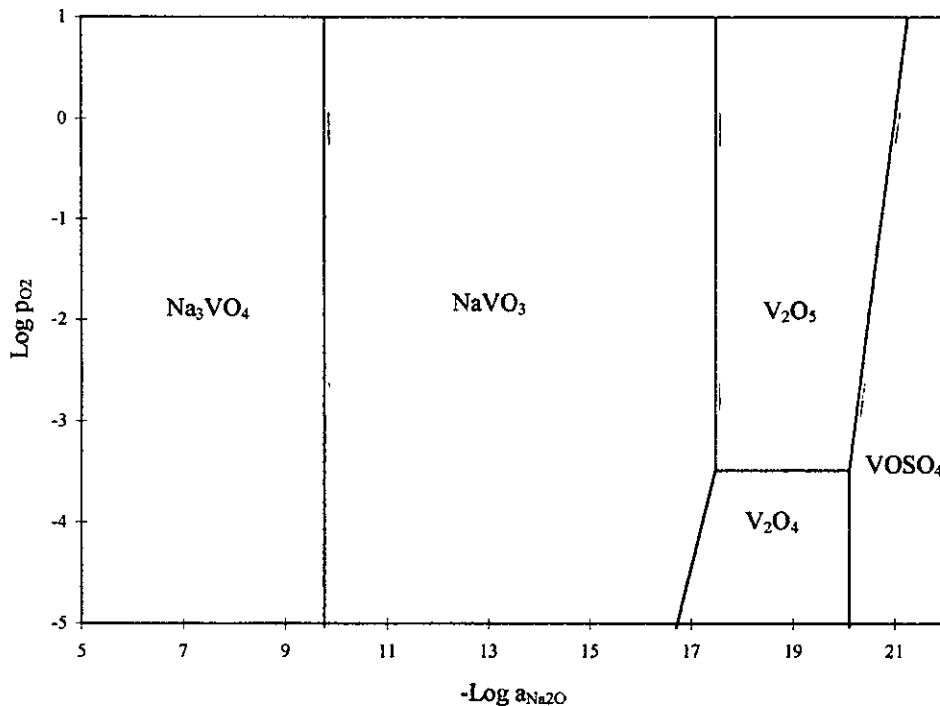


Figura 5.7 Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-V-S-O a 800°C.

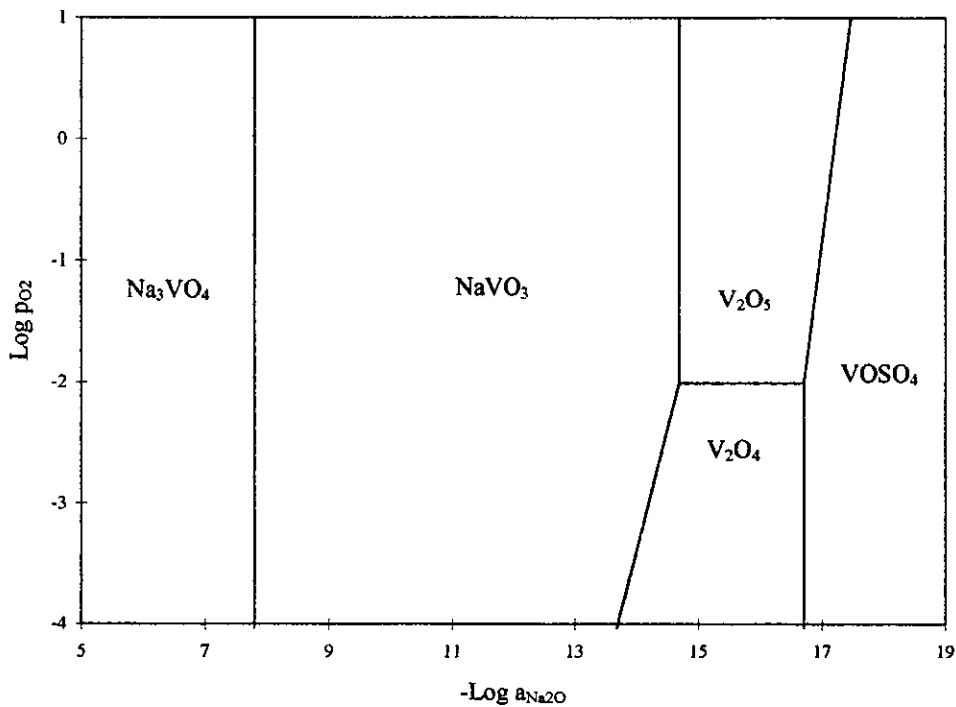


Figura 5.8 Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Na-V-S-O a 1000°C.

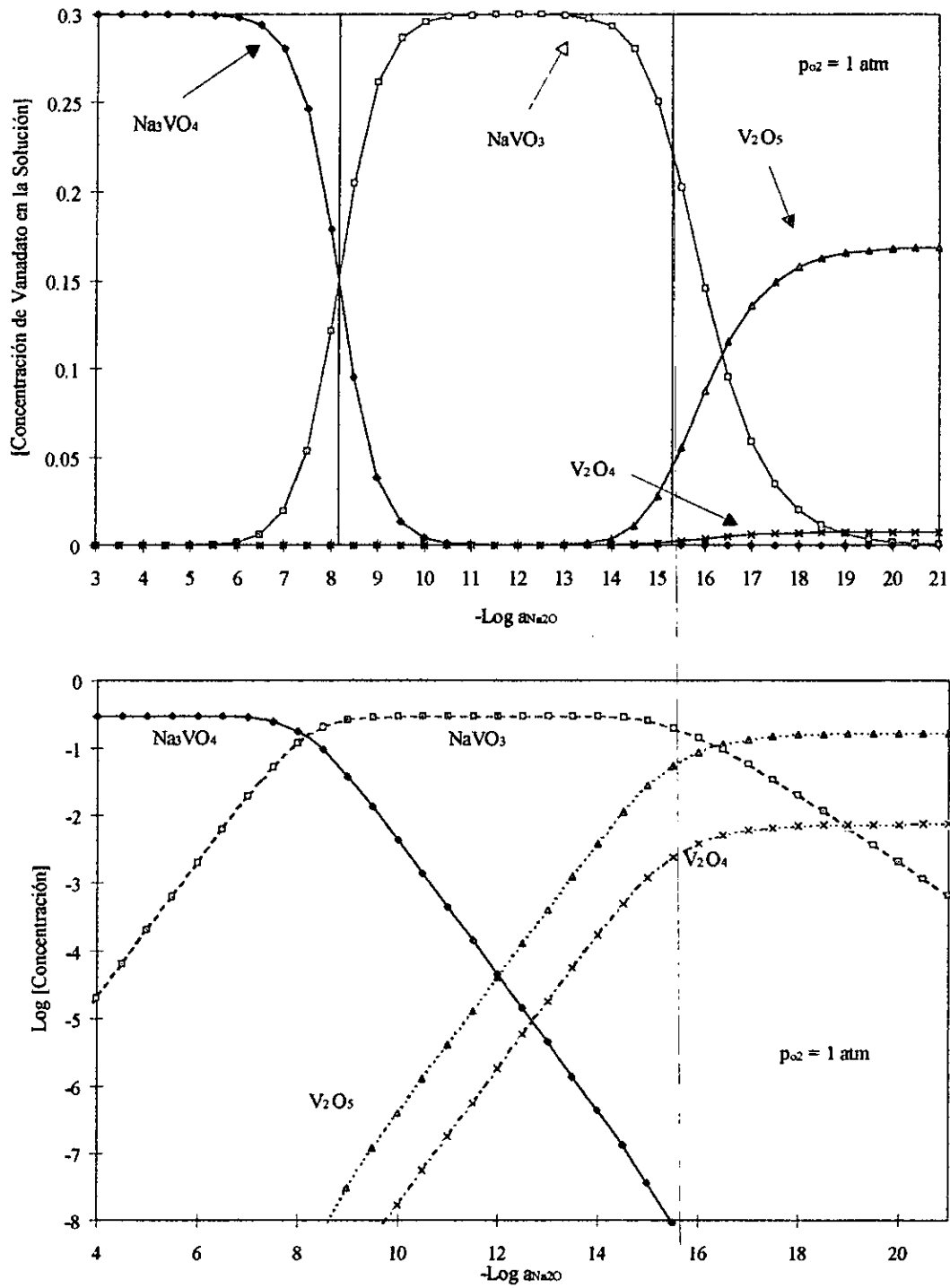


Figura 5.9 Concentración de equilibrio de Na_3VO_4 , NaVO_3 , V_2O_5 y V_2O_4 en una solución Na_2SO_4 -30% NaVO_3 a 900°C .

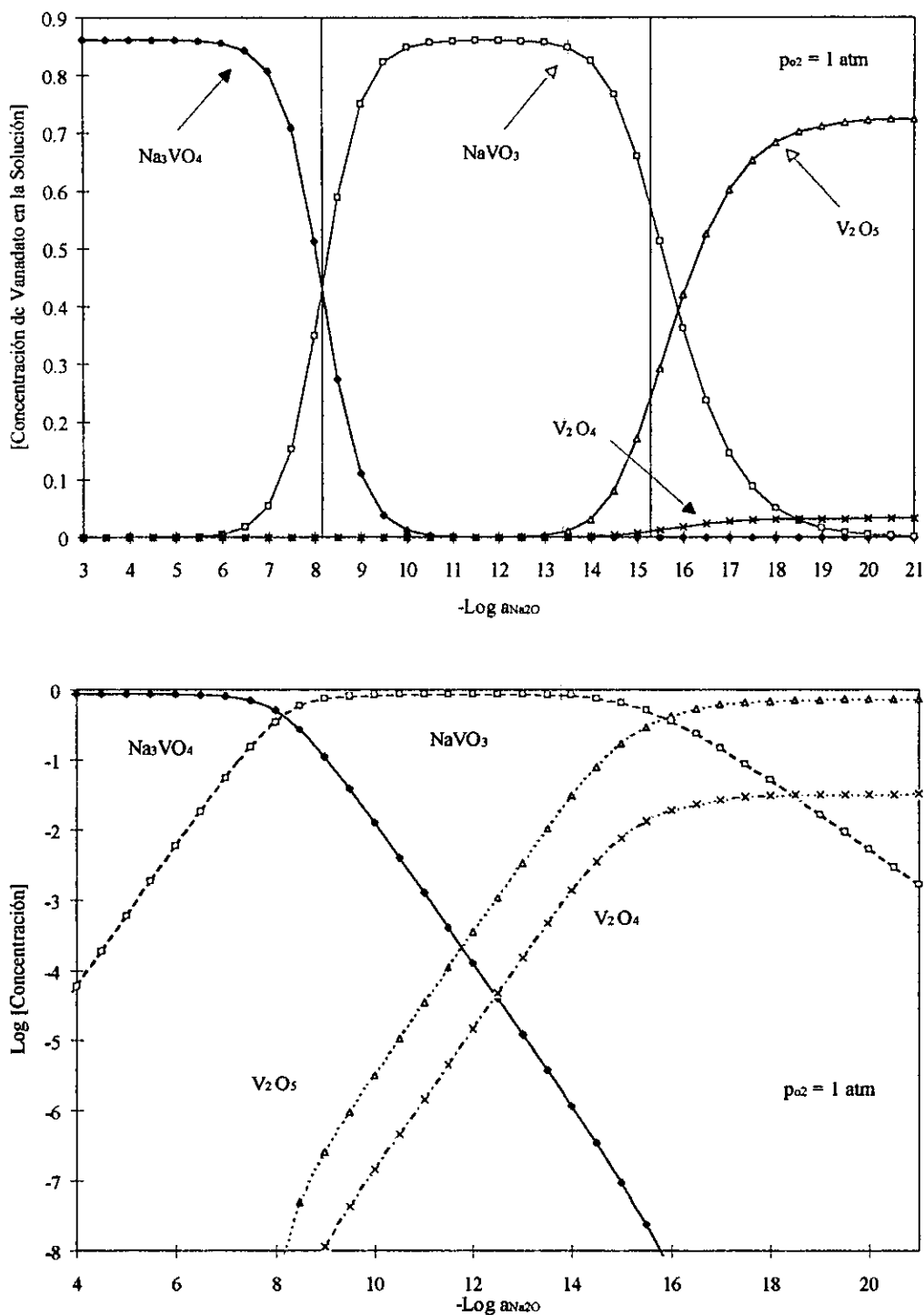


Figura 5.10 Concentración de equilibrio de Na_3VO_4 , $NaVO_3$, V_2O_5 y V_2O_4 en una solución $Na_2SO_4-75.75\%V_2O_5$ a $900^\circ C$ para a una $p_{O_2} = 1$.

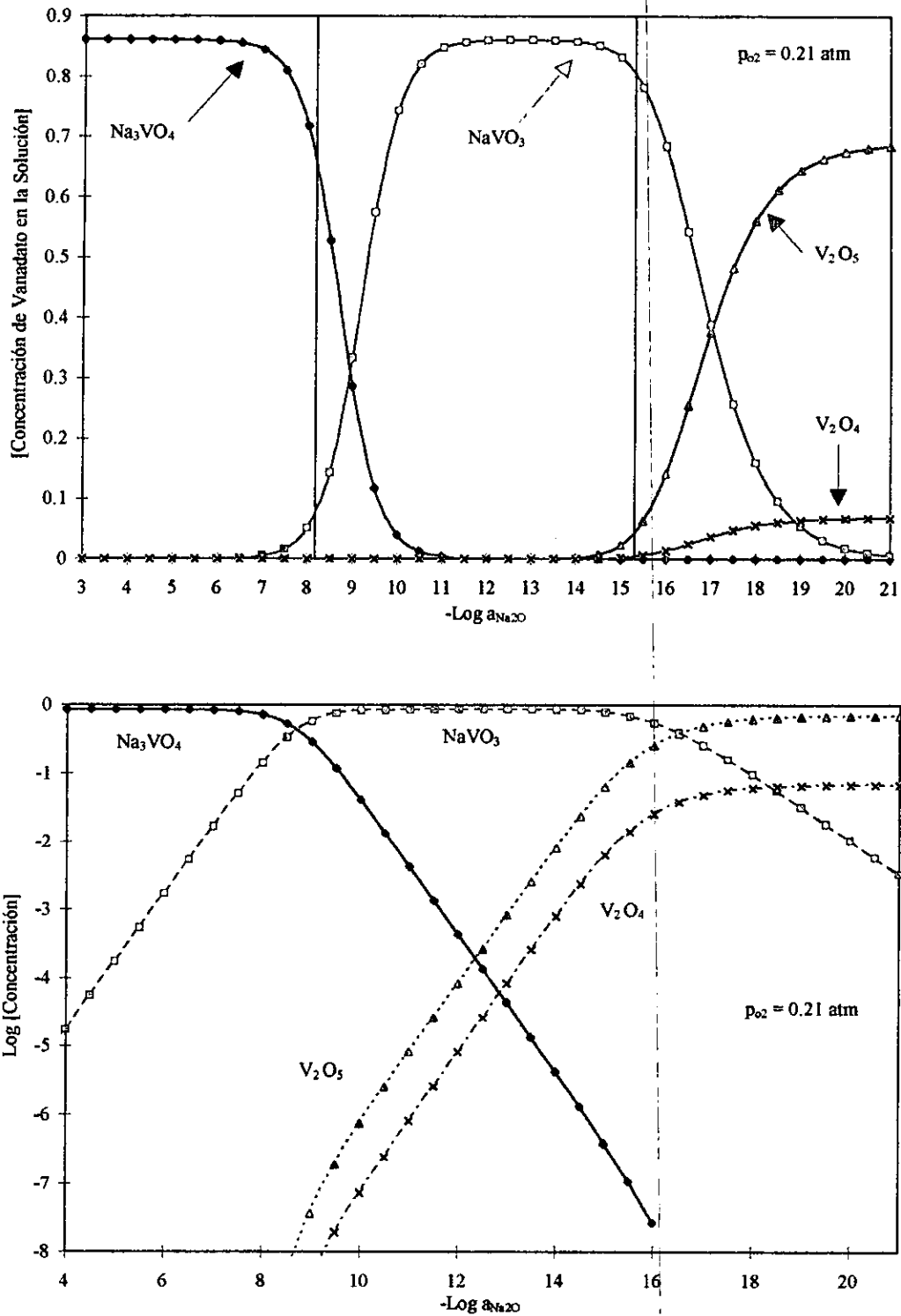


Figura 5.11 Concentración de equilibrio de Na_3VO_4 , NaVO_3 , V_2O_5 y V_2O_4 en una solución Na_2SO_4 -75.75% V_2O_5 a 900°C para una $p_{\text{O}_2}=0.21 \text{ atm}$.

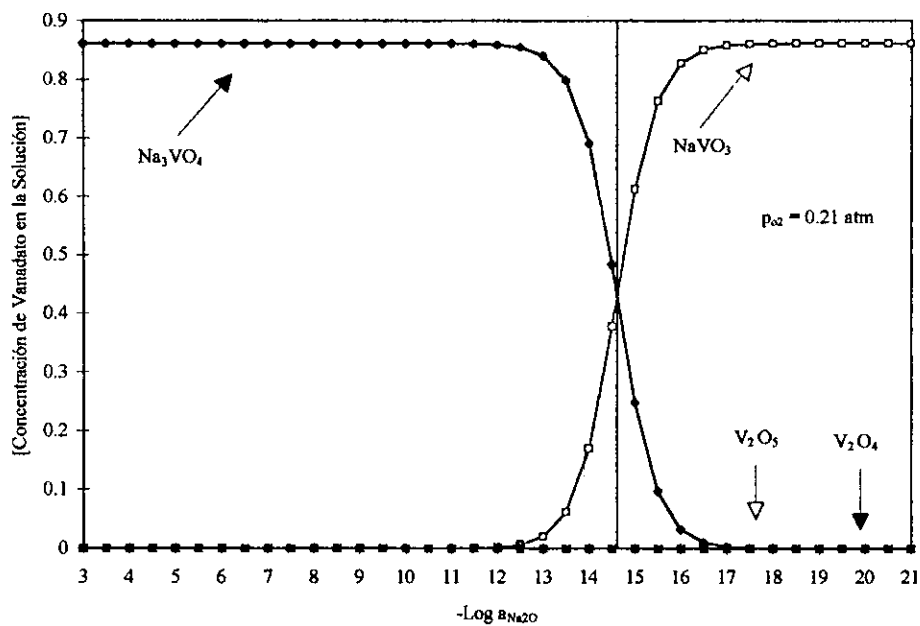


Figura 5.12 Concentración de equilibrio de Na_3VO_4 , $NaVO_3$, V_2O_5 y V_2O_4 en una solución Na_2SO_4 -75.75% V_2O_5 a $500^\circ C$.

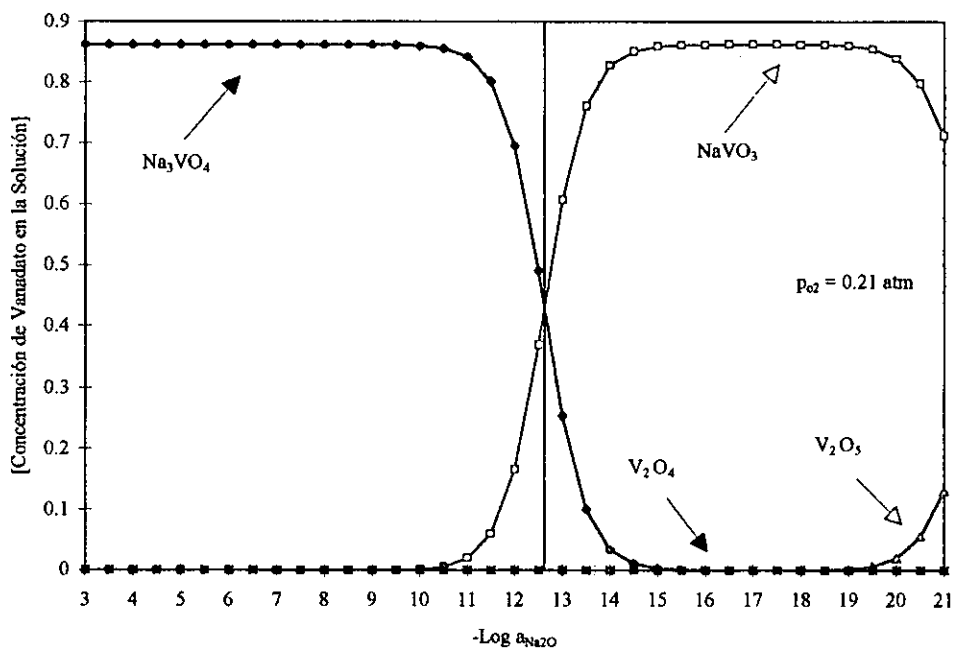


Figura 5.13 Concentración de equilibrio de Na_3VO_4 , $NaVO_3$, V_2O_5 y V_2O_4 en una solución Na_2SO_4 -75.75% V_2O_5 a $600^\circ C$.

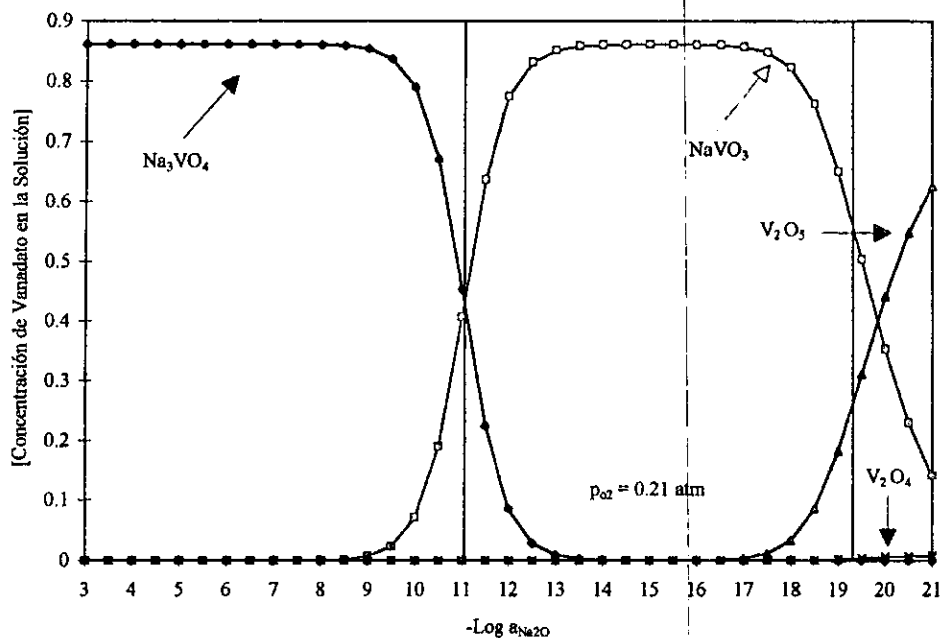


Figura 5.14 Concentración de equilibrio de Na_3VO_4 , $NaVO_3$, V_2O_5 y V_2O_4 en una solución $Na_2SO_4-75.75\%V_2O_5$ a $700^\circ C$.

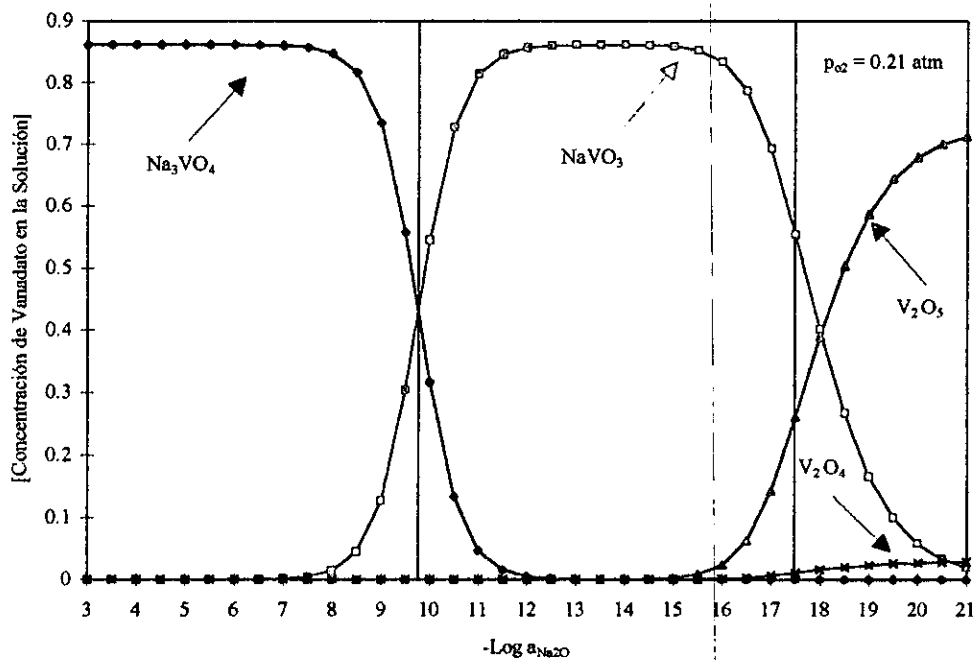


Figura 5.15 Concentración de equilibrio de Na_3VO_4 , $NaVO_3$, V_2O_5 y V_2O_4 en una solución $Na_2SO_4-75.75\%V_2O_5$ a $800^\circ C$.

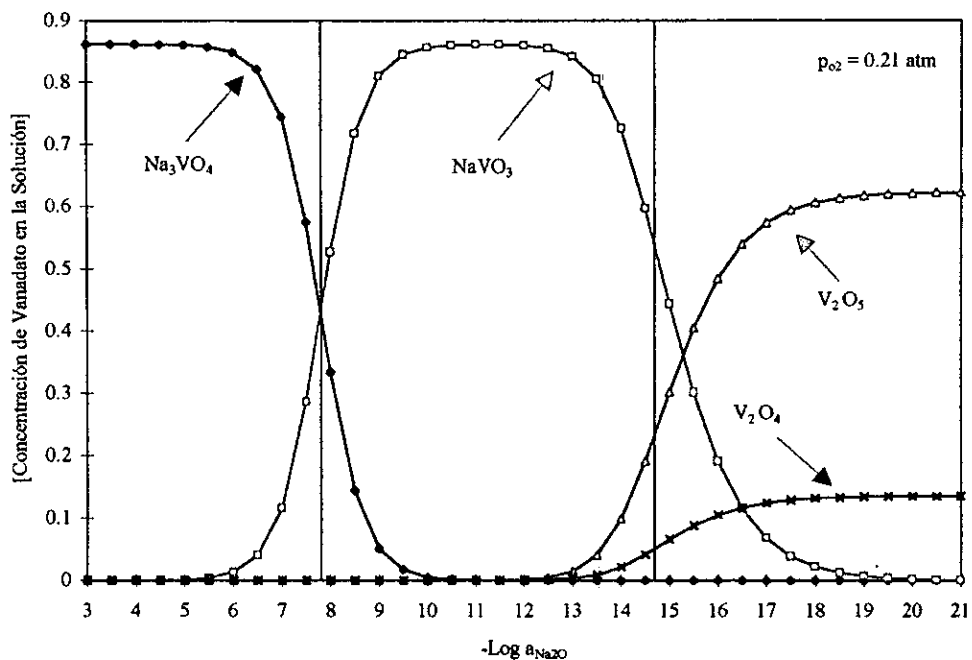


Figura 5.16 Concentración de equilibrio de Na_3VO_4 , $NaVO_3$, V_2O_5 y V_2O_4 en una solución Na_2SO_4 -75.75% V_2O_5 a $1000^\circ C$.

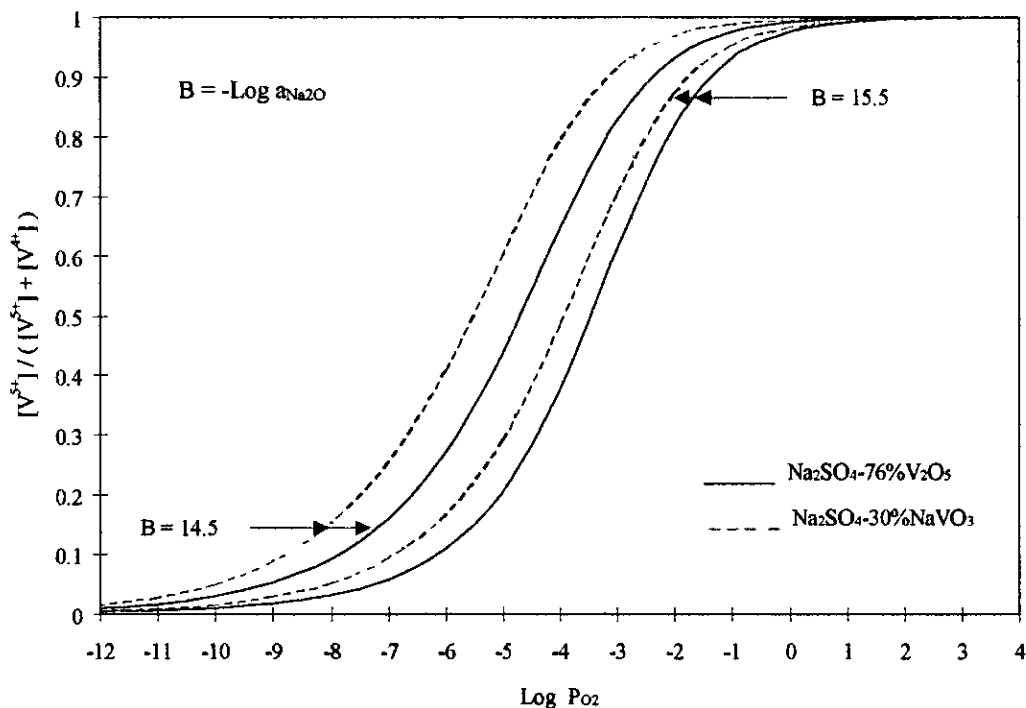


Figura 5.17 Proporción del estado V^{5+} para vanadatos en una solución sulfato-vanadato (Na_2SO_4 -30% $NaVO_3$ y Na_2SO_4 -75.75% V_2O_5) a $900^\circ C$.

CAPITULO VI

RESULTADOS Y DISCUSION PARTE II. PRUEBAS DE CORROSION POR INMERSION

En este capitulo se presentan los resultados del estudio del efecto del contenido de Si sobre la resistencia a la corrosión a alta temperatura de recubrimientos FeSi aplicados mediante la técnica de termorrociado convencional de flama oxiacetilénica.

Para las pruebas de corrosión se establecieron cinco composiciones a evaluar (17, 25, 35, 45 y 75% de Si), los recubrimientos fueron aplicados como sistemas de una sola capa y como sistemas de doble capa donde la capa de anclaje fue un recubrimiento Ni20Cr.

Las pruebas de corrosión se realizaron con una mezcla sintética 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ la cual es altamente agresiva ya que forma vanadatos del tipo NV₆ y NV₃ (donde N = Na₂O, y V = V₂O₃) que tienen una alta capacidad de absorción de oxígeno y por tanto mayor agresividad. Las pruebas se realizaron por 500 horas a temperaturas de 600 a 1000°C en aire estático en muflas. Como material base y de comparación se utilizó un acero inoxidable tipo 304, así mismo como comparación adicional se incluyó el recubrimiento Ni20Cr.

6.1 EVALUACION DEL SUSTRATO

Las probetas de acero inoxidable 304, experimentaron una velocidad de corrosión de 94, 870 y 893 mg/cm² a 600, 700 y 800°C respectivamente. A 900 y 1000°C las probetas desaparecieron completamente al término de las 500 horas de experimentación, sin embargo se puede estimar, de acuerdo a los pesos y dimensiones iniciales, una pérdida mínima de 897 y 906 mg/cm² respectivamente.

En las figuras 6.1 a 6.3, se muestra el aspecto en sección transversal de las probetas y productos de corrosión junto con los mapeos de elementos después de las pruebas de corrosión.

La imagen de electrones secundarios de la figura 6.1 representa una zona de la probeta donde se desprendieron los depósitos. Aún cuando el aspecto visual de las probetas pareció mostrar un tipo de corrosión uniforme, es evidente de esta figura, que el material experimentó corrosión intergranular debido a la sensibilización de éste. Esta sensibilización fue consecuencia del empobrecimiento de Cr debido a la formación de carburos de cromo (Cr₂₃C₆) en las regiones de límites de grano dejando las

regiones adyacentes empobrecidas en Cr. Aún cuando la precipitación de carburos es función de tiempo y temperatura, estos se empiezan a formar en los aceros inoxidable desde los 400°C hasta los 900°C. Como una consecuencia de la sensibilización del material se promueven rutas preferenciales para que los agentes corrosivos penetren a través de los límites de grano y así el área efectiva de ataque aumente. De acuerdo a los mapeos de V y S se establece claramente que los vanadatos penetraron a través de los límites de grano, pero el mayor ataque intergranular fue originado por el S al formar sulfuros de Cr principalmente y en menor grado de Ni, como se puede observar de los mapeos.

A 700°C el material volvió a presentar sensibilización pero no se observa ataque intergranular significativo, de los mapeos (figura 6.2) se define claramente la presencia de una capa rica en Cr en la interfase metal-depósitos y esta corresponde a Cr₂O₃. Aún cuando se desarrolló una capa protectora que aislaba al metal base del medio corrosivo, es claro también que los vanadatos se encontraban en estado líquido y provocaron una disolución continua de esta capa y a su vez su regeneración por el suministro continuo de oxígeno por la alta capacidad de absorción de oxígeno que tienen los vanadatos en estado líquido^[1].

A 800°C se observó una fuerte sensibilización del material, el mapeo de Cr en la figura 6.3 indica la presencia de una capa continua rica en Cr en la interfase metal-depósito y la presencia de precipitados ricos en Cr en lo que parecen límites de grano. El mapeo de S muestra la presencia de una capa delgada de lo que probablemente son sulfuros de Cr a lo largo y por debajo de la capa rica en Cr (Cr₂O₃), de igual manera se observó una ligera sulfidación intergranular en el seno del material. Esta penetración de azufre, que en promedio fue de 35 micras, es el resultado del transporte molecular de especies de azufre a través de costras de óxidos en crecimiento debido a imperfecciones en los óxidos como microgrietas o fronteras de grano, entre otros, como lo establece Singh y Birks^[2].

Por medio de difracción de rayos X se determinó la composición de la costra de depósitos adheridas a las probetas. De acuerdo a los difractogramas obtenidos fue posible identificar la presencia de los vanadatos formados por la reacción de la mezcla 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ de acuerdo a lo reportado en la tabla 5.I, y los productos de corrosión reportados en la tabla 6.I.

Tabla 6.I Productos de corrosión identificados en los depósitos de las probetas del metal base.

600°C	700°C	800°C
FeVO ₄	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
Cr _{0.07} V _{1.93} O ₄	CrVO ₄	CrVO ₄
Fe ₂ O ₃	NiCr ₂ O ₄	NiCr ₂ O ₄
NiCrO ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃

Aún cuando a 900 y 1000°C las probetas de 304 se corroyeron completamente, se analizaron sus depósitos y sus difractogramas fueron prácticamente idénticos a los obtenidos a 700 y 800°C. Es evidente el papel fundamental que desempeñó el Cr como elemento protector, como se observó en las micrografías de las figuras 6.1 a 6.3. A 600°C no se definió la formación de una capa protectora continua basada en Cr que junto con la sensibilización que sufrió el material provocó el ataque intergranular observado. Por el contrario, como lo indican las figuras 6.2 y 6.3, aún cuando el material

también se sensibilizó a temperaturas más altas, si se desarrolló una capa protectora base Cr que cumplió en cierto grado con su acción protectora y de sacrificio, como lo indican también sus productos de corrosión.

6.2 EVALUACION DEL RECUBRIMIENTO Ni20Cr

La composición química elemental reportada por el fabricante para este recubrimiento es de 80%Ni y 20% Cr, sin embargo, su análisis por absorción atómica indicó una composición de 20%Cr, 1.5%Si y balance Ni. En la figura 6.4 se muestra el aspecto físico en sección transversal de este recubrimiento después de depositado, las fases oscuras corresponden principalmente a Cr, y las claras a Ni y NiCr, el silicio se observa disperso en todo el material. Las características del recubrimiento son típicas a las de un material depositado por termorrociado, es decir, formación del recubrimiento por sobrecapas (flakes) con presencia de partículas parcialmente fundidas (redondas)^[3].

En las figuras 6.5 a 6.7 se muestra el aspecto de este recubrimiento después de las pruebas de corrosión a 600, 700 y 800°C respectivamente. No se presentan los resultados de las pruebas a 900 y 1000°C debido a que las probetas se corroyeron completamente.

Cabe hacer mención que en el caso de los recubrimientos, al igual que con trabajos realizados por otros autores^[4, 5], no fue posible estimar una velocidad de corrosión con base a la pérdida de peso de las probetas. Esto se debió en parte al bajo nivel de corrosión experimentado por algunas probetas, y principalmente a la dificultad para medir exactamente el cambio de peso de los recubrimientos evaluados como consecuencia del atrapamiento o estancamiento del agente corrosivo (al penetrar a través de los poros una vez que éstos se autosellaron el agente corrosivo quedó atrapado en la estructura del recubrimiento) y la presencia de fisuras en los bordes de las probetas como resultado de una concentración de esfuerzos. Por estos motivos se procedió a medir la profundidad de penetración del agente corrosivo en el recubrimiento como una medida de su resistencia a la corrosión. Para el caso del recubrimiento Ni20Cr, la profundidad de penetración promedio fue de 80, 220 y 350 micras aproximadamente (valores determinados del promedio de 10 mediciones aleatorias), a 600, 700 y 800°C respectivamente.

En general a las tres temperaturas se observó una costra de depósitos bastante adherente y el frente de corrosión fue uniforme. A partir de los análisis de difracción de rayos X de los depósitos, se observó la presencia de los vanadatos reportados en la tabla 5.I y en el caso de la prueba a 600°C no se detectó presencia significativa de algún producto de corrosión (en este caso la resolución de la técnica de rayos X no fue suficiente debido a que se requieren concentraciones superiores al 5% aproximadamente y quizá la señal de los productos de corrosión se confundió con ruido, ya que los principales picos identificados corresponden únicamente a los vanadatos), y a 700 y 800°C se identificó también la presencia de $Ni_3V_2O_8$, Cr_2O_3 , $CrVO_4$, Ni_3S_2 y $NiCr_2O_4$.

Aún cuando en opinión de Seiersten y col.^[6] quien señala que la oxidación de los elementos durante la aplicación de los recubrimientos (y su inclusión en la estructura del recubrimiento) baja la concentración de los elementos activos en la parte metálica de los recubrimientos y por ello la cantidad del elemento capaz de difundir a la superficie y tomar parte en la formación de una capa externa de óxido, en este estudio se observó que a 600°C, la corrosión experimentada por el recubrimiento fue

baja ya que en los depósitos no se detectó presencia significativa de productos de corrosión. Esto puede ser debido posiblemente, en desacuerdo con Seiersten y col.^[6], y en acuerdo con Longa y Takemoto^[4], a que durante el proceso de aplicación de un recubrimiento se puede llevar a cabo la oxidación de algunas partículas y parte de estos óxidos quedan atrapados durante la formación del recubrimiento, y estos óxidos ofrecen una barrera prefabricada a la penetración del agente corrosivo. No obstante, aún cuando la presencia de óxidos atrapados puede tener efectos benéficos, su presencia en exceso puede provocar el desprendimiento del recubrimiento^[4].

A temperaturas hasta 800°C, estos recubrimientos mostraron un modo de degradación de disolución, donde los productos de reacción fueron óxidos y vanadatos del elemento protector principalmente. Sin embargo, a temperaturas más altas la capacidad protectora del Cr₂O₃ disminuyó considerablemente provocando la corrosión total del recubrimiento, esto es indicativo de la baja resistencia de este recubrimiento al ataque por compuestos de vanadio, además esto también puede estar relacionado con la estructura tan heterogénea del recubrimiento ya que se observaron zonas con muy bajo contenido de Cr donde el establecimiento de una capa protectora quizá no se pudo llevar a cabo. Esto resulta congruente si recordamos que las aleaciones formadoras de Cr₂O₃ a temperaturas de trabajo arriba de los 900°C en ambientes oxidantes, muestran un desempeño pobre^[7], y de acuerdo a Elliott y Taylor^{8, 9} en ambientes corrosivos por compuestos de vanadio a 900°C presentan una corrosión catastrófica.

De acuerdo a Longa-Nava y col.^[10] las reacciones de disolución ácida de los óxidos desarrollados en este tipo de recubrimientos (NiO y Cr₂O₃) pueden ocurrir de acuerdo a las siguientes reacciones:



Estas reacciones de disolución pudieron haber destruido las películas de óxidos formadas en la superficie del recubrimiento (al menos localmente), y haber provocado su destrucción a temperaturas arriba de los 800°C.

En el caso del acero inoxidable además de las reacciones anteriores, también se pudo llevar a cabo la reacción que da lugar a la formación del vanadato de hierro:



Por otro lado, de acuerdo a Seiersten y col.^[6], la presencia de óxidos en la solución de vanadatos se debe a que además de la formación del óxido y su disolución en la solución de vanadatos (por las reacciones 6.1 y 6.2, y 6.3 para el caso de recubrimientos o aleaciones que contengan Fe), existe la reprecipitación de los óxidos lejos de la interfase óxido-fundido. Esta propuesta esta de acuerdo con el modelo del gradiente de solubilidad negativo propuesto por Rapp y Goto (sección 2.4.1). Esto explica la presencia de Cr₂O₃ y NiCr₂O₄ (y Fe₂O₃ en el caso del acero inoxidable) en los productos de corrosión.

En la interfase recubrimiento-metal base se observó ataque interno ocasionado por azufre, este ataque fue mayor a 800°C con una profundidad de penetración en el metal base de 100 micras aproximadamente, este ataque por S pudo haber ocurrido antes de haberse formado una capa protectora que sellara la porosidad del recubrimiento o por penetración de S a través grietas o sitios localmente destruidos de los óxidos protectores.

6.3 EVALUACION DE LOS RECUBRIMIENTOS FeSi

Uno de los principales intereses de aplicar el sistema Fe-Si con diferente contenido de Si, era el determinar la posibilidad de aplicar directamente alguna de las formulaciones sobre el metal base. Sin embargo, de las pruebas que se realizaron no fue posible obtener un recubrimiento con densidad y adherencia adecuada, ya que el recubrimiento se desprende del metal base y solo se adhiere aplicándolo sobre un recubrimiento de anclaje. Por lo tanto, las secciones siguientes solo mostraran los resultados de las pruebas de corrosión de los recubrimientos aplicados como sistemas de doble capa, donde como capa base o de anclaje se utilizó el recubrimiento Ni20Cr (este material es ampliamente utilizado como capa de anclaje para la aplicación de materiales cerámicos, y como aglutinante mezclado con partículas de carburos) y como capa externa o protectora se aplicaron los recubrimientos base Si.

6.3.1 Recubrimiento Ni20Cr-Fe17Si

En las figuras 6.8 a 6.10 se muestra el aspecto del recubrimiento después de la prueba de corrosión a 600, 700 y 800°C, respectivamente, así como los mapeos de Si, Fe y V. A temperaturas mayores a los 800°C el recubrimiento fue completamente corroído. Prácticamente se observa el mismo aspecto a las tres temperaturas, es evidente que el agente corrosivo penetró (250, 400 y 100 micras a 600, 700 y 800°C respectivamente) a través de los poros del recubrimiento, pero aún así el recubrimiento fue resistente hasta los 800°C. A temperaturas más altas posiblemente la falla del recubrimiento se debió a que los mismos productos de oxidación y/o corrosión que se iban formando en el interior de los poros, provocaron esfuerzos internos que originaron el desprendimiento de las partículas del recubrimiento hasta que éste en un inicio, más que corroído, fue mezclado en el agente corrosivo.

Los productos de corrosión identificados, además de los vanadatos formados, fueron SiO₂, FeVO₄ a 600°C y SiO₂ y Fe₂O₃, ambos a 700 y 800°C. La costra de depósitos no fue muy gruesa y ésta se desprendía fácilmente.

A 700°C se observó ataque interno provocado por azufre en el recubrimiento base, este ataque ocurrió principalmente en las zonas donde había partículas de Ni-Cr. También se pudo observar que este ataque llegó hasta el metal base. A 600 y 800°C se detectaron algunas zonas ligeramente sulfidadas. Debido a la alta porosidad del recubrimiento esto permitió que las especies de azufre difundieran hasta la zona donde pudieran reaccionar y formar sulfuros de níquel y cromo. En la región del recubrimiento base Si no se observó ataque por azufre.

6.3.2 Recubrimiento Ni20Cr-Fe25Si

Las figuras 6.11 a 6.13 muestran el aspecto de las probetas después de las pruebas de corrosión a 600, 700 y 800°C respectivamente, a 900 y 1000°C se observó que el recubrimiento fue completamente corroído. En este caso también se observó que los compuestos de vanadio penetraron en el recubrimiento Fe25Si (300, 500 y 350 micras a 600, 700 y 800°C respectivamente) a través de poros interconectados provocando el desprendimiento de algunas de las partículas y quedando embebido en ellos. Por medio de difracción de rayos X se detectó que los productos de corrosión estaban formados por SiO₂, FeVO₄, Fe₂O₃ y FeSi (de las partículas desprendidas del recubrimiento) para la prueba de corrosión a 600°C, y por SiO₂ y Fe₂O₃, ambos para las pruebas a 700 y 800°C.

De las figuras 6.11 a 6.13 se puede observar que el recubrimiento base Si experimentó una serie de transformaciones, es decir muestra una tendencia a compactarse o formar un frente denso. Esto es más claro a 800°C, y de acuerdo a los mapeos de Fe y Si se observa que esta parte exterior densa está compuesta principalmente de Si con partículas de Fe-Si. Sin embargo, esta transformación, aparentemente benéfica, es función de la temperatura y tiempo de exposición y ésta debe ocurrir a una velocidad más lenta que la velocidad de penetración de los vanadatos en estado fundido, por ello es posible observar la presencia de compuestos de vanadio en el recubrimiento como si estuviesen atrapados.

Esta aparente compactación puede explicarse considerando que inicialmente el recubrimiento era poroso y por tanto el área superficial del mismo era considerable. Debido a esto, el Si difundió hacia la superficie "real" del recubrimiento ocasionando que éste se autosellara al formar una capa de SiO₂ tanto en su superficie como en los poros. Este fenómeno ocasionó que la estructura de los recubrimientos fuera más densa y dejara atrapados compuestos de vanadio que penetraron antes que este fenómeno se llevara a cabo.

Al igual que en el recubrimiento Ni20Cr-Fe17Si, en este caso también se observó ataque interno ocasionado por azufre, en el recubrimiento base (Ni20Cr) y metal base. A 600°C no se observó este ataque, y a 700°C este ataque se presentó en el recubrimiento base de forma ligera, sin embargo la magnitud de este fue mayor a 800°C observándose una profundidad de ataque hasta de 100 micras en el metal base. Se observó que la mayor densidad de S se presenta en las fases oscuras del recubrimiento Ni20Cr, estas fases corresponden a las de mayor contenido de Cr. Mapeos posteriores indicaron que los sulfuros formados correspondían a Cr, tanto en el recubrimiento como en el metal base.

Como se indicó anteriormente, existió una tendencia de parte del recubrimiento base Si a compactarse en la parte externa del mismo, por lo cual se esperaría que la difusión de especies de azufre fuera baja, sin embargo por la magnitud y profundidad del ataque observado a 800°C se podría suponer que éste ocurrió mayoritariamente antes de que esta zona se compactara.

6.3.3 Recubrimiento Ni20Cr-Fe35Si

Las figuras 6.14 a 6.17 muestran el aspecto de este recubrimiento a 600, 700, 800 y 900°C respectivamente, después de la prueba de corrosión. A 1000°C no se detectó la presencia de recubrimiento ya que éste fue consumido por el proceso de corrosión. La profundidad de penetración

de V en el recubrimiento de Si fue de 300, 500, 200 y 150 micras a 600, 700, 800 y 900°C aproximadamente.

A 600°C se observa que los compuestos de vanadio penetraron en el recubrimiento, a través de poros interconectados, quedando embebidos en ellos y provocando el desprendimiento de algunas de las partículas de FeSi. Los compuestos identificados a esta temperatura fueron SiO_2 y FeVO_4 , además de los vanadatos ya mencionados.

Se observó que a partir de los 800°C se definía en forma más visible el autosellado del recubrimiento FeSi, la compactación de las capas externas revelan la presencia de fases ricas en Si o aparentemente de puro Si y fases de Fe-Si. Además se observa la presencia de V aparentemente atrapado en poros y asociado a Fe.

A 900°C aumenta la proporción de la fase densa, y es posible observar la presencia de porosidad debido posiblemente al desprendimiento de partículas de FeSi o de compuestos de vanadio que quedaron atrapados antes de la formación de esta capa compacta. Arriba de los 700°C casi no se observó la presencia de depósitos adheridos a las probetas recubiertas, los compuestos identificados fueron SiO_2 y Fe_2O_3 .

También se observó la presencia de ataque interno ocasionado por azufre a 800°C en el recubrimiento base y metal base. La sulfidación del metal base tuvo una profundidad de 50 micras aproximadamente, los sulfuros formados corresponden al Cr. Posiblemente este ataque fue ocasionado antes del autosellado del recubrimiento o por la penetración de especies de S a través de poros interconectados.

6.3.4 Recubrimiento Ni20Cr-Fe45Si

En las Figuras 6.18 a 6.21 se muestra el aspecto del recubrimiento después de las pruebas de corrosión a 600, 700, 800 y 900°C, respectivamente. A 1000°C no se detectó la presencia de recubrimiento. La profundidad de penetración de V en el recubrimiento base Si fue de 350, 500, 100 y 50 micras a 600, 700, 800 y 900°C respectivamente.

De la prueba realizada a 600°C (figura 6.18), se observa como los compuestos de vanadio penetraron a través de poros interconectados quedando embebidos en la estructura del recubrimiento. A esta temperatura no se definió la presencia de transformaciones que dieran inicio a la formación de una capa densa debido al autosellado. Debido a esto y a la porosidad del recubrimiento, los vanadatos tuvieron acceso y tiempo para reaccionar con el Fe del recubrimiento, como lo demuestra el análisis de difracción de rayos X donde se detectó la presencia de FeVO_4 y los óxidos Fe_2O_3 y SiO_2 .

A 700°C se detectó la presencia una capa con mayor densidad debido, como ya se mencionó, a la difusión de Si y su oxidación para formar SiO_2 . Además se observa la presencia de compuestos de vanadio atrapados en esta zona como consecuencia de que los vanadatos se encontraban en estado fundido a esta temperatura y su velocidad de penetración fue más rápida que la de difusión y oxidación del Si. En la parte externa del recubrimiento no se detecta la presencia de productos de corrosión, generalmente los depósitos tuvieron baja adherencia. Los productos de corrosión identificados, además de los vanadatos formados, fueron SiO_2 y Fe_2O_3 . De acuerdo a los mapeos de rayos X (figura 6.19) se

observa asociación de V con Fe posiblemente correspondiente a FeVO_4 , pero estos productos quedaron atrapados en el recubrimiento.

La figura 6.20 muestra el aspecto del recubrimiento y el mapeo de elementos (Si, Fe y V) del recubrimiento después de la prueba de corrosión a 800°C . Se observa que prácticamente no existen depósitos adheridos al recubrimiento, se detecta la presencia de vanadio que quedó atrapado dentro del recubrimiento y que durante la preparación metalográfica de la probeta originó la porosidad observada. Como en todos los casos, el vanadio detectado en el interior del recubrimiento, se encuentra asociado a Fe. Los productos de corrosión identificados corresponden prácticamente a SiO_2 y Fe_2O_3 .

A 900°C (figura 6.21) se observaron las mismas características que a otras temperaturas, es decir, el autosellado del recubrimiento, ausencia de costra de depósitos, presencia de compuestos de vanadio atrapados en la capa densa, asociación de este vanadio con Fe, presencia de porosidad debido a los compuestos de vanadio atrapados y que durante la preparación metalográfica se desprendieron. Los principales productos de corrosión identificados fueron principalmente SiO_2 y Fe_2O_3 , además de la fase FeSi que proviene del desprendimiento de partículas del recubrimiento.

Observando los mapeos de vanadio desde 600 a 900°C es claro que la presencia de éste disminuye al aumentar la temperatura de prueba, posiblemente debido a que el autosellado del recubrimiento es más rápido al aumentar la temperatura y por ello la porosidad inicial del recubrimiento disminuye dejando menos rutas para que los vanadatos en estado fundido penetren.

Se observó la presencia de ataque interno por azufre en el recubrimiento base (Ni20Cr) y metal base. A 800°C , la sulfidación atacó al metal base hasta una profundidad de 50 micras aproximadamente, pero a 900°C este ataque fue mayor, observándose una penetración en el metal base de hasta 100 micras aproximadamente.

6.3.5 Recubrimiento Ni20Cr-Fe75Si

Las figuras 6.22 a 6.26 muestran el aspecto, además de los mapeos de Si, Fe y V, del recubrimiento Ni20Cr-Fe75Si después de las pruebas de corrosión a 600 , 700 , 800 , 900 y 1000°C respectivamente. Este sistema fue el único que resistió las pruebas de corrosión hasta 1000°C . Se observó que desde los 600°C ya se había formado el autosellado del recubrimiento. En este caso se detectó una capa de depósitos fuertemente adherida al recubrimiento, en esta zona no se observa asociación de V con Fe (de acuerdo a los mapeos), la penetración de V en el recubrimiento fue de 50 micras. El análisis de los productos de corrosión indicaron la presencia únicamente de los vanadatos que se forman a esta temperatura indicando con ello (y de acuerdo a los mapeos) que este sistema tuvo una alta resistencia a la corrosión a esta temperatura debido al establecimiento temprano de una capa de SiO_2 .

A 700°C se observó una pequeña costra de depósitos adherida al recubrimiento con un espesor máximo de 50 micras aproximadamente. En el interior del recubrimiento se observa la presencia de V y poros originados por éste durante la preparación metalográfica de la probeta. La profundidad de penetración de V fue de 100 micras aproximadamente. Los productos de corrosión identificados corresponden principalmente a SiO_2 y Fe_2O_3 , además de los vanadatos, no se detectaron productos de corrosión entre los vanadatos y elementos del recubrimiento. Una característica de la zona del

recubrimiento autosellada es que su parte más externa está constituida principalmente de Si y aún cuando sigue presentando porosidad, ésta es más baja respecto a la observada en los recubrimientos con menor contenido de Si. Esto puede deberse a la mayor disponibilidad de Si en este sistema, el cual rápidamente reaccionó para formar el SiO_2 .

Prácticamente las características observadas en los recubrimientos a 700°C son las mismas que se obtuvieron hasta los 1000°C . La profundidad de penetración de V fue de 100 micras en promedio para estas temperaturas. El recubrimiento mostró un aspecto denso con porosidad originada por la presencia de V atrapado antes que el recubrimiento se autosellara. No se observaron productos de reacción adheridos al recubrimiento, éstos no se acumularon o se desprendieron después del enfriamiento. No se identificaron productos de reacción entre los vanadatos y elementos del recubrimiento, tan solo se identificó la presencia de SiO_2 , Fe_2O_3 y FeSi_2 , los dos primeros son productos normales de oxidación de los elementos del recubrimiento donde la especie más protectora es el SiO_2 , el FeSi_2 es una de las fases presentes en el sistema Fe-Si que debió haberse desprendido del recubrimiento.

También se observó la presencia de ataque por azufre tanto en el recubrimiento base como en el metal base. Este ataque fue mayor a los 900°C y tuvo una profundidad penetración del metal base de 100 micras aproximadamente. Los sulfuros detectados, de acuerdo a los mapeos de rayos X, correspondían básicamente a Cr. Estos sulfuros se encontraron en los límites de grano del metal base y en el recubrimiento se encontraban en las partículas que contenían Cr. Posiblemente este ataque por azufre se originó antes de que el recubrimiento de Si se autosellara y/o por la presencia de poros formados por los compuestos de V que quedaron atrapados en la fase densa.

Muchos investigadores han estudiado el comportamiento de las capas de SiO_2 bajo condiciones de corrosión por sulfato de sodio fundido (sección 3.2.3). En particular los estudios de Shi y Rapp^[11] han demostrado que dentro de un amplio intervalo de basicidades, el SiO_2 no muestra ninguna tendencia a reaccionar con Na_2SO_4 fundido a 900°C y a 1 atm de O_2 . Se menciona que la disolución de SiO_2 en Na_2SO_4 es un proceso de disolución física donde este óxido se disuelve como moléculas o complejos de SiO_2 sin reacción química. Por otro lado, Zhang y Rapp^[12] reportan que los compuestos de vanadio en sulfatos alcalinos, incrementan hasta en tres ordenes de magnitud, la solubilidad de los óxidos sobre un amplio régimen de basicidades del fundido (comparado con su solubilidad en sulfato puro). Los autores sugieren que este tipo de comportamiento puede ser válido para todos los óxidos.

De acuerdo a Fitzner y Schwab^[13] el efecto favorable del silicio se basa en la resistencia absoluta del SiO_2 al ataque por V_2O_5 fundido, y este comportamiento contrasta con el de las aleaciones ricas en cromo, quienes son destruidas por la formación de vanadatos de cromo y/o vanadatos de hierro-cromo de bajo punto de fusión. Además, el SiO_2 tiene un comportamiento ácido más fuerte que el V_2O_5 , y por ello es más estable en vanadatos fundidos. Comentarios similares hacen Grunling y Bauer^[14] quienes indican que en depósitos fundidos de sulfato-vanadato, el SiO_2 tiene una mejor resistencia a la corrosión que el Cr_2O_3 o Al_2O_3 . La razón principal de este buen desempeño es que la adición de V_2O_5 a fundidos de Na_2SO_4 hace que éstos sean más ácidos, y en fundidos altamente ácidos el SiO_2 tiene una solubilidad mínima. Además aparentemente el silicio y vanadio no forman compuesto uno con otro.

Al igual que en los estudios de Elliott y Taylor^[8, 9], se pudo observar que los compuestos de vanadio tienen poca adherencia sobre los recubrimientos base Si. Además, también se obtuvo evidencia de que el Si no reacciona con los compuestos de V, ya que el único compuesto de Si detectado en los productos de corrosión fue el SiO_2 , el cual pudo haberse disuelto en las sales de vanadio por un proceso de disolución física sin reacción química, de acuerdo a lo sugerido por Shi y Rapp^[11] en el caso de la solubilidad del SiO_2 en Na_2SO_4 .

Es interesante hacer notar que el único compuesto de Fe detectado en los productos de corrosión a 600°C fue el FeVO_4 , y que a temperaturas mayores la especie detectada fue el Fe_2O_3 . En otros estudios realizados a temperaturas de 650 , 800 y 950°C ^[6], se señala que los precipitados formados en recubrimientos base Fe consisten de óxidos y no de vanadatos, indicando que los iones vanadatos no participan en el proceso de corrosión. Sin embargo, la presencia del FeVO_4 a 600°C , sugiere que éstos sí se forman y que posiblemente a temperaturas mayores difundan hacia la superficie y reprecipiten como óxidos de Fe como lo sugiere Jones y Williams para el caso de recubrimientos base Co^[15].

A partir de la evaluación de los recubrimientos se pudo observar, que en su condición como depositado, los recubrimientos pueden ser fácilmente atacados debido a la heterogeneidad de su estructura (presencia de defectos como porosidad), y que el rápido establecimiento de una capa protectora garantizará la protección del metal base. Además, con base a estos resultados, es posible establecer que incrementando el contenido de silicio de los recubrimientos se incrementa su resistencia a la corrosión debido al autosellado de su estructura por la formación del SiO_2 , tanto en su superficie como en la porosidad presente. Con base a lo anterior en la figura 6.27 se esquematiza el proceso de autosellado de los recubrimientos Fe-Si, y de acuerdo a ésta se observa que esto se puede llevar a cabo de la siguiente manera:

- En su estado inicial los recubrimientos mostraron la presencia de porosidad en su estructura (6.27-a).
- Considerando que la velocidad de difusión de una especie en estado fundido es mayor que la velocidad de difusión de una especie sólida, entonces es posible que cuando el agente corrosivo se encuentre en estado fundido éste puede penetrar en el recubrimiento a través de poros interconectados y empezar a corroer internamente al recubrimiento antes del completo desarrollo de una capa protectora de SiO_2 (6.27-b).
- El autosellado del recubrimiento empieza al desarrollarse completamente la capa protectora de SiO_2 en su superficie como en su porosidad, permitiendo de esta manera la presencia de agente corrosivo atrapado en la estructura del recubrimiento e impidiendo que más agente corrosivo penetre al sellarse la porosidad del recubrimiento (6.27-c).
- Si el contenido de Si del recubrimiento es tal que no permite el rápido desarrollo de la capa protectora de SiO_2 y por consiguiente el sellado de su porosidad, entonces el agente corrosivo puede corroer las fronteras de enlace de las partículas y separarlas del recubrimiento, permitiendo la penetración de más agente corrosivo y de esta manera degradar al recubrimiento (6.27-d).

- Si se logra un rápido desarrollo de la capa protectora de SiO_2 , entonces la estructura del recubrimiento se autosellará completamente e impedirá que el agente corrosivo pueda penetrar a través de la porosidad interconectada logrando la protección del sustrato (6.27-e).

Los estudios de oxidación y sulfidación realizados por Bluni y Marder^[16] con recubrimientos Ni-Cr-Ti, Fe-Cr-Al-Mo y Ni-Cr-Al-Co- Y_2O_3 depositados por las técnicas de rociado por arco eléctrico y plasma, también señalan la importancia de la estructura y composición del recubrimiento, en cuanto a la composición mencionan que es un parámetro determinante para promover la formación de óxidos protectores que sellen la porosidad e impidan el paso de las especies corrosivas.

6.4 MECANISMOS DE CORROSION

6.4.1 Especies Agresivas en los Fundidos Sulfato Vanadato

Como ya se había mencionado, la ausencia de datos termodinámicos para las especies de β y γ vanadil vanadato de sodio ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ y $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 11\text{V}_2\text{O}_5$, respectivamente), hace necesario suponer que el compuesto NaVO_3 representa a este tipo de especies. Con base a esto y suponiendo que el NaVO_3 es la especie predominante en la sal fundida, entonces, la basicidad inicial de la solución Na_2SO_4 - $0.7575\text{V}_2\text{O}_5$ (% molar) se puede determinar de acuerdo a los siguientes equilibrios químicos (considerando que la fase fundida se encuentra en equilibrio con la fase gas):

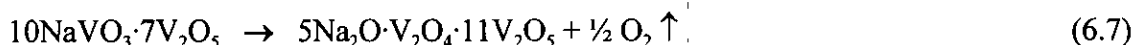
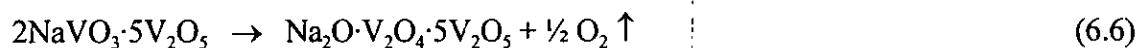


Con base a los datos termodinámicos de la tabla 5.II se calculan sus constantes de equilibrio y se resuelve la ecuación resultante. En la figura 6.28 se muestran los valores calculados de la basicidad del fundido en función de la temperatura de prueba. Con estos valores de basicidad, y considerando que $p_{\text{O}_2} = 0.21$ atm, en el correspondiente diagrama de estabilidad de fases del sistema Na-V-S-O se puede ubicar las condiciones iniciales de las pruebas de corrosión.

Tomando en cuenta las condiciones iniciales del fundido, basicidad y $p_{\text{O}_2} = 0.21$ atm, es posible calcular las concentraciones iniciales de equilibrio para los distintos vanadatos para cada temperatura de prueba (de acuerdo al procedimiento detallado en la sección 5.2.2). En la figura 6.29 se muestran los resultados de estos cálculos, de acuerdo a este gráfico es posible observar en primer lugar, que el contenido inicial de V_2O_5 disminuye hasta un valor de 0.25 molar en promedio, y que resto del V_2O_5 contribuyó a la formación de NaVO_3 y V_2O_4 . También se observa que al aumentar la temperatura de prueba se incrementa el contenido de V_2O_4 en el fundido y disminuye la proporción de los demás vanadatos. De igual manera, esto se corrobora al observar la figura 6.28, donde el porcentaje de V en estado tetravalente (V^{4+}) incrementa al aumentar la temperatura de prueba.

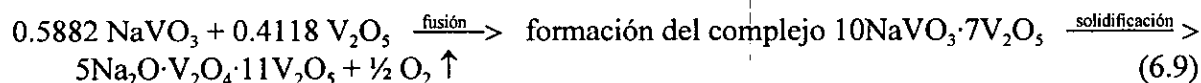
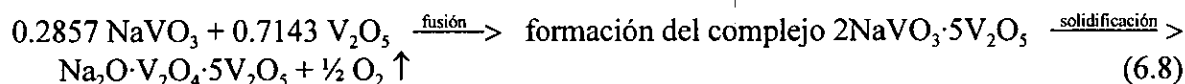
Al analizar la figura 6.29 se puede observar que la consideración de que el NaVO_3 representa a los vanadil vanadatos complejos, no se puede considerar del todo cierta, ya que de acuerdo a los cálculos de concentraciones de equilibrio, estos indican que la proporción de V_2O_5 en el fundido es

considerable. Además de acuerdo a Foster^[17], solamente en mezclas con un contenido inicial de V₂O₅ mayor al 88.8% (en peso) se detecta la presencia de V₂O₅ libre. Por ello, en lugar de que los vanadil vanadatos complejos (tipo NV₃ y NV₆) sean representados solamente por el compuesto NaVO₃ o por el complejo Na₂O·6V₂O₅, sugerimos que estos sean especies complejas de NaVO₃ y V₂O₅, y que al momento de solidificar el fundido formen el β y γ vanadil vanadato de sodio de acuerdo a las siguientes reacciones:



Para corroborar la anterior propuesta se pensó en tratar de generar los vanadatos complejos con base a las reacciones anteriores. Para llevar a cabo lo anterior se procedió a generar el NaVO₃ a partir de una mezcla Na₂SO₄-56%V₂O₅ (% en peso), ya que de acuerdo a Foster^[17] con esta mezcla todo el vanadio presente se transforma en NaVO₃ y todo el SO₃ es liberado. Esta mezcla fue tratada térmicamente a 900°C durante 6 horas en aire estático, y en la figura 6.30 se muestra el espectro de difracción de rayos X del producto resultante, el cual de acuerdo a su interpretación corresponde efectivamente al compuesto NaVO₃.

Entonces si las reacciones propuestas (6.6 y 6.7) son válidas, los vanadil vanadatos se pueden generar a partir de la reacción de NaVO₃ y V₂O₅ de acuerdo a las siguientes secuencias:

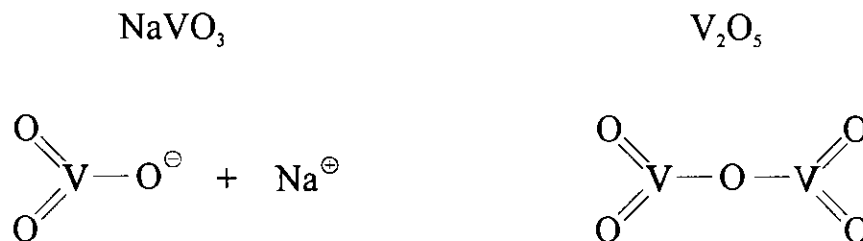


Para validar lo anterior, estas mezclas fueron puestas a reaccionar a 900°C durante 6 horas en aire estático, y los productos resultantes se analizaron por medio de difracción de rayos X. Las figuras 6.31 y 6.32 muestran los difractogramas respectivos, y como se pudo observar después de su interpretación, éstos efectivamente corresponden a los compuestos antes citados, y a compuestos de la misma familia (NaV₆O₁₅, Na_{0.33}V₂O₅ y Na₂O·V₂O₄·5V₂O₅ para la figura 6.31, y Na₈V₂₄O₆₃, NaV₃O₈ y 5Na₂O·xV₂O₄·(12-x)V₂O₅ para la figura 6.32).

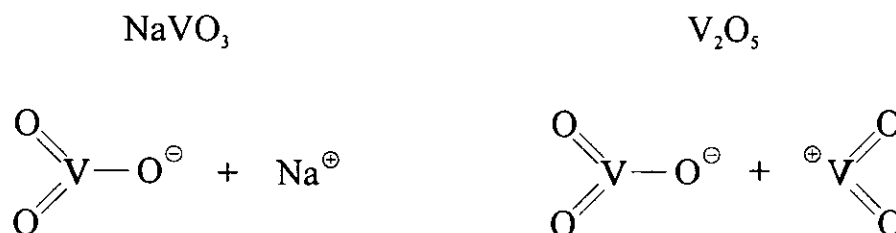
En la figura 6.33 se muestran ambos espectros sobrepuestos, y su comparación con la figura 5.1 permite observar que la primera reproduce a todos los espectros de la segunda. Por lo tanto, con base a estas evidencias se puede descartar el concepto tradicional que señala que los vanadil vanadatos de sodio en estado fundido pueden ser representados por la especie NaVO₃ o por el complejo Na₂O·6V₂O₅, y se puede afirmar que el β y γ vanadil vanadato de sodio en estado fundido se pueden considerar como especies complejas del tipo 2NaVO₃·5V₂O₅ y 10NaVO₃·7V₂O₅, respectivamente.

Evidentemente aún quedan algunas dudas en cuanto al arreglo que este tipo de complejos (2NaVO₃·5V₂O₅ y 10NaVO₃·7V₂O₅) puede tener en estado fundido. Sin embargo, algunas consideraciones pueden ser las siguientes:

- Mezcla de aniones metavanadato (producto de la disociación del NaVO_3 formado) donde el V_2O_5 no se disocia.



- Mezcla de aniones metavanadato donde el V_2O_5 también se disocia aportando aniones metavanadato, además de un catión del tipo VO^{2+} .



En cuanto a la primer propuesta, cabe mencionar que los estudios iniciales de Shi, Nava y Rapp^[18] (en soluciones donde la especie predominante es el NaVO_3) habían demostrado que el anión metavanadato era la especie electroactiva en este tipo de fundidos, y que el oxidante es transportado a través del fundido de acuerdo a las siguientes reacciones:

una reacción de reducción:



seguida por una reacción química:



con una subsecuente descomposición de la especie oxianión inestable:



Es claro que esta secuencia de reacciones explica plenamente el transporte del oxidante por medio de los aniones metavanadato, y podrían explicar la primer propuesta donde el V_2O_5 no se disocia o que actúa solamente como diluyente.

Sin embargo más recientemente, Zheng y Rapp^[19] han realizado estudios de impedancia en fundidos más ácidos (menor concentración de Na_2O) y han observado que la impedancia del sistema (la resistencia a la transferencia de carga) disminuye al adicionar V_2O_5 debido a que esta especie incrementa la concentración de un oxidante más activo. Además observaron que al disminuir la presión

parcial de oxígeno la impedancia incrementa debido a la formación de V_2O_4 . De este estudio ellos concluyen que en fundidos sulfato-vanadato, el oxidante más activo es una especie minoritaria derivada del V_2O_5 , y que el oxidante es entregado a través del fundido por contradifusión de solutos conteniendo V^{4+} (derivado del V_2O_4) y V^{5+} (derivado del V_2O_5). Con base a esto, Longa-Nava y col.^[10] indican que ya que el oxidante dominante para la reacción de reducción es una especie minoritaria relacionada al V_2O_5 , entonces la posible reacción de reducción puede ser la siguiente:



Estas reacciones concuerdan también con la primer propuesta, y en este caso se considera que el V_2O_5 participa en forma molecular y no disociada.

Sin embargo, las reacciones 6.13 y 6.14 no se pueden considerar válidas, ya que la formación de V_2O_4 implicaría la precipitación de esta especie (su punto de fusión es de 1971°C) y provocaría una disminución en la agresividad del fundido al aumentar la impedancia del sistema, de acuerdo a lo señalado por Zheng y Rapp^[19]. Además, de acuerdo a los análisis químicos realizados a las mezclas Na_2SO_4 - V_2O_5 (sección 5.1), y a los productos de corrosión de las probetas corroídas en este estudio, no se detectó la presencia de este compuesto. Aún más, los estudios realizados por Wong-Moreno y col.^[20] en depósitos de cenizas ricos en vanadio, tampoco indican la presencia de V_2O_4 .

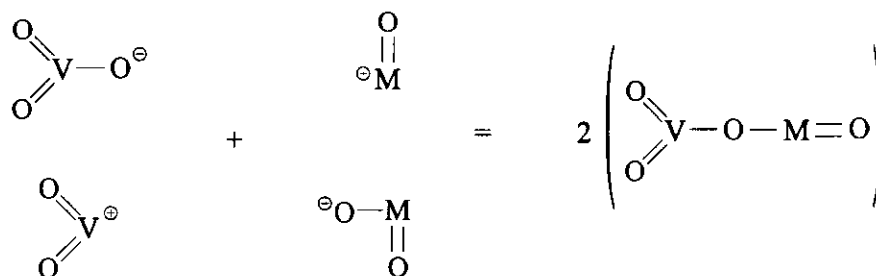
Con base a las evidencias anteriores se puede señalar que los fundidos sulfato-vanadato ricos en vanadio, se pueden considerar como una mezcla de aniones metavanadato (VO_3^-) donde el V_2O_5 también aporta aniones metavanadato, y que la especie minoritaria derivada del V_2O_5 puede ser el catión VO_2^+ , el cual de alguna manera acelera y/o contribuye al transporte del oxidante (O^{2-}) a través del fundido.

6.4.2 Reacciones de las Especies Agresivas con los Óxidos Protectores

Las predicciones de Hwang y Rapp^[21] indican que las solubilidades ácidas de los óxidos metálicos del tipo M_2O_3 , en fundidos sulfato-vanadato extremadamente ácidos donde el V_2O_5 es el compuesto de vanadio dominante, se espera que sean independientes de la basicidad del fundido de acuerdo a la reacción:



Con base a esto y considerando la propuesta donde el V_2O_5 se disocia, entonces la disolución de los óxidos protectores, de acuerdo a la ecuación anterior, se puede expresar también como:



De acuerdo a esto se puede ver que la consideración de la disociación del V_2O_5 permite explicar el aumento en la velocidad de corrosión debido a que en este caso, las especies que participan en el proceso de corrosión en este tipo de fundidos son:

- Los aniones metavanadato, generados por la disociación del NaVO_3 , de acuerdo a las reacciones 6.1, 6.2 y 6.3, las cuales son dependientes de la basicidad del fundido, y
- Los aniones metavanadato y los cationes VO_2^+ , generados por la disociación del V_2O_5 , de acuerdo a la ecuación 6.15, las cuales son independientes de la basicidad del fundido.

Con base a todo lo anteriormente descrito y de acuerdo a las evidencias experimentales, podemos sintetizar que el mecanismo de corrosión por depósitos de vanadio en los recubrimientos evaluados en este trabajo puede ocurrir de acuerdo a los siguientes pasos:

- La oxidación de los elementos del recubrimiento, por los vanadatos en estado fundido, y la formación de una capa de óxido entre el metal y el depósito. Esta oxidación se debe a la difusión hacia adentro del oxígeno como resultado de la reducción del V del estado de oxidación V^{5+} a especies metaestables con valencia V^{4+} y/o V^{3+} , y no por especies estables como V_2O_4 y V_2O_3 como lo reportan algunos autores^[6, 10].
- La disolución de los óxidos metálicos por acción de los vanadatos fundidos. Donde al parecer los productos de la disociación del V_2O_5 aceleran el proceso de disolución. El proceso de disolución puede ser lento y afectado por la solubilidad específica de los respectivos óxidos.
- Además de la formación del óxido y su disolución en la solución de vanadatos, el tercer paso implica la precipitación de los óxidos en la solución de vanadatos.

REFERENCIAS

1. J.R. Wilson. "Understanding and preventing fuel ash corrosion", CORROSION/76, 12/2-12/23
2. P. Singh and N. Birks. "Penetration of sulfur through performed protective oxide scales", Oxidation of Metals, Vol 19, Num. 1/2, 1983, 37-52
3. R.P. Krepski. Thermal Spray Coatings Applications in the Chemical Process Industries, The Materials Technology Institute, 1993.

4. Y. Longa and M. Takemoto. "Laser processing of high-chromium nickel-chromium coatings deposited by various thermal spraying methods", Corrosion, vol 50, num 11, 1994, 827-837
5. Y. Longa and M. Takemoto. "High-temperature corrosion of laser-glazed alloys in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ ", Corrosion, Vol 48, No 7, 1992, pp 599-607.
6. M. Seiersten, H.-J. Ratzer-Scheibe and P. Kofstad. "Sodium vanadate induced corrosion of MCrAlY coatings - Burner rig studies", Werkstoffe und Korrosion, Vol. 38, 1987, pp 532-540.
7. F.H. Stott. "Influence of alloy additions on oxidation", Materials Science and Technology, vol 5, num 8, 1989, 734-740
8. P. Elliott and T.J. Taylor. "Some aspects of silicon coatings under vanadic attack", in D.R. Holmes and A. Rahmel (eds.), Materials and Coatings to Resist High Temperature Corrosion, Applied Science Publishers LTD, London, 1978, pp 353-366.
9. T.J. Taylor and P. Elliott. "Aspects of vanadic corrosion of silicon-coated nickel chromium alloys", CORROSION/87 (Houston TX, NACE International, 1987), paper 476.
10. Y. Longa-Nava, Y.S. Zhang, M. Takemoto and R.A. Rapp. "Hot corrosion of nickel-chromium and nickel-chromium-aluminum thermal-spray coatings by sodium sulfate-sodium metavanadate salt", Corrosion, Vol. 52, Num. 9, 1996, pp 680-689
11. D.Z. Shi and R.A. Rapp. "The solubility of SiO_2 in fused Na_2SO_4 at 900°C ", J. Electrochem. Soc., Vol 133, No 4, 1986, pp849-850.
12. Y.S. Zhang and R.A. Rapp. "Solubilities of CeO_2 , HfO_2 and Y_2O_3 in fused $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-30mol\%NaVO}_3$ and CeO in pure Na_2SO_4 at 900°C ", Corrosion, Vol 43, No 6, 1987, pp 348-352.
13. E. Fitzer and J. Schwab. "Attack of scaling-resistant materials by vanadium pentoxide and effect of various alloying elements thereon", Corrosion, Vol 12, (1956), pp 459t-464t.
14. H.W. Grunling and R. Bauer. "The role of silicon in corrosion-resistant high temperature coatings", Thin Solid Films, Vol 95, 1982, pp 3-20.
15. R.L. Jones and C.E. Williams. "Hot corrosion of Co-Cr-Al-Y by molten sulfate-vanadate deposits", Materials Science and Engineering, Vol. 87, 1987, pp 353-360.
16. S.T. Bluni and A.R. Marder. "Effects of thermal spray coatings composition and microstructure on coating response and substrate protection at high temperatures", Corrosion, Vol 52, No 3, 1996, pp 213-218.
17. W.R. Foster, M.H. Leipold and T.S. Shevlin. "A simple phase equilibrium approach to the problem of oil-ash corrosion", Corrosion-NACE, 1956, 539t-548t
18. D.Z. Shi, J.C. Nava and R.A. Rapp. "Electrochemical reactions by NaVO_3 and Na_2CrO_4 solutes in fused Na_2SO_4 ", High Temperature Materials Chemistry IV, USA, Electrochemical Society (1987), pp 1-25.
19. X. Zheng and R.A. Rapp. "Electrochemical impedance study of platinum electrode in fused $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-10 mole percent NaVO}_3$ melts", J. Electrochem. Soc., Vol 142, No 1, 1995, pp 142-148.
20. A. Wong-Moreno, Y. Mujica-Martinez and L. Martínez. "High temperature corrosion enhanced by residual fuel oil ash deposits". CORROSION/94 (NACE International), Paper 185.
21. Y-S. Hwang and R.A. Rapp. "Termochemistry and solubilities of oxides in sodium sulfate-vanadate solutions", Corrosion, Vol 45, No. 11, 1989, pp 933-937.

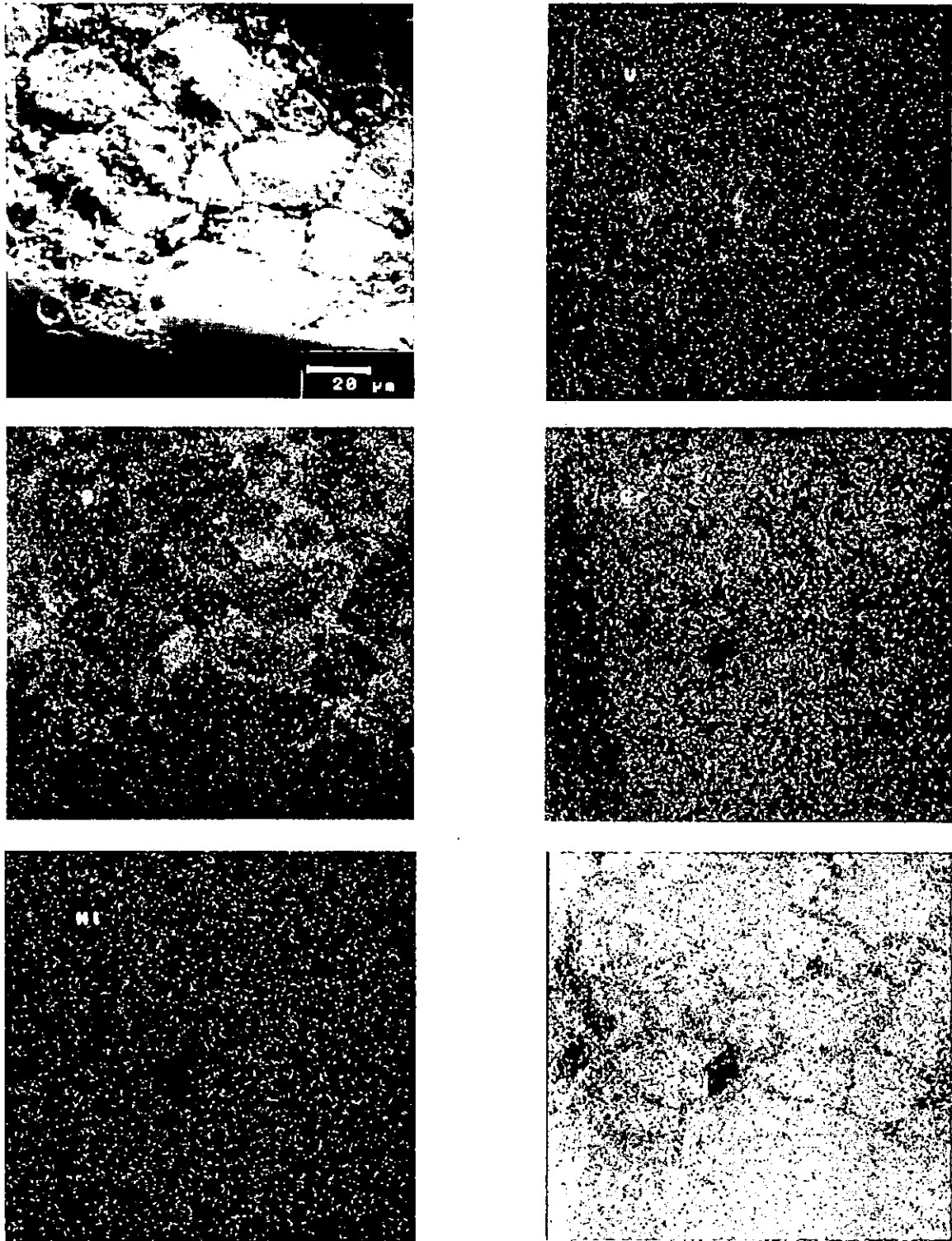


Figura 6.1 Aspecto del acero inoxidable 304 y mapeos de V, S, Cr, Ni y Fe, después de la prueba de corrosión a 600°C.

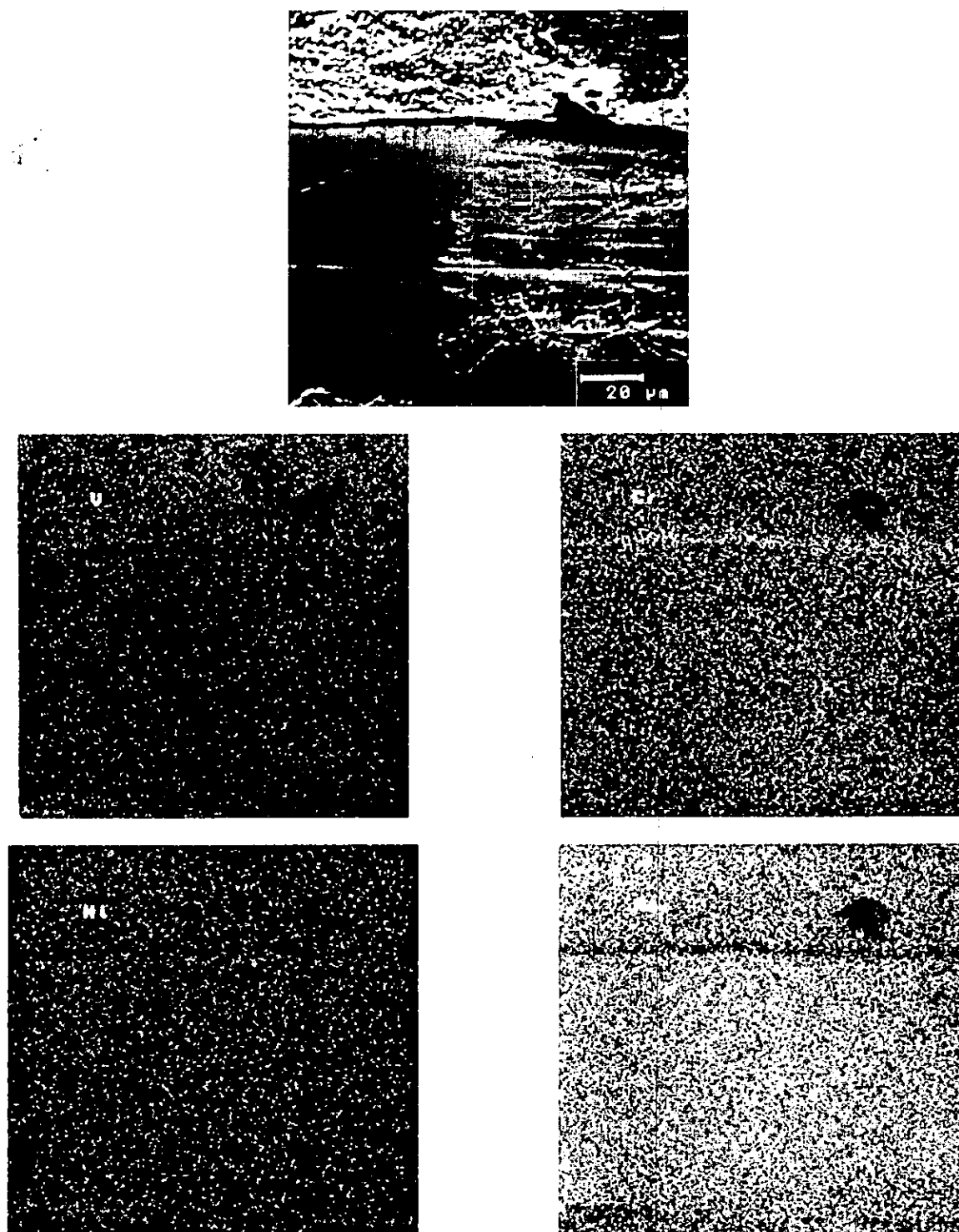


Figura 6.2 Aspecto del acero inoxidable 304 y mapeos de V, Cr, Ni y Fe, después de la prueba de corrosión a 700°C.

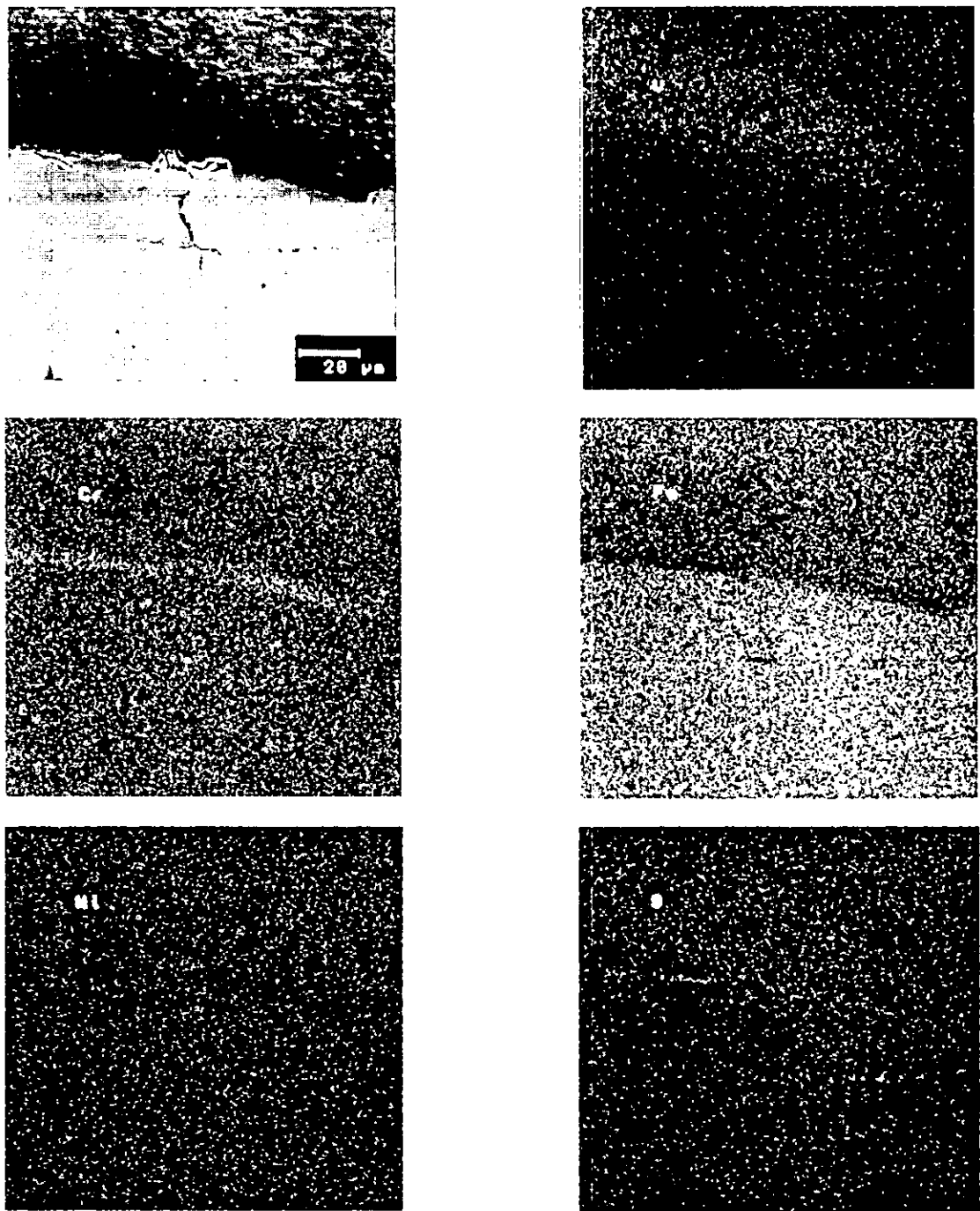


Figura 6.3 Aspecto del acero inoxidable 304 y mapeos de V, Cr, Fe, Ni y S, después de la prueba de corrosión a 800°C.

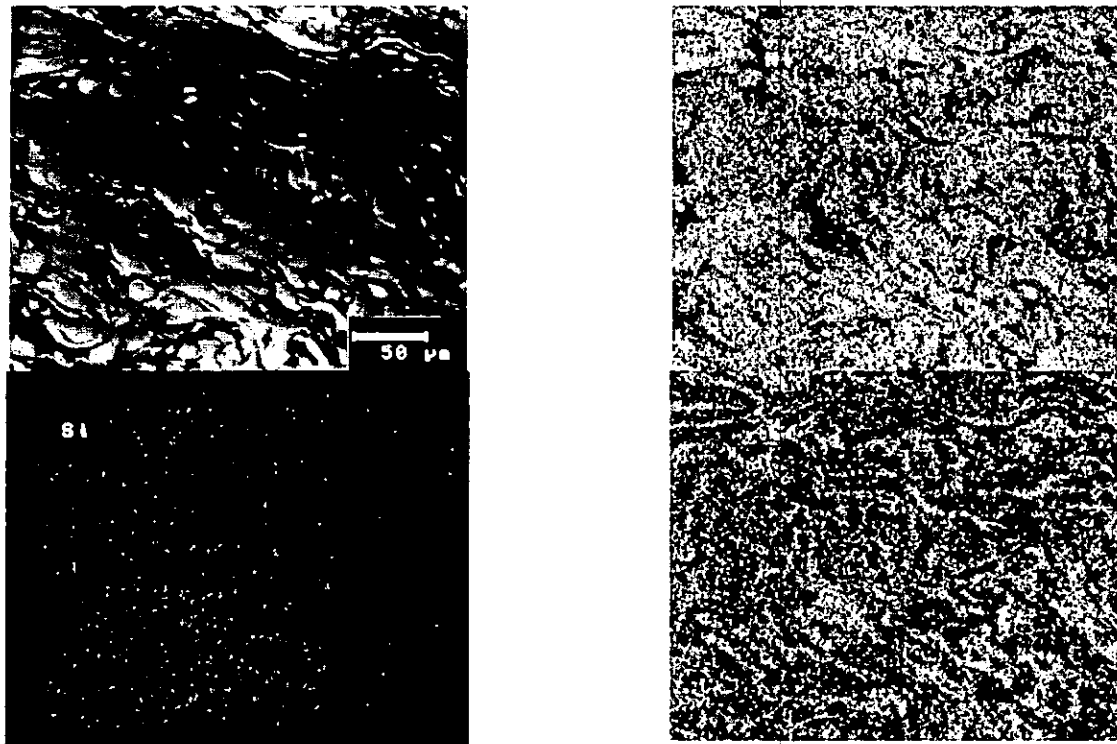


Figura 6.4 Aspecto del recubrimiento Ni20Cr y su distribución de elementos, en su estado después de depositado.

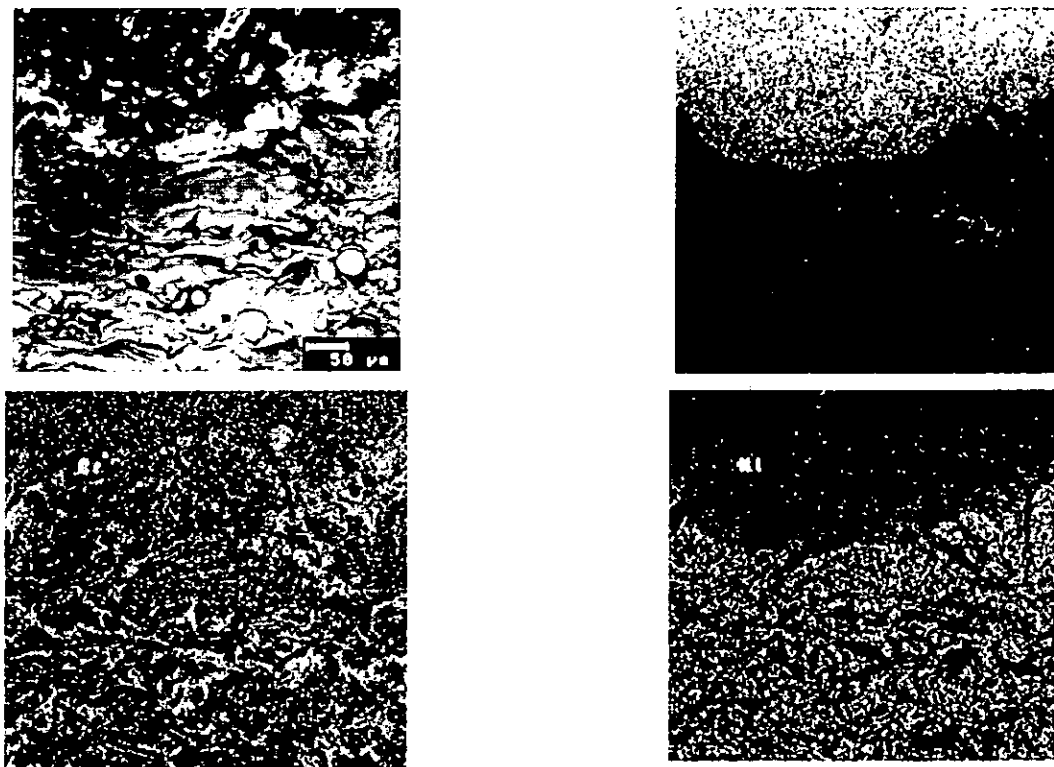


Figura 6.5 Aspecto del recubrimiento Ni20Cr y mapeos de V, Cr y Ni, después de la prueba de corrosión a 600°C.

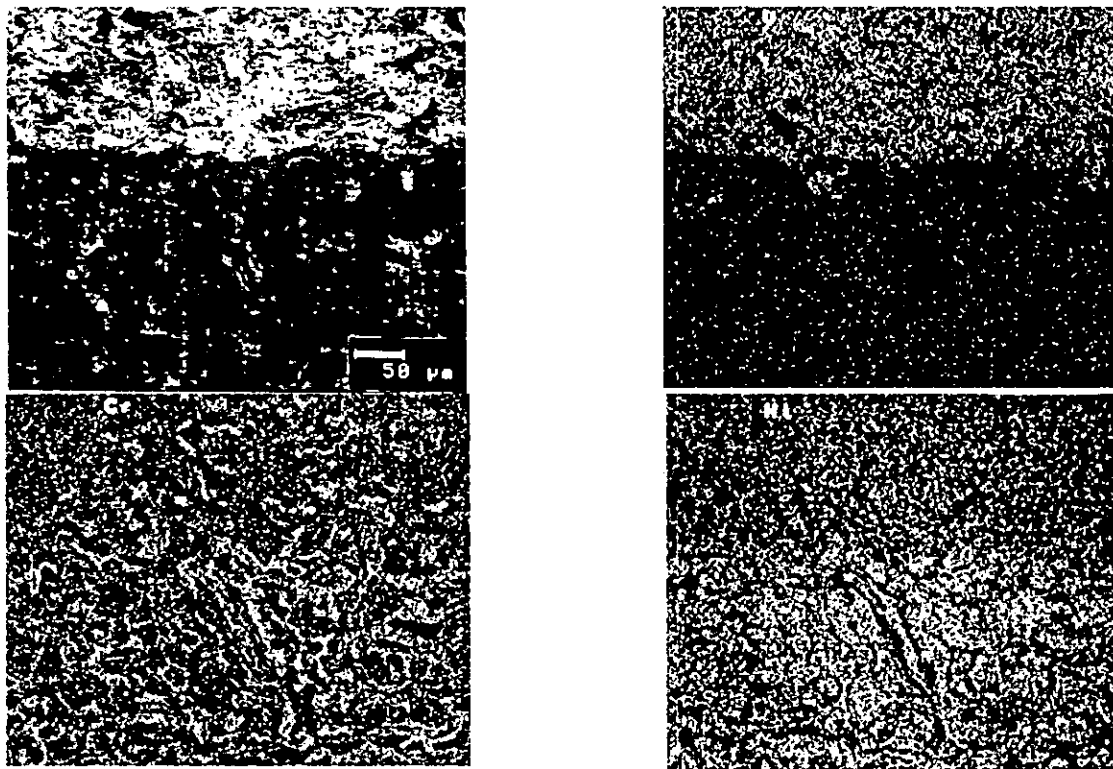


Figura 6.6 Aspecto del recubrimiento Ni20Cr y mapeos de V, Cr y Ni, después de la prueba de corrosión a 700°C.

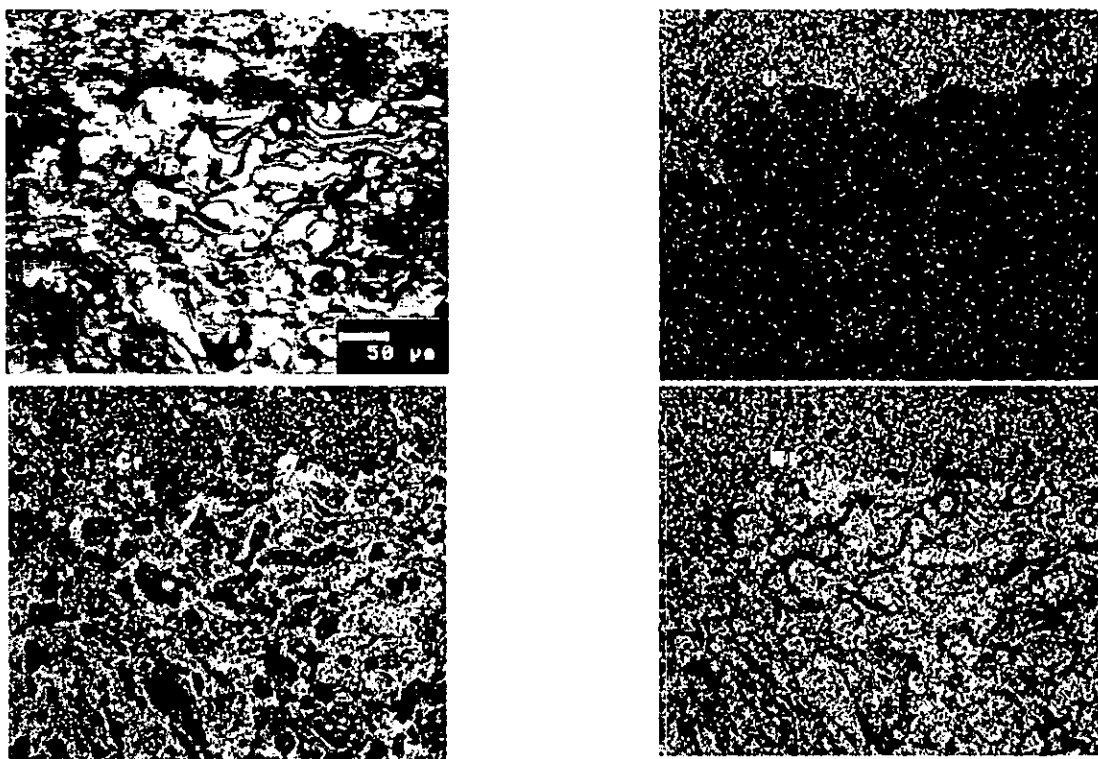


Figura 6.7 Aspecto del recubrimiento Ni20Cr y mapeos de V, Cr y Ni, después de la prueba de corrosión a 800°C.

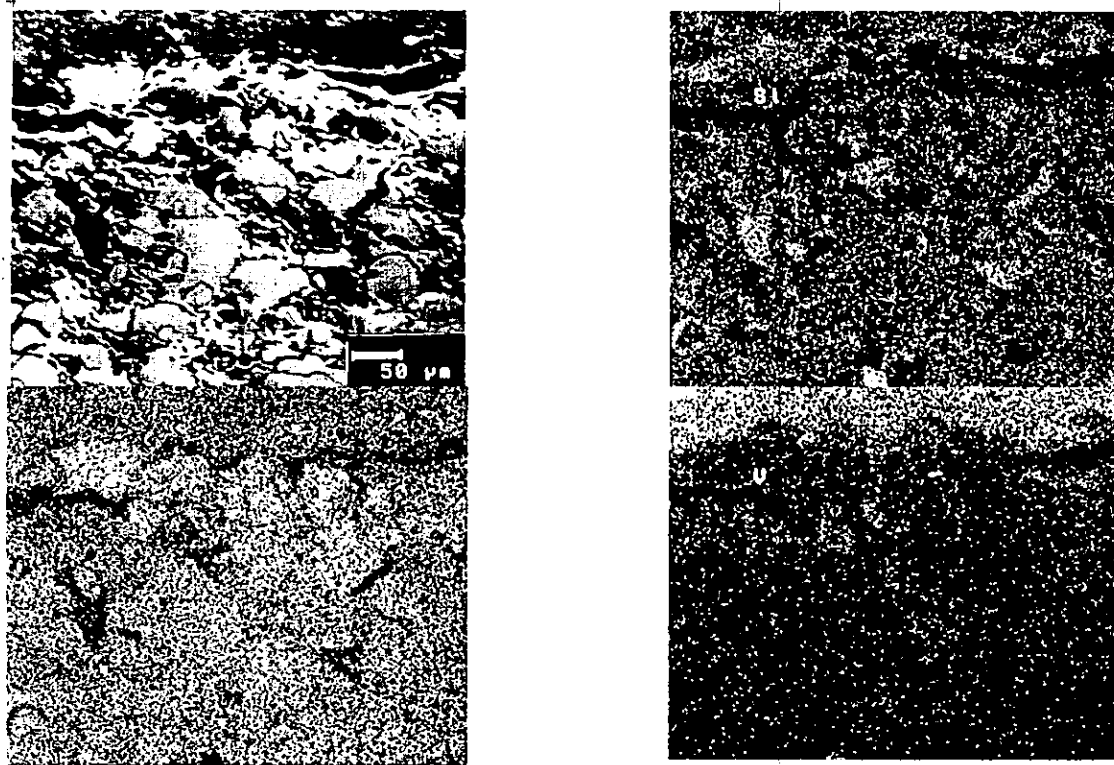


Figura 6.8 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-Fe17Si y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 600°C.

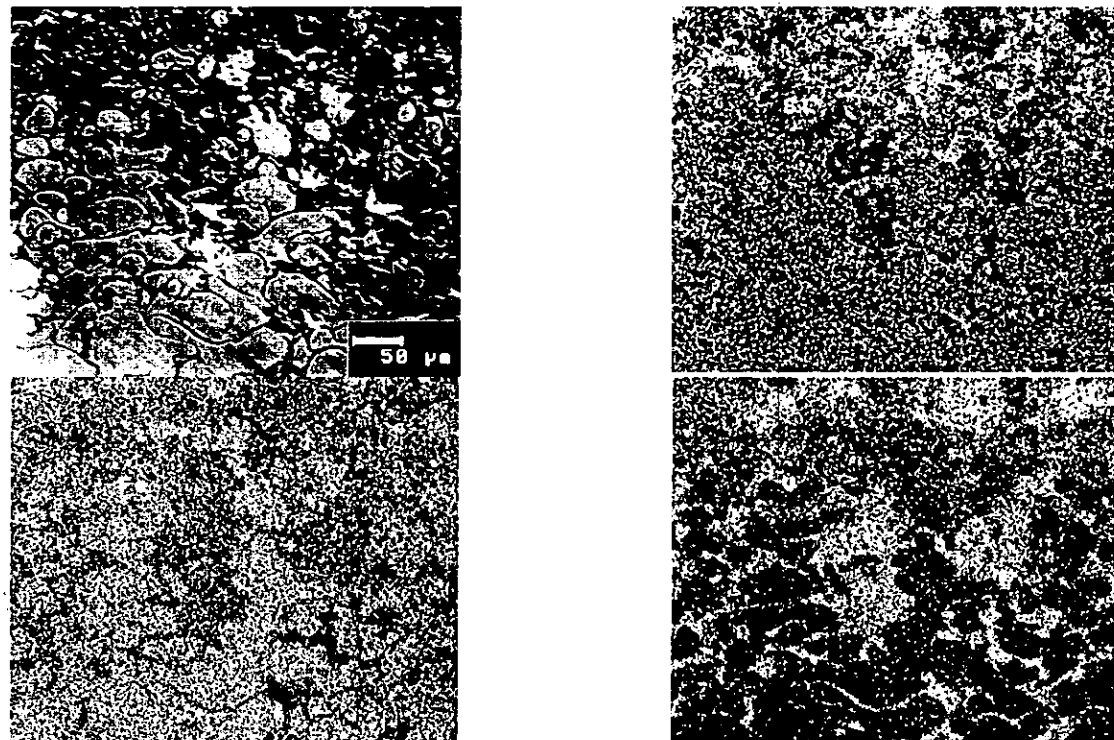


Figura 6.9 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-Fe17Si y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 700°C.

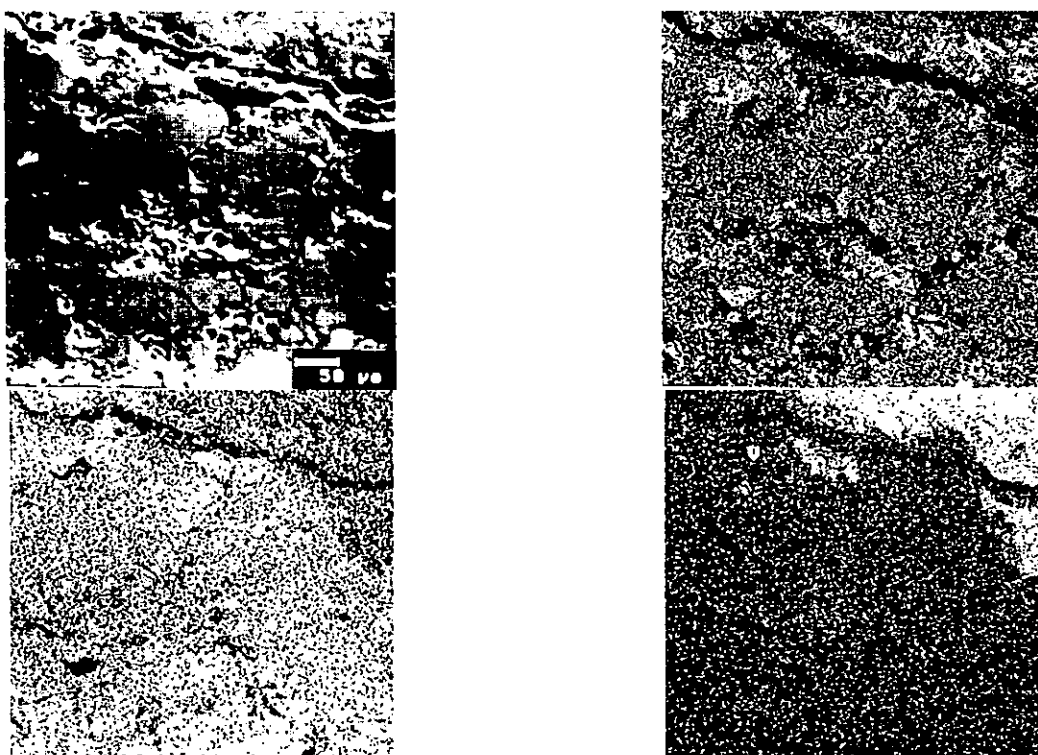


Figura 6.10 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-Fe17Si y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 800°C.

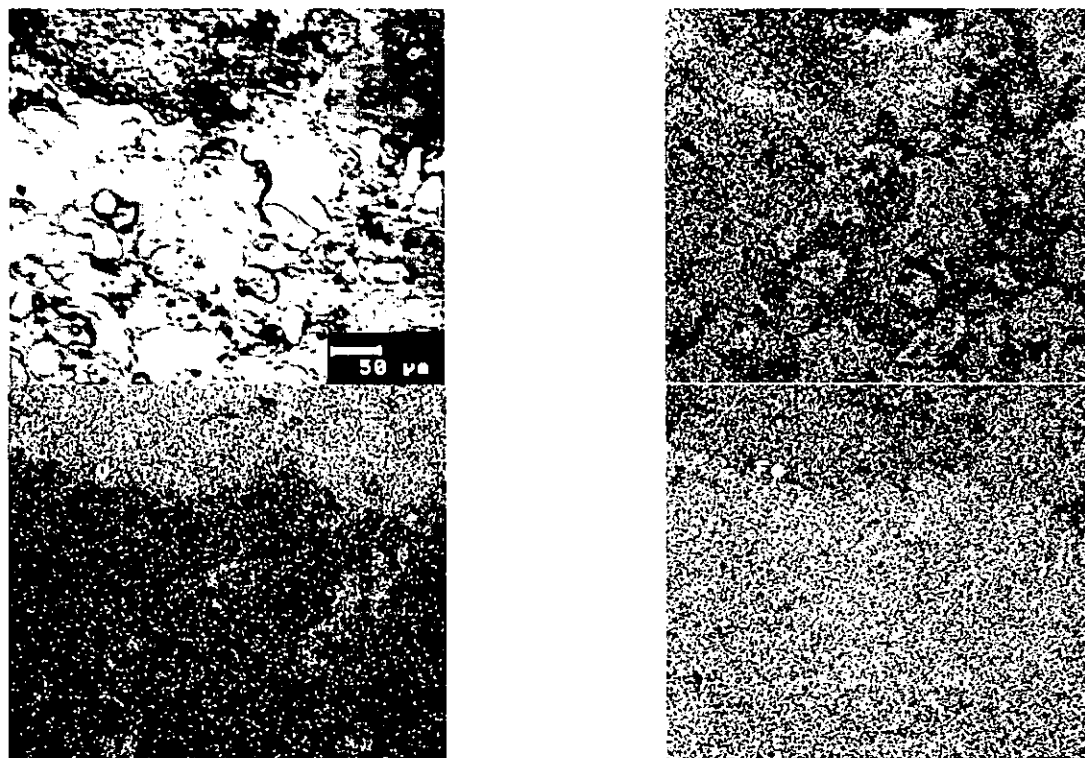


Figura 6.11 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-25FeSi y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 600°C.

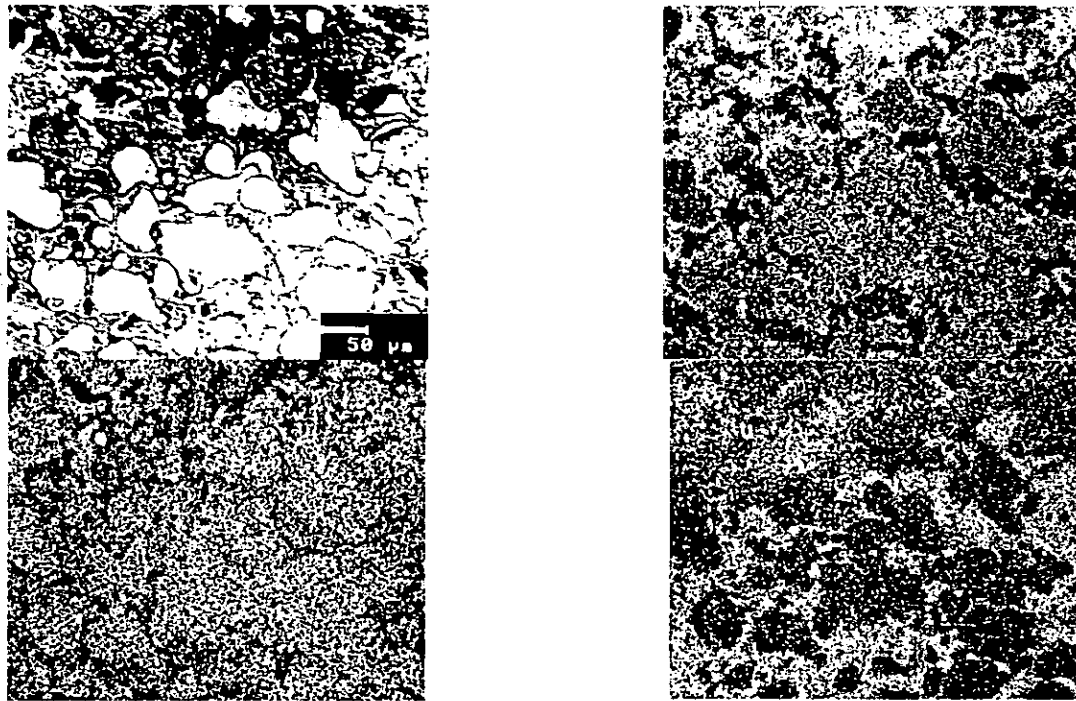


Figura 6.12 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-25FeSi y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 700°C.

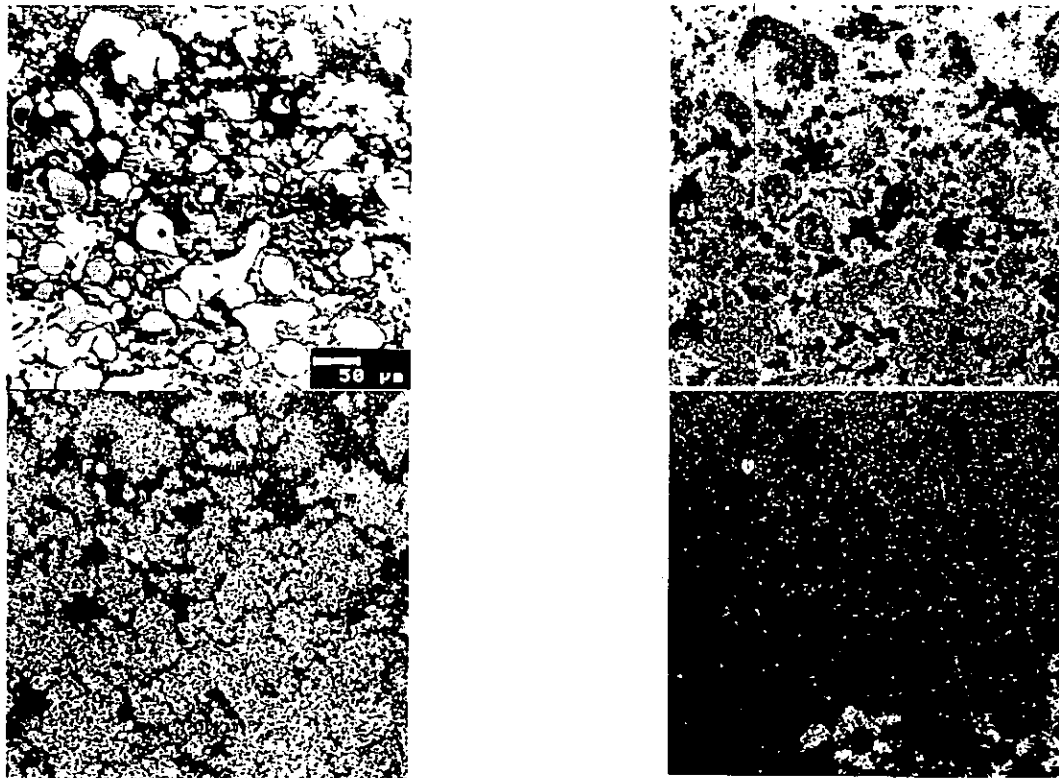


Figura 6.13 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-25FeSi y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 800°C.

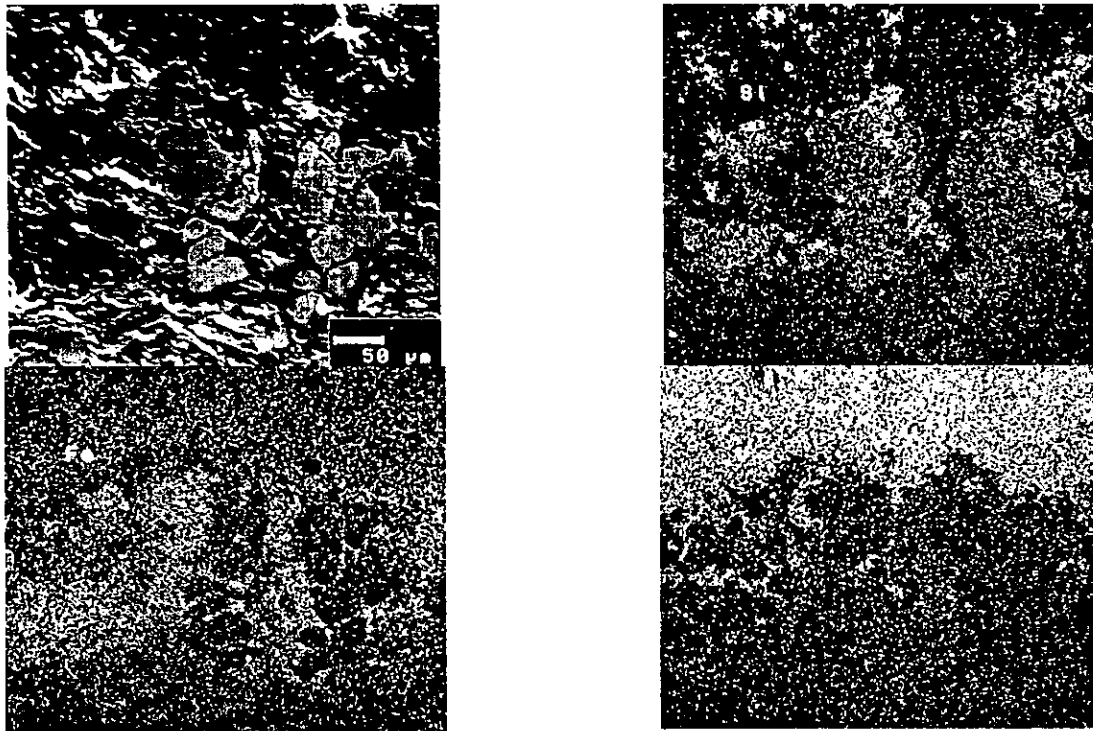


Figura 6.14 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-35FeSi y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 600°C.

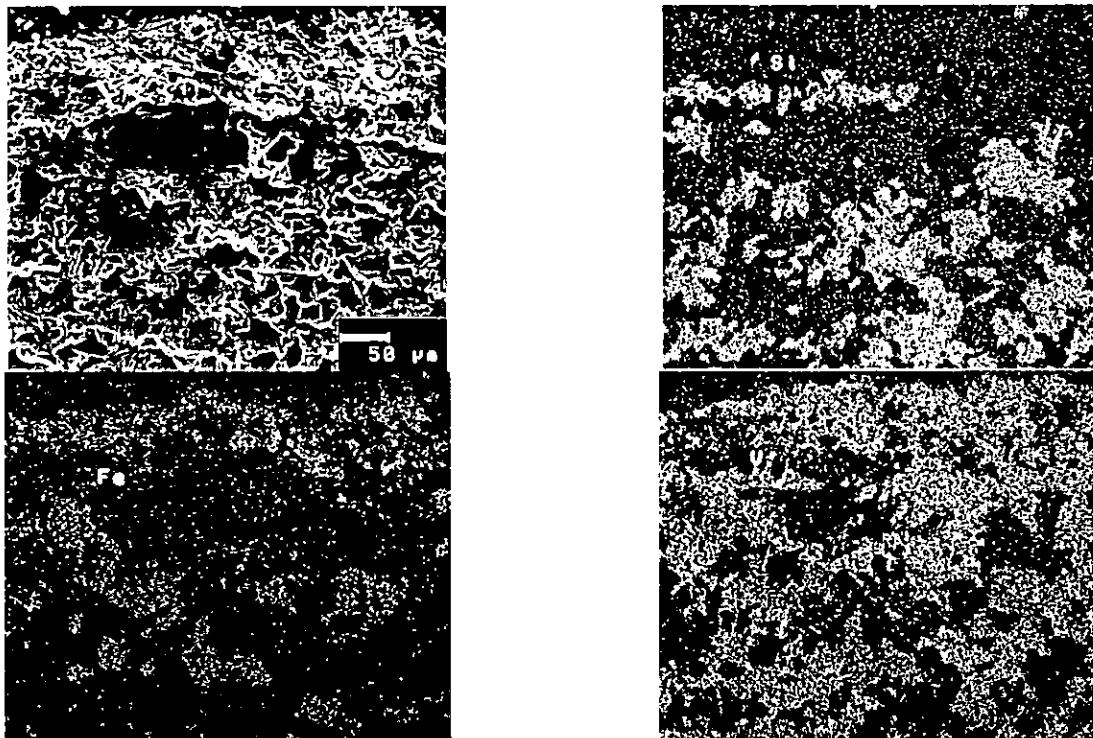


Figura 6.15 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-35FeSi y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 700°C.

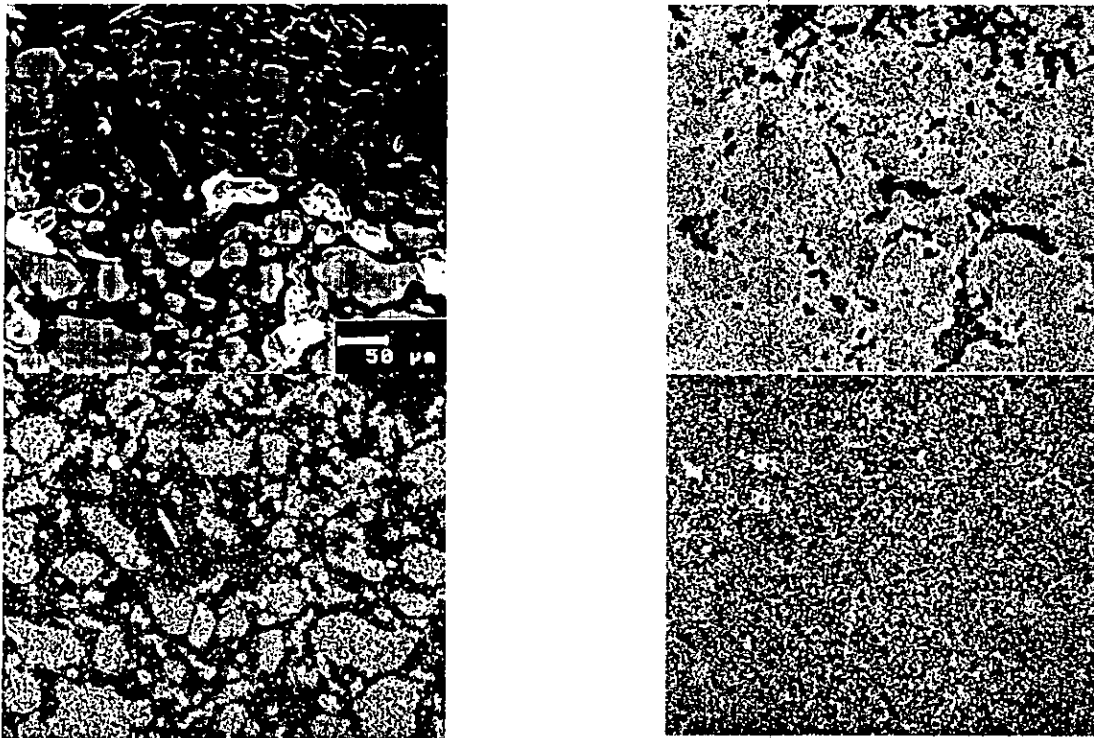


Figura 6.16 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-35FeSi y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 800°C.

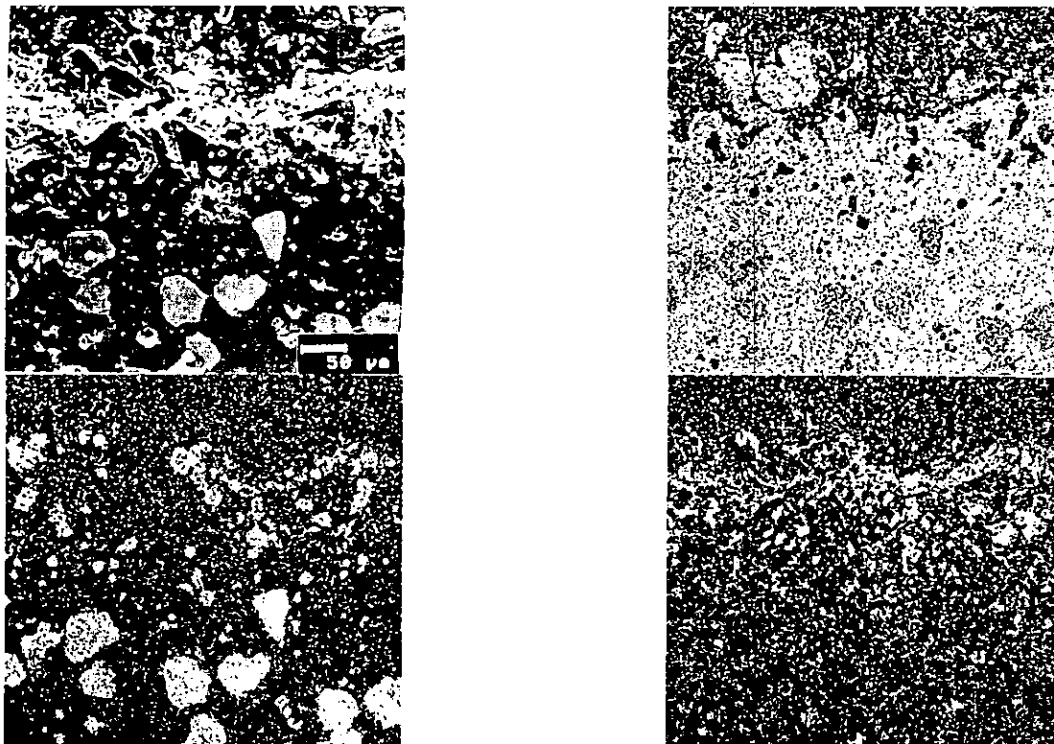


Figura 6.17 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-35FeSi y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 900°C.

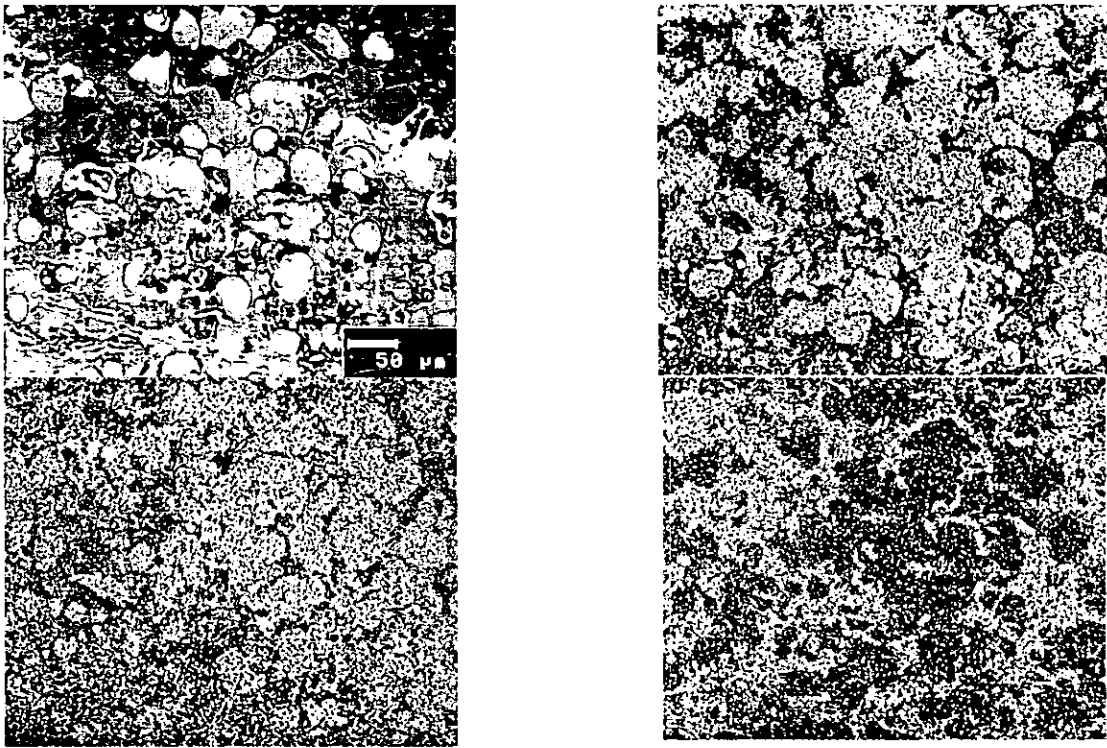


Figura 6.18 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-Fe45Si y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 600°C.

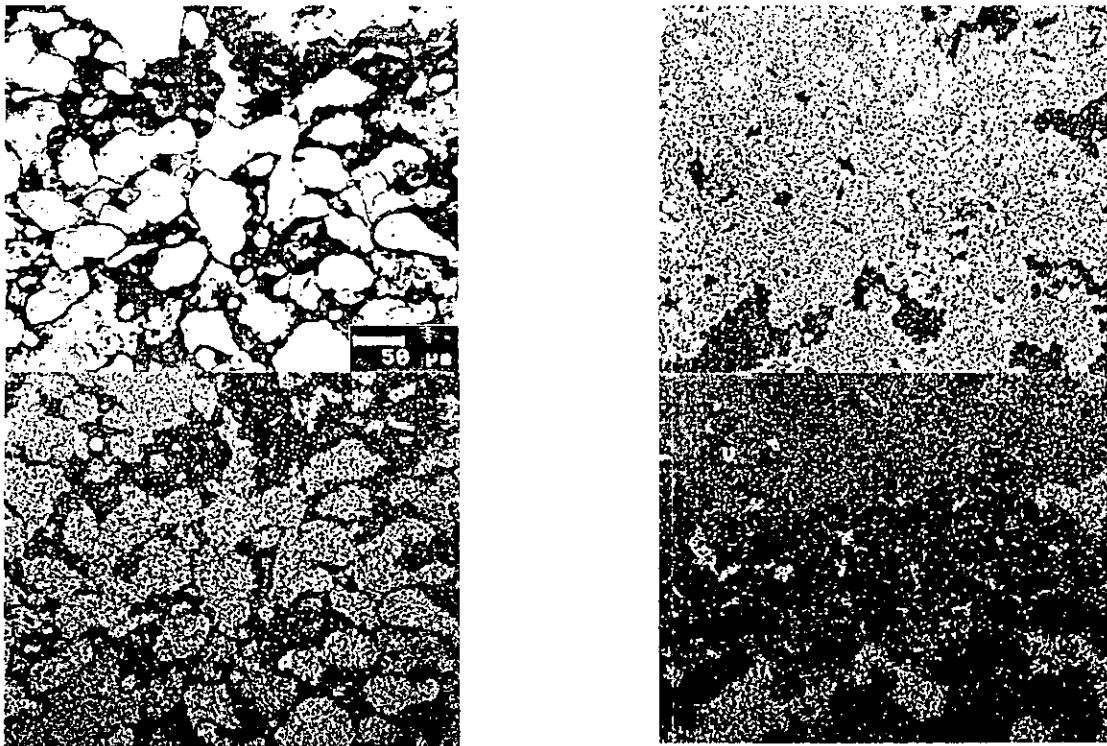


Figura 6.19 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-Fe45Si y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 700°C.

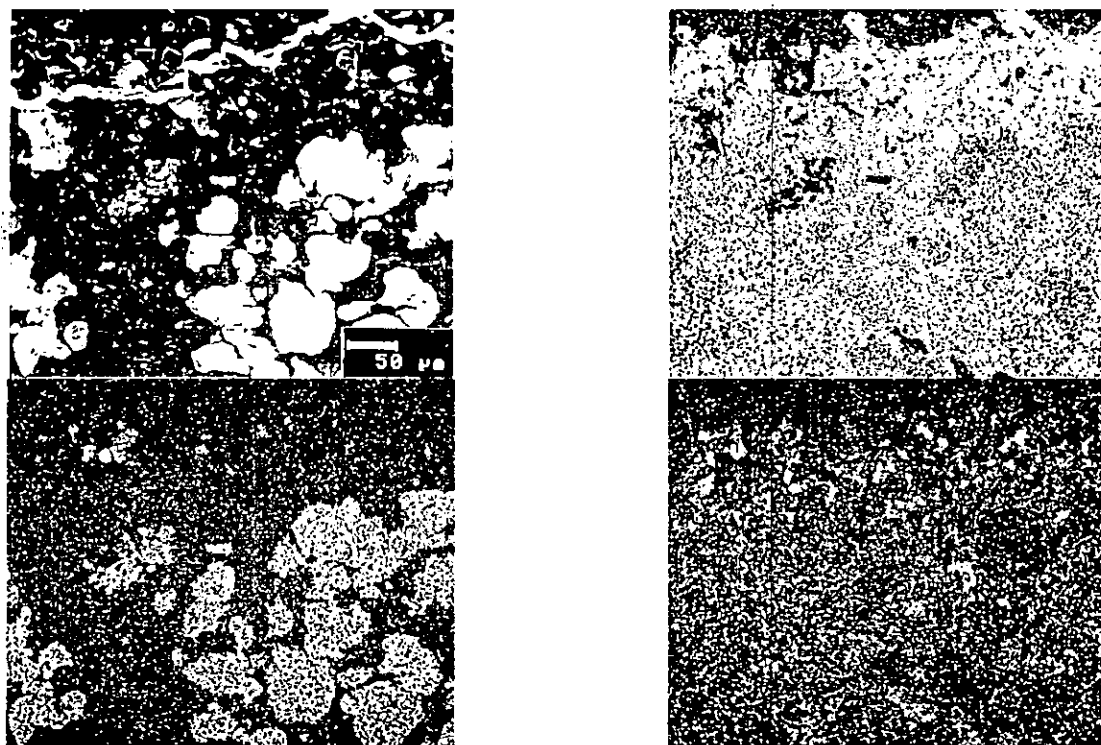


Figura 6.20 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-Fe45Si y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 800°C.

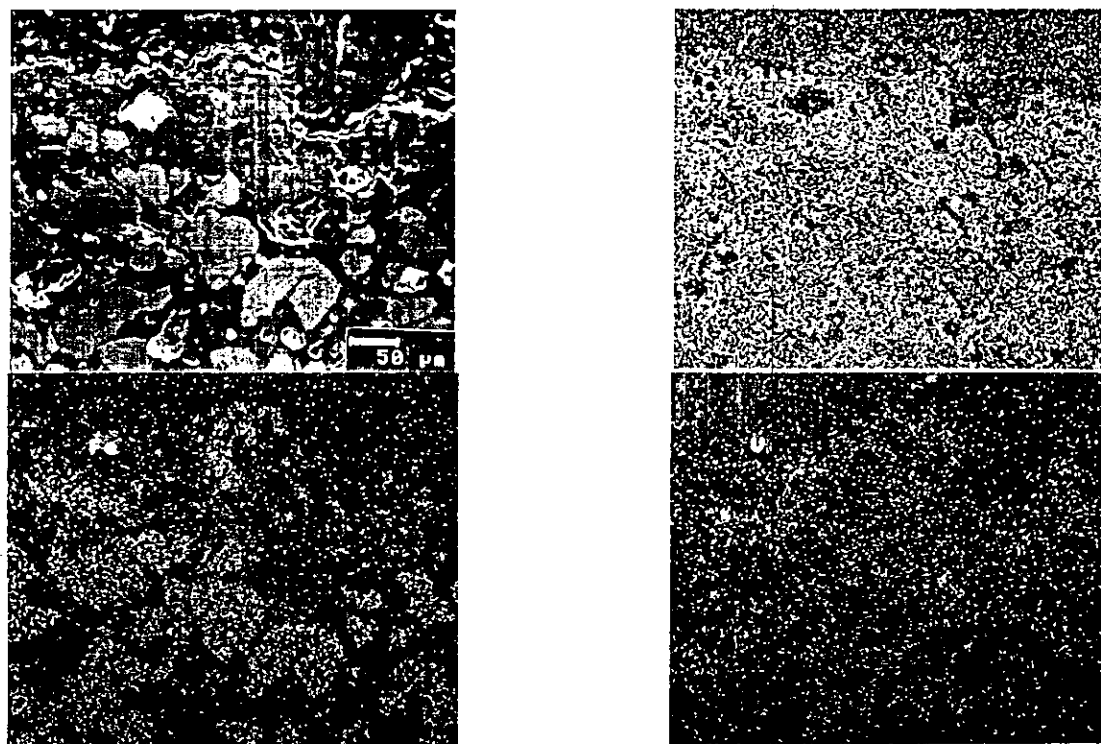


Figura 6.21 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-Fe45Si y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 900°C.

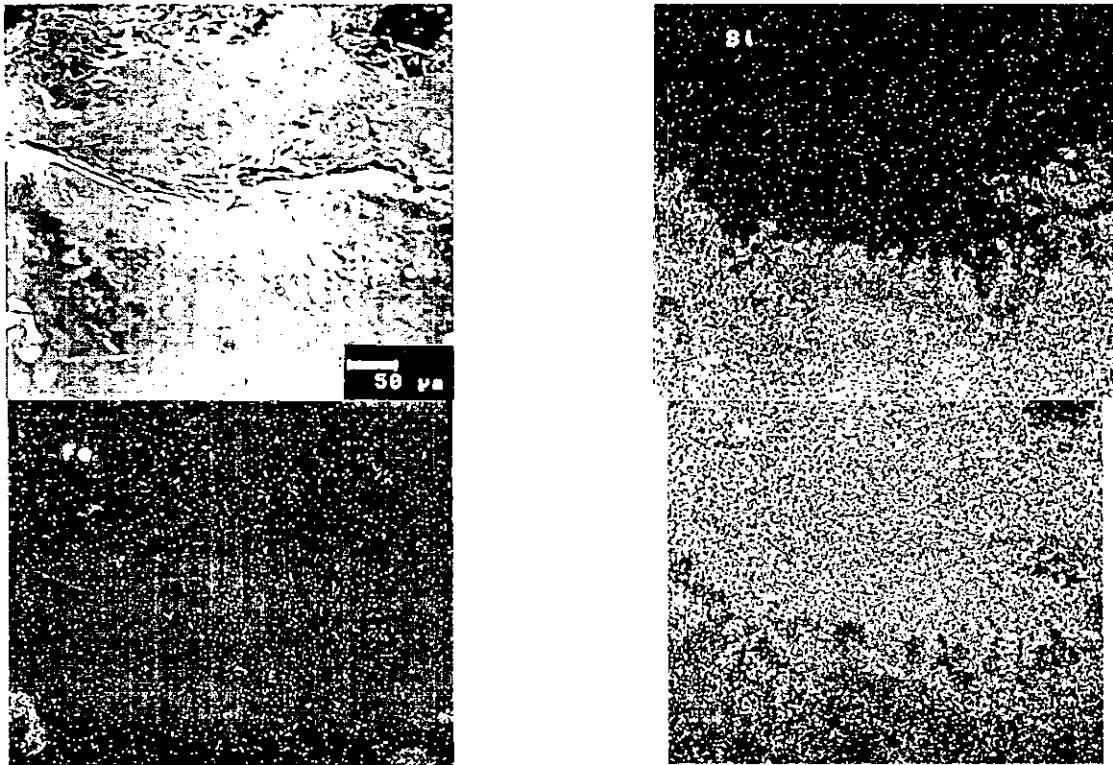


Figura 6.22 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-75FeSi y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 600°C.

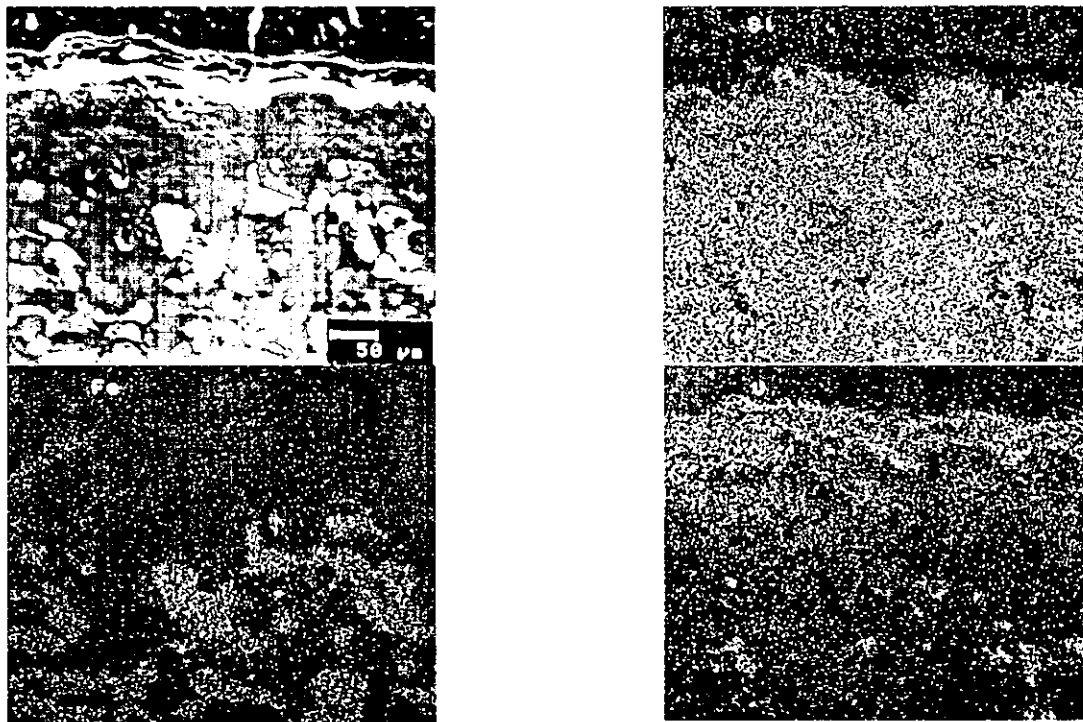


Figura 6.23 Aspecto del recubrimiento Ni20Cr-75FeSi y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 700°C.

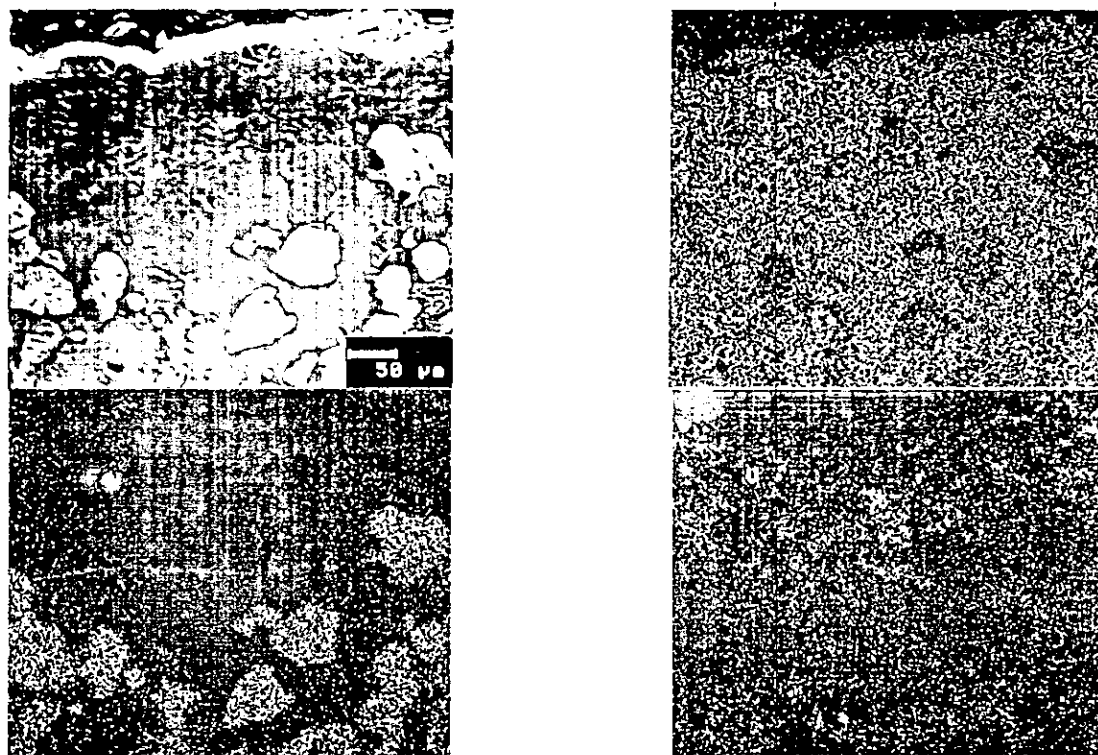


Figura 6.24 Aspecto del recubrimiento Ni20Cr-75FeSi y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 800°C.

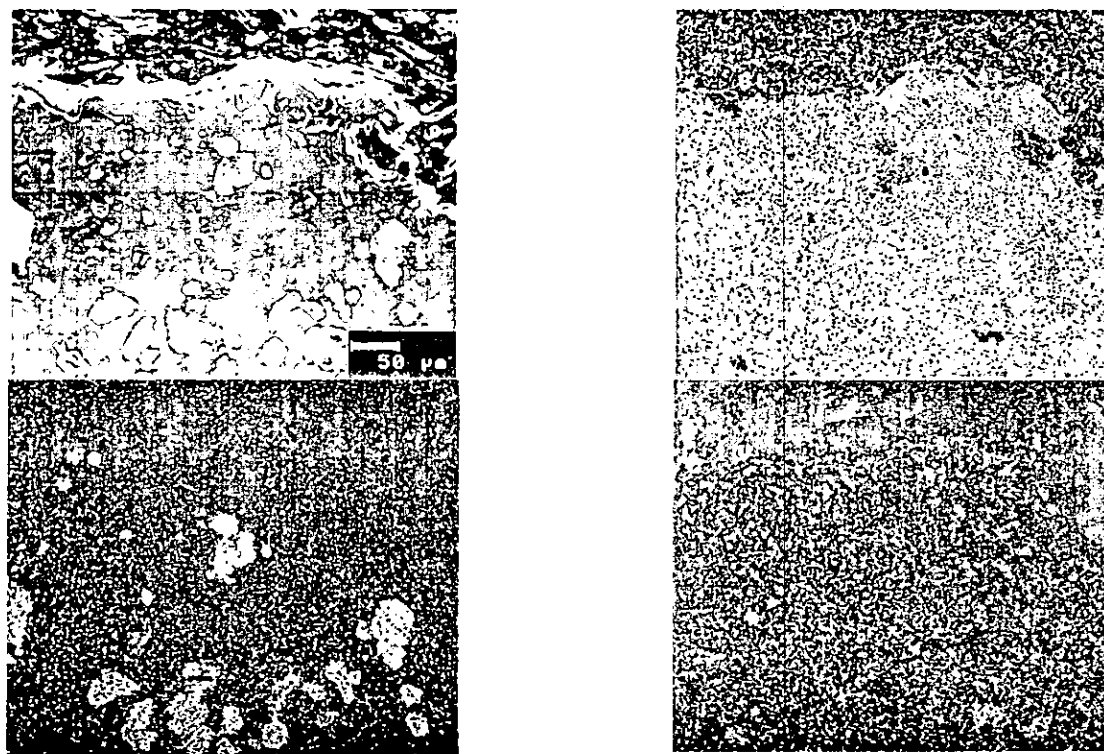


Figura 6.25 Aspecto del recubrimiento Ni20Cr-75FeSi y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 900°C.

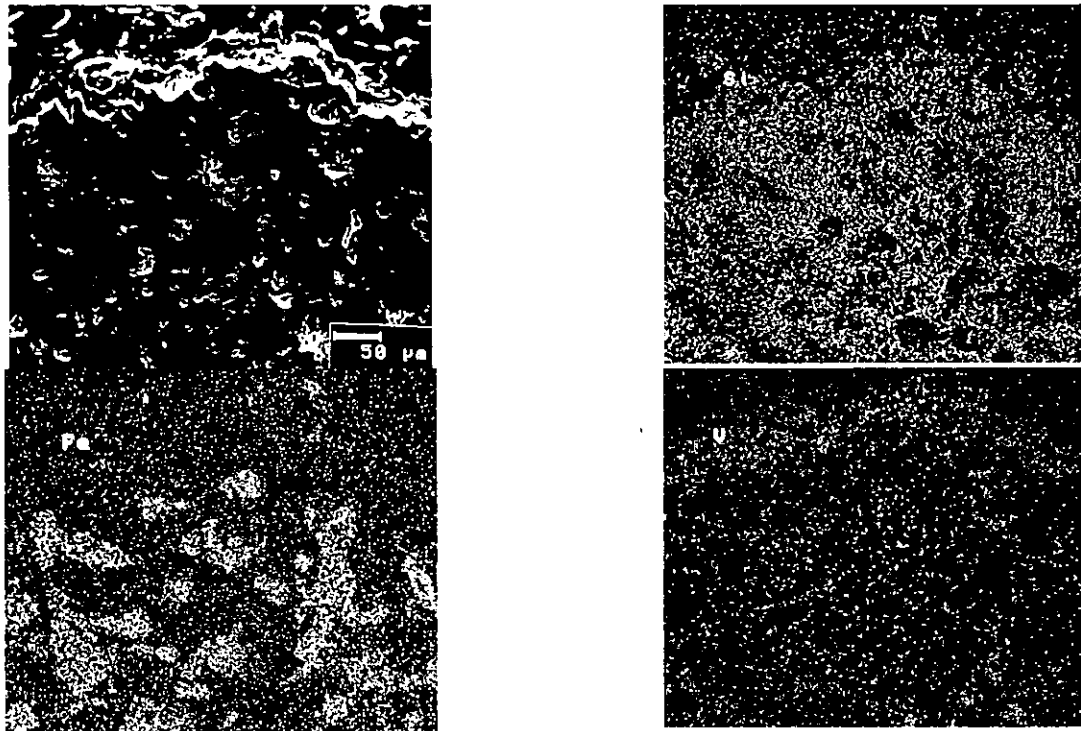


Figura 6.26 Aspecto de la capa externa del recubrimiento Ni20Cr-75FeSi y mapeos de Si, Fe y V, después de la prueba de corrosión a 1000°C.

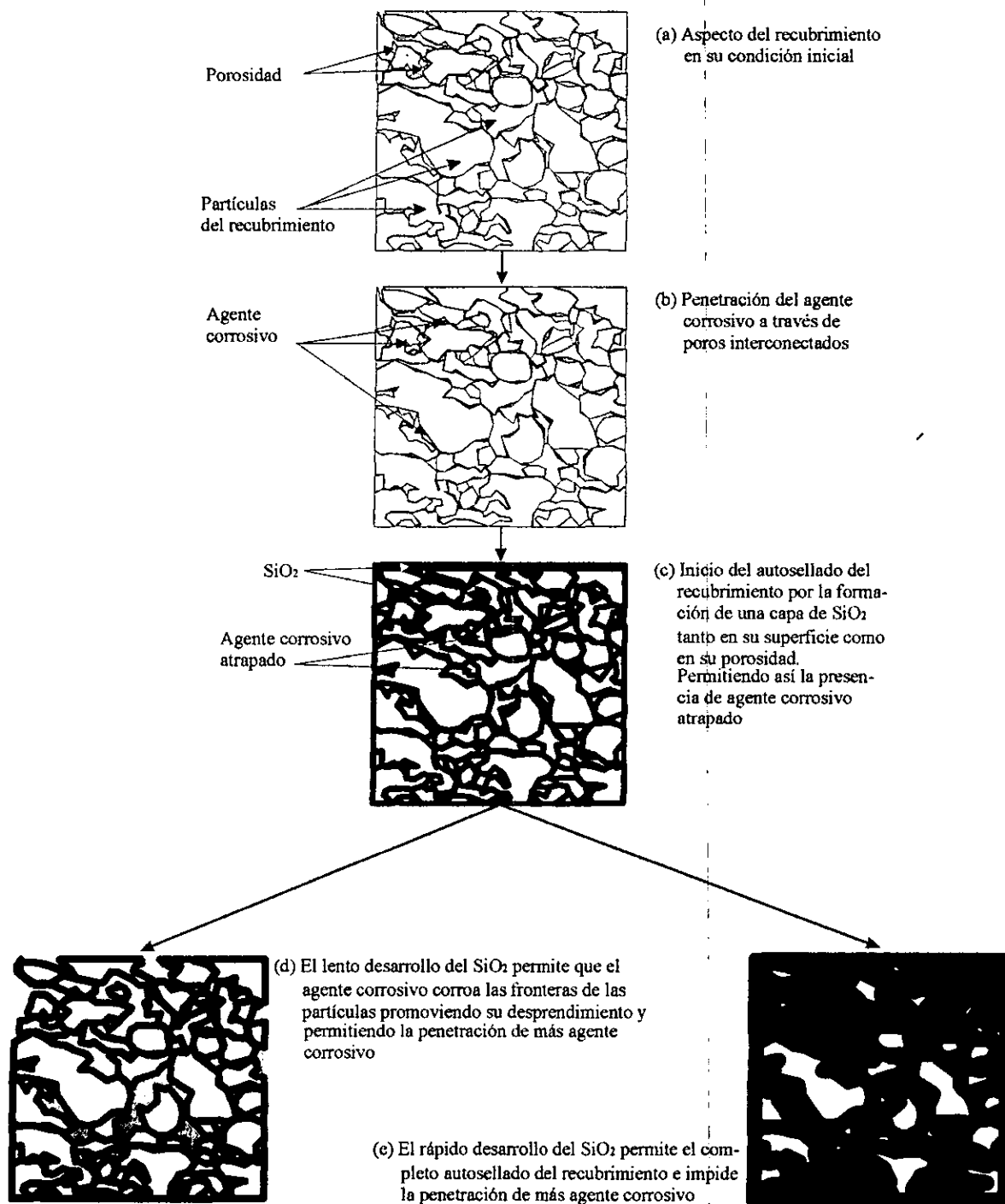


Figura 6.27 Representación esquemática del mecanismo de autosellado de los recubrimientos Fe-Si.

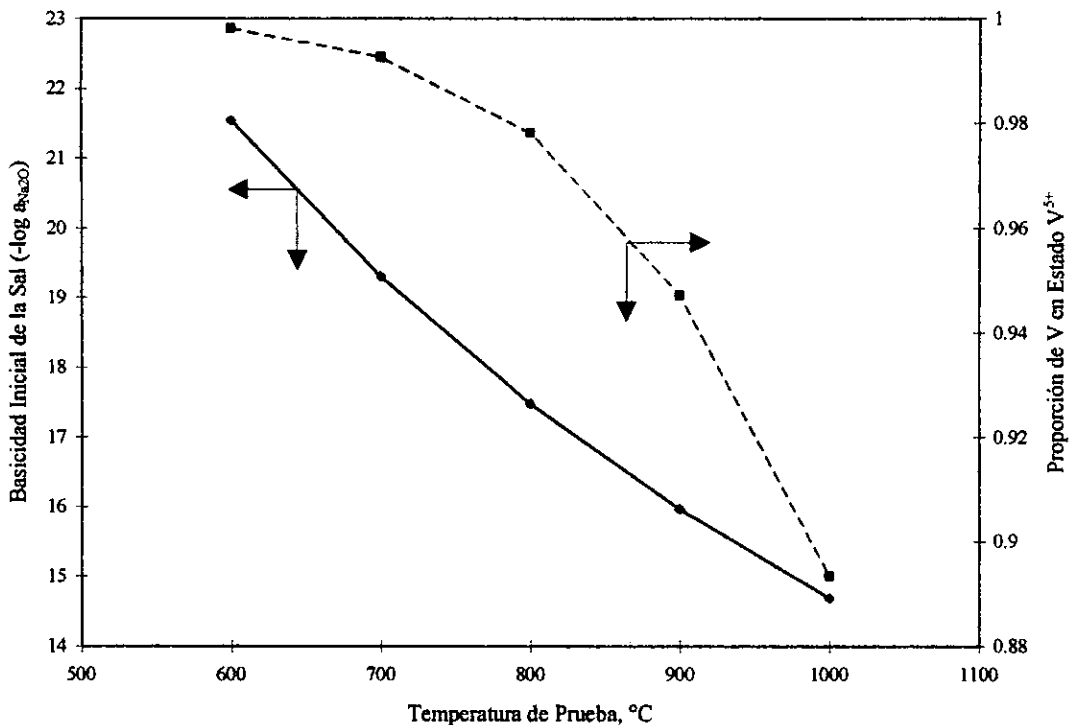


Figura 6.28 Basicidad inicial y % de V en estado pentavalente en la sal fundida, en función de la temperatura de experimentación.

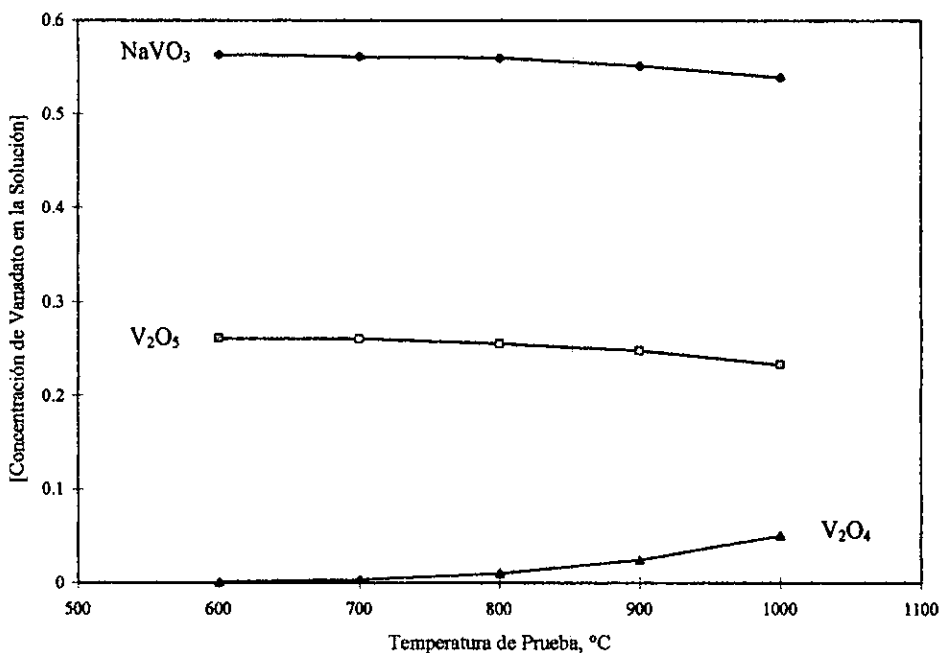


Figura 6.29 Concentración de equilibrio de los vanadatos para la basicidad inicial y una p_{O2} = 0.21 atm, en función de la temperatura de experimentación.

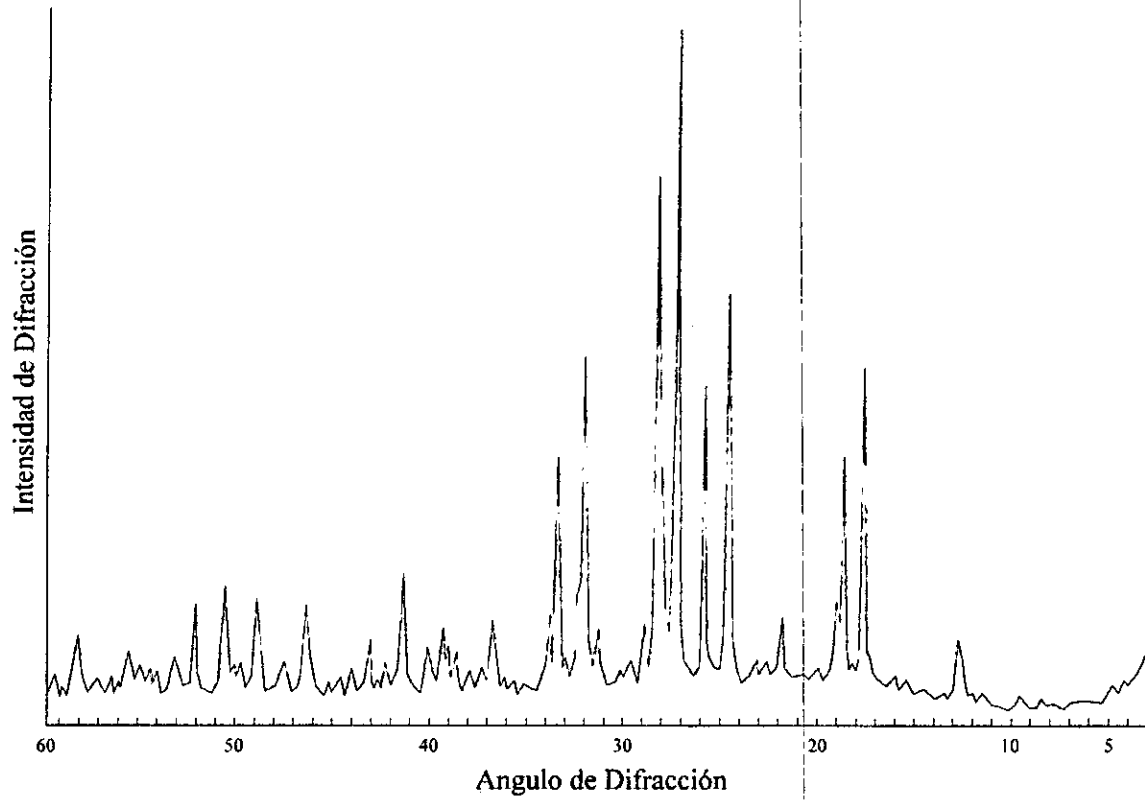


Figura 6.30 Espectro de difracción de rayos X del producto obtenido de la mezcla Na_2SO_4 -56% V_2O_5 tratada a 900°C durante 6 horas en aire estático.

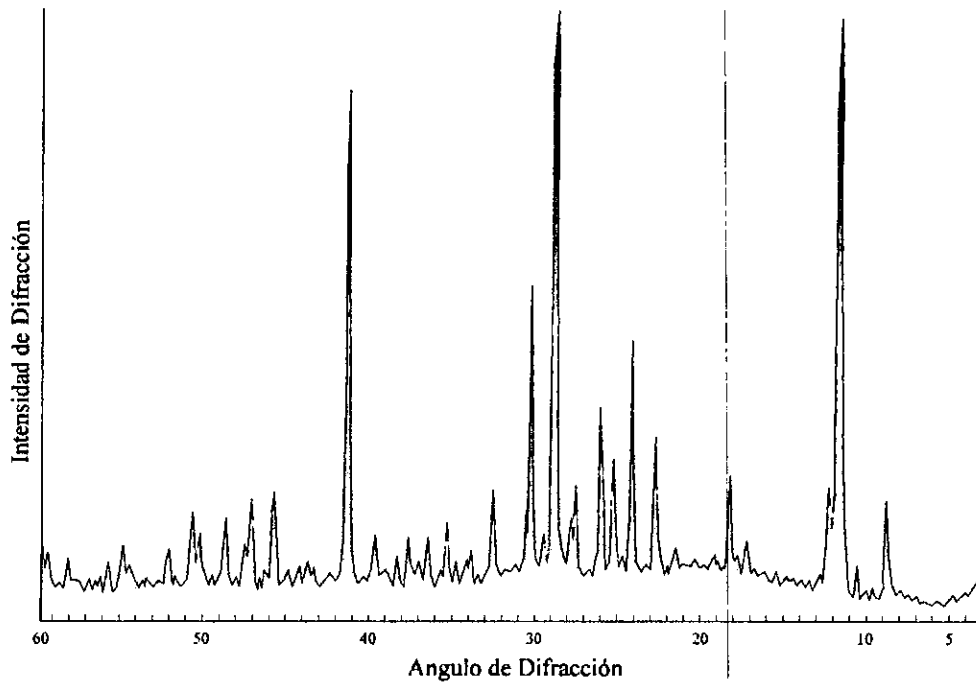


Figura 6.31 Espectro de difracción de rayos X del producto resultante de la mezcla 0.2857NaVO_3 - $0.7143\text{V}_2\text{O}_5$ tratada a 900°C durante 6 horas en aire estático.

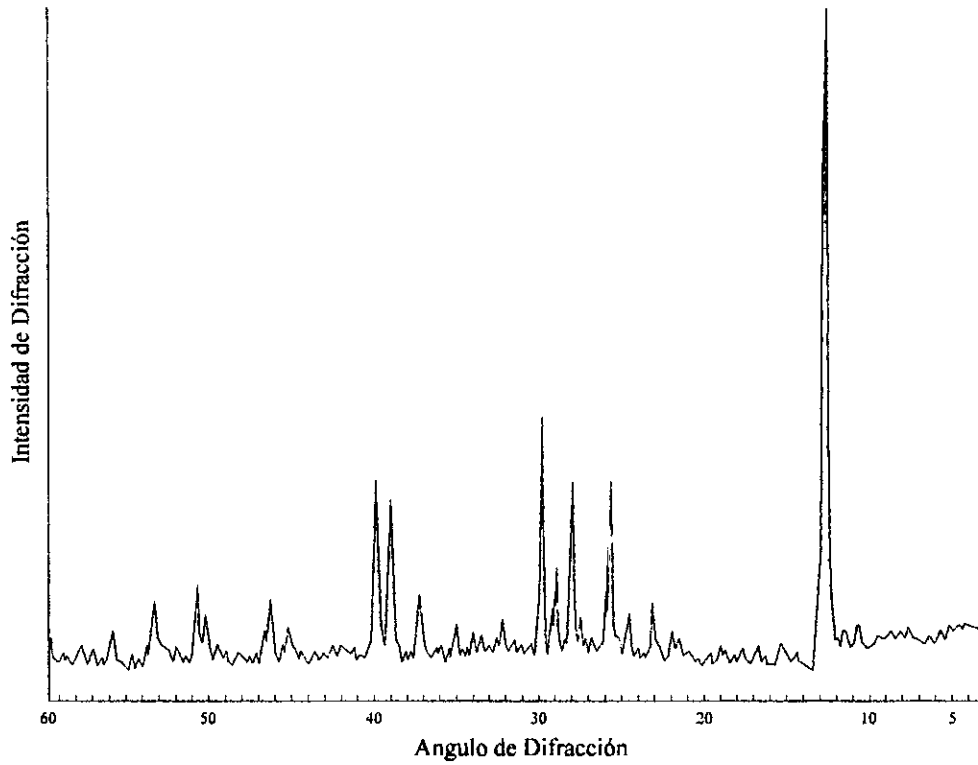


Figura 6.32 Espectro de difracción de rayos X del producto resultante de la mezcla $0.5882\text{NaVO}_3-0.4118\text{V}_2\text{O}_5$ tratada a 900°C durante 6 horas en aire estático.

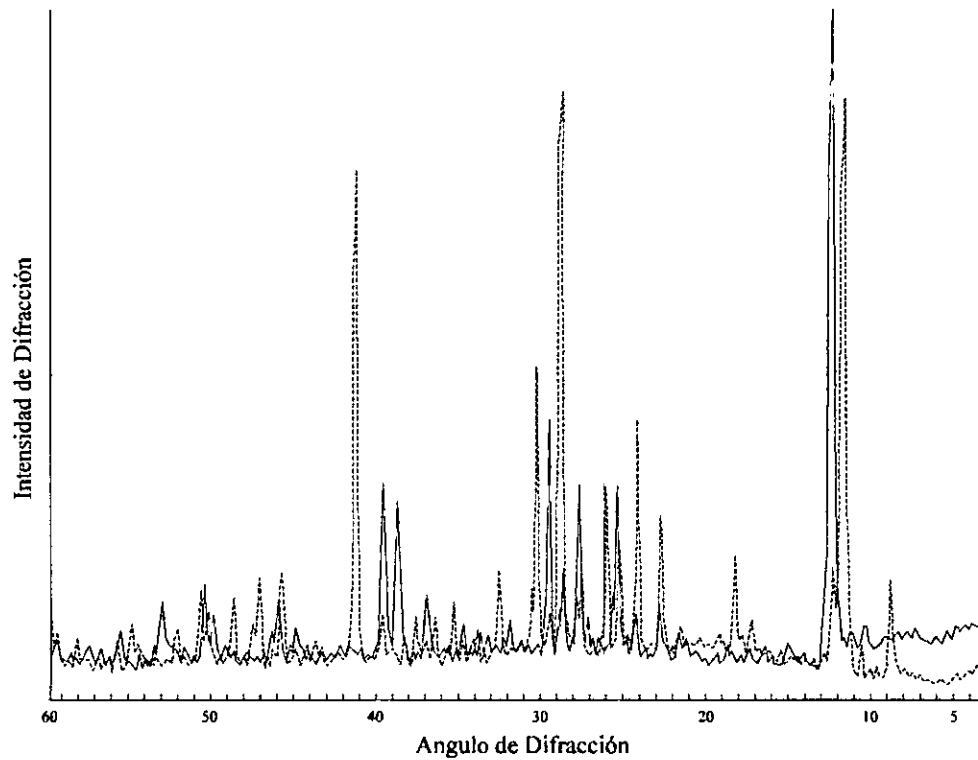


Figura 6.33 Espectros de difracción de rayos X sobrepuestos de las figuras 6.31 y 6.32.

CAPITULO VII

RESULTADOS Y DISCUSION PARTE III. MEDICIONES ELECTROQUIMICAS

En este capítulo se presentan los resultados de la evaluación y determinación de las velocidades de corrosión por medio de la técnica de Tafel para los recubrimientos Fe-Si. Los materiales a evaluar fueron polarizados potenciodinámicamente a ± 2000 mV respecto a su potencial de corrosión a una velocidad de 1 mV/s.

En este caso los recubrimientos Fe-Si fueron aplicados por medio de la técnica de proyección térmica de alta velocidad de oxígeno-combustible (HVOF). Por medio de este procedimiento se logró disminuir la porosidad de los recubrimientos, con lo que el área efectiva de reacción es más cercana al área superficial del recubrimiento. De igual manera, también se evaluó el material base (acero inoxidable 304) y el recubrimiento de anclaje (Ni20Cr) sobre el cual se depositaron los recubrimientos protectores Fe-Si.

7.1 EVALUACION DEL SUSTRATO (Acero Inoxidable 304)

En las figuras 7.1 a 7.5 se muestran las curvas de polarización potenciodinámica para el acero inoxidable 304 evaluado a 600, 700, 800, 900 y 1000°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ a ± 2000 mV respecto al potencial de corrosión a una velocidad de barrido de 1 mV/s.

El comportamiento en la región catódica a todas las temperaturas de prueba fue muy similar, observándose lo siguiente:

- Un aumento en la densidad de corriente a partir del potencial de corrosión hasta un potencial de -470 mV en promedio aproximadamente, y a partir de este punto se observa una disminución en la densidad de corriente hasta un potencial de -1790 mV aproximadamente, a partir del cual se vuelve a observar otro aumento en la densidad de corriente.

Esta disminución en la densidad de corriente entre -470 y -1790 mV puede deberse a que la reducción de alguna especie de vanadio se ve limitada por la difusión de especies nuevas y a partir de -1790 mV se lleva a cabo otro paso de reducción observándose por ello un aumento en la densidad de corriente. Los pasos de reducción pueden ser de especies de vanadio que pasan de V⁵⁺ a V⁴⁺ (hasta

-1790 mV) y de V^{4+} a V^{3+} a partir de -1790 mV. Esto concuerda con los estudios de Mittelstadt y Schwerdfeger^[1] quienes estudiaron el estado de oxidación del V en función del potencial de oxígeno para mezclas VO_x y Na_2O , y observaron que a altos potenciales de oxígeno el valor de x se aproximó a 2.5, indicando con esto que la principal especie de vanadio presente era pentavalente, y que disminuyendo el potencial de oxígeno el valor de x disminuía a valores entre 2.5 y 1.5, indicando que los iones V forman una solución de oxianiones derivados de V^{5+} , V^{4+} y V^{3+} . Además otros estudios^[2,3,4], también señalan que la reducción de los compuestos de V implica cambios de valencia de V^{5+} hasta V^{3+} .

Por otro lado, en la región anódica se observa:

- A 600°C se observa un aumento en la densidad de corriente hasta los 700 mV a partir del cual la densidad de corriente es independiente del potencial que se aplique. En este punto la densidad de corriente es de 650 mA/cm² aproximadamente.
- A 700°C se observa un aumento en la densidad de corriente hasta los 1100 mV a partir del cual la densidad de corriente disminuye hasta los 1550 mV y entonces esta es independiente del potencial que se aplique, en este punto la densidad de corriente es de 430 mA/cm² aproximadamente.
- A 800°C se observa un aumento en la densidad de corriente hasta los 1150 mV a partir del cual la densidad de corriente tiende a disminuir ligeramente hasta una densidad de corriente de 400 mA/cm² aproximadamente.
- A los 900°C existe un aumento en la densidad de corriente hasta los 600 mV a partir del cual la densidad de corriente es independiente del potencial que se aplique, en este punto la densidad de corriente es de 700 mA/cm² aproximadamente.
- A 1000°C se observa un aumento en la densidad de corriente hasta los 500 mV a partir del cual la densidad de corriente es independiente del potencial que se aplique, en este punto la densidad de corriente es de 650 mA/cm² aproximadamente.

Más descriptivo que la tendencia de las curvas de polarización, lo es el análisis del electrodo de trabajo al termino de la prueba. Para esto, los electrodos de trabajo fueron preparados metalográficamente para su análisis por microscopía electrónica de barrido, y en las figuras 7.6 a 7.10 se muestran estos resultados. De estas figuras se puede observar que:

- A 600°C se observa un frente de corrosión uniforme y la presencia de una costra de óxido rico en Cr de aproximadamente 5µm de espesor. Se puede decir que el aumento en la densidad de corriente que se observa hasta los 700 mV (figura 7.1), puede corresponder a la etapa en la cual se desarrolló la costra del óxido de Cr, y una vez que ésta alcanzó un espesor determinado (5µm, probablemente) entonces la velocidad de formación del óxido protector y su disolución por los vanadatos

fueron iguales, y por eso a potenciales mayores la densidad de corriente es independiente del potencial aplicado. Por otro lado, en la costra de vanadatos se observa la presencia de Cr y Fe, esto puede deberse a que antes del desarrollo completo de la costra de óxido, la aleación experimentó un proceso de oxidación-disolución de ambos elementos, y una vez desarrollada la costra de óxido, entonces el Fe difunde a través del óxido de Cr, como se puede observar en la figura 7.6, donde de acuerdo a los mapeos se detecta la presencia de Fe el cual puede estar como óxidos de Fe o espinelas de Fe y Cr.

- A 700°C se observa también un frente de corrosión uniforme, y el espesor del óxido desarrollado es de 3µm aproximadamente. A esta temperatura se observó que el espesor de la costra de depósitos adheridos fue considerable (mayor a 70µm), y de acuerdo a los mapeos de elementos, en ésta se observa la presencia mayoritaria de Cr y Fe, inclusive mayor que la densidad de V. Estas evidencias deben estar relacionadas con el aumento en la densidad de corriente que se observó hasta los 1100 mV (figura 7.2), esto indica que a esta temperatura no se desarrolló una costra de óxido suficientemente protectora, y que la disminución en la densidad de corriente puede deberse a la saturación de la solución por los óxidos o vanadatos de Cr y Fe. Otero y col.^[5] han observado un comportamiento similar debido a la saturación de la solución por óxidos de Cr.
- A 800°C se observa la presencia de picaduras mayores a 60µm de profundidad sobre la superficie del electrodo de trabajo, y la presencia de una capa de óxido de Cr de aproximadamente 2µm de espesor. Dentro de las sales de vanadio se observan precipitados de óxidos de Cr y Fe cerca de la superficie del electrodo, también a partir de esta temperatura se observa la presencia de Ni en cantidades apreciables, y un ligero ataque interno en la aleación. Al igual que a 700°C, el aumento en la densidad de corriente hasta los 1150 mV (figura 7.3) indican que no se formó una capa de óxido lo suficientemente protectora, y que la no dependencia del potencial con la densidad de corriente se puede deber a la saturación de la solución por la presencia de los precipitados de óxidos de Cr y Fe en la superficie del electrodo de trabajo. A 700 y 800°C la densidad de corriente es independiente del potencial prácticamente a los mismos valores.
- A los 900°C también se observa la presencia de picaduras mayores a las 80µm de profundidad sobre la superficie del electrodo de trabajo, además también se observa la presencia zonas bien definidas de precipitados de óxidos de Cr, Fe y Ni, y de vanadatos de Fe en solución. Es importante indicar que la mayoría de los óxidos precipitados se encuentran lejos de la superficie del electrodo de trabajo, y entre éstos y la superficie del electrodo de trabajo se encuentran “rutas de vanadatos” libres de precipitados. De acuerdo a la figura 7.4, el rápido incremento en la densidad de corriente hasta los 600 mV indican un proceso rápido de oxidación de la aleación y de disolución del óxido sin llegarse a formar un óxido protector, ya que aún cuando a partir de este potencial la densidad de corriente es independiente, se observa que ésta es bastante grande (700 mA/cm²) debido a que

no existe una saturación de la solución ya que se observan “rutas de vanadatos” libres de precipitados.

- A 1000°C el aspecto de la superficie del electrodo de trabajo fue completamente diferente a las demás temperaturas, en este caso se observa un óxido bastante grueso (35µm) formado por fases de óxidos de los tres elementos de la aleación. Análisis puntuales realizados a estas fases indican que las fases claras corresponden a óxidos de Fe, Ni y Cr (con un % atómico de 28, 20 y 7 respectivamente, balance oxígeno), y las grises a Cr y Fe (con un % atómico de 27 y 30% respectivamente, balance oxígeno). En este caso ocurrió el desprendimiento de la capa de productos de corrosión por lo que no se observa presencia apreciable de V ni de precipitados de Cr, Fe y Ni. Al igual que a 900°C, el rápido incremento en la densidad de corriente hasta los 500 mV (figura 7.5) muestran que la aleación experimentó un proceso rápido de oxidación y posiblemente de disolución del óxido (ya que no se logró observar la presencia de vanadatos que confirmaran esto), y a potenciales mayores las altas densidades de corriente (650 mA/cm²) indican un proceso de oxidación catastrófica de la aleación, como se confirma de la figura 7.10. Además, el aspecto del electrodo de trabajo también puede estar asociado a la pérdida de la protectividad del Cr₂O₃ debido a la formación de especies volátiles de Cr.

El anterior análisis indica que para el acero inoxidable 304, cualquier perturbación a partir del potencial de corrosión, en la región anódica, la aleación mostrará un proceso de corrosión continuo a 600°C, y de 800 a 1000°C un proceso de corrosión catastrófica. Solo a 700°C se pudo observar claramente una pasivación del material pero a potenciales muy alejados de su potencial de corrosión, pero esto pudo deberse a la saturación de la solución, ya que como se puede observar en la figura 7.7 la densidad de Cr y Fe es mucho mayor que la de V, además el espesor de la capa de óxido es menor que el observado a 600°C (figura 7.6).

7.2 EVALUACION DEL RECUBRIMIENTO BASE (Ni20Cr)

En las figuras 7.11 a 7.15 se muestran las curvas de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr evaluado a 600, 700, 800, 900 y 1000°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ a ±2000 mV respecto al potencial de corrosión a una velocidad de barrido de 1 mV/s, además de aspecto del electrodo de trabajo y mapeos de elementos después de la prueba de polarización.

De estas figuras se puede observar que el comportamiento en la región catódica a todas las temperaturas de prueba fue muy similar, al igual que el caso del acero inoxidable. También en este caso se observa un aumento en la densidad de corriente a partir del potencial de corrosión pero hasta un potencial de -460 mV aproximadamente (valor bastante cercano al del caso del acero inoxidable, -470 mV), y a partir de este punto se observa una disminución en la densidad de corriente hasta un potencial de -1790 mV aproximadamente (igual que en caso del acero inoxidable), a partir del cual se vuelve a observar otro aumento en la densidad de corriente. Este comportamiento se puede explicar de igual manera que el caso anterior. Esta similitud entre los comportamientos en las regiones catódicas para ambos materiales hace suponer que los pasos de reducción que se llevan a

cabo en la solución 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ en principio son independientes o tiene poco efecto la temperatura de experimentación y que el sustrato no tiene influencia en los pasos de reducción.

El análisis de la región anódica y del electrodo de trabajo indican que:

- A 600°C un aumento en la densidad de corriente hasta los 600 mV a partir del cual la densidad de corriente es independiente del potencial que se aplique, en este punto la densidad de corriente es de 660 mA/cm² aproximadamente. A esta temperatura no se observa la formación definida de una capa de óxido de Cr. Pegado al recubrimiento se detecta una zona rica en Cr pero también asociada a la presencia de V. El análisis realizado en la sección 6.2 muestra que este recubrimiento tiene una distribución de elementos muy heterogénea (figura 6.4) con partículas muy ricas en Cr y otras muy pobres, quizá este aspecto no permitió la formación completa de una capa de óxido como se observó para el caso del acero inoxidable 304 (figura 7.6).
- A 700°C se observa un aumento en la densidad de corriente hasta los 500 mV a partir del cual la densidad de corriente es independiente del potencial que se aplique, en este punto la densidad de corriente es de 650 mA/cm² aproximadamente. Se puede observar que existe un incremento en la densidad de corriente a potenciales mucho más bajos que para el caso del acero inoxidable, esto indica que este recubrimiento experimenta altas velocidades de oxidación-corrosión debido a la heterogeneidad de su distribución de elementos, y por tanto tarda más en el establecimiento de una capa protectora de Cr₂O₃. De acuerdo a los mapeos, se puede ver la presencia de una capa de óxido de aproximadamente 4µm, y también la presencia de pequeñas capas de óxido de Cr en la solución de vanadatos, los cuales no corresponden a precipitados, sino más probablemente al desprendimiento de las primeras capas de óxido.
- A 800°C se observa un aumento en la densidad de corriente hasta los 750 mV a partir del cual la densidad de corriente tiende a ser independiente del potencial que se aplique, en este punto la densidad de corriente es de 680 mA/cm² aproximadamente. A esta temperatura se observó un aumento en la densidad de corriente más lento que a 600 y 700°C, ya que los procesos de corrosión son activados térmicamente, en este caso se formó más rápidamente una capa de óxido, pero también se observa que esta era continuamente disuelta ya que se detecta la presencia de precipitados de Cr y Ni asociados con V.
- A los 900°C existe un aumento en la densidad de corriente hasta los 400 mV a partir del cual la densidad de corriente es independiente del potencial que se aplique, en este punto la densidad de corriente es de 750 mA/cm² aproximadamente. El análisis del electrodo de trabajo muestra la presencia precipitados de Cr y Ni asociados con V, y la presencia de una capa delgada (3µm aproximadamente) de óxido rico en Cr más delgada que la observada a 800°C. Esto indica que las reacciones de disolución del óxido protector son más rápidas a esta temperatura.

- A 1000°C se observa un aumento en la densidad de corriente hasta los 200 mV a partir del cual la densidad de corriente es independiente del potencial que se aplique, en este punto la densidad de corriente es de 710 mA/cm² aproximadamente. A esta temperatura se observó la presencia de una capa de óxido de Cr con un espesor de 12µm aproximadamente, sin embargo esta no es lo suficientemente protectora ya que se detecta la presencia de precipitados de Cr y Ni asociados con V, y la penetración de V en el recubrimiento a través de las fronteras de las partículas ricas en Cr y ricas en Ni.

Este análisis indica que en el caso del recubrimiento Ni20Cr, cualquier perturbación a partir del potencial de corrosión, en la región anódica, el recubrimiento mostrará un proceso de corrosión uniforme a 600 y 700°C, y a temperaturas mayores el proceso de corrosión puede ser catastrófico ya que se observó la presencia masiva de precipitados de Cr y Ni en la solución de vanadatos. Además se observa que a potenciales más bajos, que el caso del acero inoxidable, existe un mayor incremento en la densidad de corriente debido a una mayor corrosión del recubrimiento como consecuencia del más lento establecimiento del un óxido protector (esto debido a la heterogeneidad de la estructura del recubrimiento y de la distribución de sus elementos).

7.3 EVALUACION DEL RECUBRIMIENTO Ni20Cr-Fe17Si

En las figuras 7.16 a 7.20 se muestran las curvas de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe17Si evaluado a 600, 700, 800, 900 y 1000°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ a ±2000 mV respecto al potencial de corrosión a una velocidad de barrido de 1 mV/s, además del aspecto del electrodo de trabajo y mapeos de elementos después de la prueba de polarización.

De estas figuras se puede observar que al igual que en los casos anteriores, el comportamiento en la región catódica a todas las temperaturas de prueba fue similar.

El análisis de la región anódica y del electrodo de trabajo indican que:

- A 600°C un aumento en la densidad de corriente hasta los 120 mV, a partir de este potencial existe un cambio en la pendiente V-log i observándose un incremento lento en la densidad de corriente a potenciales mayores a 120 mV. El aspecto del electrodo de trabajo después de la prueba de polarización muestra la formación de una película delgada (3µm de espesor) de SiO₂ sobre su superficie. Es claro el excelente comportamiento de este recubrimiento respecto a los materiales anteriores, ya que en este caso no se observa la presencia apreciable de elementos del recubrimiento en las sales de V, la aparente presencia de Si se puede deber a su inclusión durante la preparación metalográfica de la probeta (el desbaste de las mismas fue con lijas de carburo de silicio).
- A 700°C se observa un aumento en la densidad de corriente hasta los 250 mV, a partir de este potencial existe un cambio en la pendiente observándose un incremento lento en la densidad de corriente a potenciales hasta de 1300 mV,

después de este potencial existe una ligera disminución en la densidad de corriente. A esta temperatura se observa la formación de una capa delgada de SiO_2 y la presencia de películas delgadas de este óxido en las sales de V, también se detecta la presencia de Fe. Este mayor incremento en la densidad de corriente se puede deber al lento establecimiento de una capa continua de SiO_2 ya que este tipo de óxidos tiene una velocidad de crecimiento lenta. Debido a lo anterior se observa la presencia de películas delgadas de este óxido dispersas en las sales de V, pegadas a superficie del recubrimiento, y la presencia de Fe debido a la reacción de este elemento con el V en las zonas no protegidas inicialmente.

- A 800°C se observa un aumento en la densidad de corriente hasta los 500 mV a partir del cual se observa una aparente pasivación del recubrimiento. Sin embargo el análisis del electrodo de trabajo no muestra la presencia visible de una capa de SiO_2 , y se observa la presencia de partículas de este óxido finamente dispersas en las sales de V. Además, no se detecta la presencia apreciable de Fe en las sales de V. Posiblemente si se logró la formación de una capa protectora de SiO_2 que lograra la pasivación del recubrimiento, pero esta fue disuelta por las sales de V por un proceso de disolución física como lo sugiere Shi y Rapp^[6] para el caso de disolución de este tipo de óxidos en sulfato de sodio, ya que este tipo de óxidos aparentemente no forma compuestos con las sales de V^[7,8]. Además de acuerdo a Reidy y col.^[9] la incorporación de partículas de SiO_2 en el fundido disminuye la velocidad de corrosión debido a que modifica las propiedades de transporte, sin embargo Farrell y col.^[10] mencionan que esta incorporación de óxidos al fundido, vía la disolución de los óxidos protectores que forman “dedos” electrónicamente conductores que conectan los electrodos, causa que la fase fundida cambie de conductora iónica a electrónica y en tales casos las mediciones electroquímicas no son confiables (este efecto es más pronunciado en pruebas de películas delgadas que en pruebas de inmersión debido al interespacio más pequeño de los electrodos).
- A los 900°C existe un aumento en la densidad de corriente hasta los 600 mV a partir del cual la densidad de corriente es independiente del potencial que se aplique. A esta temperatura se observa la presencia de una pequeña película ($1\mu\text{m}$) de SiO_2 sobre la superficie del recubrimiento, y la presencia de partículas de este óxido hasta de $3\mu\text{m}$ de diámetro dispersas en la sal cerca de la superficie del recubrimiento. En este caso se observa claramente un cristal de vanadato de Fe como si saliera del recubrimiento, y justamente en su base se aprecia la presencia de partículas de SiO_2 , pareciera que en ese punto el recubrimiento fue incapaz de desarrollar una capa continua de SiO_2 que permitió la oxidación del Fe y su posterior disolución por las sales de V para formar el vanadato de Fe observado.
- A 1000°C se observa un rápido aumento en la densidad de corriente hasta los 200 mV a partir del cual la densidad de corriente es independiente del potencial que se aplique, en este punto la densidad de corriente es de 700 mA/cm^2 aproximadamente. A esta temperatura se observó la destrucción total del recubrimiento base Si. Quizá al no lograrse establecer una capa protectora de SiO_2

el agente corrosivo empezó a atacar los límites entre las partículas del recubrimiento y provocó el desprendimiento de sus partículas quedando éstas dispersas en la sal corrosiva como se observa en las micrografías.

Este análisis indica que en el recubrimiento Ni20Cr-Fe17Si, muestra una alta resistencia a la corrosión en el medio evaluado hasta la temperatura de 800°C, a 900°C el recubrimiento disminuye su resistencia a la corrosión, y a los 1000°C se observa la destrucción total del recubrimiento debido posiblemente al alto intervalo de polarización anódica al que fue sometido. De acuerdo a sus curvas de polarización se observa que este recubrimiento es altamente resistente hasta los 900°C, a potenciales alrededor de su potencial de corrosión.

7.4 EVALUACION DEL RECUBRIMIENTO Ni20Cr-Fe25Si

En las figuras 7.21 a 7.25 se muestran las curvas de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe25Si evaluado a 600, 700, 800, 900 y 1000°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ a ±2000 mV respecto al potencial de corrosión a una velocidad de barrido de 1 mV/s, además del aspecto del electrodo de trabajo y mapeos de elementos después de la prueba de polarización.

De estas figuras se puede observar que al igual que en los casos anteriores, el comportamiento en la región catódica a todas las temperaturas de prueba fue similar.

El análisis de la región anódica de las curvas de polarización y del aspecto de los electrodos de trabajo indican que:

- A 600°C se observa un aumento en la densidad de corriente hasta los 100 mV, y a partir de este potencial existe un cambio en la pendiente observándose un incremento lento en la densidad de corriente a potenciales mayores. El aspecto del electrodo de trabajo después de la prueba de polarización muestra la formación de una película delgada (3µm de espesor) de SiO₂ sobre su superficie, pero en este caso se observa que esta película no es continua ya que existen puntos donde ésta está interrumpida. Además se observa la presencia de restos de las capas iniciales de SiO₂ segregadas en las sales de V. A esta temperatura no se observa presencia apreciable de Fe en solución en las sales de V. Al observar la curva de polarización y el aspecto del electrodo de trabajo, se puede ver el excelente comportamiento de este recubrimiento.
- A 700°C se observa un aumento en la densidad de corriente hasta los 200 mV, y a partir de este potencial existe un cambio en la pendiente observándose un incremento lento en la densidad de corriente a potenciales mayores. El aspecto del recubrimiento muestra de nueva cuenta una película delgada de SiO₂ con discontinuidades en su formación. Además se observa la presencia de partículas de Fe-Si lejos de la superficie del recubrimiento, al parecer en los puntos donde no se estableció una película protectora de SiO₂, ocurrió la penetración del agente corrosivo que provocó el desprendimiento de estas partículas. Lo anterior se puede

observar en la micrografía donde se detecta la presencia de V en algunos puntos del recubrimiento.

- A 800°C se observa un aumento en la densidad de corriente hasta los 200 mV, y a partir de este punto se observa un cambio de pendiente en la curva de polarización mostrando un lento aumento en la densidad de corriente hasta el potencial de 1100 mV, a potenciales mayores se observa una aparente pasivación del recubrimiento. Al igual que en el caso del recubrimiento Fe17Si, el análisis del electrodo de trabajo no muestra la presencia visible de una capa de SiO₂, y se observa la presencia de algunas partículas de Fe-Si dispersa en la sal.
- A los 900°C se observa un aumento en la densidad de corriente hasta los 600 mV a partir del cual ésta es independiente del potencial que se aplique. El análisis del electrodo de trabajo muestra la presencia de una película delgada (1µm) de SiO₂ sobre la superficie del recubrimiento, y la presencia de partículas de este óxido hasta de 30µm de longitud dispersas en la sal cerca de la superficie del recubrimiento. A esta temperatura se observa también la presencia de partículas de Fe-Si segregadas en las sales de V, la densidad de éstas es mayor que la observada a temperaturas menores. Se observa también la formación de SiO₂ a través de la porosidad del recubrimiento en una especie de autosellado. Posiblemente el desarrollo de estos óxidos, en los límites de las partículas de Fe-Si, provoque el desprendimiento de éstas y por ello su presencia en las sales de V.
- A 1000°C se observa un aumento en la densidad de corriente hasta los 100 mV y arriba de este potencial se observa un cambio en la pendiente donde la densidad de corriente aumente más lentamente en función del potencial aplicado hasta un potencial de 800 mV, y a partir de éste la densidad de corriente es independiente del potencial que se aplique. A esta temperatura se observó que el recubrimiento muestra la presencia de una capa gruesa de óxidos de Fe y Si de hasta 80µm de profundidad con un crecimiento irregular hacia adentro del recubrimiento. En los puntos más internos se observa claramente la presencia de cristales de SiO₂. En la superficie del recubrimiento no se observa la presencia abundante de una costra de productos de corrosión, posiblemente parte de ésta se desprendió durante la preparación metalográfica de la probeta, pero de acuerdo a los mapeos es posible observar la gran cantidad de Si presente en esa zona.

De acuerdo al análisis de los electrodos de trabajo se observa que este recubrimiento Ni20Cr-Fe25Si es altamente resistente a la corrosión hasta los 900°C, a potenciales hasta de 2000 mV arriba de su potencial de corrosión, a 1000°C se observó la degradación parcial del recubrimiento debido posiblemente al alto intervalo de polarización anódica al que fue sometido.

7.5 EVALUACION DEL RECUBRIMIENTO Ni20Cr-Fe35Si

En las figuras 7.26 a 7.30 se muestran las curvas de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe35Si evaluado a 600, 700, 800, 900 y 1000°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ a

± 2000 mV respecto al potencial de corrosión a una velocidad de barrido de 1 mV/s, además del aspecto del electrodo de trabajo y mapeos de elementos después de la prueba de polarización.

De estas figuras se puede observar que al igual que en los casos anteriores, el comportamiento en la región catódica, a todas las temperaturas de prueba, fue similar.

El análisis de la región anódica de las curvas de polarización y del aspecto de los electrodos de trabajo indican que:

- A 600°C se observa un aumento en la densidad de corriente sin cambios significativos en su pendiente en todo el intervalo de polarización anódica. El aspecto del electrodo de trabajo después de la prueba de polarización muestra la formación irregular de una película delgada ($2\mu\text{m}$ de espesor) de SiO_2 sobre su superficie. Además se observa la presencia de partículas de SiO_2 segregadas en las sales de V. A esta temperatura tampoco se observa presencia apreciable de Fe en las sales de V. El recubrimiento muestra la presencia de pequeñas grietas en su estructura, al parecer esto es debido a la falta de cohesión en algunas de sus partículas.
- A 700°C se observa un aumento en la densidad de corriente hasta los 100 mV, y a partir de este potencial se observa una aparente pasivación del recubrimiento hasta los 600 mV, para después mostrar un aumento en la densidad de corriente a potenciales mayores. El aspecto del recubrimiento muestra la formación de una película muy fina de SiO_2 ($1\mu\text{m}$ de espesor). Además se observa la presencia de algunas partículas de SiO_2 segregadas en las sales de V. No se observa presencia apreciable de Fe en las sales de V. Nuevamente es posible observar la presencia de pequeñas grietas en la estructura del recubrimiento debido a la falta de cohesión de algunas de sus partículas.
- A 800°C se observa un aumento en la densidad de corriente hasta los 400 mV, y a partir de este punto se observa un cambio de pendiente en la curva de polarización mostrando un lento aumento en la densidad de corriente hasta el potencial de 1000 mV, a potenciales mayores se observa una aparente pasivación del recubrimiento. En la costra de depósitos se observa la presencia de películas y partículas de SiO_2 , y también la presencia de cristales de Fe asociados con V. De acuerdo a los mapeos se detecta la presencia de V dentro del recubrimiento. Como se observó a 600 y 700°C , la falta de cohesión de algunas partículas del recubrimiento podrían haber facilitado la penetración del agente corrosivo, y esto pudo haber ocurrido hasta los 1000 mV. El cambio de pendiente observado a los 400 mV puede corresponder a la formación de las películas de SiO_2 que quedaron segregadas en las sales de V, y la pasivación observada arriba de los 1000 mV corresponde al establecimiento de la película de SiO_2 observada en la superficie del recubrimiento que impidió la posterior penetración del V.
- A los 900°C se observa un rápido aumento en la densidad de corriente hasta los 500 mV, y a potenciales mayores se observa una aparente pasivación del

recubrimiento. El análisis del electrodo de trabajo muestra la presencia de una película delgada ($2\mu\text{m}$) de SiO_2 sobre la superficie del recubrimiento, y la presencia de partículas de este óxido dispersas en la sal. Dentro del recubrimiento fue posible detectar la presencia de una gran grieta, de hasta $13\mu\text{m}$ de ancho, dentro de la cual se desarrolló una película de SiO_2 de las mismas dimensiones. Dentro de esta grieta también se detectó la presencia de V. La aparente pasivación del recubrimiento parece obedecer al desarrollo de la película de SiO_2 sobre su superficie, y al gran óxido que selló la grieta observada.

- A 1000°C se observa un rápido aumento en la densidad de corriente hasta los 150 mV y arriba de este potencial se observa que la densidad de corriente es independiente del potencial aplicado. A esta temperatura se observa que los productos de corrosión adheridos a la superficie del recubrimiento tienen una gran densidad de partículas de SiO_2 (mayor que la presencia de V) y no se detecta la presencia apreciable de Fe. El rápido aumento en la densidad de corriente observado hasta los 150 mV, puede corresponder a una continua disolución o desprendimiento y regeneración de la capa de SiO_2 que impidió una reacción apreciable entre en Fe y el V.

El recubrimiento Ni20Cr-Fe35Si mostró defectos en su estructura que permitieron la penetración del agente corrosivo, y solo a 1000°C no se detectó la presencia de grietas. Observando las micrografías de 600 a 1000°C , se puede observar que la microestructura del recubrimiento se vio modificada, posiblemente debido a una homogeneización de las fases presentes con lo cual se aumentó gradualmente la cohesión de sus partículas.

7.6 EVALUACION DEL RECUBRIMIENTO Ni20Cr-Fe45Si

En las figuras 7.31 a 7.35 se muestran las curvas de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe45Si evaluado a 600, 700, 800, 900 y 1000°C en $80\%\text{V}_2\text{O}_5$ - $20\%\text{Na}_2\text{SO}_4$ a ± 2000 mV respecto al potencial de corrosión a una velocidad de barrido de 1 mV/s, además del aspecto del electrodo de trabajo y mapeos de elementos después de la prueba de polarización.

De estas figuras se puede observar que al igual que en los casos anteriores, el comportamiento en la región catódica, a todas las temperaturas de prueba, fue similar.

El análisis de la región anódica de las curvas de polarización y del aspecto de los electrodos de trabajo indican que:

- A 600°C se observa un aumento en la densidad de corriente hasta los 100 mV, y a partir de este potencial la densidad de corriente es constante con un valor de 25 mA/cm^2 en promedio. El aspecto del electrodo de trabajo después de la prueba de polarización muestra la formación de una película delgada ($2\mu\text{m}$ de espesor) de SiO_2 sobre su superficie. Además se observa la presencia de partículas de SiO_2 segregadas en las sales de V. A esta temperatura tampoco se observa presencia apreciable de Fe en las sales de V.

- A 700°C se observa un aumento en la densidad de corriente hasta los 130 mV, y a partir de este potencial se observa una aparente pasivación del recubrimiento. El aspecto del recubrimiento no muestra la formación de una película de SiO₂ debido posiblemente al desprendimiento de los depósitos adheridos a su superficie durante su preparación metalográfica. Se observa la presencia de una gran cantidad de partículas de SiO₂ segregadas en las sales de V, y poca densidad de Fe.
- A 800°C se observa un aumento en la densidad de corriente hasta los 100 mV, y a partir de este potencial se observa una aparente pasivación hasta los 800 mV, y a potenciales mayores se observa un ligero incremento en la densidad de corriente. En la superficie del recubrimiento es posible observar la formación de una película muy delgada de SiO₂ de aproximadamente 1µm de espesor. La formación de esta película de óxido provocó dentro del recubrimiento una zona de aproximadamente 5µm de profundidad agotada en Si. En los depósitos adheridos al recubrimiento no se observa la presencia de Fe.
- A los 900°C se observa un aumento en la densidad de corriente hasta los 100 mV, y hasta los 800 mV se observa un aumento más lento en la densidad de corriente, a potenciales mayores se presenta una aparente pasivación del recubrimiento. El análisis del electrodo de trabajo muestra la presencia de una película delgada (3µm) de SiO₂ sobre la superficie del recubrimiento. La formación de esta película de óxido provocó dentro del recubrimiento una zona de aproximadamente 30µm de profundidad agotada en Si, y en esta zona se observa la presencia de V. Posiblemente la difusión de Si hacia la superficie provocó la presencia de porosidad en esta zona lo cual permitió la penetración del agente corrosivo antes de la formación completa de la capa protectora de SiO₂. A esta temperatura tampoco se observa la presencia de Fe en las sales de V.
- A 1000°C se observa un rápido aumento en la densidad de corriente hasta los 150 mV y arriba de este potencial se observan aumentos y disminuciones en la densidad de corriente hasta los 420 mV, a potenciales arriba de este valor la densidad de corriente es independiente del potencial aplicado. Sobre la superficie del recubrimiento se observa la formación de una película delgada (4µm) de SiO₂. Al igual que a 800 y 900°C, la formación de esta película de óxido provocó dentro del recubrimiento una zona agotada en Si pero en este caso con una profundidad de aproximadamente 35µm. En esta zona se observa también la presencia de V. En los depósitos adheridos se observa la presencia de algunas partículas de SiO₂ y de poco Fe.

El recubrimiento Ni20Cr-Fe45Si muestra una alta resistencia a la corrosión en todo el intervalo de temperaturas. Aunque a 900 y 1000°C se observa la presencia de V en la zona agotada en Si, una vez que se ha desarrollado la capa de óxido protector éste ya no penetra, además el V que logra penetrar permanece atrapado y aparentemente no reacciona con el recubrimiento.

7.7 EVALUACION DEL RECUBRIMIENTO Ni20Cr-Fe75Si

En las figuras 7.36 a 7.40 se muestran las curvas de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe45Si evaluado a 600, 700, 800, 900 y 1000°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ a ± 2000 mV respecto al potencial de corrosión a una velocidad de barrido de 1 mV/s, además del aspecto del electrodo de trabajo y mapeos de elementos después de la prueba de polarización.

De estas figuras se puede observar que al igual que en los casos anteriores, el comportamiento en la región catódica, a todas las temperaturas de prueba, fue similar.

El análisis de la región anódica de las curvas de polarización y del aspecto de los electrodos de trabajo indican que:

- A 600°C se observa un aumento en la densidad de corriente hasta los 50 mV, y a partir de este potencial se observa un lento aumento en la densidad de corriente respecto al potencial aplicado. El aspecto del electrodo de trabajo después de la prueba de polarización muestra la formación de una película delgada (1 μ m de espesor) de SiO₂ sobre su superficie. En las sales de V no se observa la presencia de SiO₂ ni la presencia de Fe.
- A 700°C se observa un aumento en la densidad de corriente hasta los 30 mV, y a partir de este potencial se observa un lento aumento en la densidad de corriente respecto al potencial aplicado. Debido al desprendimiento de los productos de corrosión adheridos a la superficie del recubrimiento no se observa la presencia de una película de SiO₂. No se observa la presencia de Fe en las sales de V.
- A 800°C se observa un aumento en la densidad de corriente hasta los 120 mV, y a partir de este potencial se observa una aparente pasivación del recubrimiento. Sin embargo el análisis del electrodo de trabajo no muestra la formación una película continua de SiO₂, y sí la penetración de V a través del recubrimiento. Posiblemente el cambio en la densidad de corriente observado a los 1100 mV corresponda a la fractura del óxido protector con lo cual se permitió la penetración del agente corrosivo observado. En los depósitos adheridos al recubrimiento no se observa la presencia de Fe.
- A los 900°C se observa un rápido aumento en la densidad de corriente hasta los 100 mV, y hasta los 700 mV se observa un aumento más lento en la densidad de corriente, a potenciales mayores la densidad de corriente es independiente del potencial aplicado. El análisis del electrodo de trabajo muestra la presencia de gruesa película (20 μ m) de SiO₂ sobre la superficie del recubrimiento. Posiblemente la rápida formación de esta película de óxido permitió la presencia de imperfecciones que posibilitaron la penetración del agente corrosivo, sin llegar este al recubrimiento. A esta temperatura tampoco se observa la presencia de Fe en las sales de V.

- A 1000°C se observa un aumento en la densidad de corriente hasta los 200 mV y arriba de este potencial se observa un cambio en la pendiente indicando un mayor aumento en la densidad de corriente hasta los 700 mV, después de este potencial la densidad de corriente es independiente del potencial aplicado. Sobre la superficie del recubrimiento se observa la presencia de gruesa película (40µm) de SiO₂, y al igual que a 900°C, dentro de esta gruesa capa se detecta la presencia de V. A esta temperatura tampoco se observa la presencia de Fe en las sales de V.

El recubrimiento Ni20Cr-Fe75Si muestra una alta resistencia a la corrosión en todo el intervalo de temperaturas. Aunque a 900 y 1000°C se observó el crecimiento de una gruesa capa de SiO₂, esta impidió que el agente corrosivo penetrara hasta el recubrimiento.

7.8 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL POTENCIAL DE CORROSION

La figura 7.41 muestra el efecto de la temperatura sobre el potencial de corrosión de los materiales evaluados. En general se observa que todos los materiales tienen la misma tendencia, es decir, una disminución en el potencial de corrosión al aumentar la temperatura de experimentación.

Contrario a lo observado por Ratzler-Scheibe^[11] y Nishikata y Haruyama^[12] quienes indican que las aleaciones con más baja resistencia a la corrosión tienen el potencial de corrosión más bajo, en este caso no se observa claramente esta tendencia. Respecto a los materiales con Cr aquí sí parece observarse esta tendencia, ya que el acero inoxidable tiene potenciales de corrosión más bajos que el recubrimiento Ni20Cr, y como se observó en las secciones anteriores, el acero inoxidable mostró una mayor degradación que el recubrimiento Ni20Cr. Respecto a los recubrimientos Fe-Si, solo a 900 y 1000°C se puede diferenciar claramente lo anterior, ya que los recubrimientos Fe17Si y Fe35Si son los que tienen el potencial de corrosión más bajo, y efectivamente el primero mostró la mayor degradación, y el segundo un desempeño pobre debido a la falta de cohesión de sus partículas.

Esta observación confirma que en el caso de los recubrimientos, el incremento en la resistencia a la corrosión depende tanto de la concentración del elemento protector (por la formación más rápida una costra de óxido protector) como de las características y propiedades del recubrimiento (tamaño de partícula, porosidad, etc.).

7.9 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CORRIENTE DE CORROSION

Para la determinación de la velocidad de corrosión a partir de la densidad de corriente, calculada por la extrapolación de las ramas anódica y catódica de las curvas de polarización, se requiere conocer el peso equivalente del espécimen que se corroe^[13, 14], y en el caso específico de las aleaciones este peso equivalente se calcula usando las fracciones atómicas de cada componente con las suposiciones de que todos los componentes y fases presentes se oxidan a la misma velocidad. Esta suposición dista mucho de la realidad, al menos en los procesos de corrosión por sales fundidas, por lo que consideramos que la velocidad de corrosión que se obtiene con esta suposición puede dar lugar a medidas erróneas que aquellas obtenidas por pérdida de peso. Además de acuerdo a Ratzler-

Scheibe^[15] la densidad de corriente de corrosión es equivalente a la velocidad de corrosión y por tanto ésta puede considerarse como una medida de la resistencia a la corrosión de los materiales. Por estos motivos en este estudio solo se reporta la densidad de corriente de corrosión determinada de las curvas de polarización en el intervalo de ± 200 mV de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 2.5.1.

En la figura 7.42 se muestra el efecto de la temperatura sobre la densidad de corriente de corrosión para los materiales evaluados. En general se puede observar que el comportamiento de los materiales se asocian de manera natural en dos grupos, los materiales que contienen Cr, y los materiales que contienen Si. Del grupo que contienen Cr se puede observar que el acero inoxidable 304 es el que muestra la mayor velocidad de corrosión, seguido del recubrimiento Ni20Cr, lo anterior esta de acuerdo con las observaciones mostradas en la sección 7.1 y 7.2. En cuanto al segundo grupo se puede observar que las velocidades de corrosión son mucho más bajas que las del primer grupo, esto confirma la alta resistencia a la corrosión de los recubrimientos base Si. A 900 y 1000°C los recubrimientos Fe45Si y Fe75Si son los que muestran las velocidades de corrosión más bajas de todos los materiales evaluados. Además si consideramos el criterio mencionado por Ratzerscheibe^[11] quien señala que el valor del potencial de corrosión (más positivo) para una aleación y su correspondiente densidad de corriente (más pequeña) indican que aleación es más resistente a la corrosión, entonces también los recubrimientos Fe45Si y Fe75Si son los más resistentes a la corrosión.

Sin embargo aún cuando el criterio de densidad de corriente más bajo y potencial de corrosión más positivo, señalan que estas dos formulaciones son las más resistentes, el análisis del electrodo de trabajo indica que sólo el recubrimiento Fe45Si fue el que soportó las condiciones más anódicas y por tanto posee mayor estabilidad. De igual manera al analizar la figura 7.43 se puede apreciar que estas dos formulaciones son las únicas que tuvieron una tendencia definida en sus ramas anódicas (en función de la temperatura de experimentación), y que en particular el recubrimiento Fe45Si es el que muestra corrientes límite bien definidas a valores de potencial más bajos, y que las densidades de corriente de estas corrientes límite son más bajas que las que se podrían observar en el caso del recubrimiento Fe75Si.

Las densidades de corriente obtenidas parecieran demasiado altas, sin embargo hay que considerar que éstas son las obtenidas para condiciones iniciales de experimentación, y que para tiempos de prueba prolongados éstas tenderán a disminuir debido a la formación de capas de óxidos protectores y a la saturación de la solución por las reacciones de disolución de los óxidos protectores. Los estudios de Otero y col.^[5] realizados en mezclas V_2O_5 -40% Na_2SO_4 muestran valores de densidad de corriente de 110 mA/cm² en la primera hora de experimentación y después de 150 horas ésta se estabiliza a valores abajo de 10 mA/cm². Además de acuerdo a Paul y Daniel^[16], las velocidades de corrosión determinadas por técnicas electroquímicas siempre son más altas que las obtenidas por técnicas de pérdida de peso debido a que las primeras siempre utilizan volúmenes de solución más grandes y sus tiempos de prueba son más cortos.

REFERENCIAS

1. Mittelstadt and K. Schwerdfeger. "The dependence of the oxidation state of vanadium on the oxygen pressure in melts of VO_x , $\text{Na}_2\text{O-VO}_x$, and $\text{CaO-SiO}_2\text{-VO}_x$ ", Metallurgical Transactions B, Vol. 21B, (1990), pp 111-120.
2. D.Z. Shi, J.C. Nava, and R.A. Rapp. "Electrochemical reactions by NaVO_3 and Na_2CrO_4 solutes in fused Na_2SO_4 ", High Temperature Materials Chemistry IV, (Electrochemical Soc.) USA, 1987, pp 1-25.
3. X. Zheng and R.A. Rapp. "Electrochemical impedance study of platinum electrode in fused Na_2SO_4 -10 mole percent NaVO_3 melts", Journal Electrochemical Society, Vol 142, No. 1, 1995, pp 142-148.
4. P.S. Sidky and M.G. Hocking. "The hot corrosion of Ni-based ternary alloys and superalloys for application in gas turbinas employing residual fuels", Corrosion Science, vol. 27, No. 5 (1987), pp 499-530.
5. E. Otero, A. Pardo, J. Hernandez y P. Hierro. "Influencia del tiempo y de la temperatura en la resistencia a la corrosi3n de superaleaciones Ni-Cr-Nb en presencia de mezclas $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ fundidas", Revista de Metalurgia Madrid, Vol 26, No 1, 1990, pp 26-30.
6. D.Z. Shi and R.A. Rapp. "The solubility of SiO_2 in fused Na_2SO_4 at 900°C ", J. Electrochem. Soc., Vol 133, No 4, 1986, pp849-850.
7. P. Elliott and T.J. Taylor. "Some aspects of silicon coatings under vanadic attack", in D.R. Holmes and A. Rahmel (eds.), Materials and Coatings to Resist High Temperature Corrosion, Applied Science Publishers LTD, London, 1978, pp 353-366.
8. T.J. Taylor and P. Elliott. "Aspects of vanadic corrosion of silicon-coated nickel chromium alloys", CORROSION/87 (Houston TX, NACE International, 1987), paper 476.
9. R. Reidy, D-H. Kim, J. Patton and G. Simkovich. "High temperature oxidation and electrochemical studies related to hot corrosion", Final Technical Report, Office of Naval Research, Contract No. N0014-91-J-1528, May 1992.
10. D.M. Farrell, F.H. Stott, G. Rocchini and A. Colombo. "The influence of electrochemical processes on high-temperature corrosion reactions in combustion systems", Materials at High Temperatures, Vol 10, No 1, 1992, pp 11-19.
11. H.-J. Ratzler-Scheibe. "Hot corrosion resistance of coated and uncoated superalloys investigated by electrochemical experiments in molten sulphates", in Materials for Advanced Power Engineering, Part II, D. Coutsouradis et al (Eds.), Kluwer Academic Publishers, 1994, pp 1357-1366.
12. A. Nishikata and S. Haruyama. "Electrochemical monitoring of the corrosion of Ni, Fe, and their alloys in molten salts", Corrosion, Vol 42, No 10, 1986, pp 578-584.
13. S.W. Dean. "Electrochemical methods of corrosion testing", CORROSION/76 (NACE International, Houston, TX), paper 113, 1976.
14. J.R. Scully. "Electrochemical", in Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation, R. Baboian (Ed.), ASTM Manual Series MNL 20, Philadelphia, PA, USA, 1995, pp 75-90.
15. H.-J. Ratzler-Scheibe. "Electrochemical studies of uncoated and coated Ni-base superalloys in molten sulfate", 4th International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials, Les EMBIEZ (Var) France, May 20-24, 1996.
16. L.D. Paul and P.L. Daniel. "An electrochemical test method for predicting rates of corrosion by fireside molten salts in boilers", CORROSION/88 (NACE International, Houston, TX), paper 139, 1988.

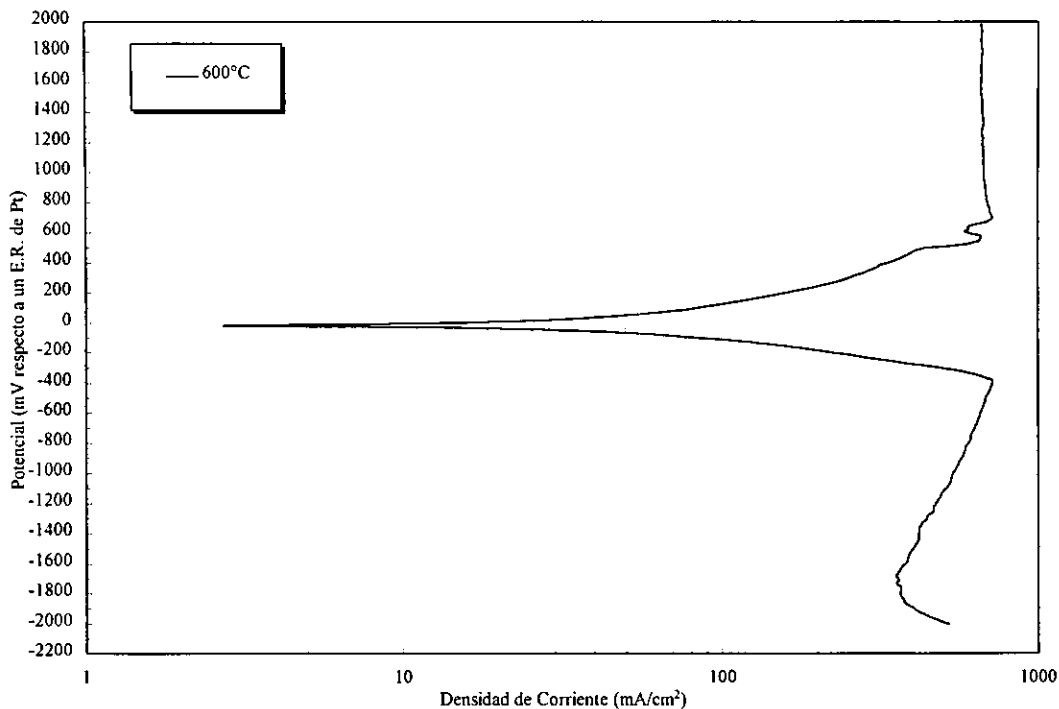


Figura 7.1 Curva de polarización potenciodinámica para el acero inoxidable 304 a 600°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄.

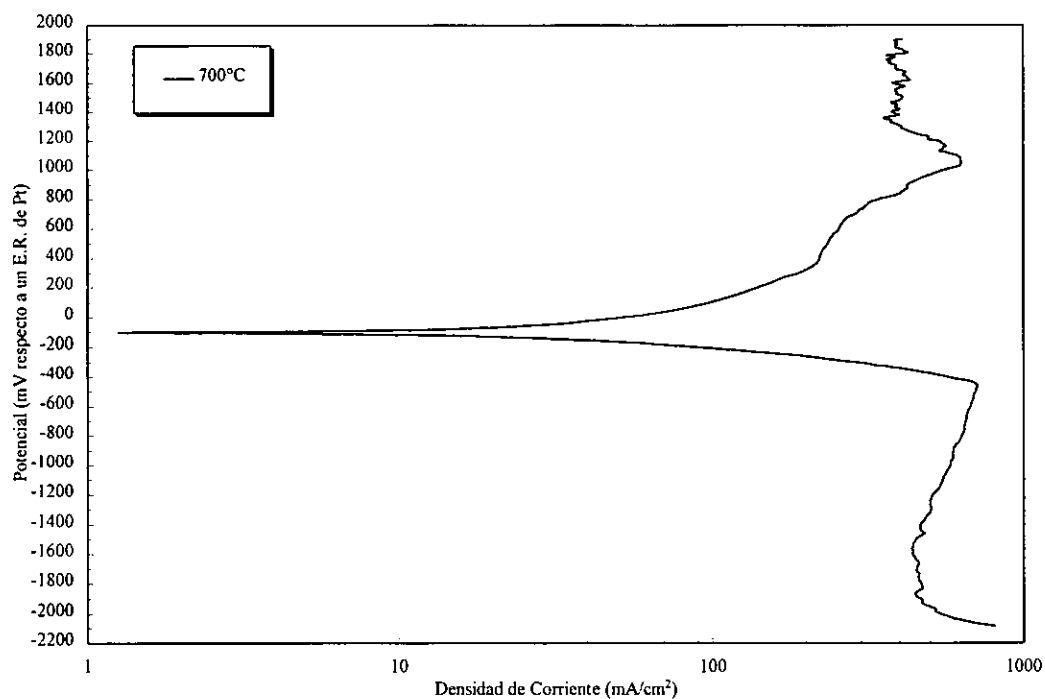


Figura 7.2 Curva de polarización potenciodinámica para el acero inoxidable 304 a 700°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄.

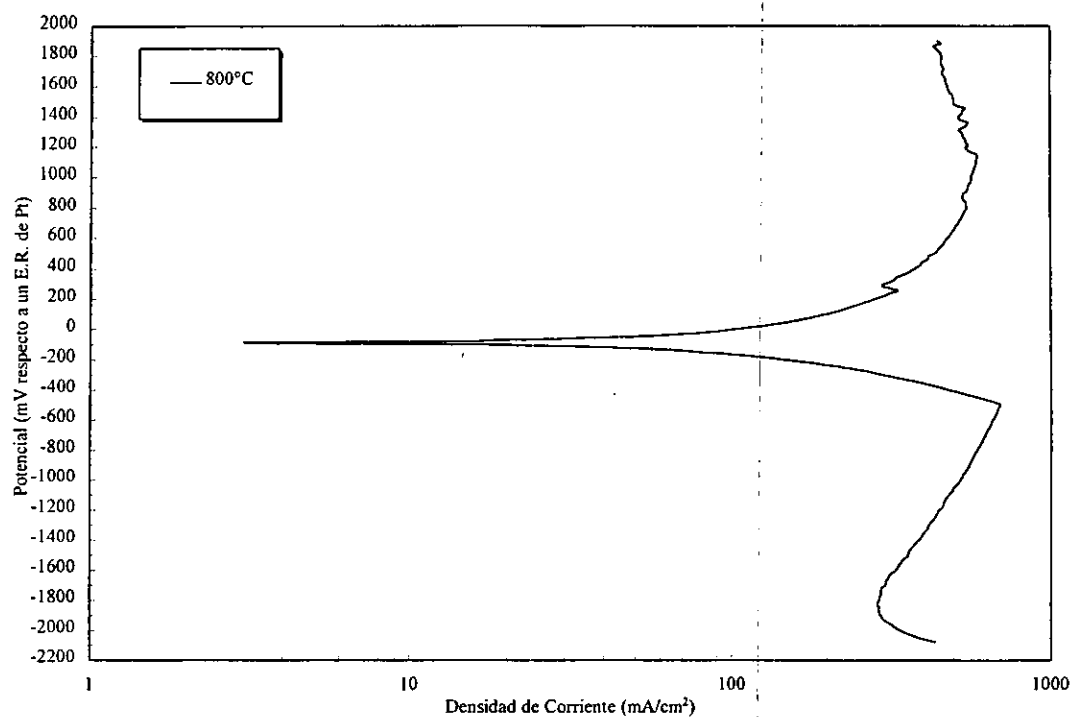


Figura 7.3 Curva de polarización potenciodinámica para el acero inoxidable 304 a 800°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄.

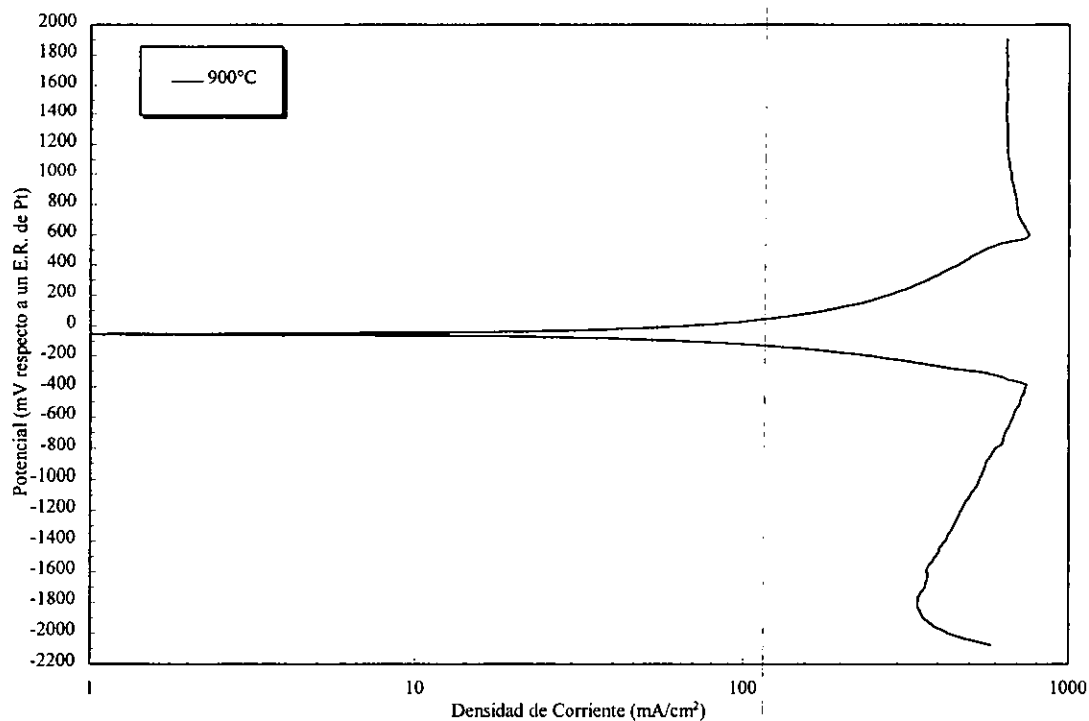


Figura 7.4 Curva de polarización potenciodinámica para el acero inoxidable 304 a 900°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄.

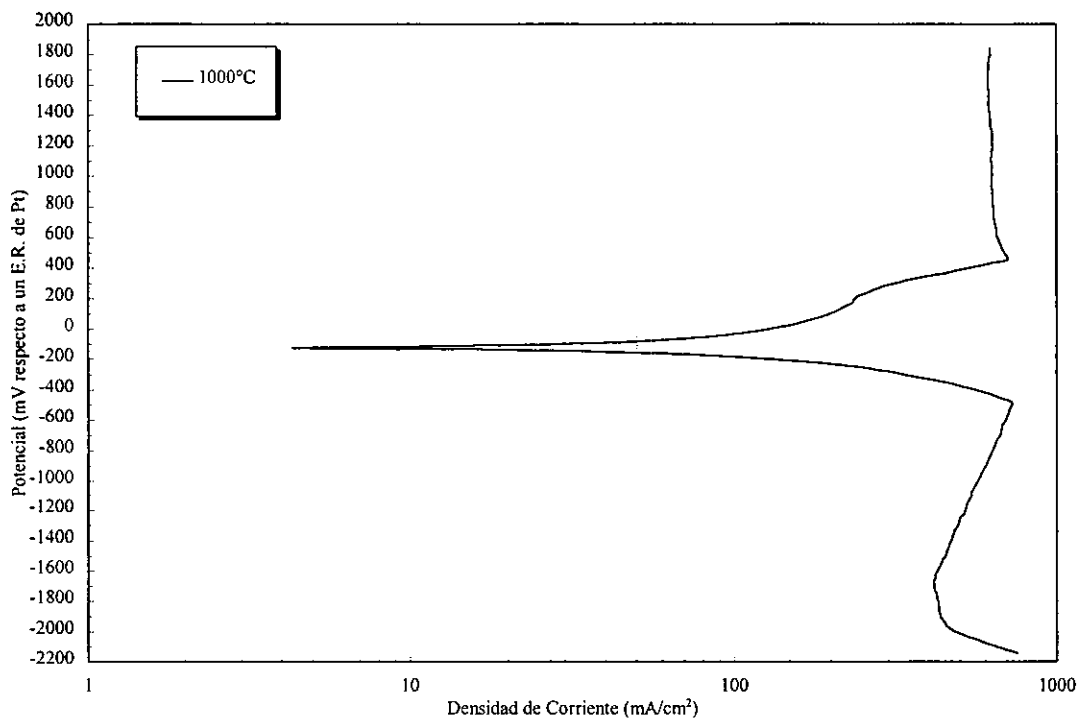


Figura 7.5 Curva de polarización potenciodinámica para el acero inoxidable 304 a 1000°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄.

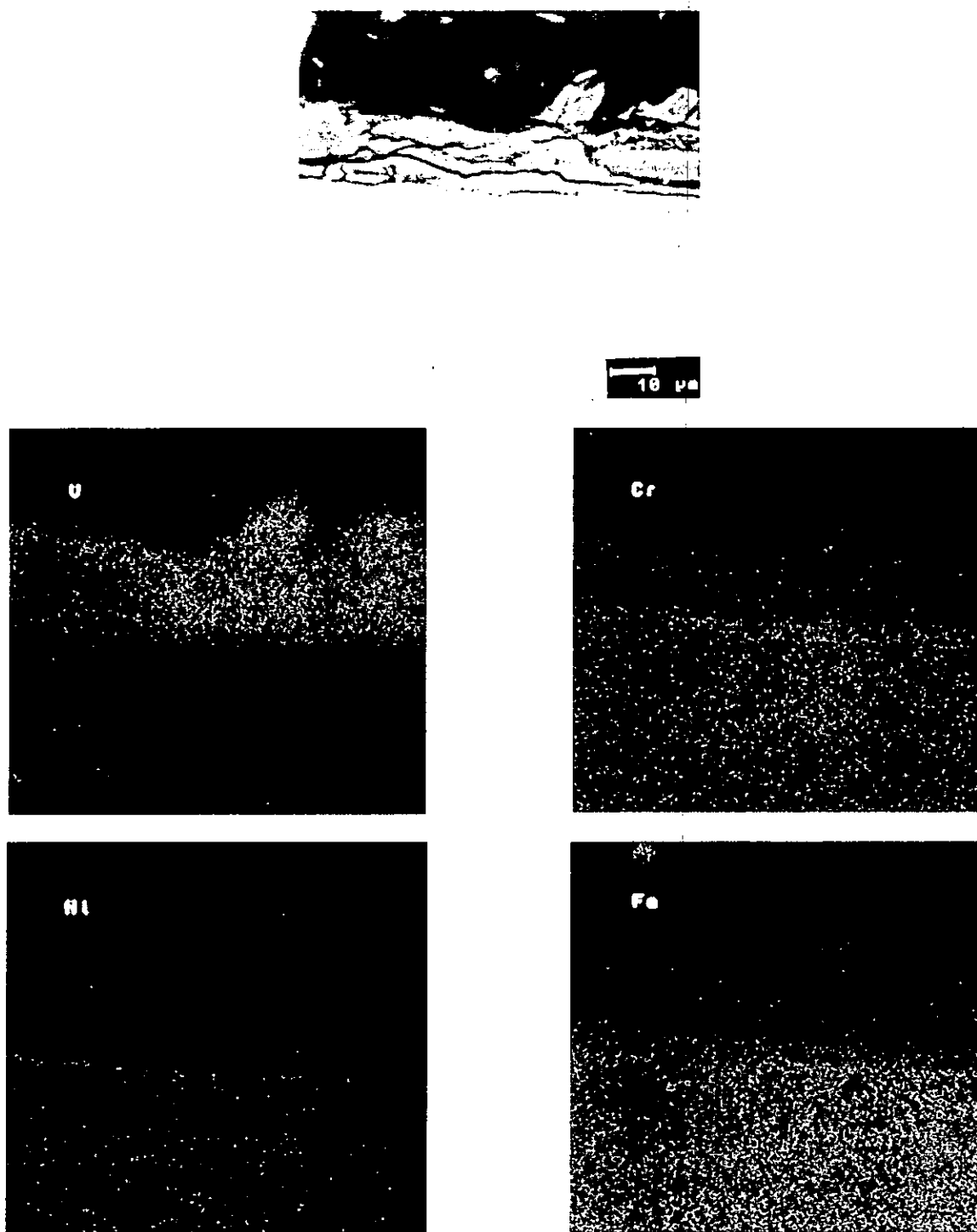


Figura 7.6 Aspecto del electrodo de trabajo de acero inoxidable 304 evaluado a 600°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ y mapeos de V, Cr, Ni y Fe.

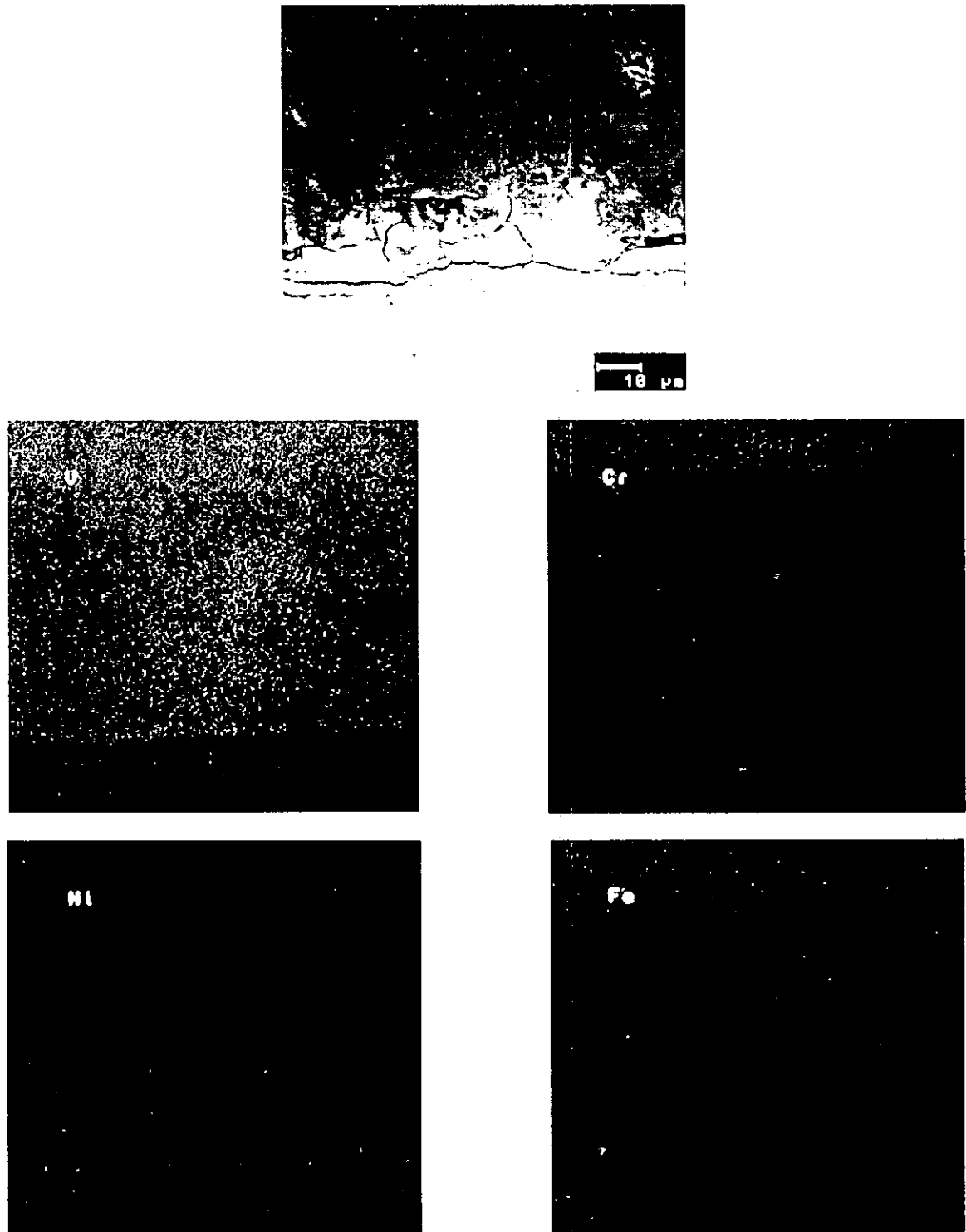


Figura 7.7 Aspecto del electrodo de trabajo de acero inoxidable 304 evaluado a 700°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ y mapeos de V, Cr, Ni y Fe.

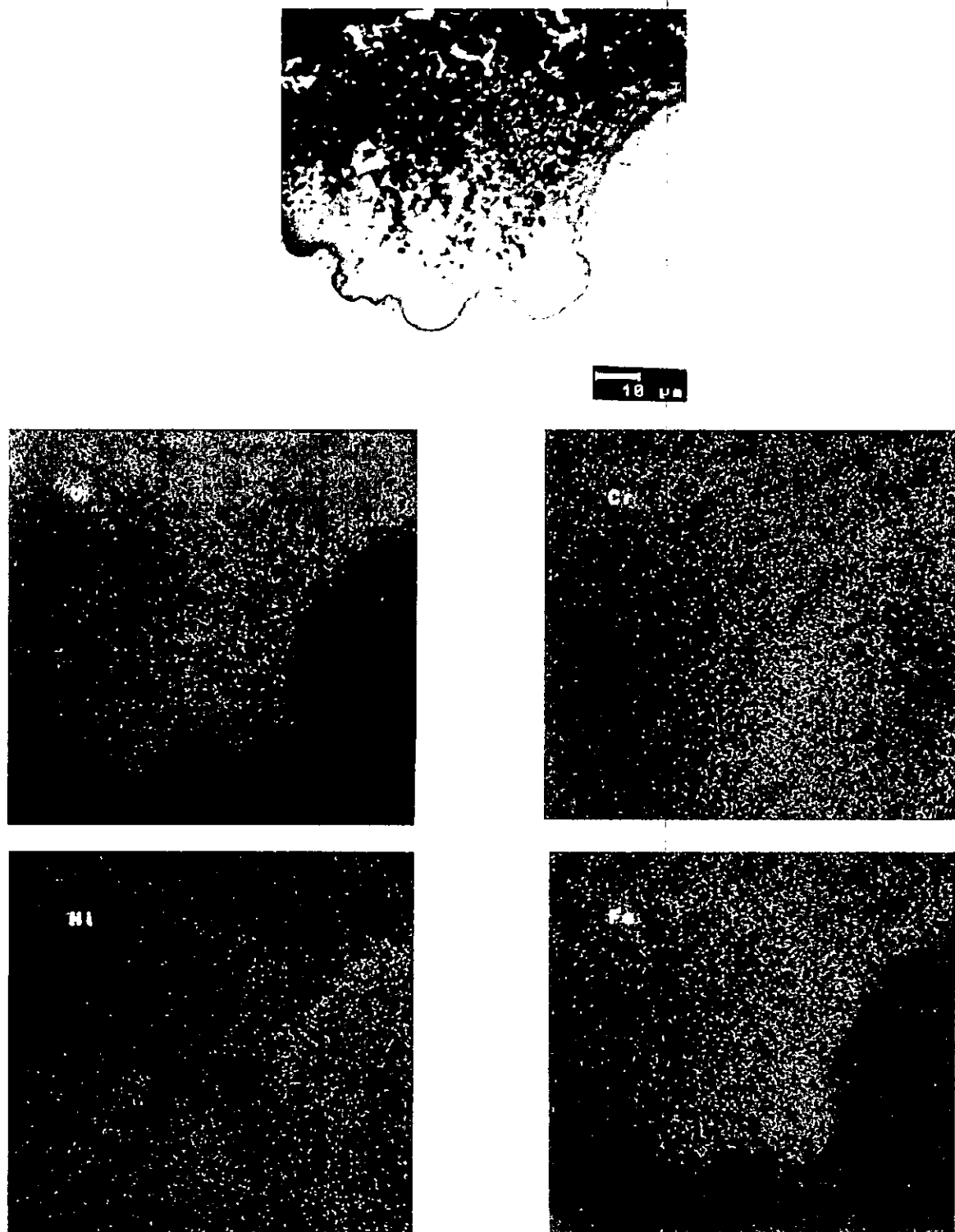


Figura 7.8 Aspecto del electrodo de trabajo de acero inoxidable 304 evaluado a 800°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ y mapeos de V, Cr, Ni y Fe.

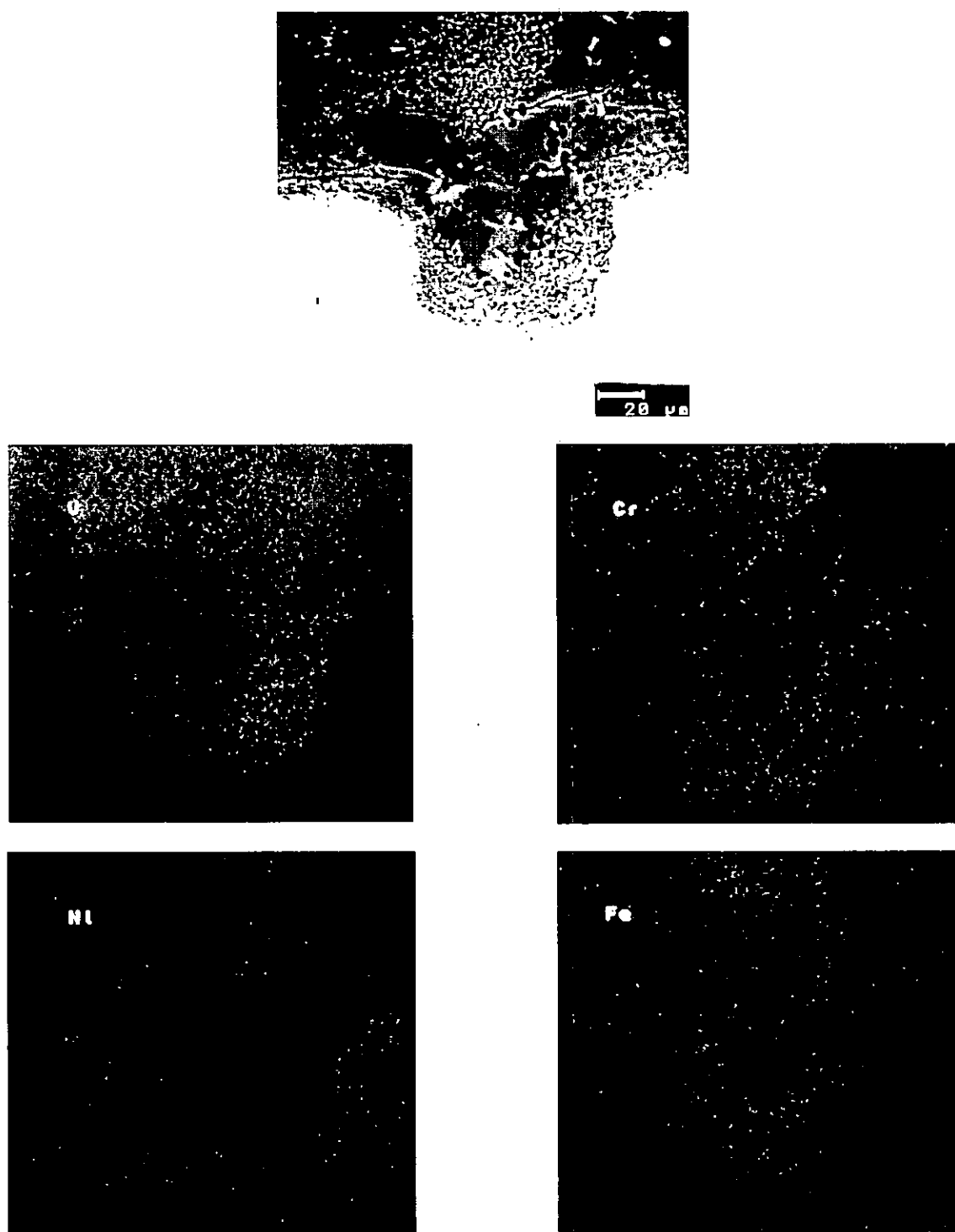


Figura 7.9 Aspecto del electrodo de trabajo de acero inoxidable 304 evaluado a 900°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ y mapeos de V, Cr, Ni y Fe.

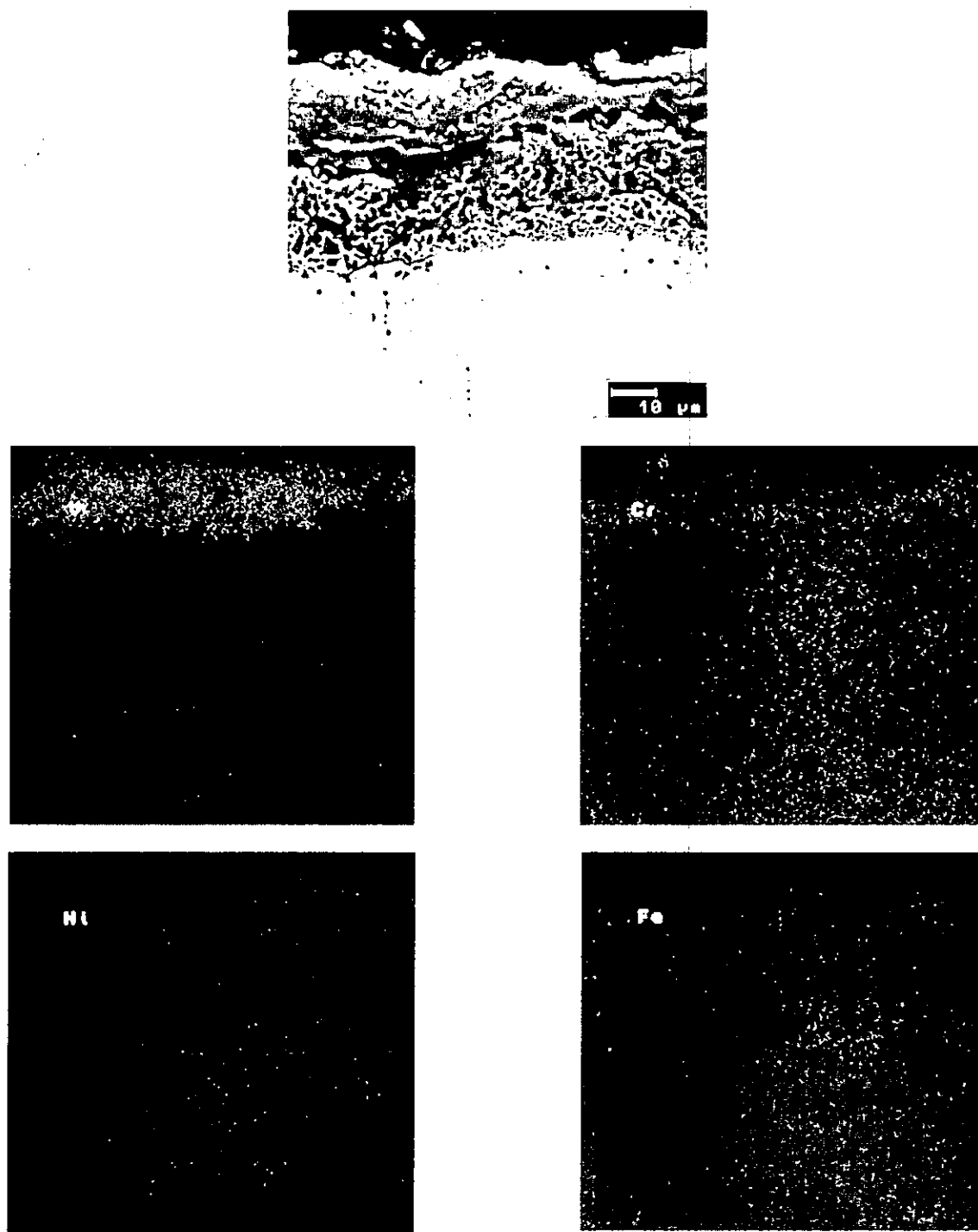


Figura 7.10 Aspecto del electrodo de trabajo de acero inoxidable 304 evaluado a 1000°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ y mapeos de V, Cr, Ni y Fe.

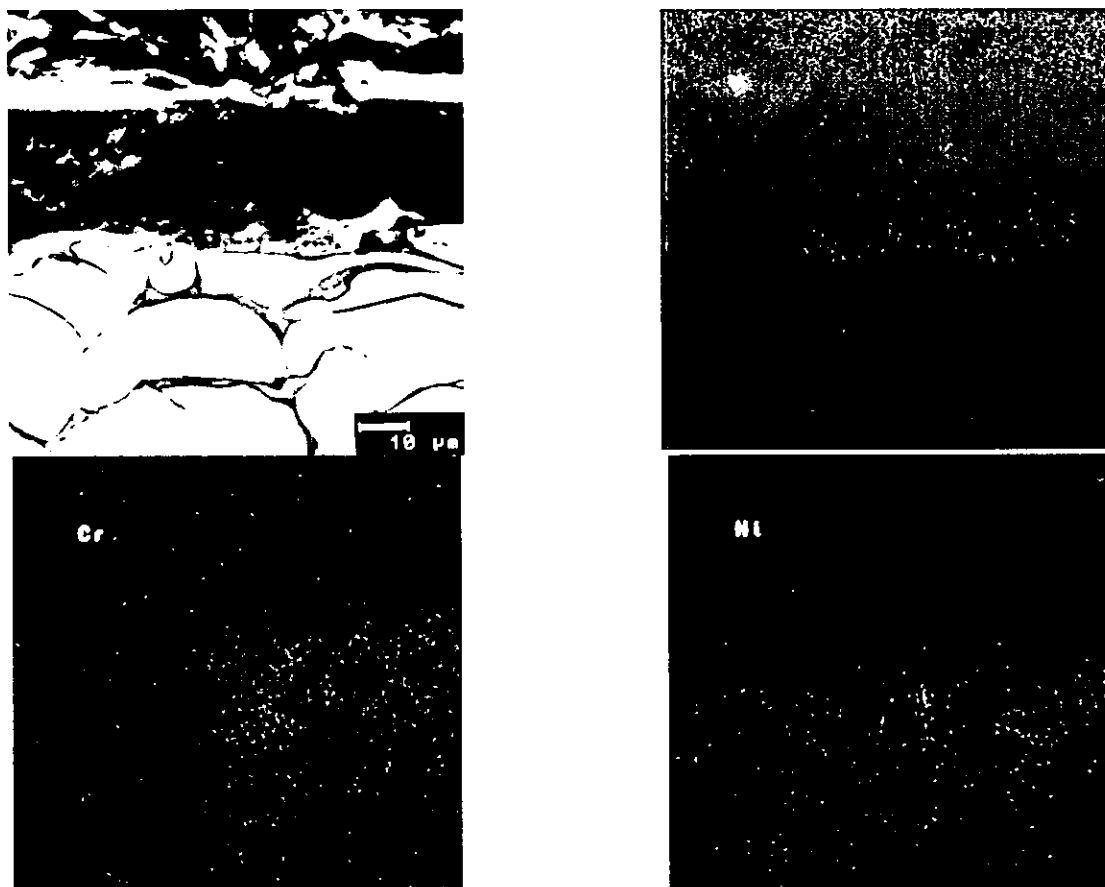
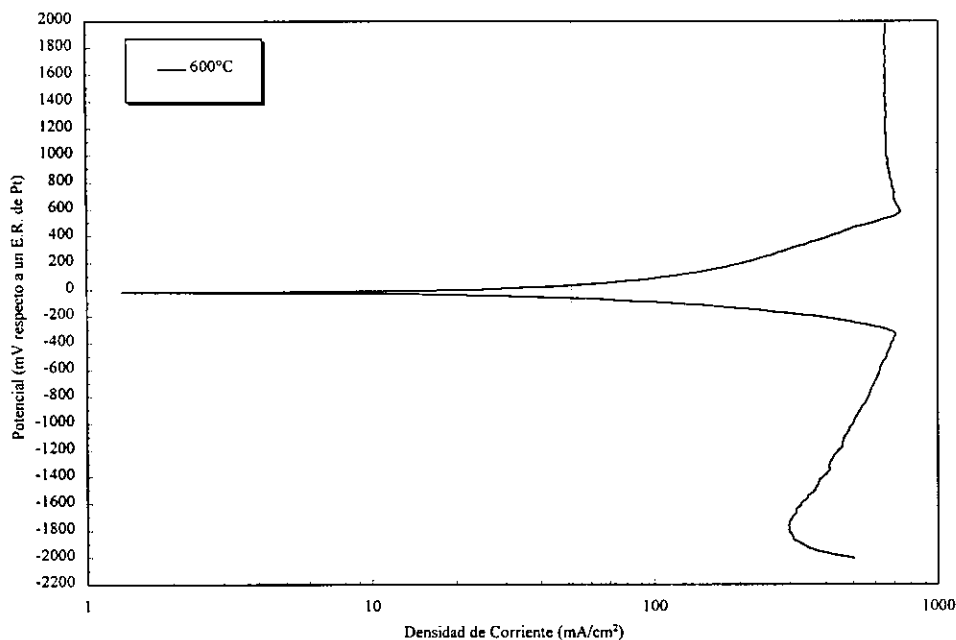


Figura 7.11 Curvas de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr a 600°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.

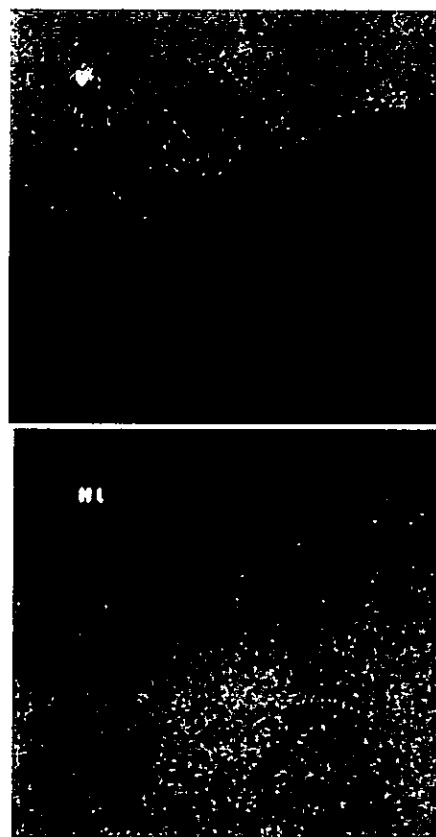
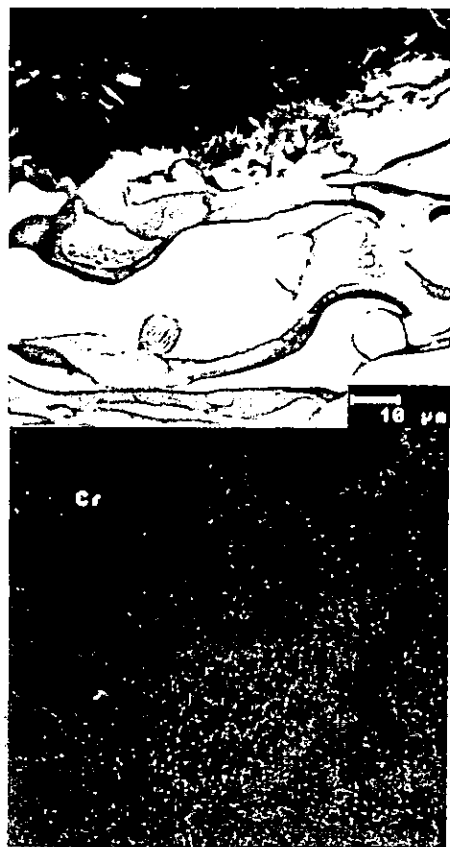
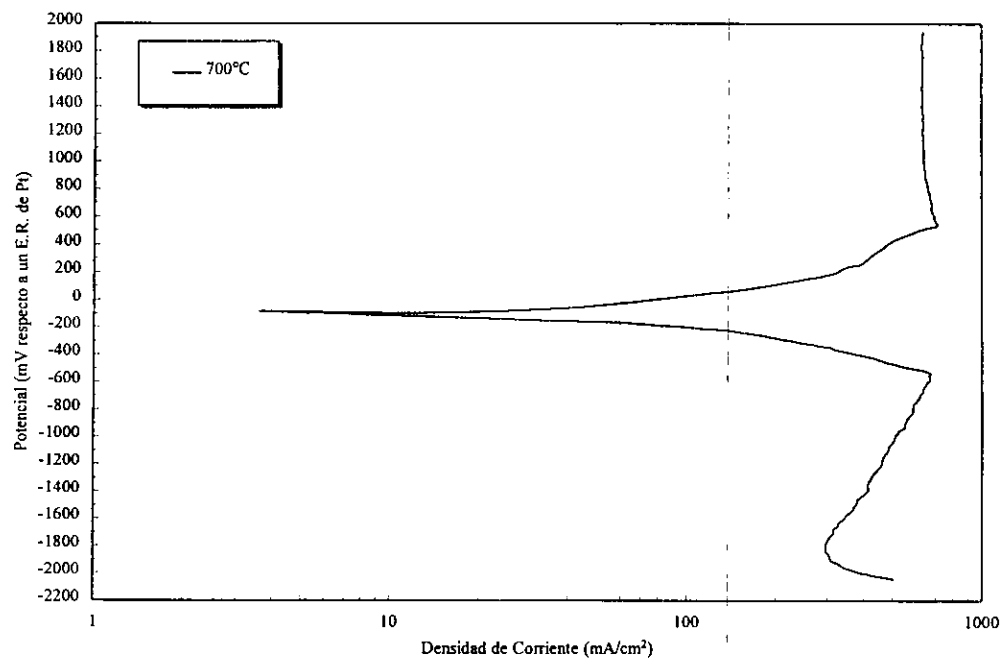


Figura 7.12 Curvas de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr a 700°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.

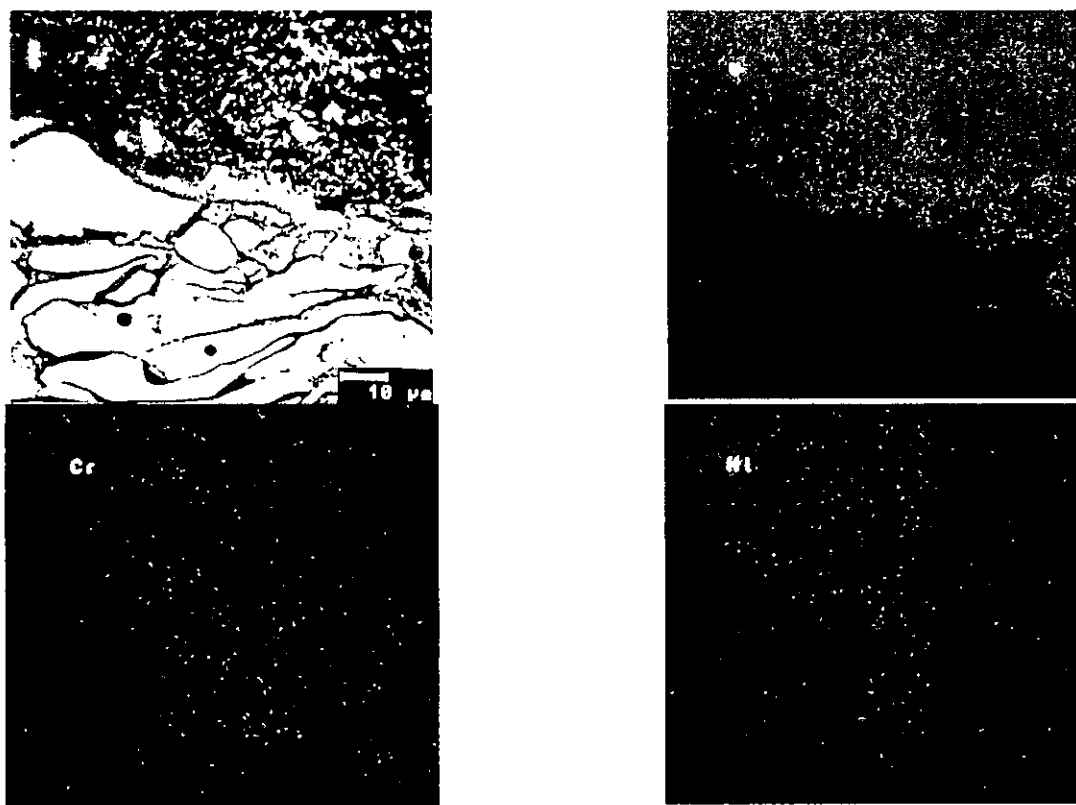
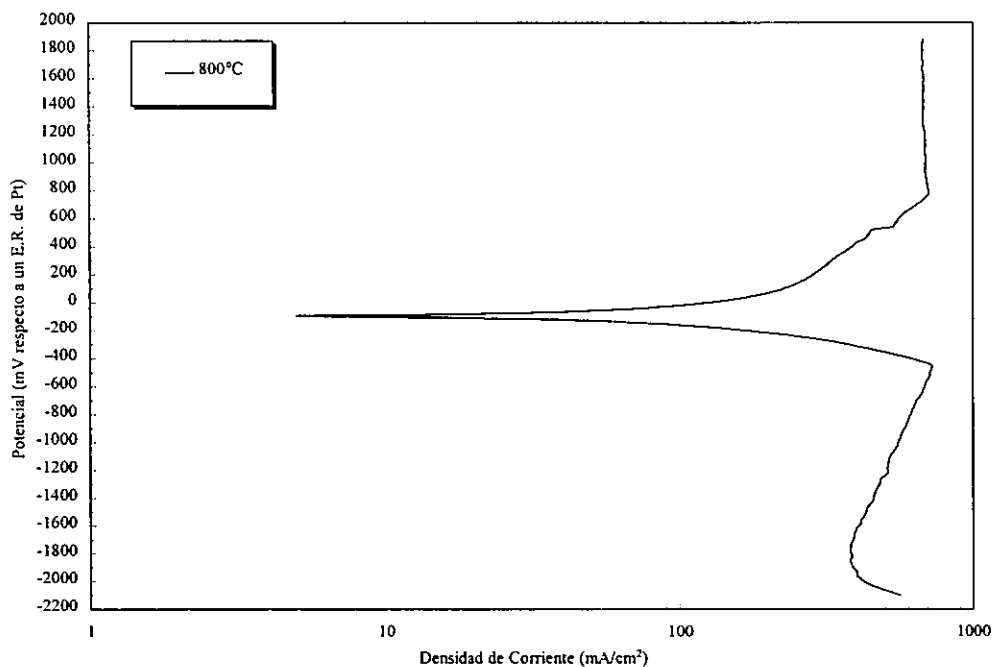


Figura 7.13 Curvas de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr a 800°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.

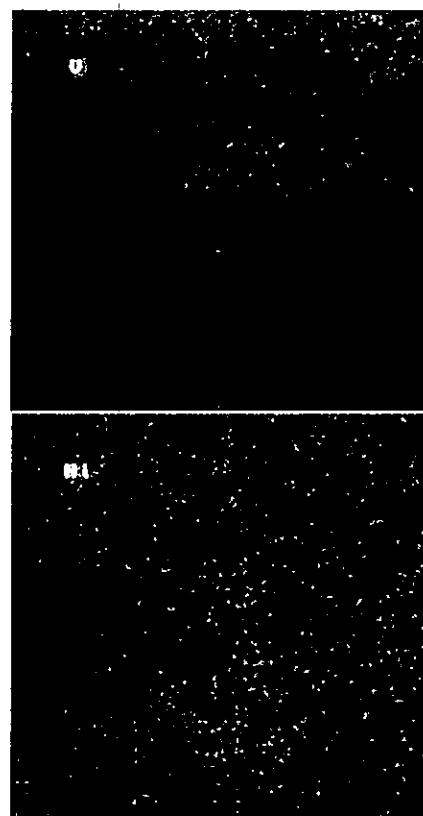
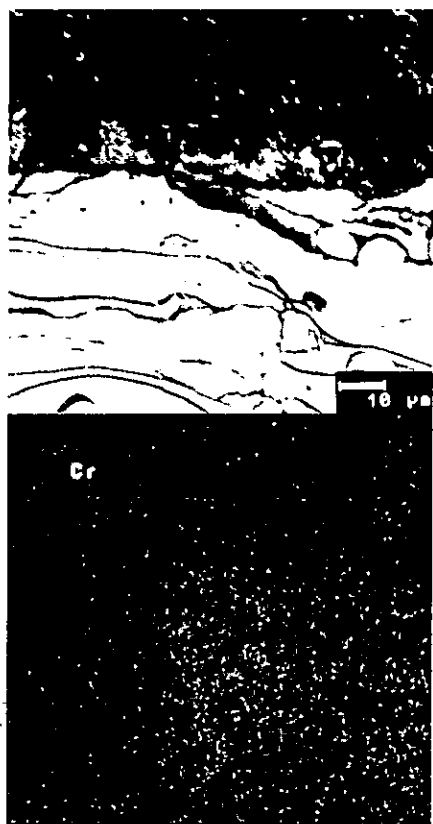
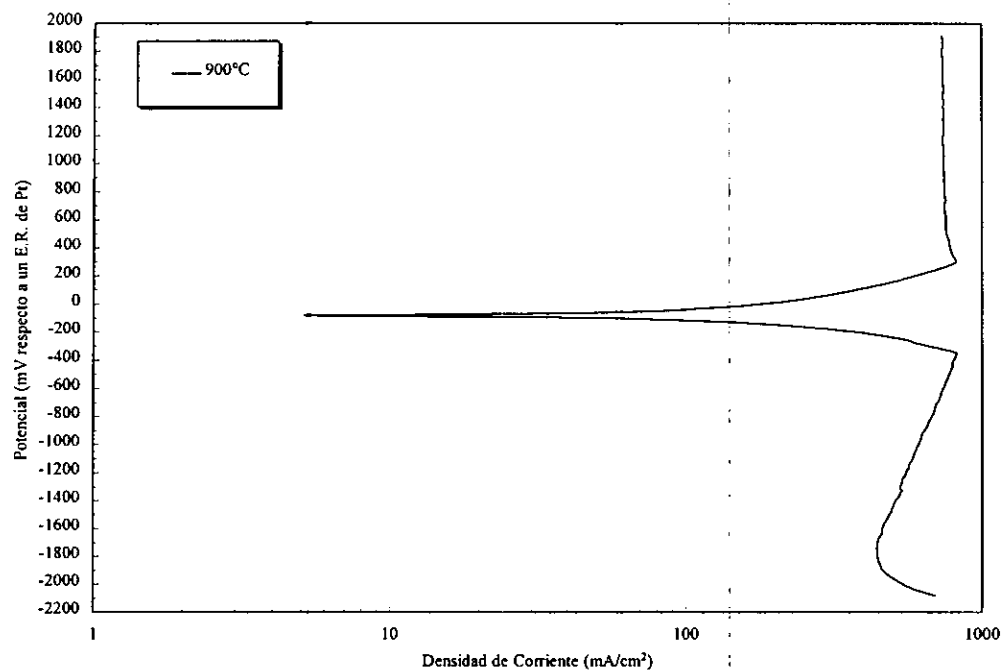


Figura 7.14 Curvas de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr a 900°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.

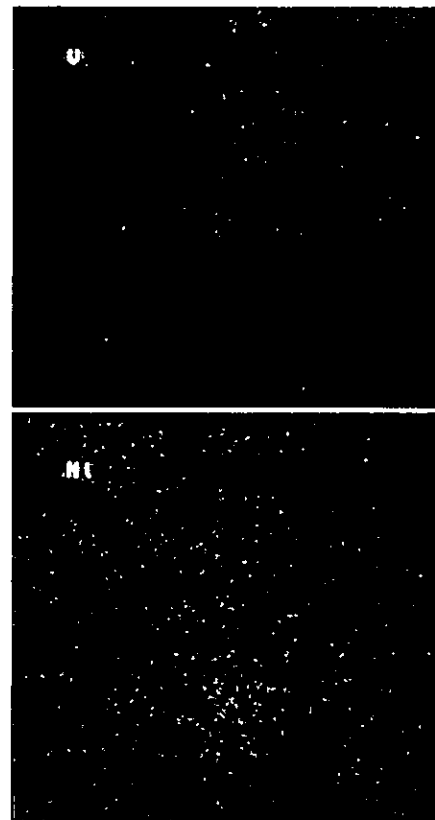
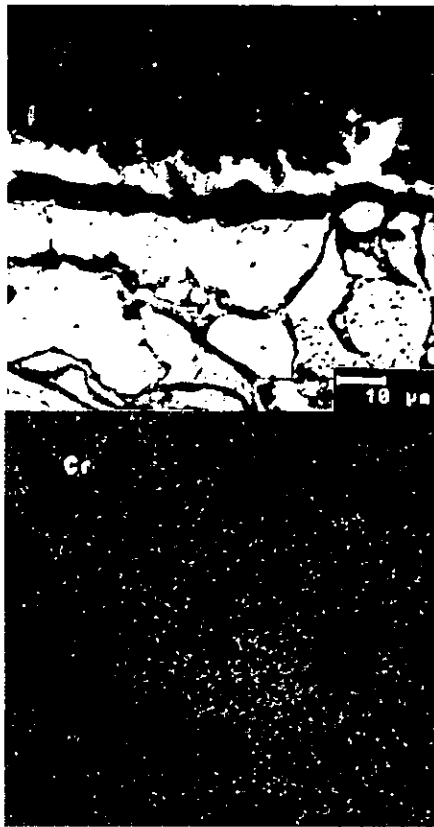
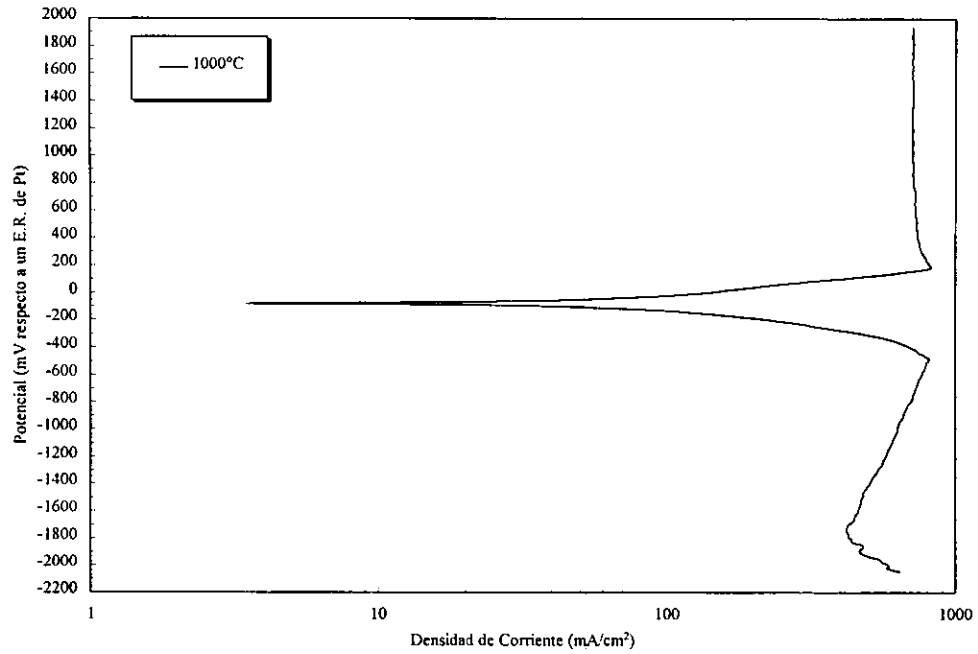


Figura 7.15 Curvas de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr a 1000°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.

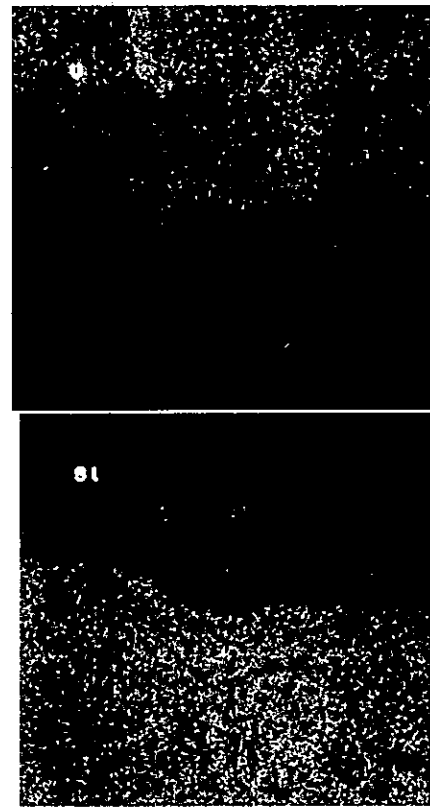
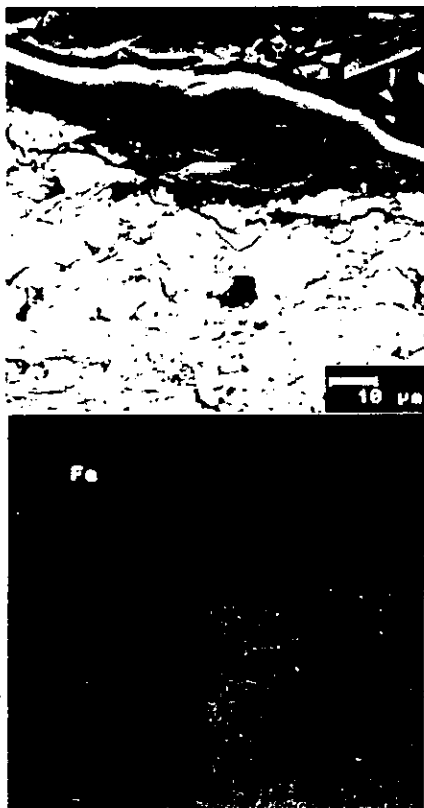
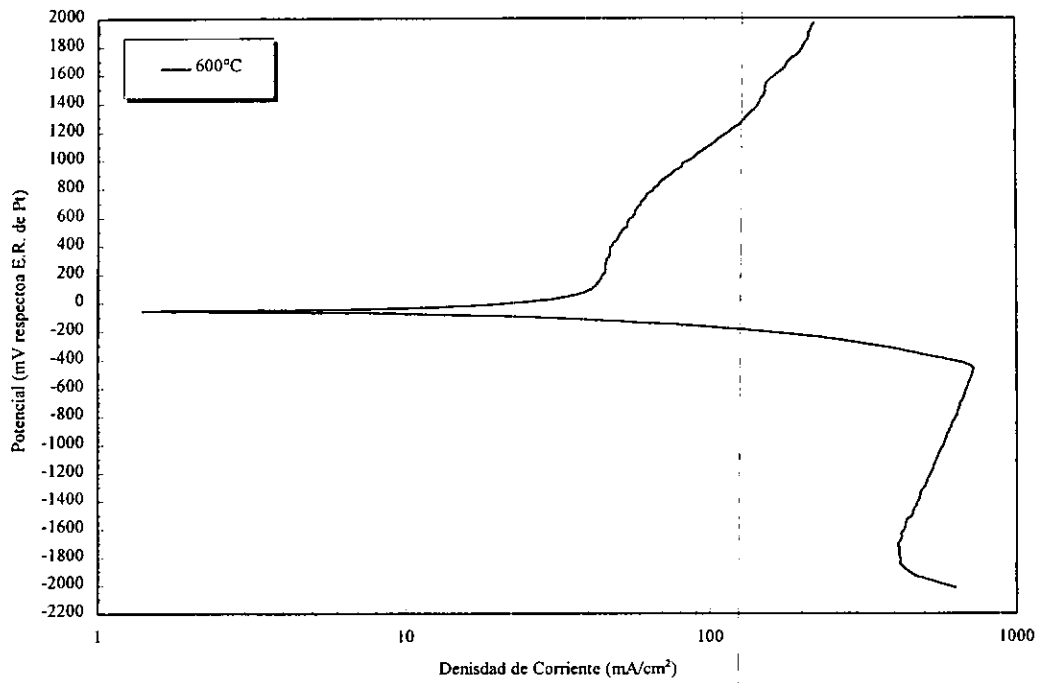


Figura 7.16 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe17Si a 600°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.

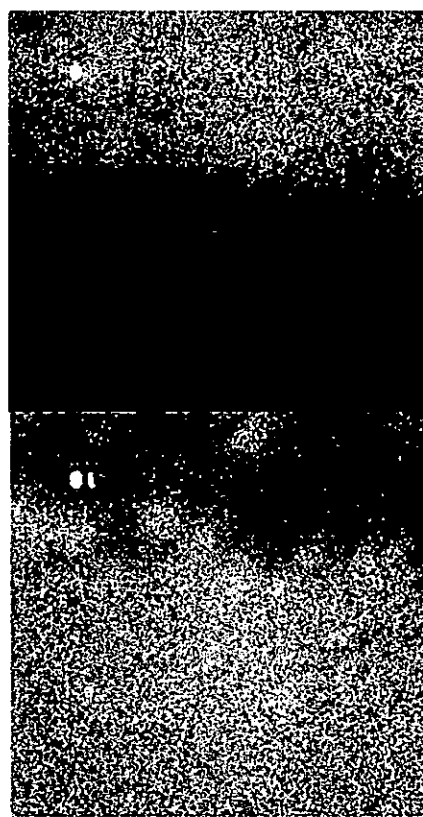
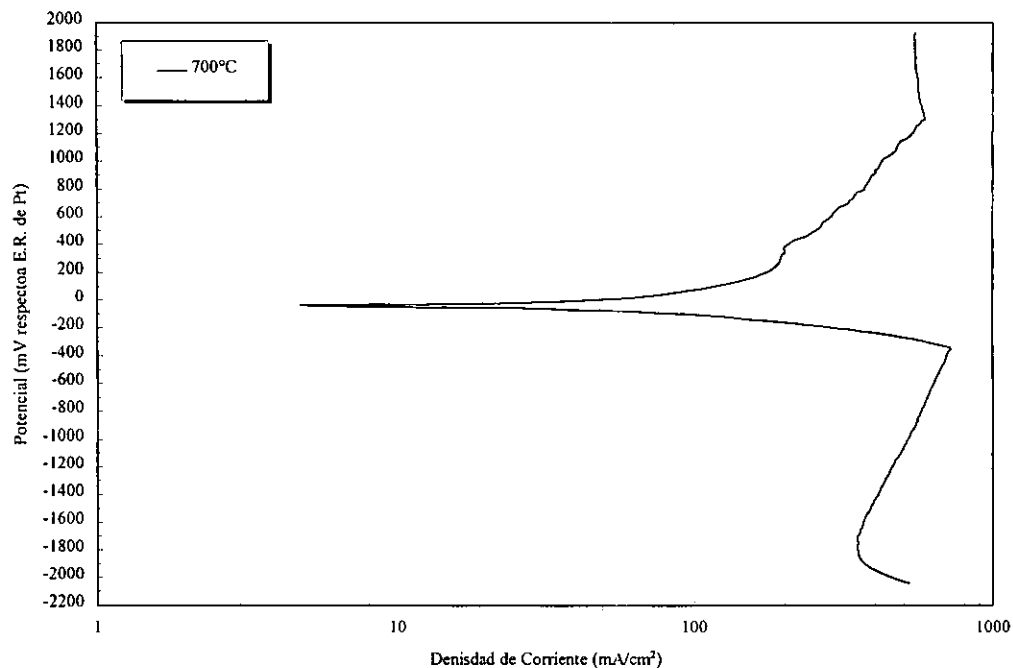


Figura 7.17 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe17Si a 700°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.

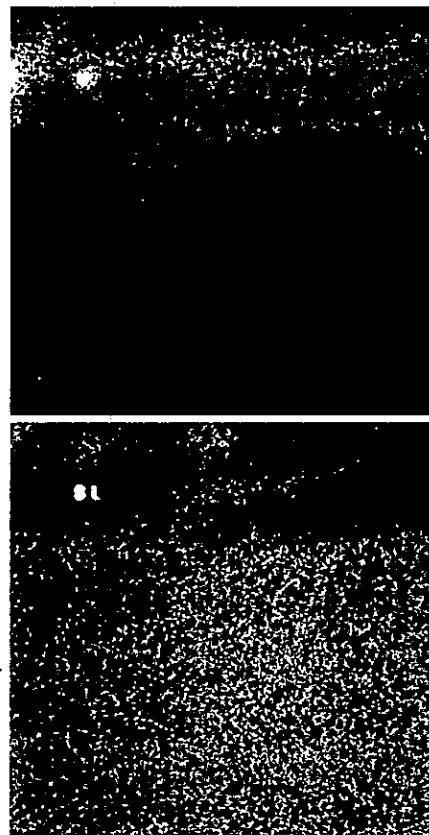
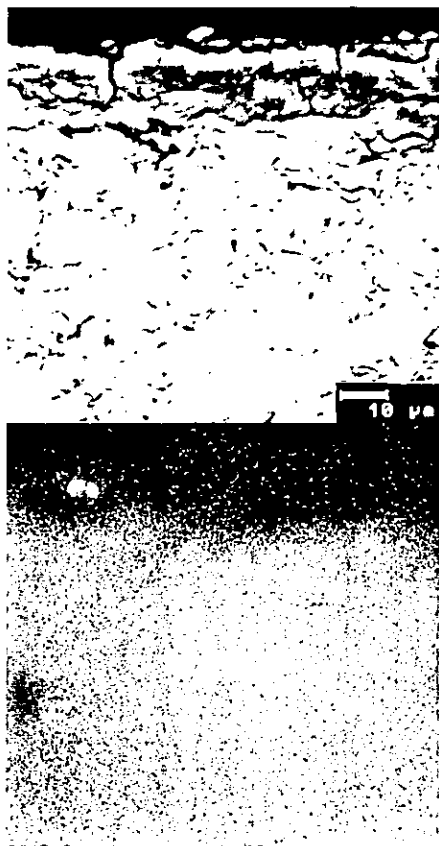
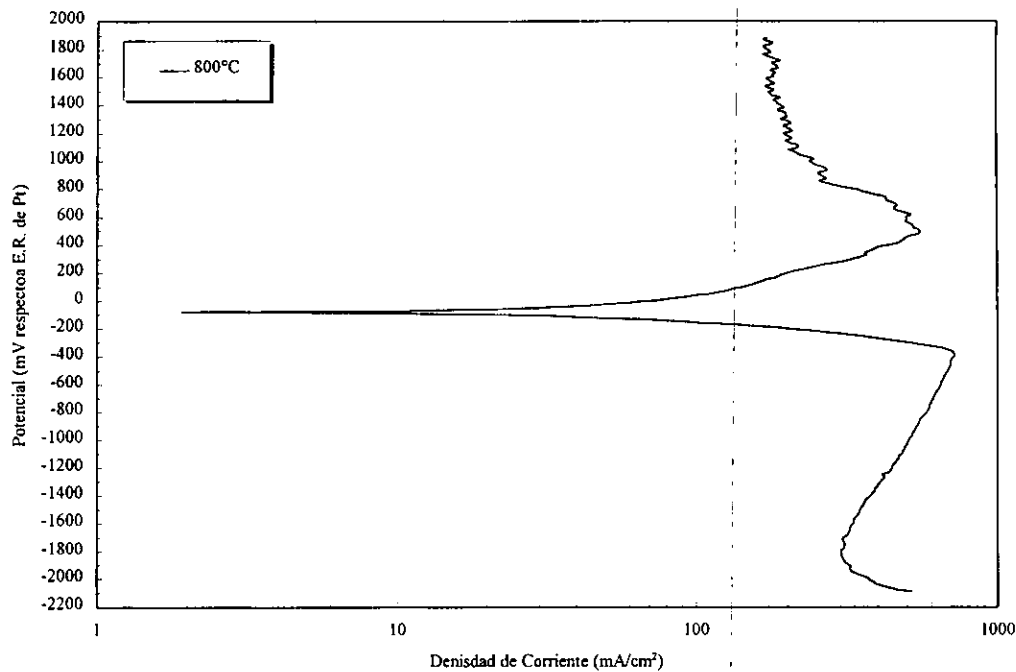


Figura 7.18 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe17Si a 800°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.

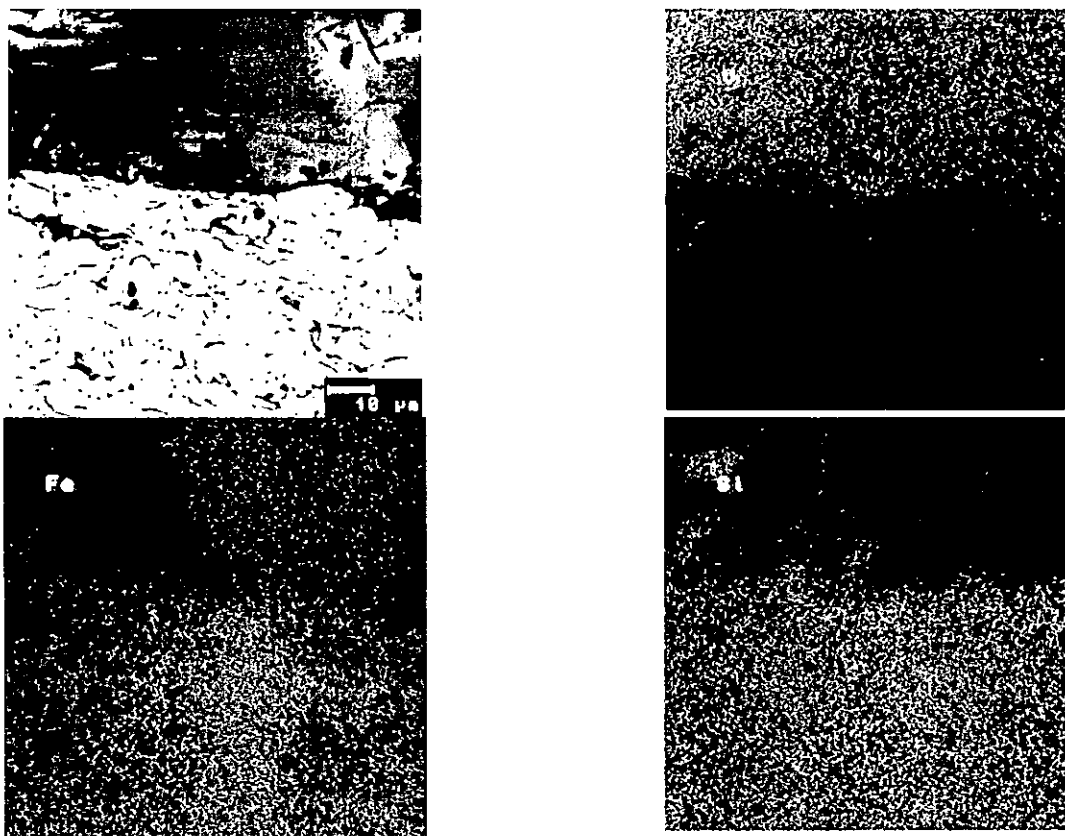
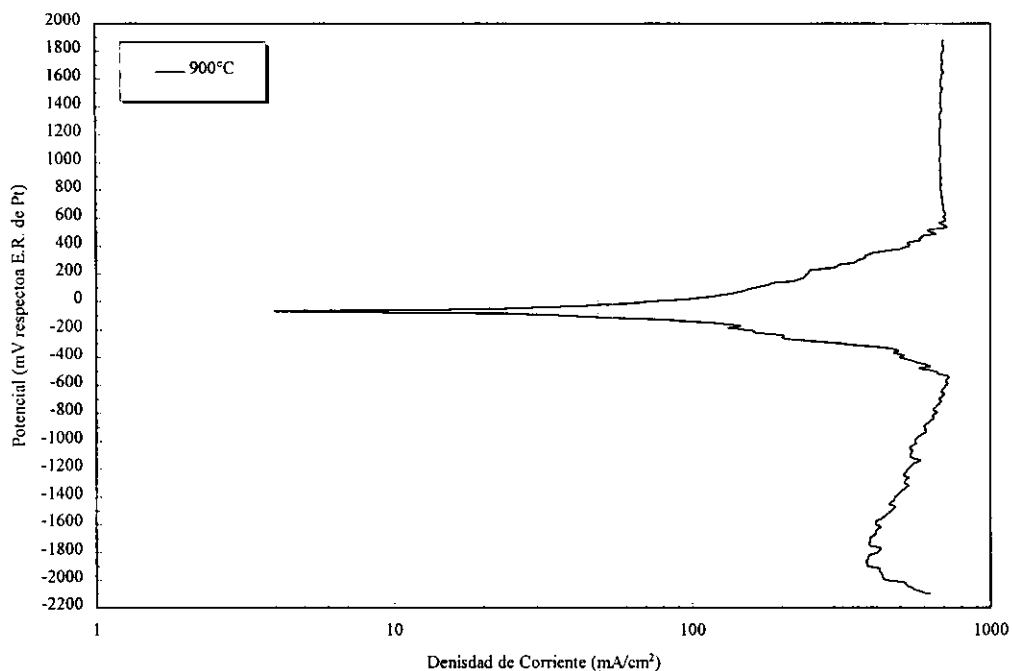


Figura 7.19 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe17Si a 900°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.

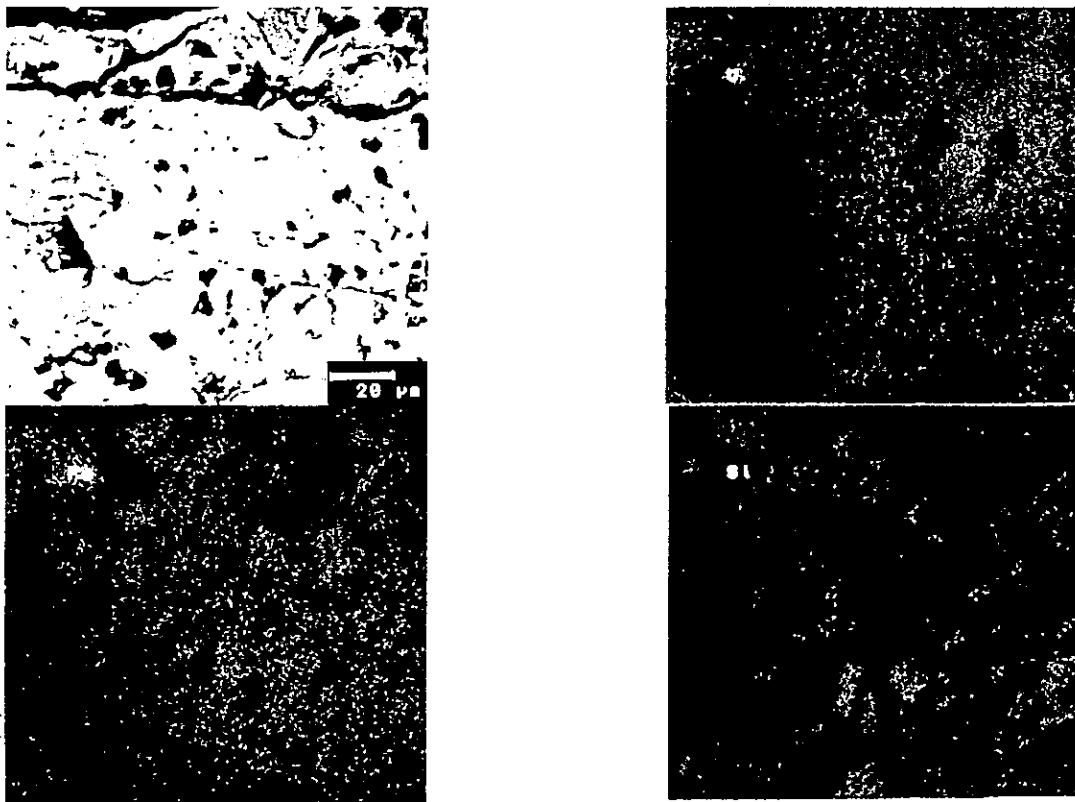
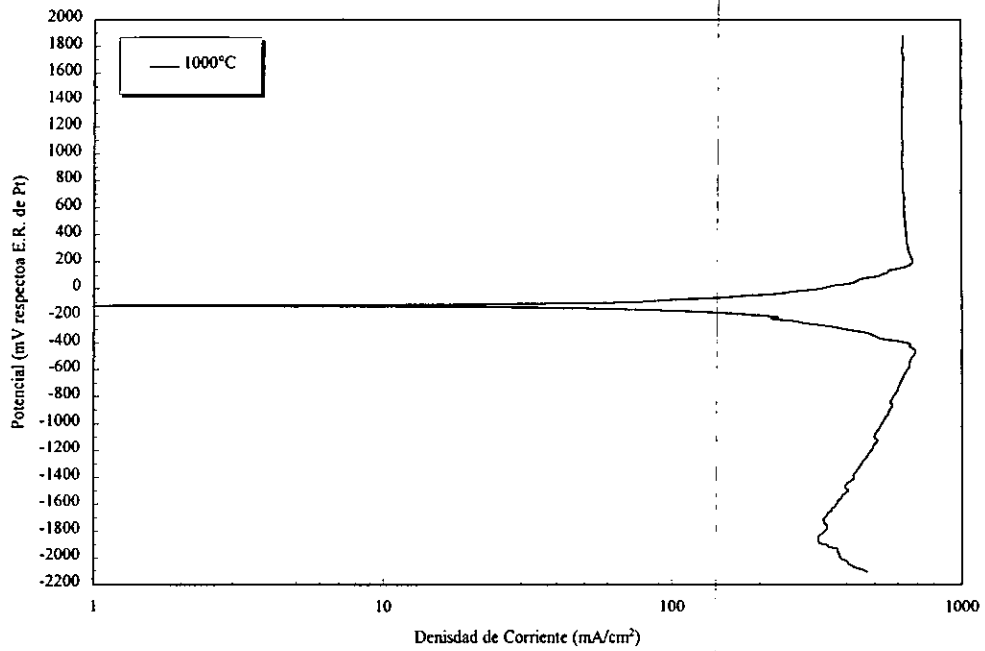


Figura 7.20 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe17Si a 1000°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.

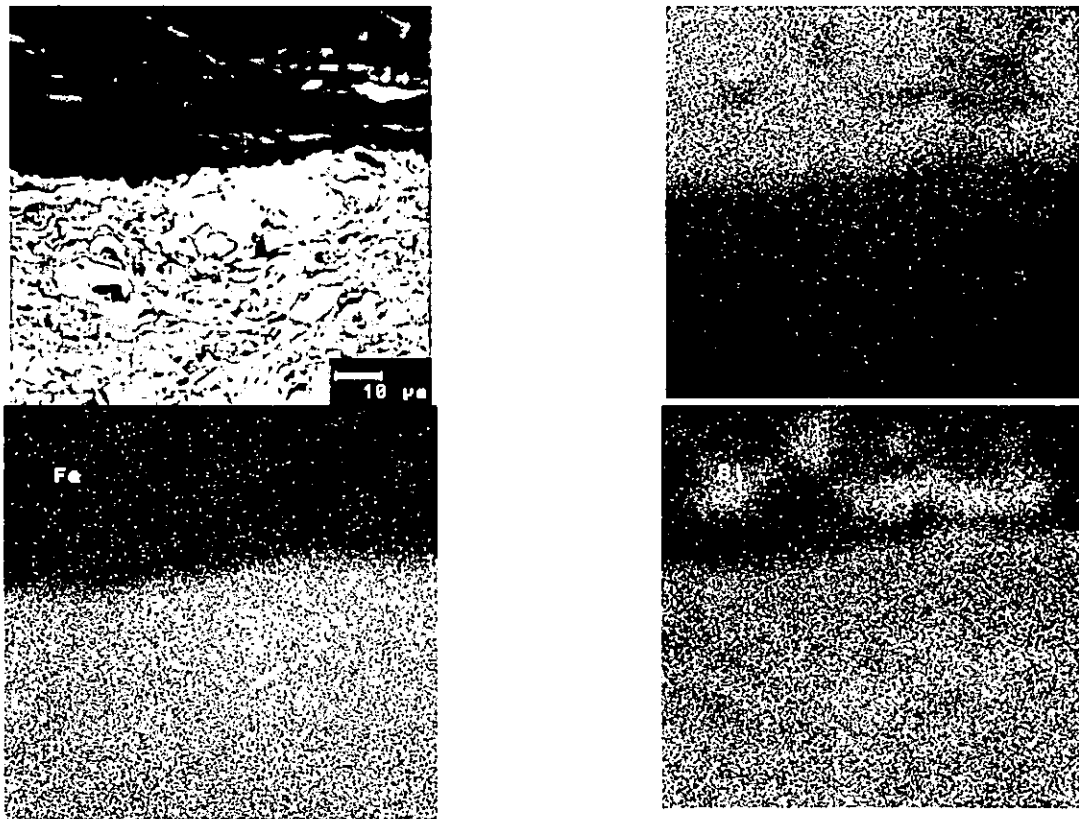
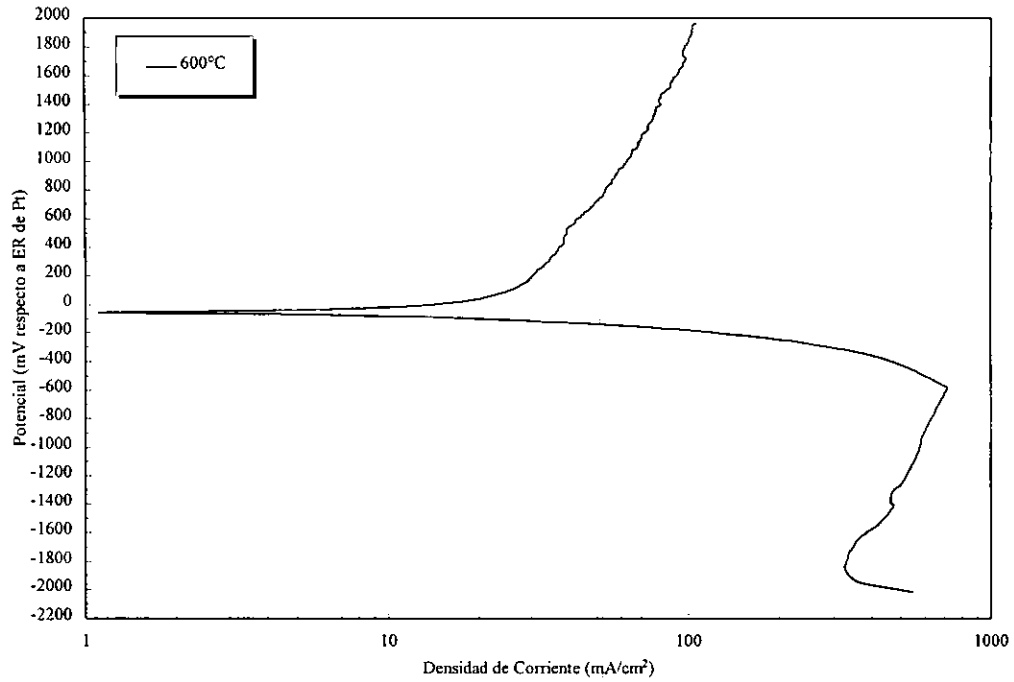


Figura 7.21 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe25Si a 600°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.

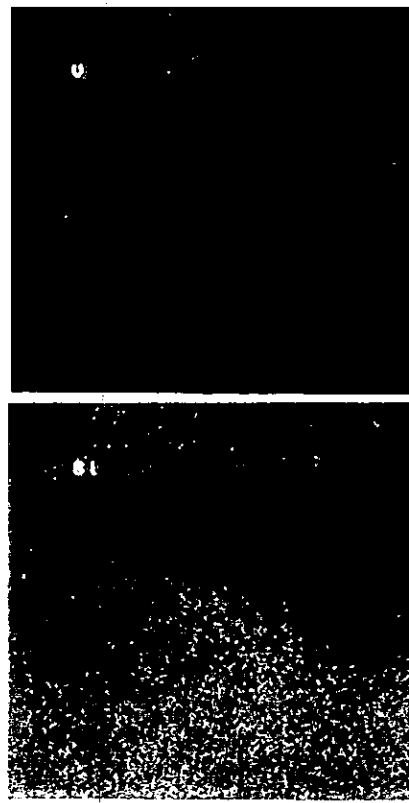
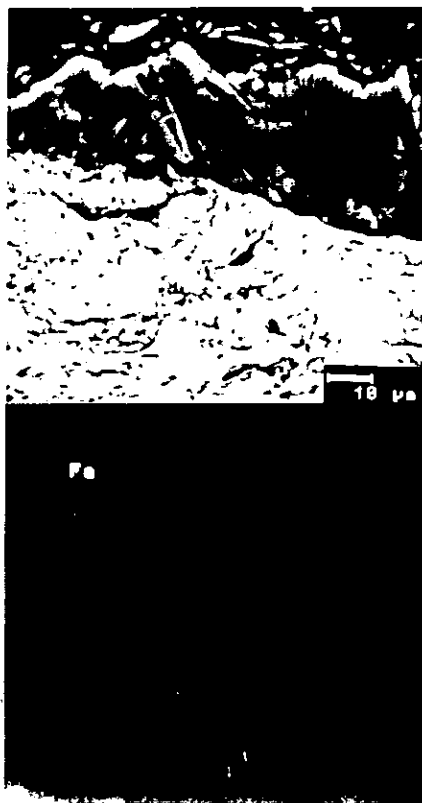
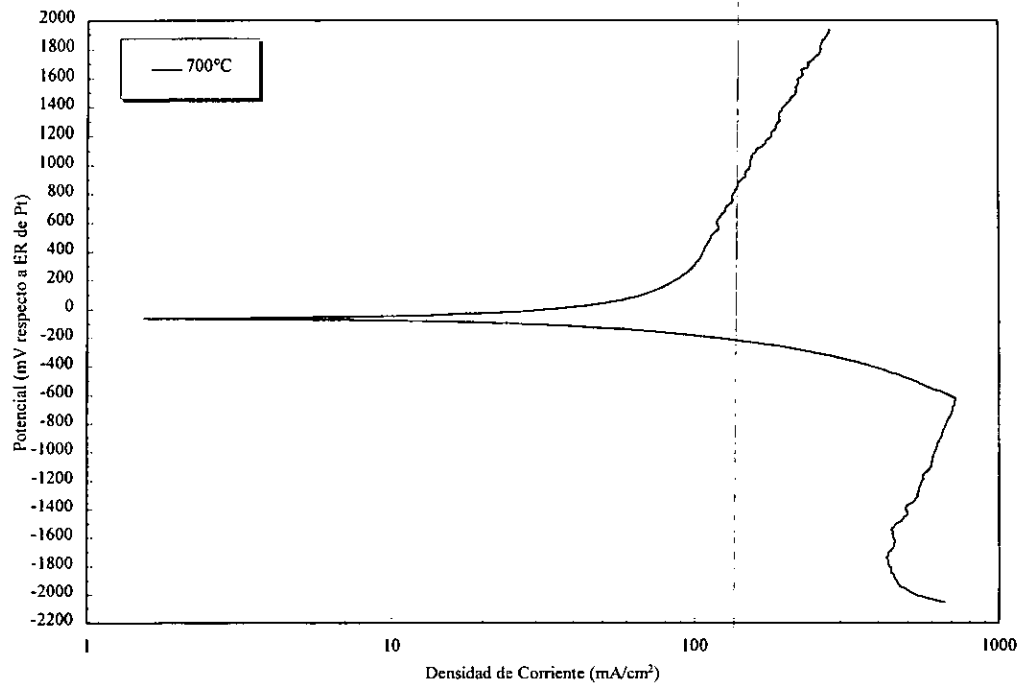


Figura 7.22 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe25Si a 700°C en 80% V₂O₅-20% Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.

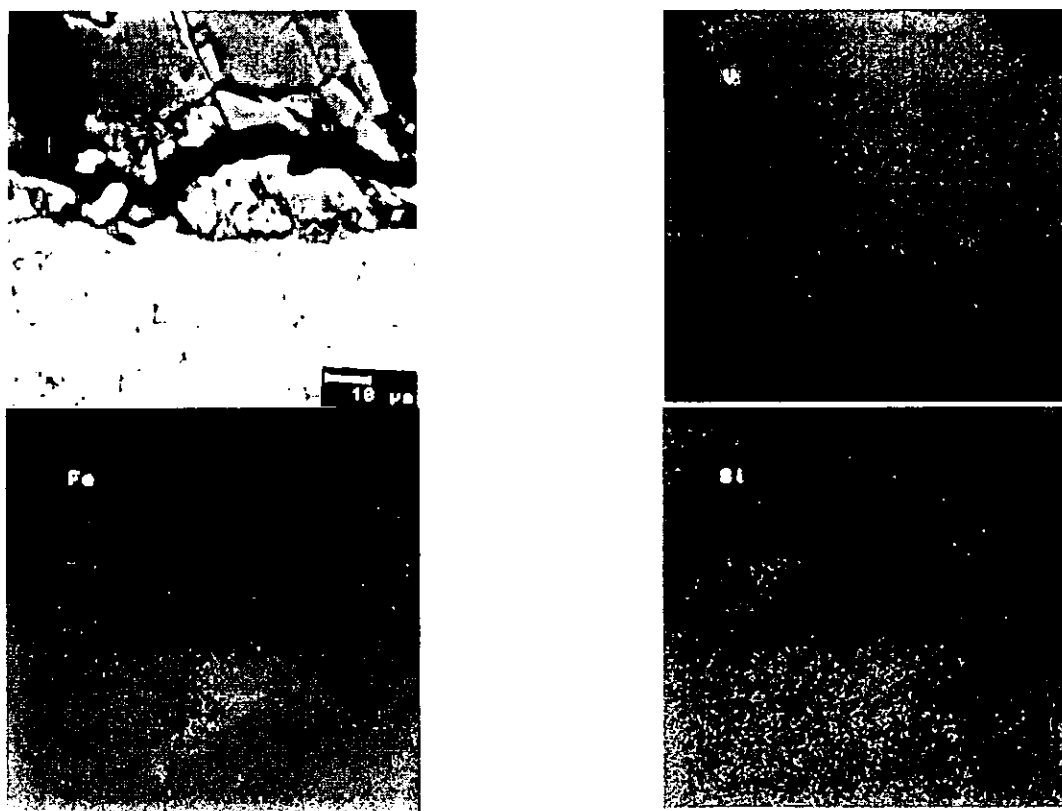
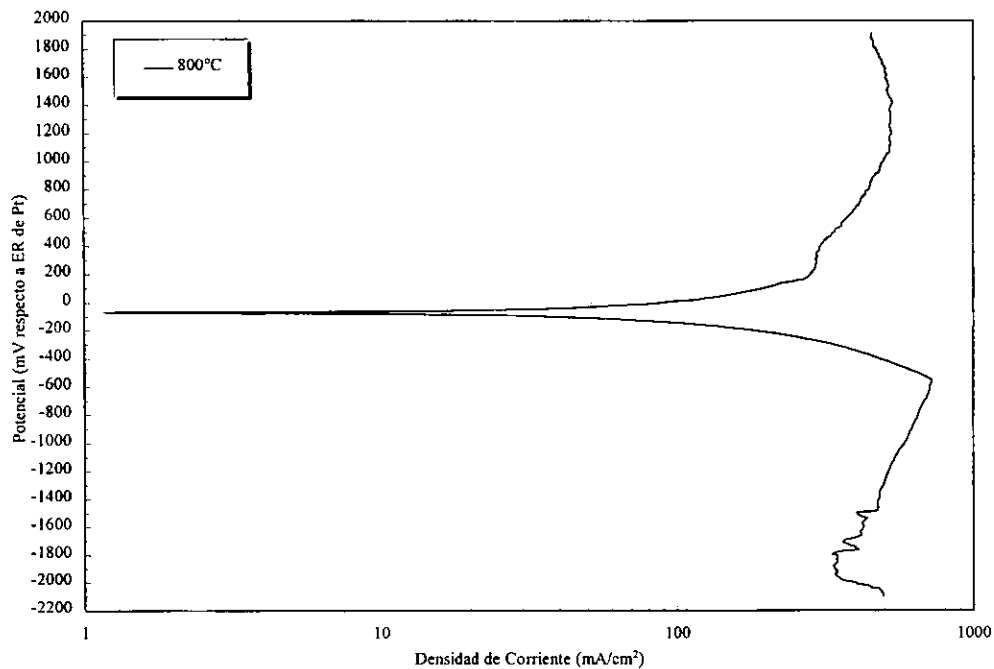


Figura 7.23 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe25Si a 800°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.

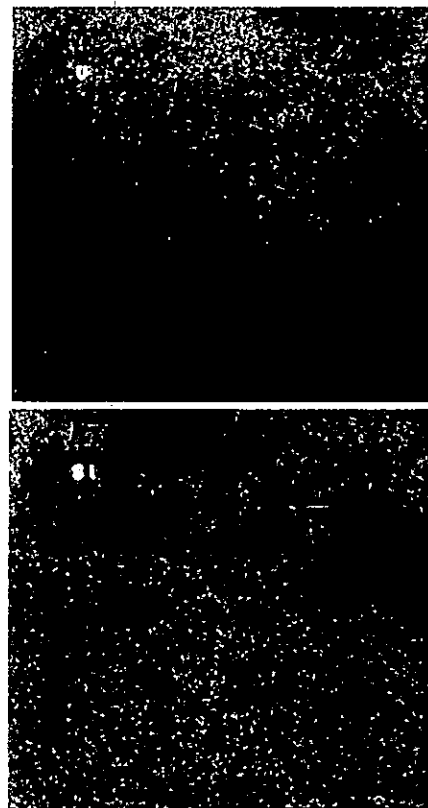
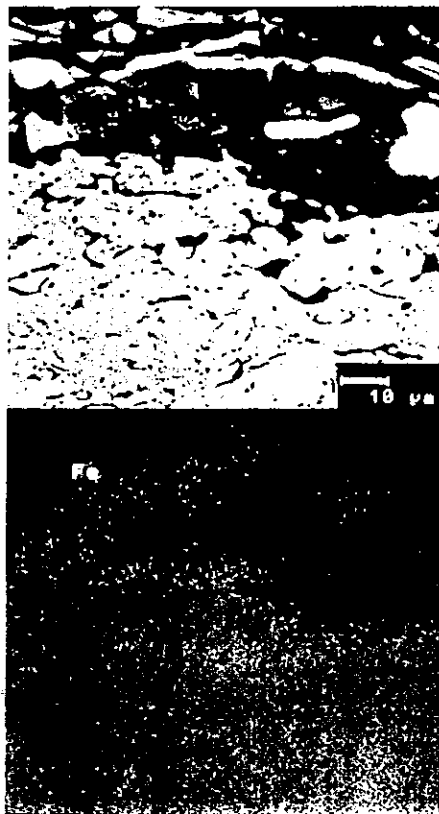
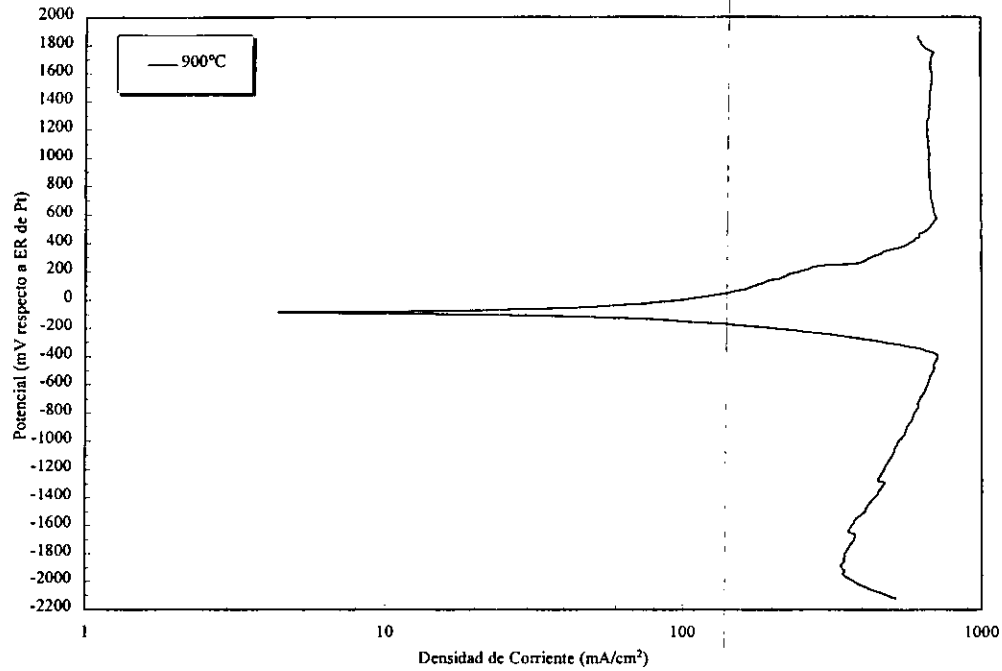


Figura 7.24 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe25Si a 900°C en 80% V₂O₅-20% Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.

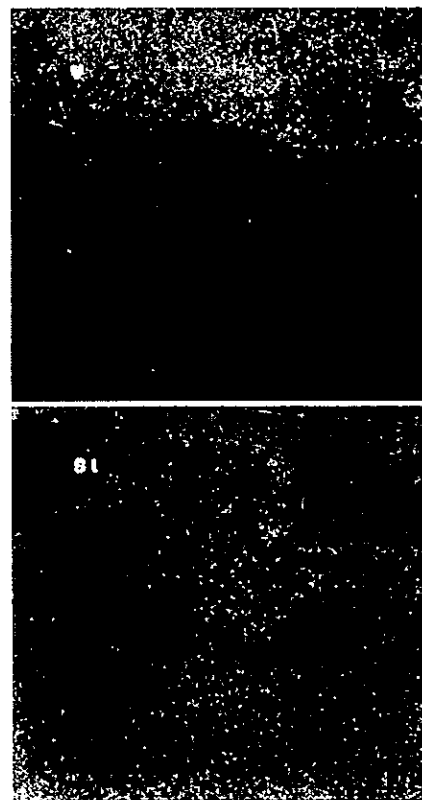
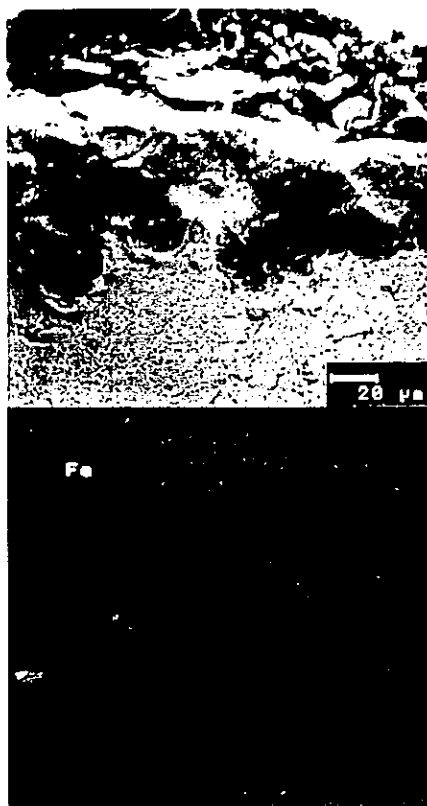
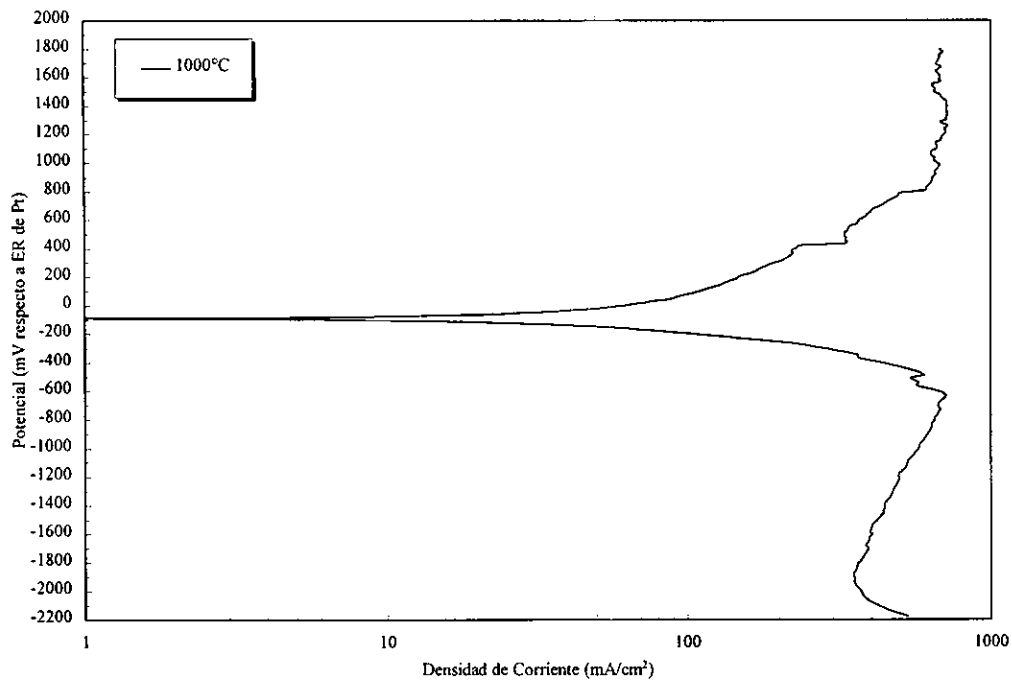


Figura 7.25 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe25Si a 1000°C en 80% V₂O₅-20% Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.

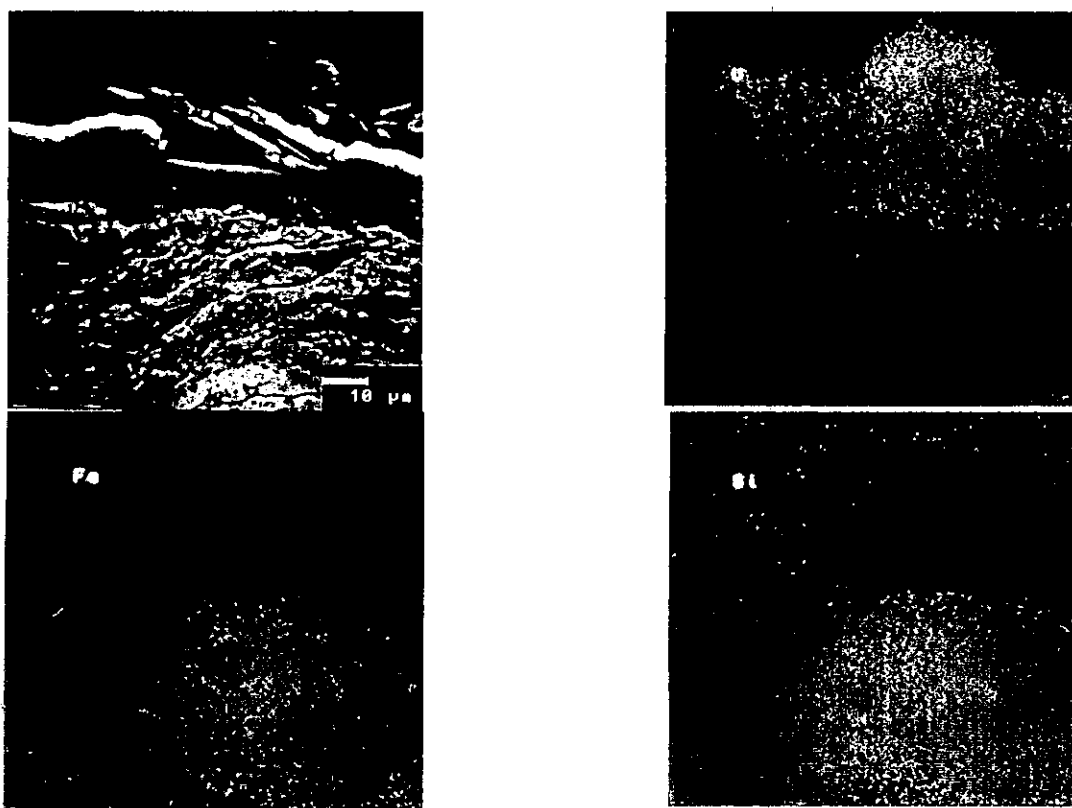
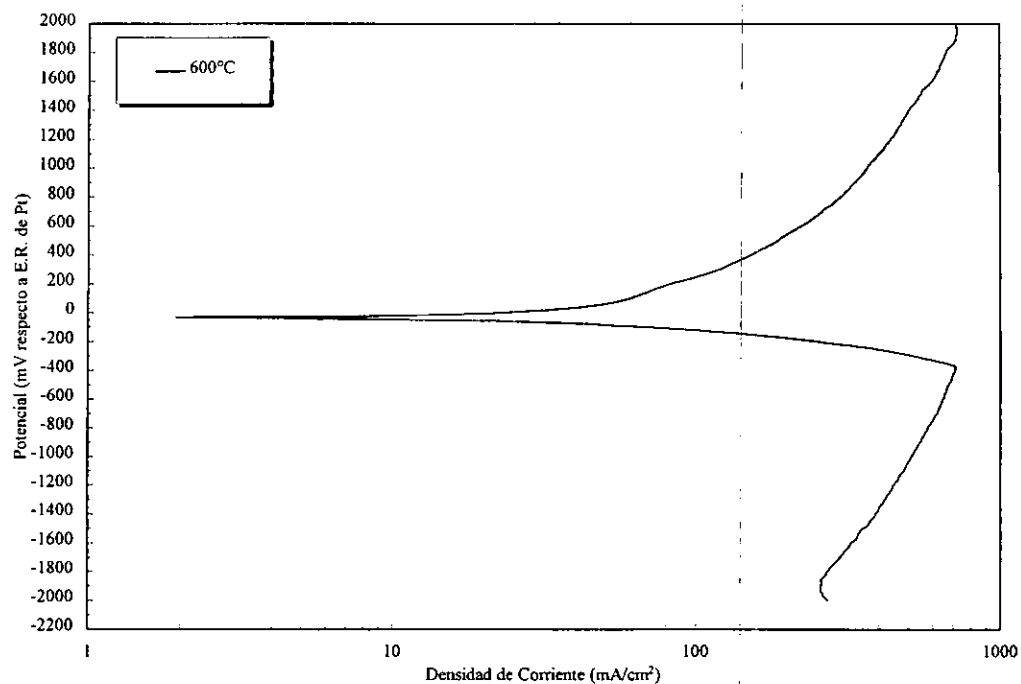


Figura 7.26 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni₂₀Cr-Fe₃₅Si a 600°C en 80% V₂O₅-20% Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.

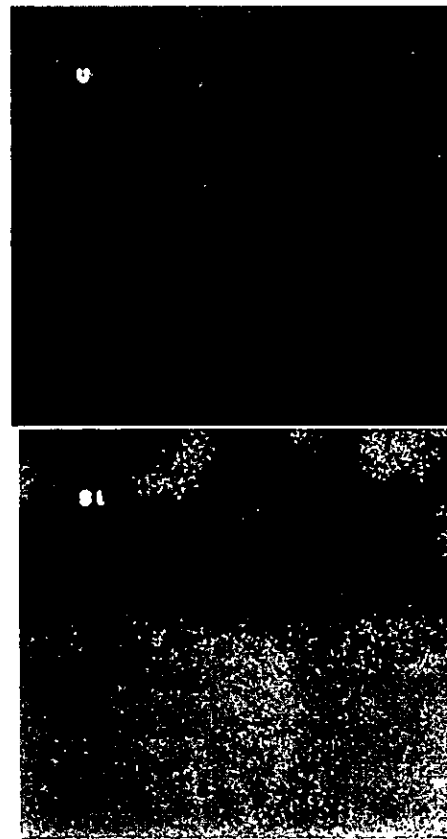
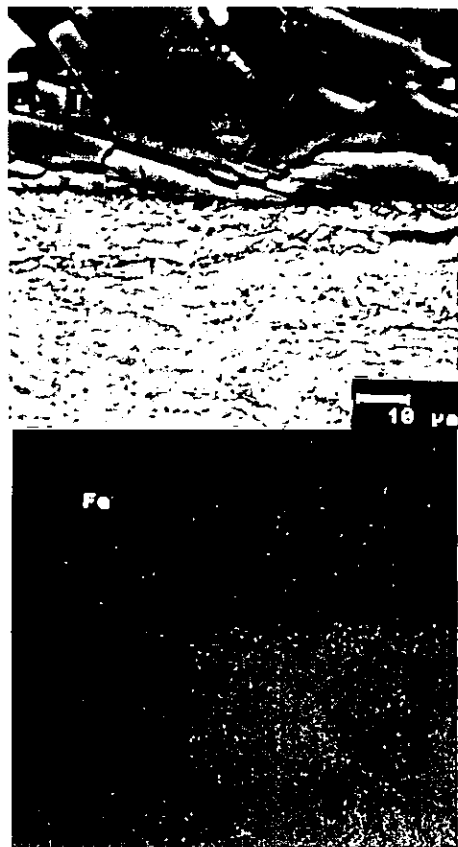
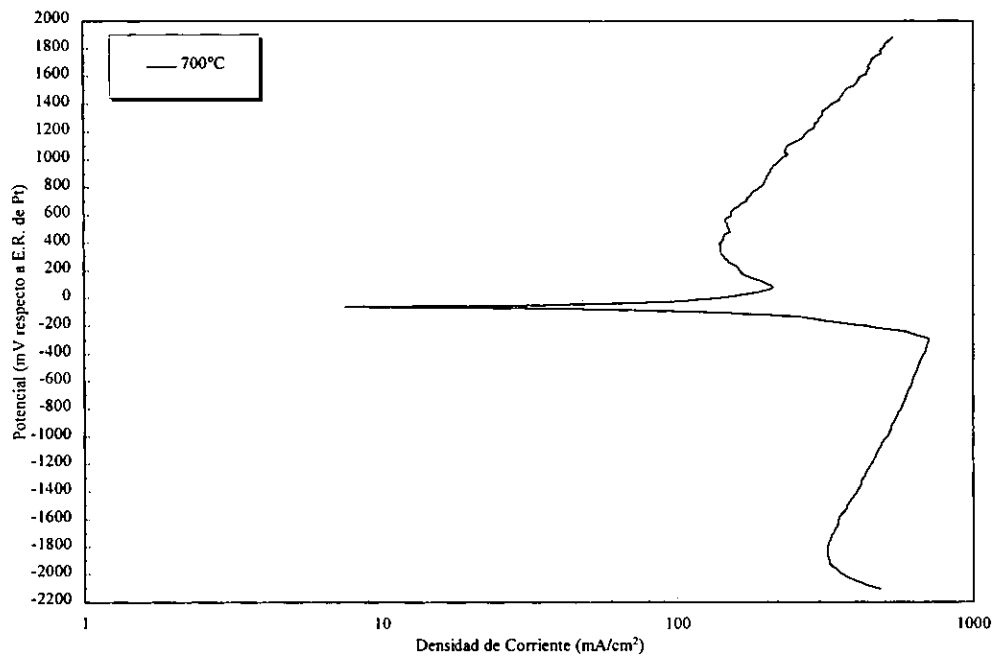


Figura 7.27 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe35Si a 700°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.

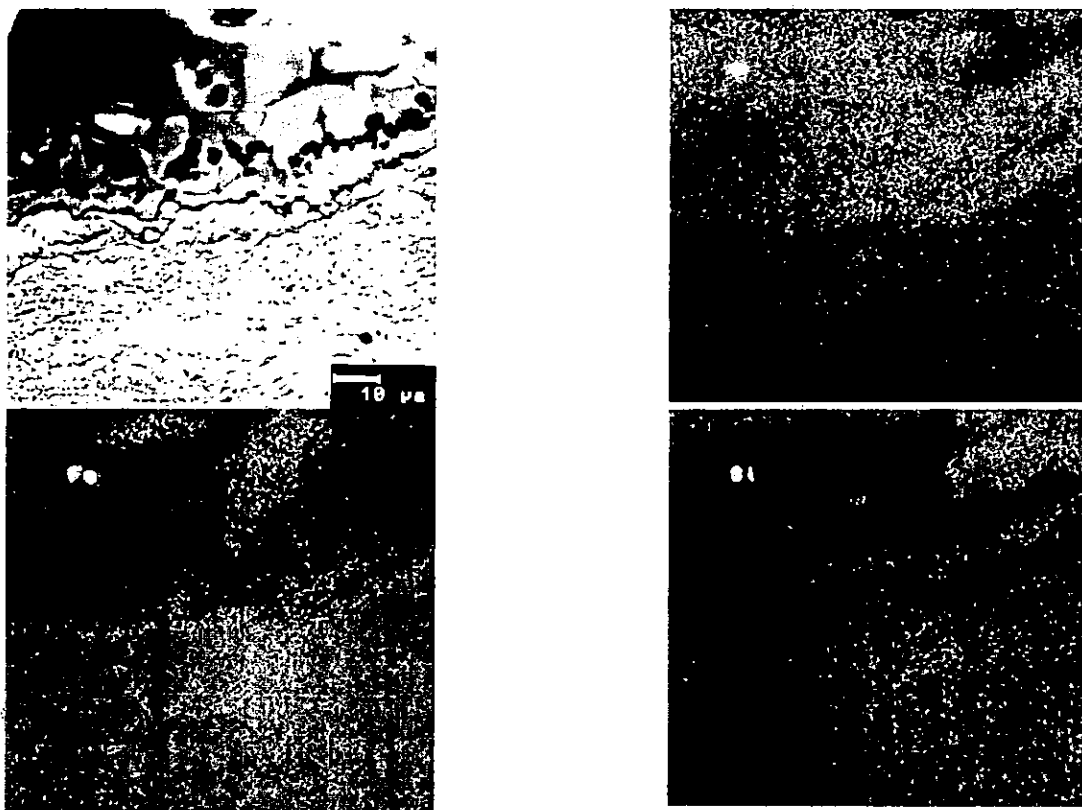
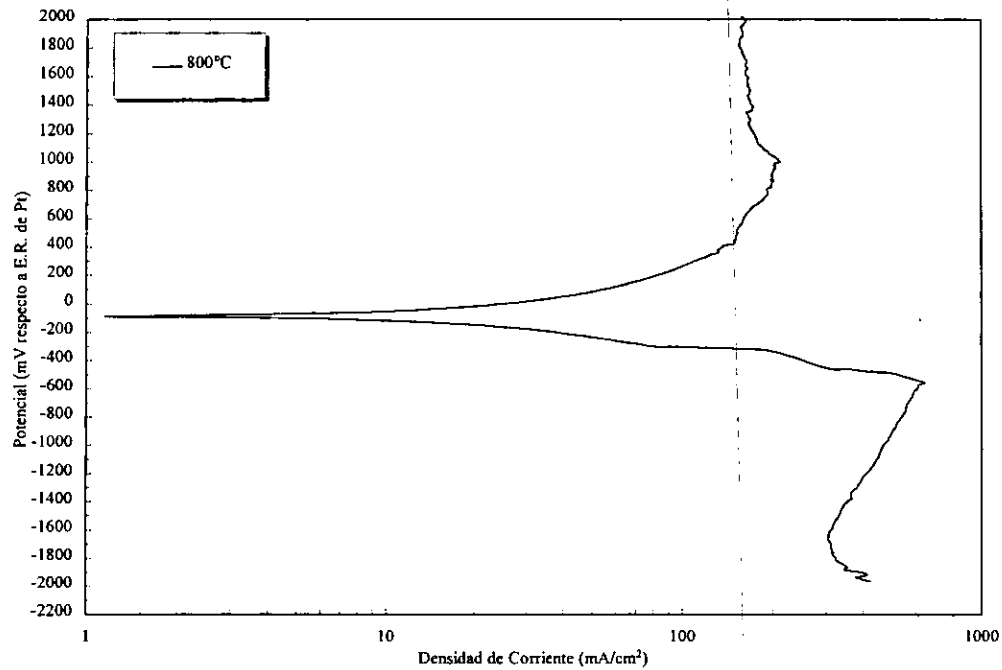


Figura 7.28 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe35Si a 800°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.

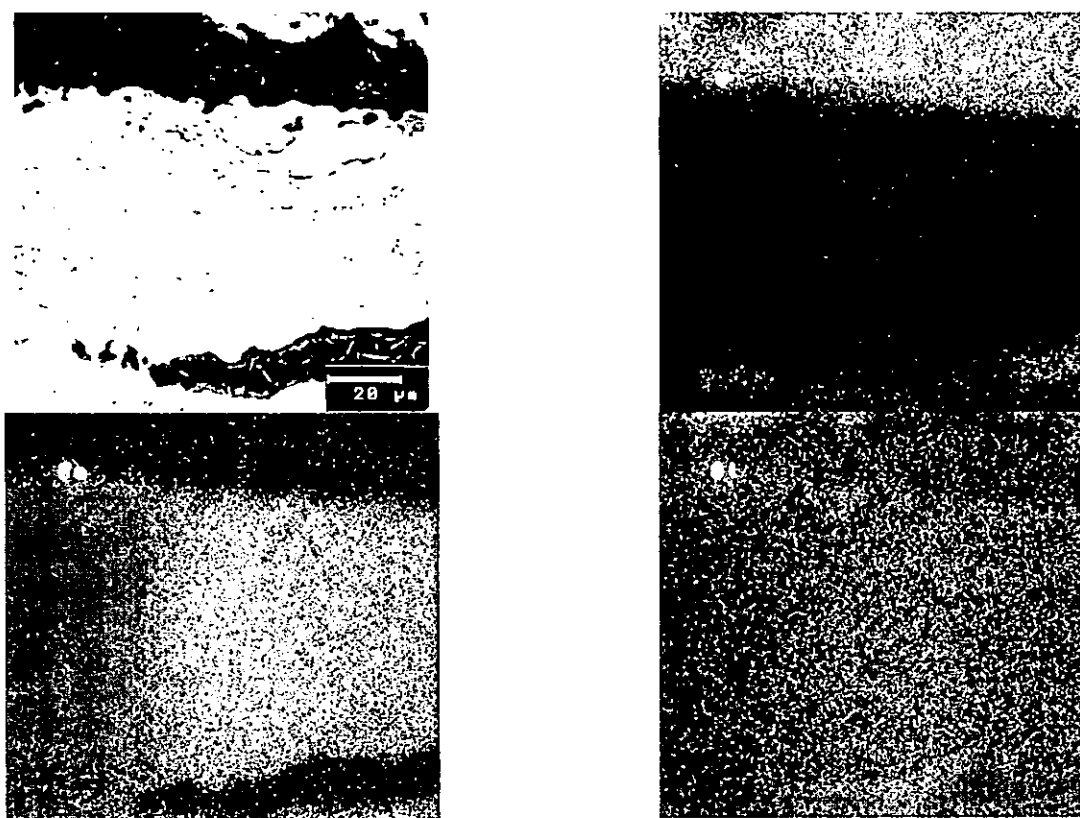
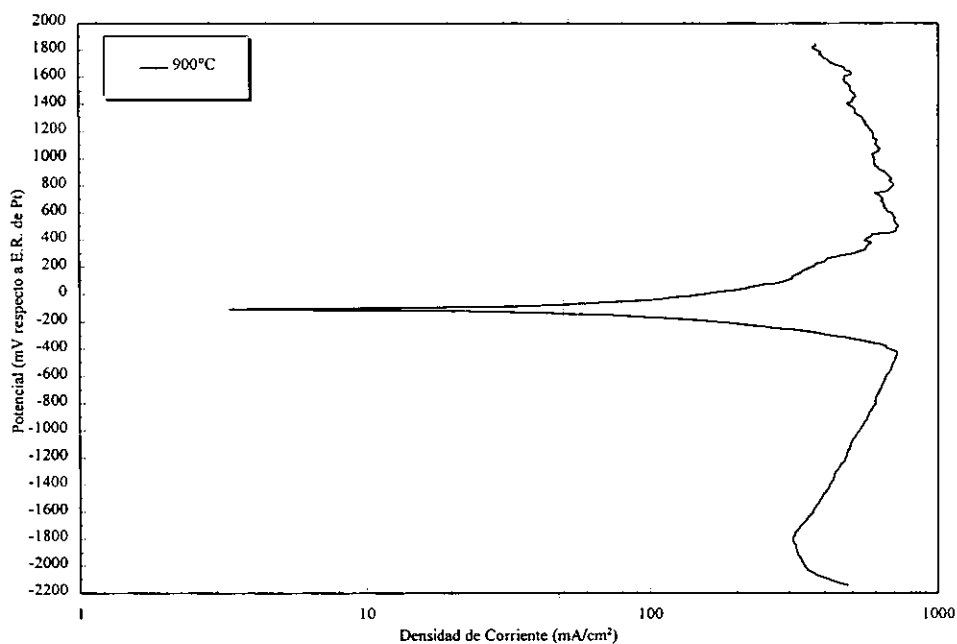


Figura 7.29 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe35Si a 900°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.

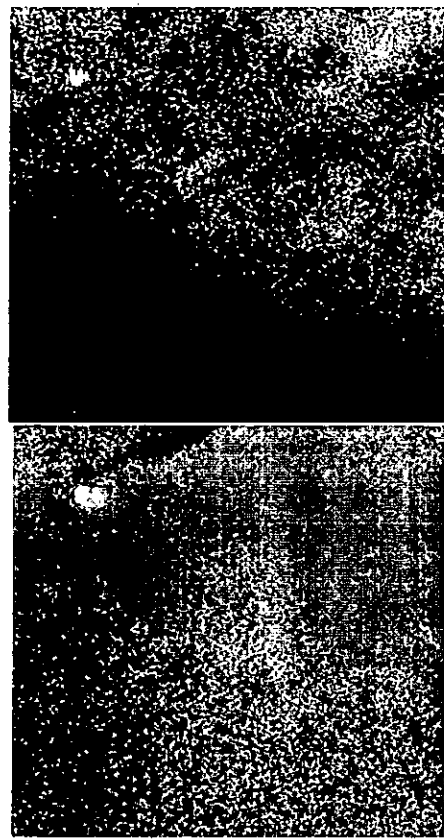
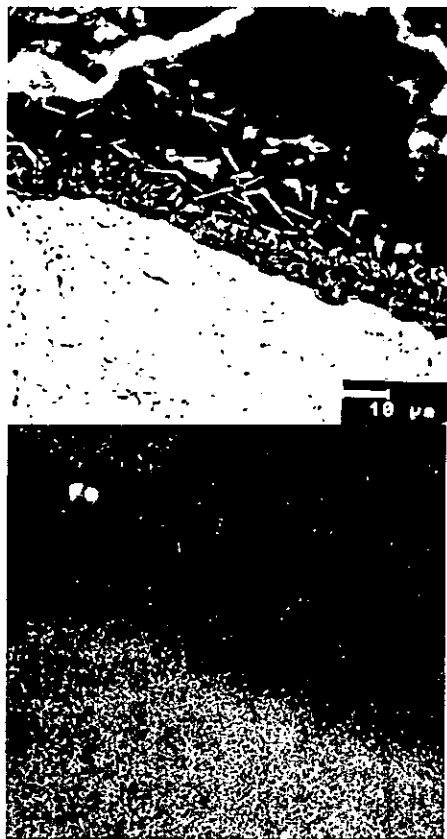
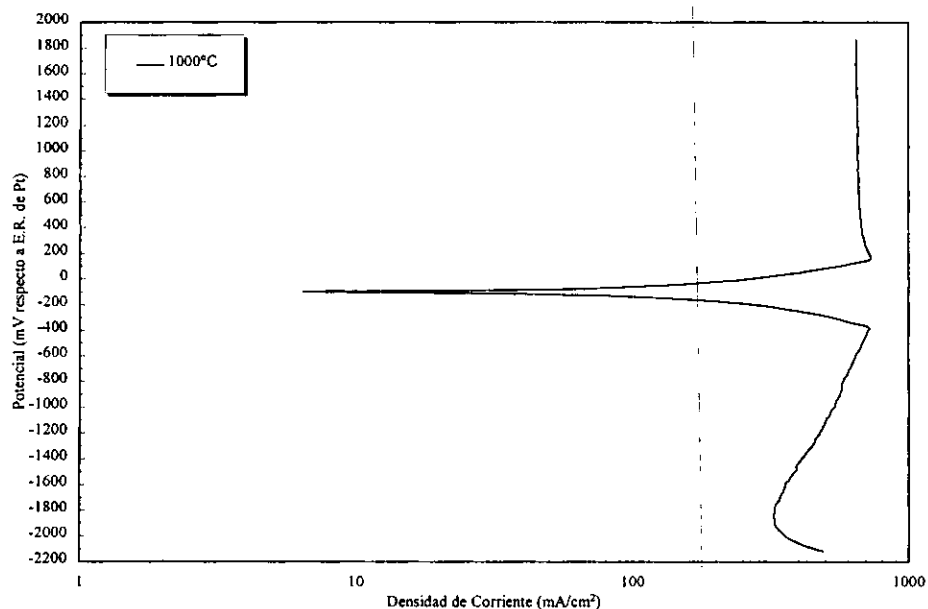


Figura 7.30 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe35Si a 1000°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.

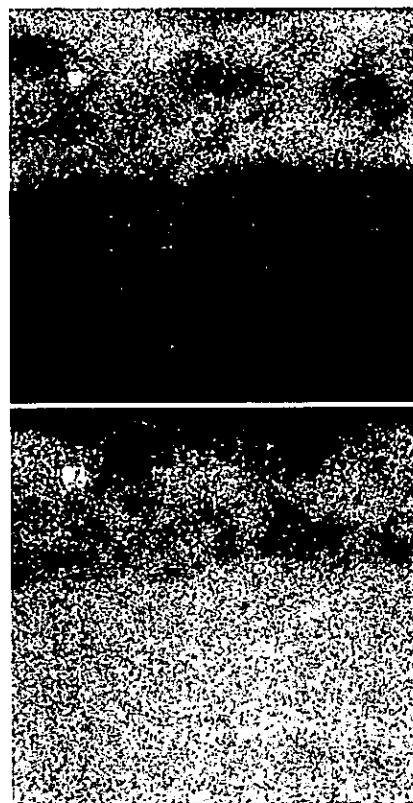
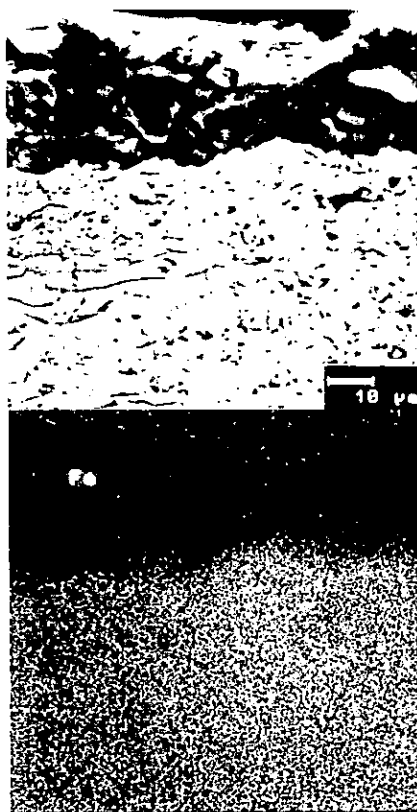
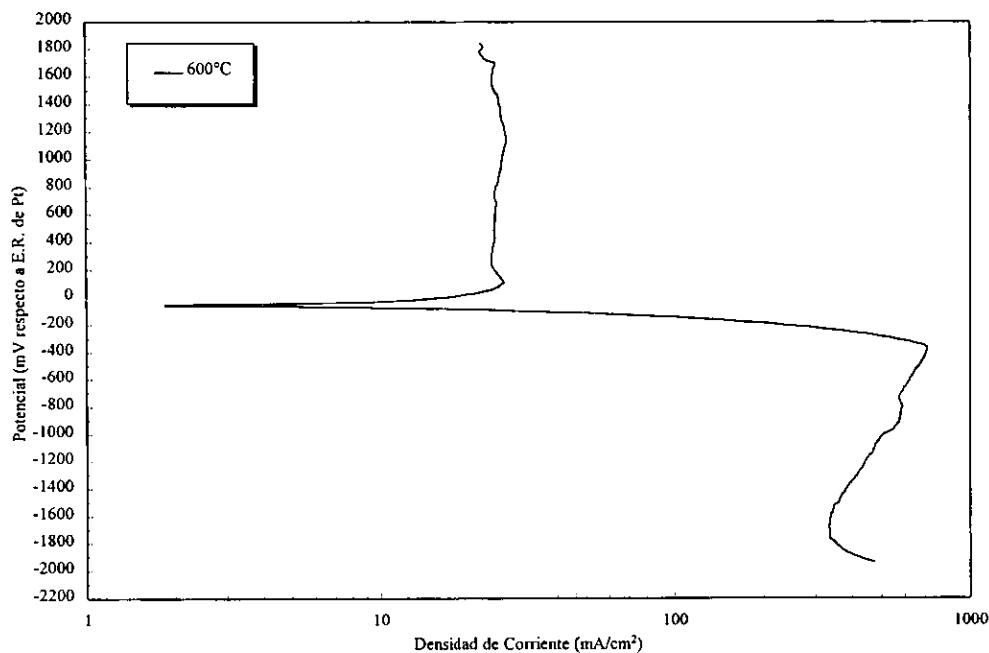


Figura 7.31 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe45Si a 600°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.

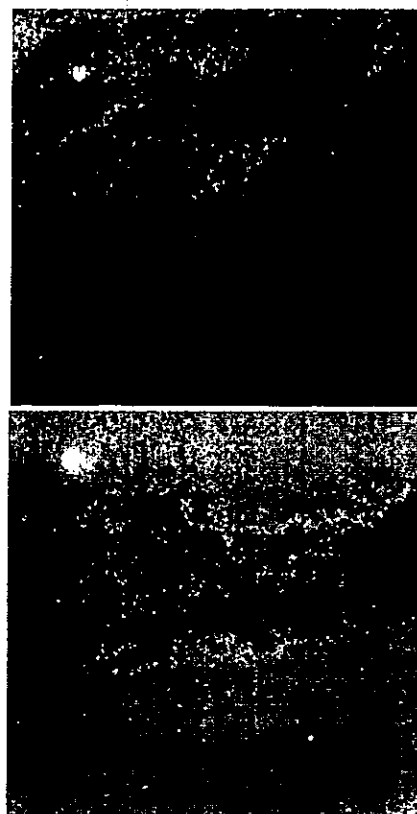
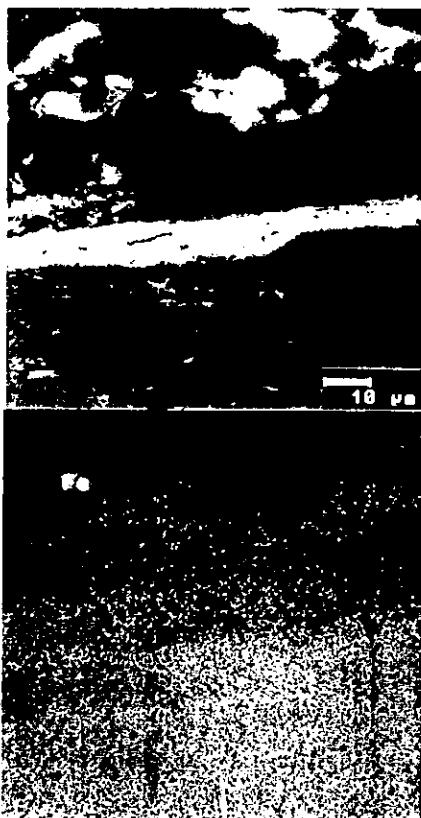
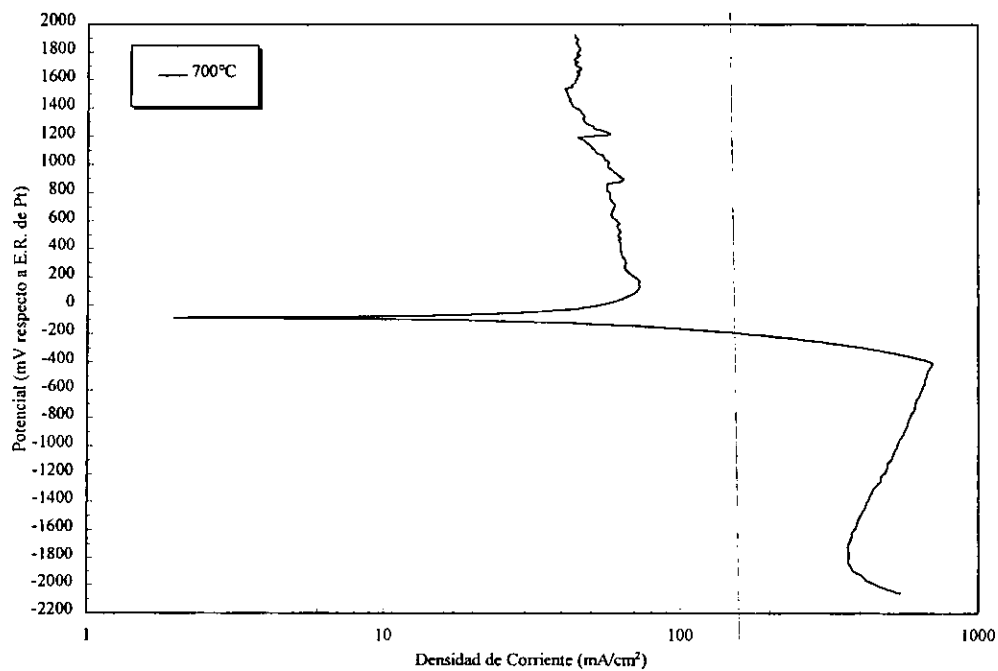


Figura 7.32 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe45Si a 700°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.

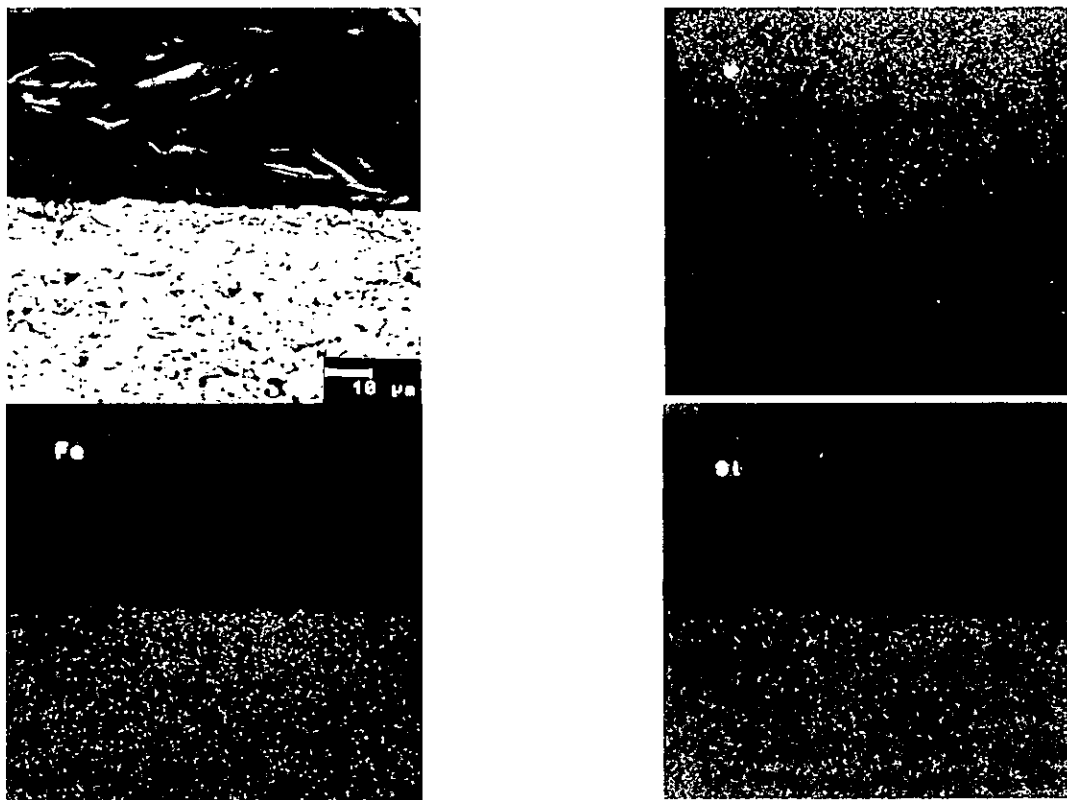
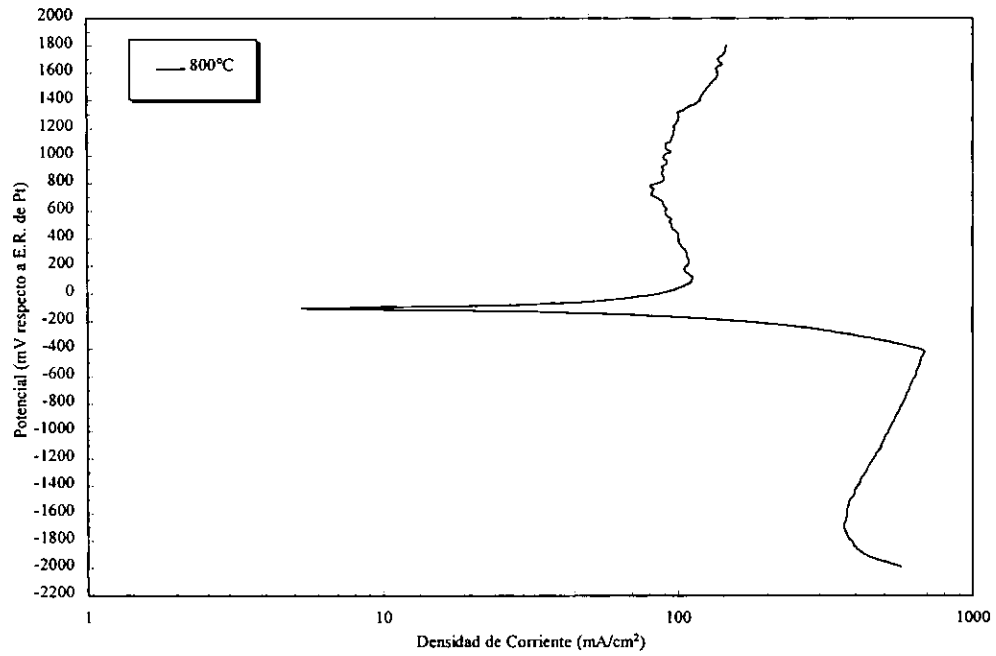


Figura 7.33 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe45Si a 800°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.

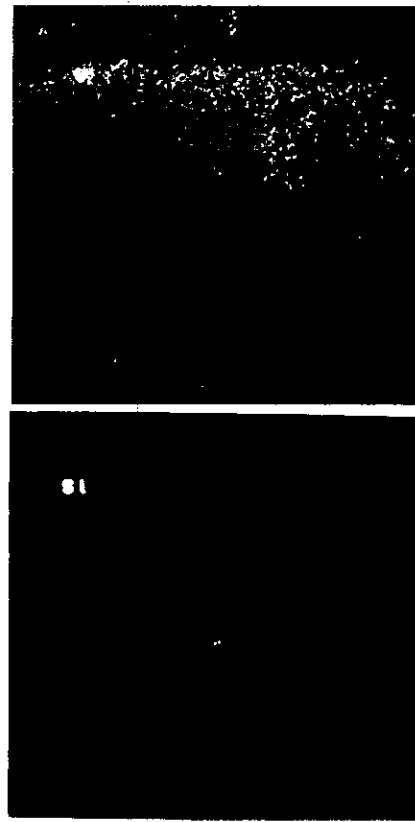
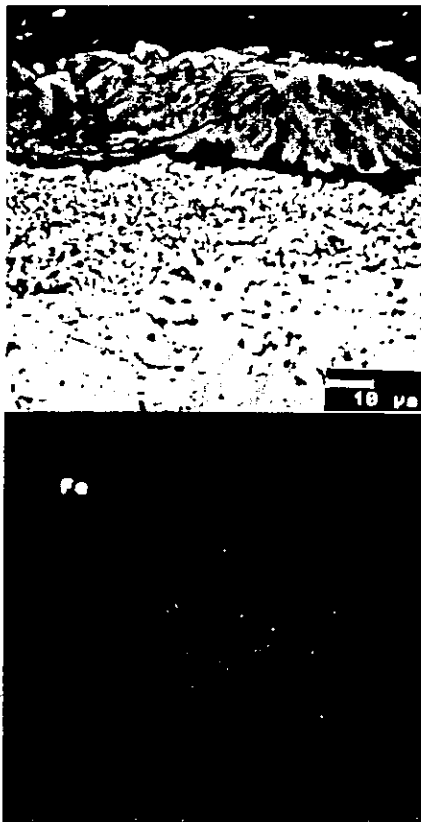
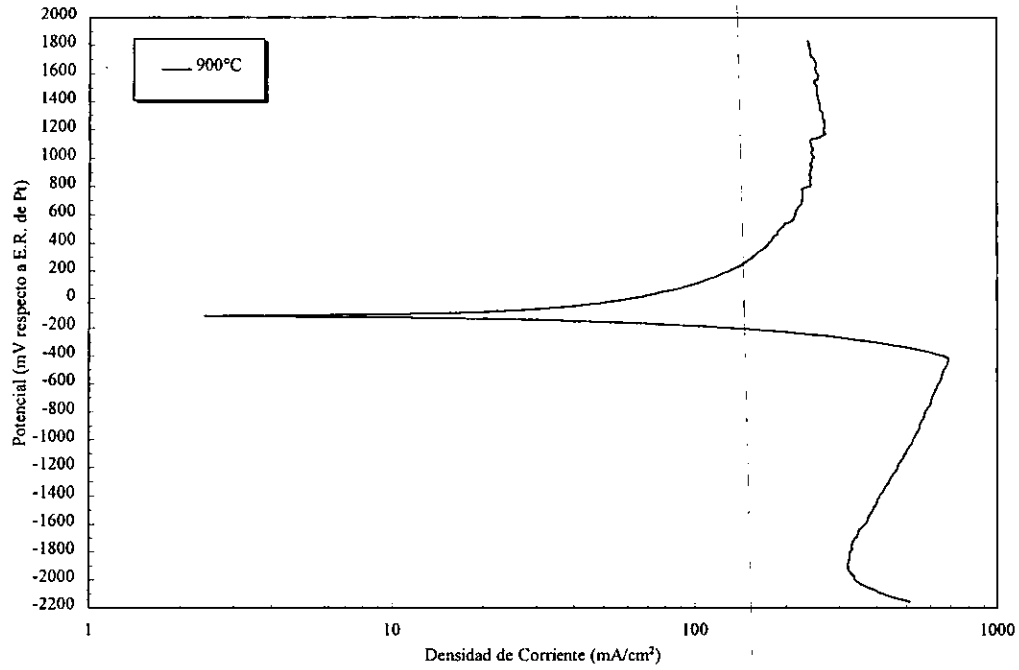


Figura 7.34 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe45Si a 900°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.

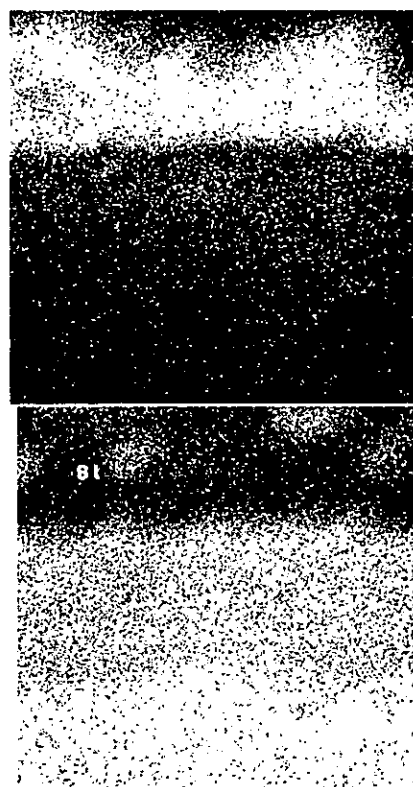
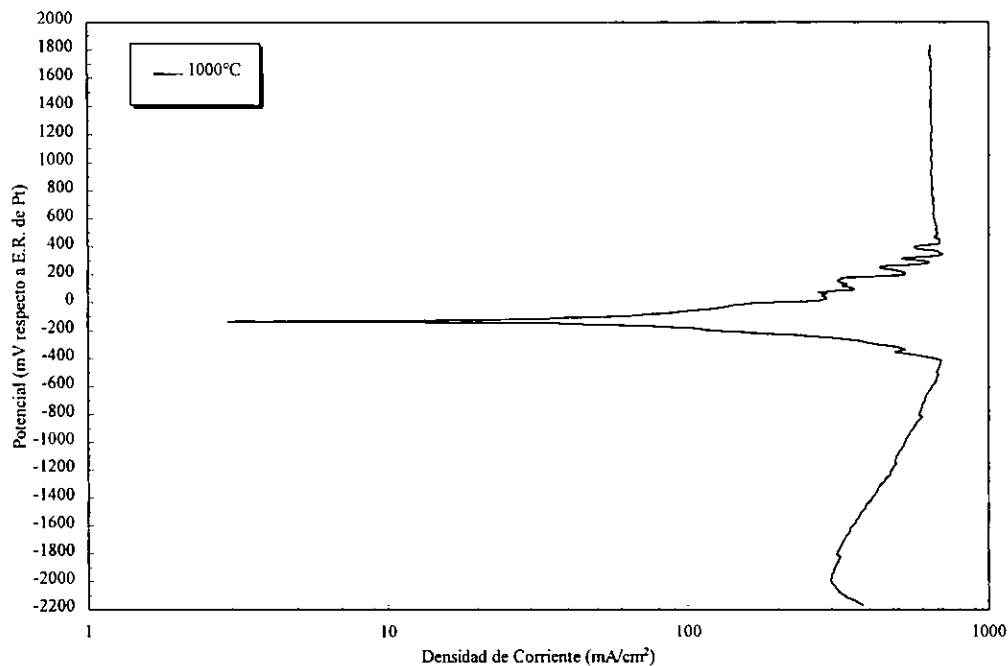


Figura 7.35 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe45Si a 1000°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.

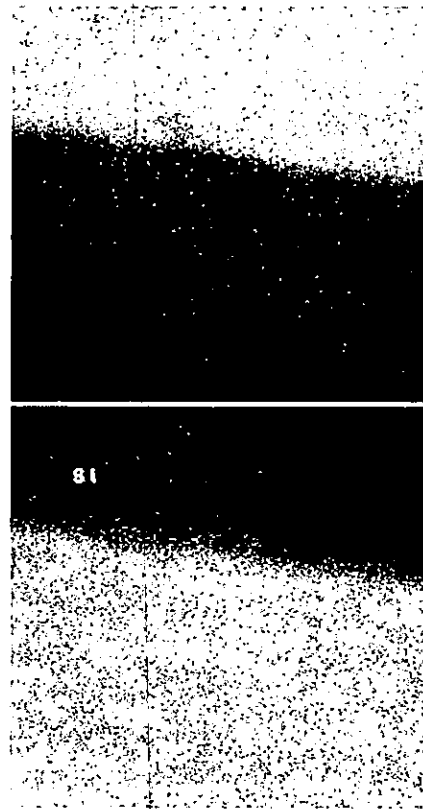
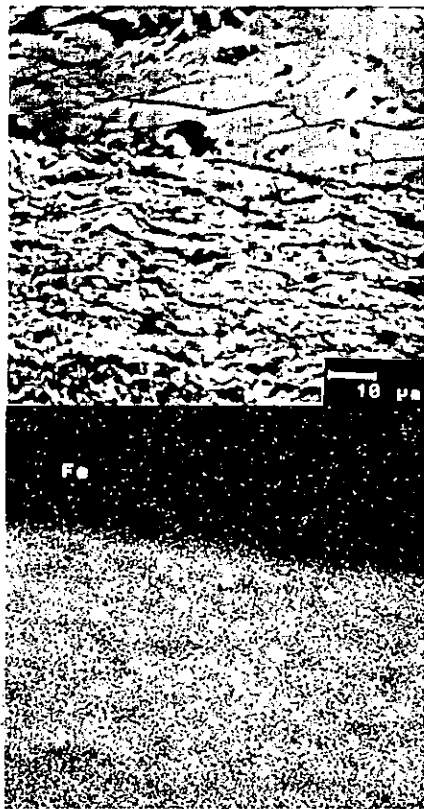
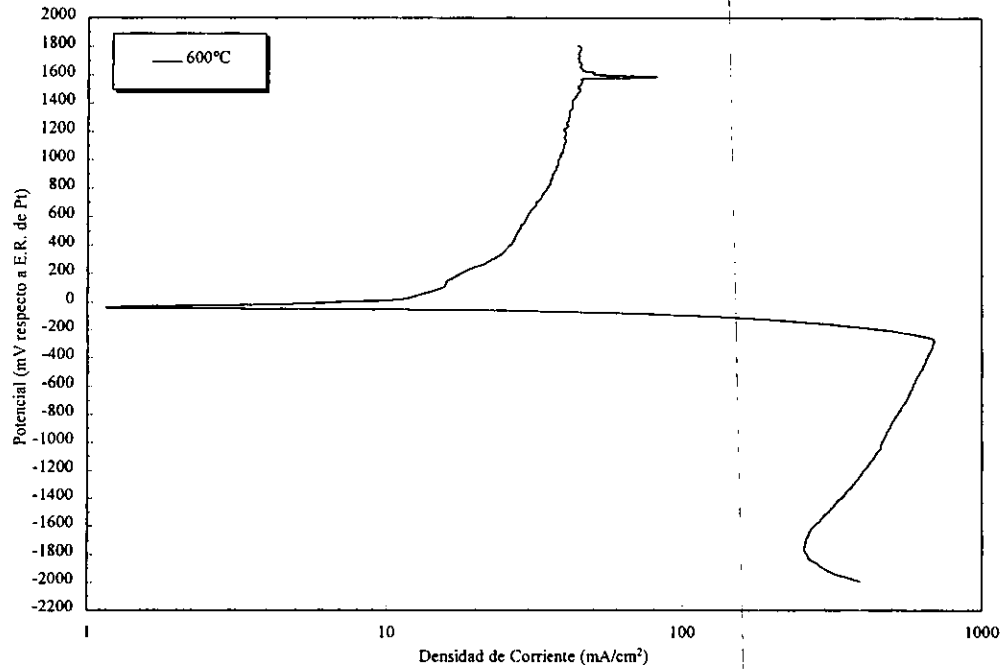


Figura 7.36 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe75Si a 600°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.

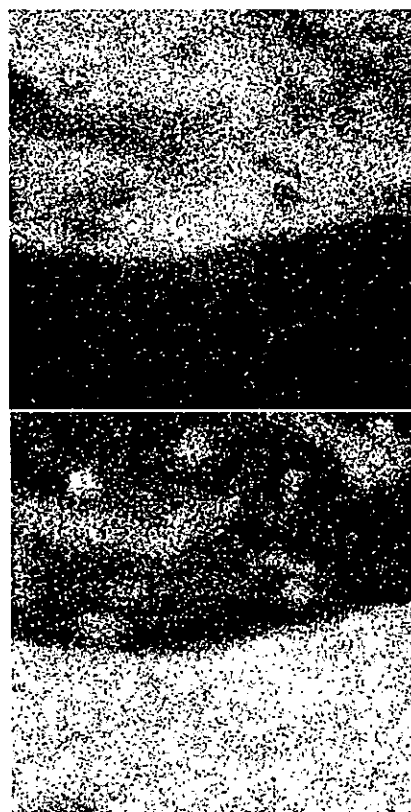
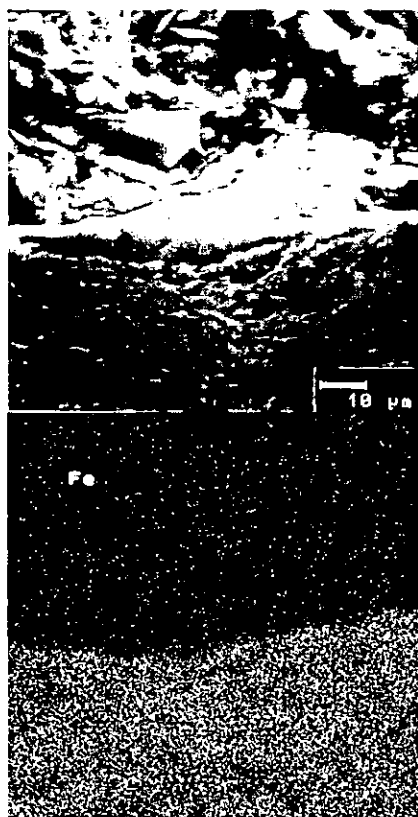
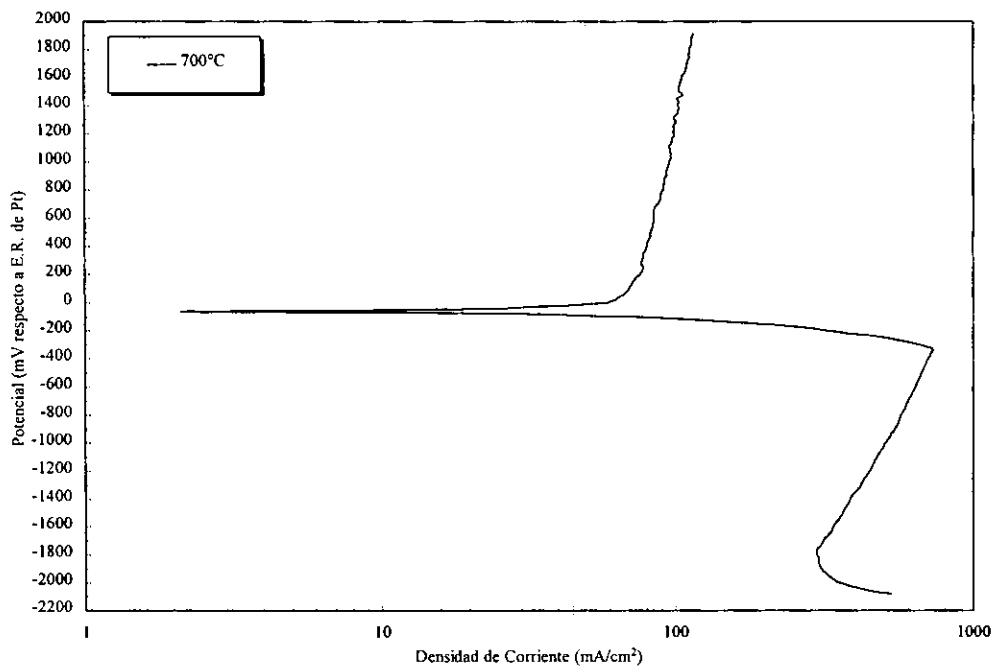


Figura 7.37 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe75Si a 700°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.

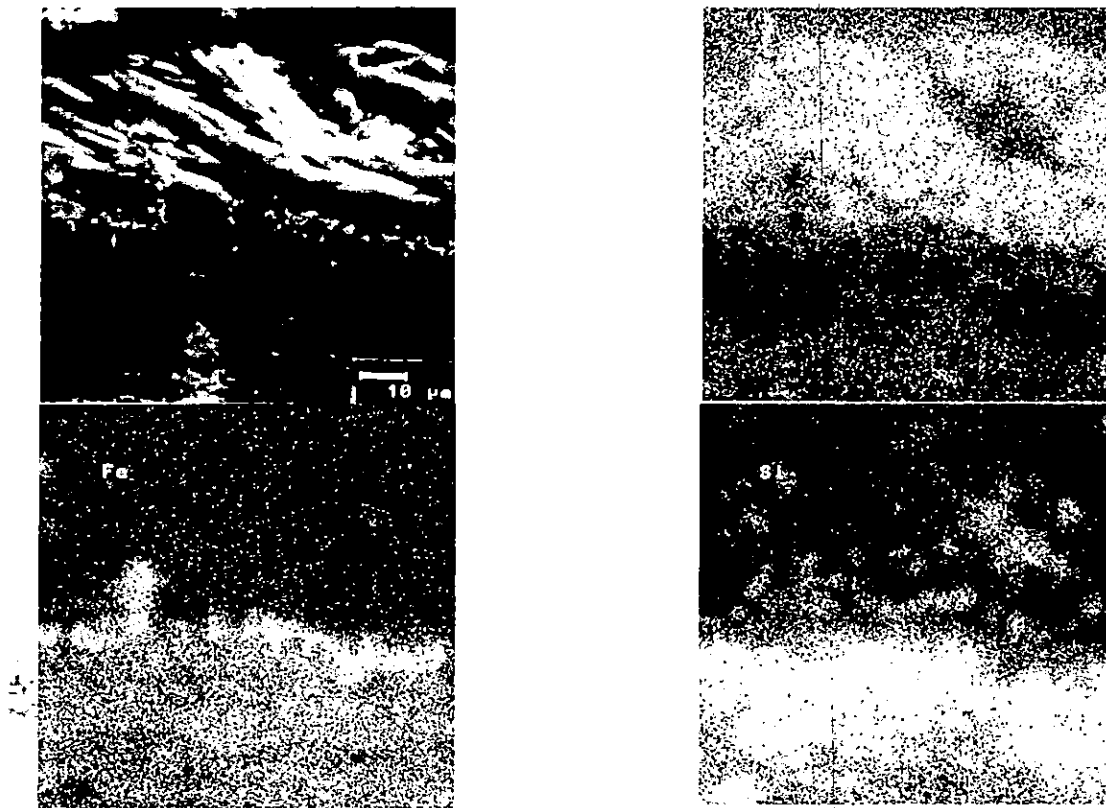
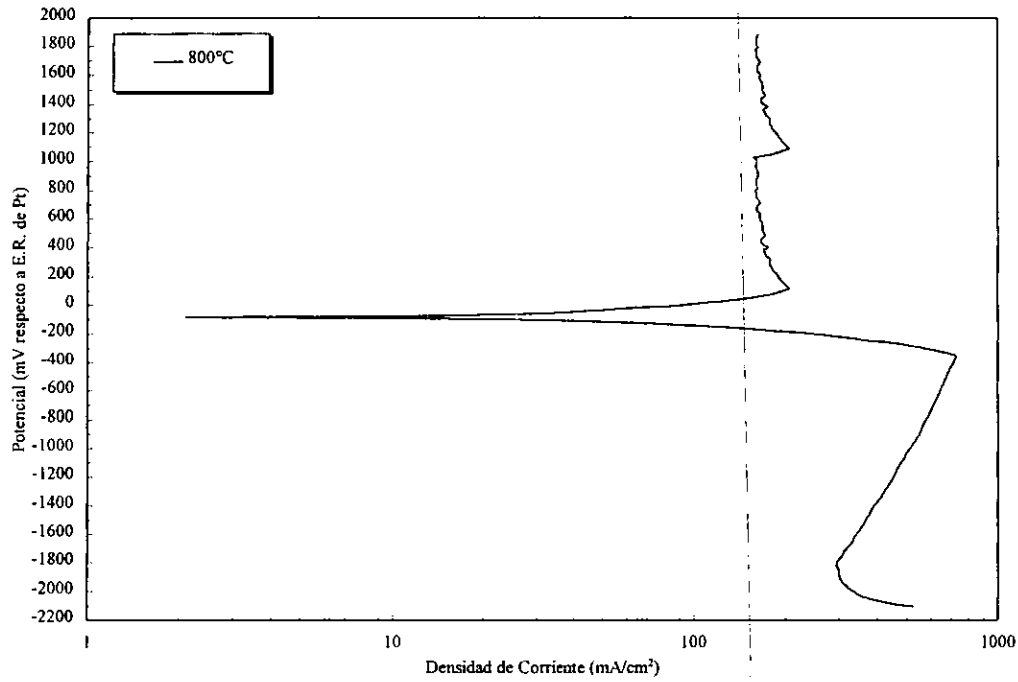


Figura 7.38 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe75Si a 800°C en 80% V₂O₅-20% Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.

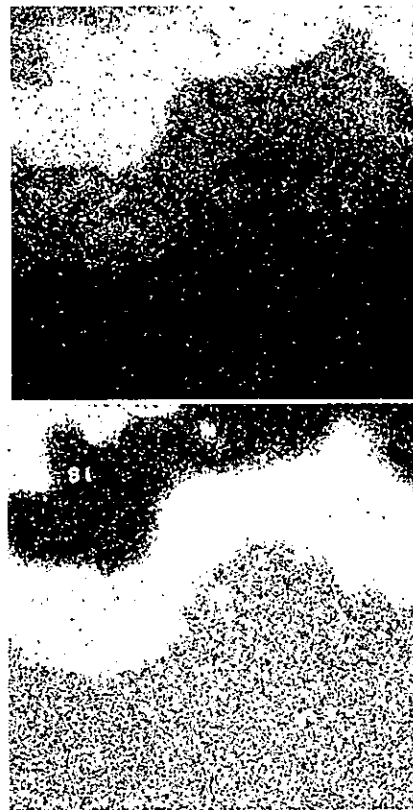
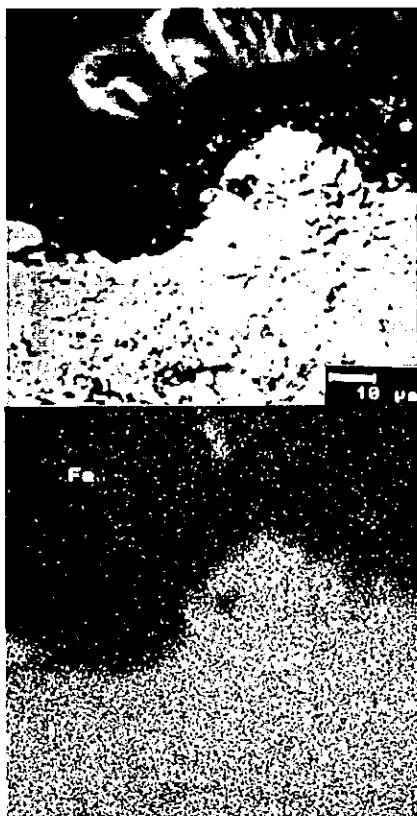
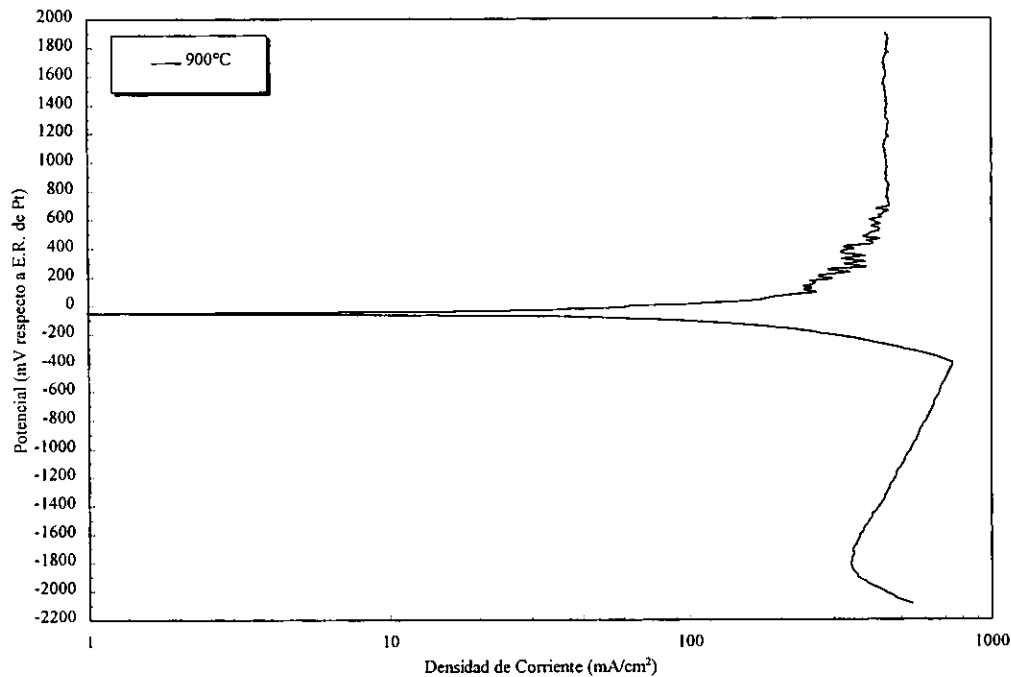


Figura 7.39 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe75Si a 900°C en 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.

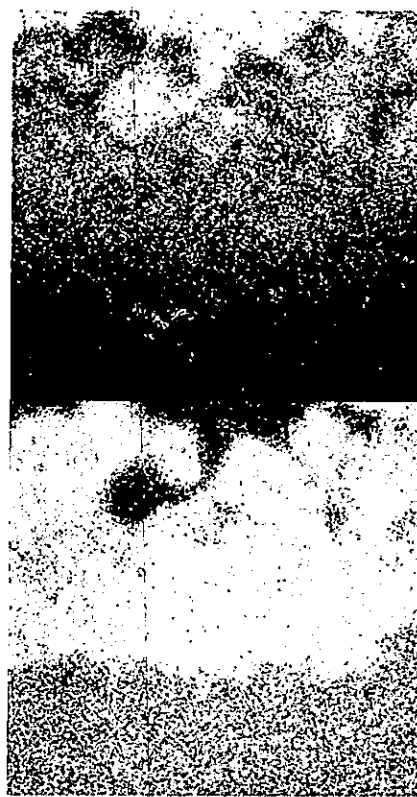
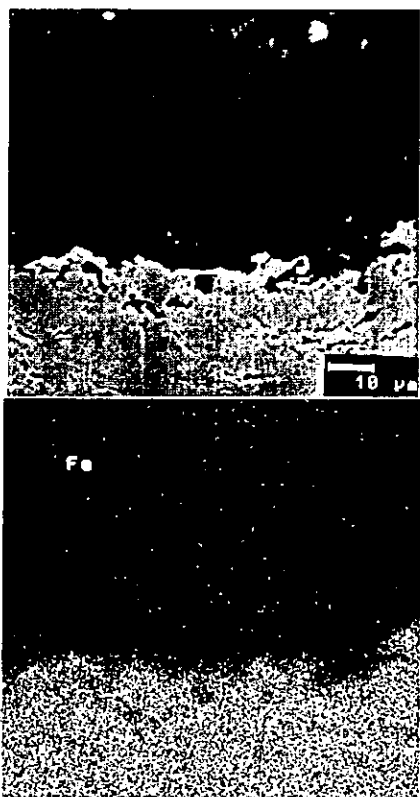
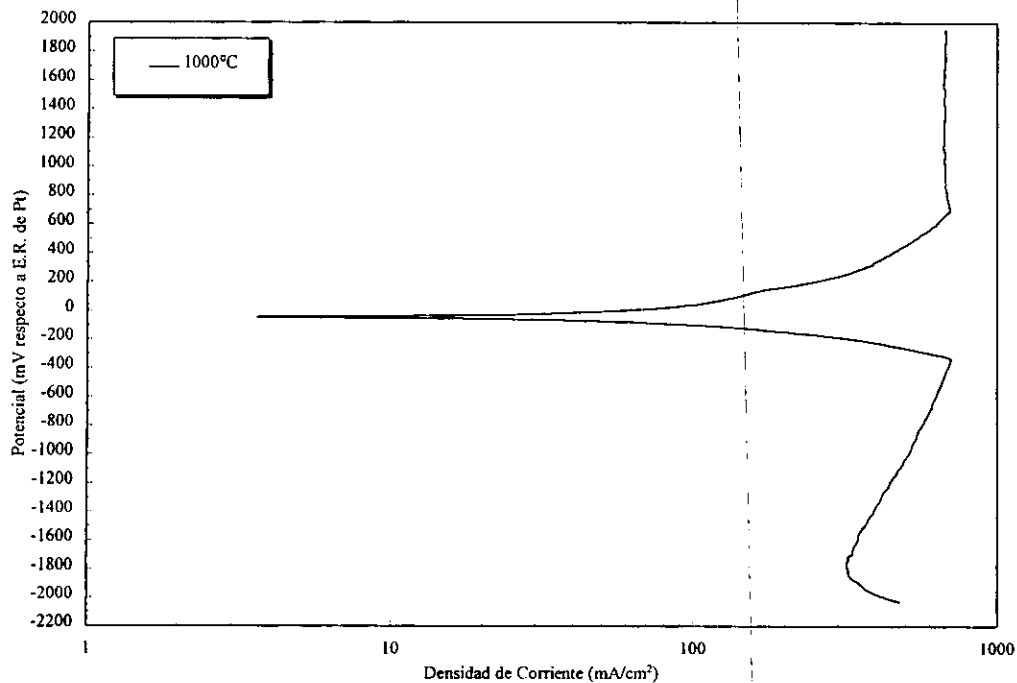


Figura 7.40 Curva de polarización potenciodinámica para el recubrimiento Ni20Cr-Fe75Si a 1000°C en 80% V₂O₅-20% Na₂SO₄, y aspecto en sección transversal del electrodo de trabajo y mapeos de elementos.

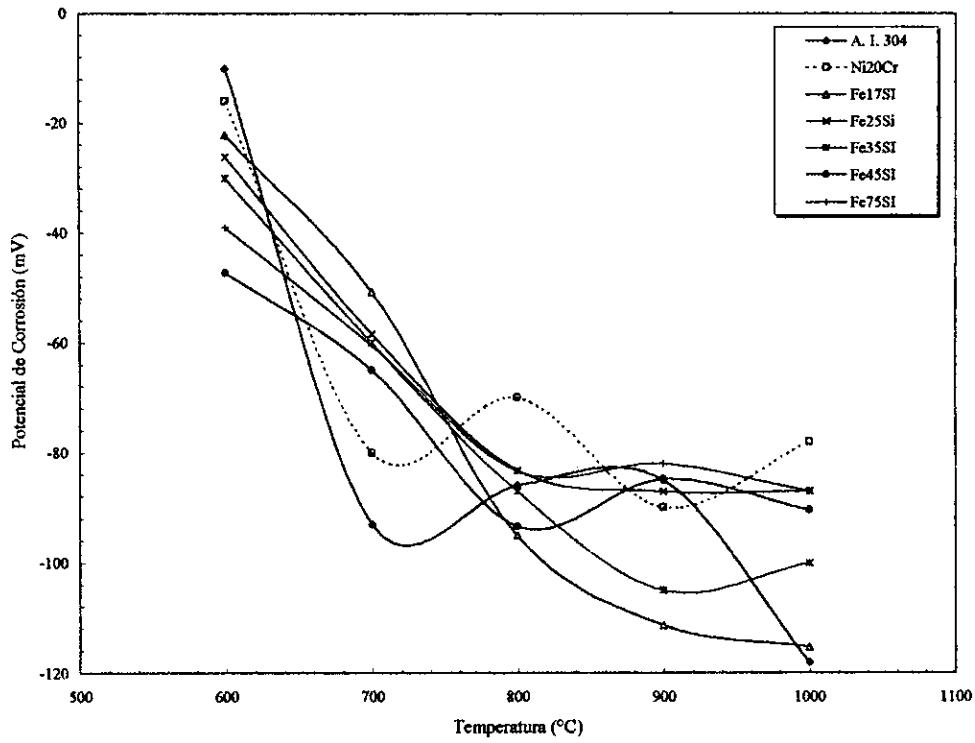


Figura 7.41 Efecto de la temperatura sobre el potencial de corrosión de los materiales evaluados.

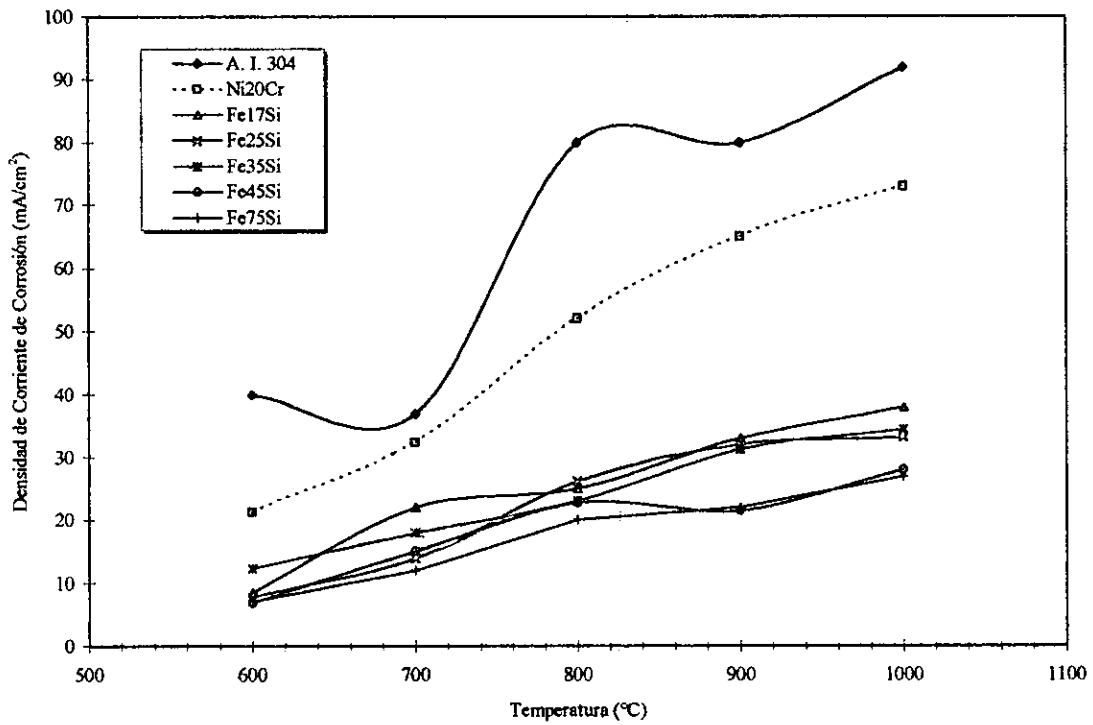


Figura 7.42 Efecto de la temperatura sobre la densidad de corriente de corrosión de los materiales evaluados.

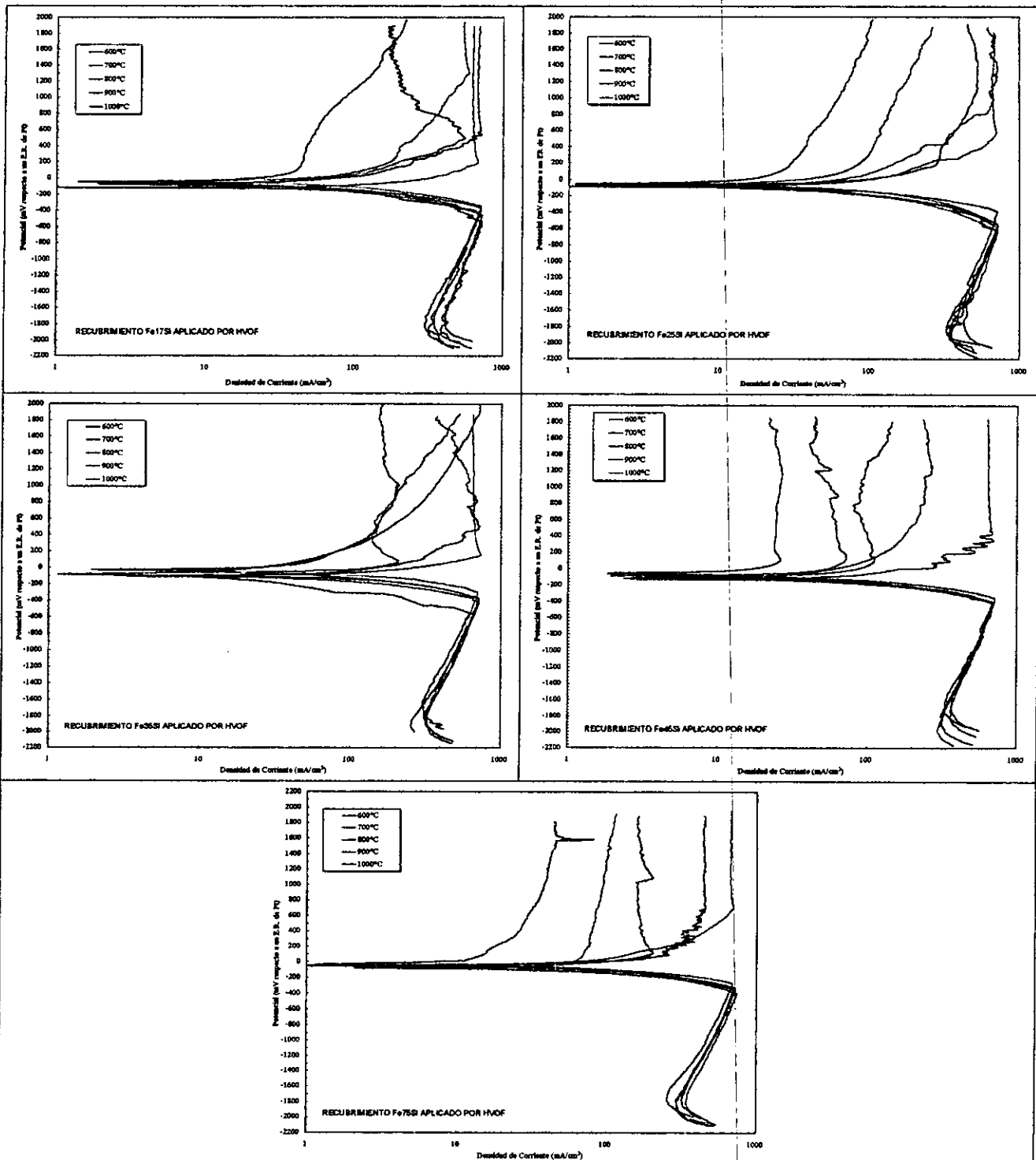


Figura 7.43 Comparación de las curvas de polarización potenciodinámica de los recubrimientos Fe-Si en función de la temperatura de experimentación.

CAPITULO VIII

RESULTADOS Y DISCUSION PARTE IV. ESTABILIDAD RECUBRIMIENTO- SUSTRATO

Los recubrimientos protectores se usan principalmente como recubrimientos metálicos externos, pero algunos de ellos también se usan como recubrimientos de anclaje o enlace entre el sustrato y un recubrimiento externo el cual puede ser un cerámico o uno con mayor resistencia a la corrosión pero con pobres propiedades de adherencia hacia el sustrato. Para llevar a cabo la selección de un recubrimiento protector es necesario conocer su estabilidad no solamente respecto al ambiente sino también respecto a su interdifusión con el sustrato, su resistencia a choques térmicos y capacidad para soportar cargas. Obviamente la pérdida del recubrimiento puede ocasionar ataque catastrófico del sustrato, por ello la razón principal de aplicar un recubrimiento protector a un componente sujeto a ambientes agresivos y altas temperaturas, es asegurar que el componente sea capaz de operar eficientemente durante su vida de diseño^[1]. Sin embargo, es extremadamente difícil desarrollar un recubrimiento que satisfaga todas las características y requerimientos por lo que un desarrollo más realista es aquel que ofrezca un compromiso entre estas propiedades^[2].

Se considera que tanto la oxidación como la interdifusión recubrimiento-sustrato, son procesos que degradan a los recubrimientos al reducir su contenido de elementos protectores. Ambas formas de degradación operan por transporte difusional, donde la degradación por oxidación ocurre por el transporte hacia afuera de los elementos protectores hacia la interfase recubrimiento-óxido, y la degradación difusional involucra el transporte de elementos del recubrimiento hacia el sustrato^[3]. Por ello, ya que un recubrimiento debe ser estable bajo cualquier condición de servicio, es necesario determinar su estabilidad con el fin de que los elementos responsables de la resistencia a la corrosión permanezcan en el recubrimiento y no se pierdan por difusión de éstos hacia el metal base. Para que esto sea posible, es necesario que los elementos responsables de la protección tengan una baja velocidad de difusión a través de la interfase sustrato-recubrimiento y que promuevan cambios mínimos en la composición del sistema.

Debido a ello, en este capítulo se presentan los resultados de la determinación de la estabilidad de los recubrimientos Ni20Cr-FexSi aplicados sobre tres diferentes sustratos. En la selección de los sustratos se consideró la utilización de dos materiales de uso común en generadores de vapor (un acero inoxidable austenítico tipo 304, y un acero ferrítico tipo T22) y el caso extremo de utilizar un acero al

carbón donde estudios anteriores mostraron que su protección con este sistema de recubrimientos le confiere una alta resistencia a la corrosión en ambientes corrosivos^[4]

8.1 ANALISIS DE LAS INTERFASES Ni20Cr-FexSi

Las figuras 8.1 a 8.3 muestran el aspecto de la interfase de algunos de los recubrimientos Ni20Cr-FexSi aplicados sobre los sustratos de acero al carbón, T22 y 304, junto con los mapeos de rayos X para Fe, Ni y Si. De acuerdo a los mapeos de rayos X, se observa que no se presentó difusión de elementos en ambos sentidos de la interfase.

El análisis de la micrografías anteriores indica que ambos recubrimientos son estables en atmósfera inerte en las condiciones de experimentación realizadas. Este mismo comportamiento se observó en todos los recubrimientos Ni20Cr-FexSi aplicados sobre los tres sustratos.

8.2 ANALISIS DE LAS INTERFASES SUSTRATO-(Ni20Cr-FexSi)

Contrario a lo observado en las interfases Ni20Cr-FexSi, el aspecto de las interfases sustrato-Ni20Cr fue totalmente diferente. En estos casos se observó la interdifusión de elementos que cambió el tipo de enlace del sistema. Es decir, en su estado inicial los recubrimientos aplicados por termorrociado fundamentan su adherencia, con el metal base, principalmente por fuerzas de enlace mecánico^[5], sin embargo, después de las pruebas de estabilidad se observó que se estableció un tipo de enlace metalúrgico que aumenta la adherencia de los recubrimientos.

Para poder determinar la profundidad de interdifusión de los elementos del sistema, se procedió a determinar los perfiles de concentración mediante análisis puntuales por medio del sistema EDX del microscopio electrónico de barrido. Inicialmente, la cuantificación de los elementos se realizó en un área de $1\mu\text{m}^2$ cada $10\mu\text{m}$ en ambos sentidos de la interfase sustrato-recubrimiento Ni20Cr.

Las figuras 8.4 y 8.5 muestran un ejemplo de los perfiles de concentración que se obtuvieron con las condiciones antes mencionadas (en los gráficos de perfiles de concentración la posición "0 μm " indica la interfase sustrato-Ni20Cr, y los valores positivos indican la zona del recubrimiento Ni20Cr, y valores negativos la zona del metal base). Del análisis de estos perfiles de concentración se observa que las condiciones de análisis eran muy sensibles a la presencia de fases que precipitaron durante la prueba de estabilidad y a la heterogeneidad misma del recubrimiento Ni20Cr. En general se observó que este tipo de recubrimientos muestra la presencia de fases de composición Ni a Cr muy variable a la reportada por el fabricante, pero en su conjunto la composición promedio es la reportada como nominal (80% Ni, 20% Cr).

Este aspecto de la heterogeneidad del recubrimiento Ni20Cr, se observa claramente en la figura 8.4, donde en la región del recubrimiento se observan puntos con un contenido de Cr muy alto (hasta 90% en peso) con el correspondiente contenido de Ni bajo y viceversa. De igual manera se observa que en las zonas con alto contenido de Cr el contenido de Fe, que difundió del metal base, es más bajo respecto a los puntos cercanos.

Así mismo, en la figura 8.5 se puede observar que cuando en la línea de muestreo se encontraba la presencia de precipitados en el metal base (carburos de cromo en este caso), el perfil de concentración se veía alterado drásticamente (posición $-120\mu\text{m}$).

Debido a ello, las condiciones iniciales de análisis se modificaron a un área de muestreo de $3 \times 60\mu\text{m}$ cada $10\mu\text{m}$ en dirección transversal. Esto con la finalidad de cuantificar un contenido promedio de los elementos en cada punto en un área longitudinalmente mayor (paralela a la interfase) y obtener perfiles de concentración más suavizados al promediarse la presencia de precipitados y la heterogeneidad del recubrimiento Ni20Cr.

8.2.1 Sustrato de Acero al Carbón

Debido a que en general todos los sistemas sustrato-(Ni20Cr-FexSi) y sustrato-Ni20Cr mostraron prácticamente el mismo comportamiento, sólo se presentarán los resultados de algunos de los sistemas que se considera muestran los aspectos y características más relevantes de las transformaciones que se llevaron a cabo al término de las pruebas de estabilidad térmica.

En la figura 8.6 se observa el aspecto de la interfase de la probeta acero al carbón-Ni20Cr, además de los mapeos de rayos X para Fe, Ni y Cr. Los mapeos indican que existió difusión de Fe del metal base hacia el recubrimiento Ni20Cr, y a su vez hubo difusión de Ni del recubrimiento Ni20Cr hacia el metal base. Así mismo se observa, de acuerdo a los mapeos, que no se detecta la presencia de Cr en el metal base. Esta interdifusión de Fe y Ni establecen un enlace metalúrgico entre el recubrimiento y el sustrato, con lo cual la adherencia del recubrimiento se incrementa. En pruebas de corrosión de recubrimientos NiCr realizadas a 900°C por 20 horas, Longa y col.^[6] reportan haber observado la difusión de Fe del sustrato hacia el recubrimiento lo cual mejoró la adherencia del recubrimiento al sustrato. Esta observación indica que la especie de mayor movilidad o que difunde primero es el Fe.

La cuantificación de los perfiles de concentración (figura 8.7) confirma que existió un enriquecimiento de Ni cerca de la interfase de aproximadamente 35% en peso y su profundidad de difusión fue de 70 a $80\mu\text{m}$. Por otro lado, en la zona del recubrimiento Ni20Cr se observa que existió un enriquecimiento de Fe del 25% en promedio cerca de la interfase, y su profundidad de difusión fue de $150\mu\text{m}$ aproximadamente.

Comparando las figuras 8.4 y 8.7 que corresponden a la misma zona de la probeta pero variando el área de análisis, se observa en ambos casos, que la tendencia del perfil de difusión de Fe en el recubrimiento Ni20Cr es prácticamente el mismo y que las posiciones donde el contenido de Fe se salía de esta tendencia, ahora se presentan más alineados a dicha tendencia. Esto debido a que la línea de análisis abarcó mayor número de partículas del recubrimiento respecto al análisis realizado en un área de $1\mu\text{m}^2$ que abarcaba solamente una partícula. De igual manera el perfil de concentración de Ni y Cr, en el recubrimiento, muestra un aspecto más homogéneo debido a lo explicado anteriormente.

De la figura 8.7 se observa que en la zona de influencia de difusión de Fe en el recubrimiento Ni20Cr, la concentración promedio de Ni es del 60% y la del Cr de 25%, más allá de estos puntos sus concentraciones tienden a aproximarse a los valores dados en su composición nominal.

En la figura 8.8 se observa el aspecto de la interfase acero al carbón-(Ni20Cr-Fe17Si) y los mapeos de rayos X de Fe, Ni y Cr. En algunos casos como el mostrado en la figura 8.6 si se podía establecer, a partir de la imagen de electrones secundarios, donde se situaba la interfase recubrimiento-sustrato, esto debido a que la densidad de partículas ricas en Cr era tal que su presencia marcaba claramente esta interfase. Por el contrario, en algunos casos como este (figura 8.8), fue difícil determinar la posición de dicha interfase, por lo que ésta se definió a partir del mapeo de rayos X de Cr, ya que se observó que este elemento prácticamente permaneció inalterado, y su presencia en el metal base (debido a su difusión aparentemente) fue despreciable.

Este aspecto de la figura 8.8 muestra claramente que en aquellos puntos donde la densidad de partículas ricas en Cr era baja, la profundidad de difusión de Ni hacia el metal base y de Fe hacia el recubrimiento, fue mayor. Esto permite establecer que la presencia de partículas de Cr del recubrimiento fue una barrera para la interdifusión de Ni y Fe, y que éste a su vez permaneció aparentemente estático.

No obstante este aparente comportamiento estático del Cr, fue posible observar cerca de la interfase a una profundidad aproximada de 15µm la presencia de algunas partículas muy ricas en Cr que no contenían Ni, las cuales seguramente provenían del recubrimiento Ni20Cr, y que al llegar al metal base precipitaron en forma de carburos de Cr o (Fe, Cr) (figura 8.9). Esto es posible ya que de acuerdo a Okafor y col.^[7], la difusividad del C en aleaciones Fe-Ni es mayor a contenidos de Ni alrededor del 35% lo cual fue la concentración promedio que se cuantificó en la zona del metal base cercana a la interfase sustrato-recubrimiento, esto ocasionó posiblemente una mayor concentración de C en esta zona lo cual favoreció la formación de carburos.

La figura 8.10 muestra el perfil de concentración de Fe, Ni y Cr. La concentración promedio de Ni cerca de la interfase fue de 40% y se observó una profundidad de difusión de aproximadamente 90µm. De igual manera, la concentración promedio de Fe en el recubrimiento, cerca de la interfase, fue de 45% y su profundidad de difusión fue de 150µm aproximadamente. Es claro si observamos el área bajo los perfiles de interdifusión de Ni (de 0 a -100µm) y de Fe (de 0 a +150µm) que cuando la densidad de partículas ricas en Cr es menor, la cantidad de Ni y Fe que difunden es mayor (comparar con Figuras 8.6 y 8.7) aún cuando la profundidad de difusión es prácticamente la misma. En este caso el contenido promedio de Ni y Cr, en la zona del recubrimiento afectada por la difusión de Fe, es de 55% y 20% aproximadamente.

La figura 8.11 muestra el aspecto de la interfase acero al carbón-(Ni20Cr-Fe25Si) y mapeos de rayos X de Fe, Ni y Cr. Al igual que en los casos anteriores se observó la interdifusión de Ni y Fe que permitieron el establecimiento de una zona del metal base y del recubrimiento Ni20Cr enriquecida en Ni y Fe respectivamente. A su vez esto mismo cambió el tipo de enlace recubrimiento-sustrato de mecánico a metalúrgico. En este caso, de acuerdo a los mapeos de Ni y Fe, se puede observar una distribución y profundidad de penetración más homogénea de Ni en el metal base y de Fe en el recubrimiento Ni20Cr.

El perfil de concentraciones (figura 8.12) de este sistema, muestra que la concentración máxima de Ni, detectada cerca de la interfase, fue de aproximadamente 55% y con una profundidad de difusión de aproximadamente 90µm. La concentración promedio de Fe en el recubrimiento, cerca

de la interfase, fue de aproximadamente 40% y su profundidad de difusión fue de 150 μ m en promedio. Se observó que en las primeras 50 μ m, dentro del recubrimiento, el contenido de Cr fue de 20% y para Ni de 50% en promedio, y en las siguientes 40 μ m el contenido de Cr es de 10% y de 70% para Ni en promedio. Esto también es evidente de la figura 8.11 donde se observa una mayor densidad de fases oscuras las cuales corresponden a partículas ricas en Cr.

De la Figura 8.11 se puede observar que en las primeras 10 μ m del sustrato, se aprecia la presencia de Cr en los que podrían ser límites de grano. Este aspecto se discutirá en la sección correspondiente al T22.

La figura 8.13 muestra el promedio de las mediciones realizadas a todas las probetas de acero al carbón recubiertas. De esta figura se observa que en general la profundidad de difusión de Ni fue de 100 μ m y que su contenido máximo cerca de la interfase fue mayor al 40%. En el caso del Fe se observa que su profundidad de difusión fue de 150 μ m y que su contenido máximo cerca de la interfase fue mayor al 40%.

En el caso del perfil de concentración de Ni se observa su tendencia (dentro de la zona del recubrimiento) ascendente hacia el 80%, y que las fluctuaciones que se observan se debe a la misma heterogeneidad del recubrimiento Ni20Cr, y debido a ello no se aprecia un perfil en forma de "S" como en el caso del perfil de concentración del Fe. En el caso del Cr se observa que las primeras 70 μ m dentro del recubrimiento, su contenido oscila dentro del 20%, y después de este punto presenta altibajos debido a la heterogeneidad del recubrimiento.

8.2.2 Sustrato de Acero Ferrítico T22

La Figura 8.14 muestra el aspecto, después de la prueba de estabilidad, de la probeta del acero T22 recubierta con Ni20Cr-Fe17Si y mapeos de rayos X para Fe, Ni y Cr. De acuerdo a los mapeos, se observa que también en este sustrato se presentó la interdifusión de Fe y Ni con el consiguiente establecimiento de un enlace metalúrgico entre el metal base y el recubrimiento. El mapeo para Cr indica, al igual que en el caso del sustrato de acero al carbón, que aparentemente no hubo difusión de este elemento hacia el metal base.

En la figura 8.15 se muestran los perfiles de concentración de Fe, Ni y Cr en la interfase sustrato-recubrimiento (Ni20Cr/Fe17Si), en este caso se observa que la profundidad de difusión de Ni fue mayor que en el caso de las probetas de acero al carbón, su profundidad de difusión fue de 150 μ m. Para el caso del Fe se observa que éste difundió hasta las 200 μ m. Además, se aprecia que en las primeras 20 μ m del sustrato, hubo un enriquecimiento de Cr, el cual no pudo ser detectado a partir de los mapeos mostrados en la figura 8.14.

En este sentido, observando la interfase sustrato-recubrimiento mostrada en la figura 8.14, se aprecia una serie de imperfecciones como grietas en el metal base. Análisis posteriores indican que éstas corresponden a límites de grano y que se encuentran enriquecidas de Cr. Este enriquecimiento se debe a que el fenómeno de difusión se ve favorecido por la presencia de imperfecciones tales como vacancias, fronteras de grano y dislocaciones^[8], y en este caso el Cr difundió por fronteras de grano.

Aún cuando la figura 8.15 muestra un enriquecimiento de Cr en las primeras 20µm del sustrato, su presencia quedó confinada a las fronteras de grano. Así mismo, se puede observar (figura 8.14) la presencia de vacancias formadas posiblemente al efecto Kirkendall^[9], es decir, debido a las diferencia de velocidades a las cuales difundieron en contrasentido el Fe y Ni.

La figura 8.16 muestra el aspecto de la probeta recubierta con Ni20Cr-Fe25Si, en ella se observa nuevamente la presencia de vacancias en el metal base. Estas vacancias tienden a ser de mayor tamaño cerca de la interfase sustrato-recubrimiento, debido a que éstas tienden a emigrar y coalescer formando cavidades o grietas en límites de grano, y que favorecieron la difusión de Cr mostrando un aparente enriquecimiento en el metal base (figuras 8.15 y 8.17).

En la figura 8.18 se reporta el promedio de los perfiles de concentración para Fe, Cr y Ni, obtenidos en todas las probetas de T22 recubiertas. Se observa que en todos los casos la profundidad de difusión de Ni fue de 150µm y la de Fe de 200µm, así como el aparente enriquecimiento de Cr en las primeras 20µm del metal base.

Comparando las figuras 8.13 y 8.18 se observa que el caso del acero T22 existió una mayor difusión de Ni en el metal base y una mayor profundidad de difusión de Fe en el recubrimiento. Se puede establecer que esta mayor velocidad de difusión de Fe favoreció:

- La formación de vacancias en el metal base, y esto
- Permitió la mayor difusión de Ni, y
- La coalescencia de vacancias en la interfase, permitió la difusión de Cr en fronteras de grano.

De acuerdo a los estudios de Nesbitt y Heckel^[10, 11] se ha encontrado que:

- La ubicación y cantidad de porosidad Kirkendall sugiere una clasificación relativa de las velocidades de difusión intrínsecas de las especies difundiendo.
- La porosidad Kirkendall se forma por coalescencia de vacancias en regiones con concentración de vacancias supersaturadas.
- En un par de difusión, un lado del par puede estar supersaturado con vacancias por un flujo de vacancias desigual a través de la interfase del par. Este desbalance en el flujo de vacancias es el resultado de flujos de difusión intrínsecos desiguales entre los elementos interdifundiendo.

Con base a esto, los autores señalan que como un primer paso para identificar las especies de más rápido movimiento, el flujo de difusión intrínseco J_i para el componente i , se puede relacionar a su propio gradiente de concentración por la ecuación:

$$J_i = -K_i \frac{\partial C_i}{\partial X}, \quad i = \text{Fe, Ni, etc.} \quad (8.1)$$

donde K es una constante de velocidad la cual se aproxima a un coeficiente de difusión intrínseco suponiendo que el efecto de la difusión de términos cruzados son despreciables. De acuerdo a esto y examinando la ubicación de la porosidad en cada uno de los pares de difusión, y estimando los gradientes de concentración a partir de los perfiles de concentración se sugiere un orden de las constantes de velocidad como $K_{Fe} > K_{Ni}$.

Lo anterior indica que el elemento de mayor movilidad es el Fe, y que la diferencia entre las velocidades de difusión del Fe y Ni es la causa de la formación de vacancias en la interfase del metal base. La observación de que el Fe es el elemento de mayor movilidad es congruente con los resultados de Longa y col.^[6] como ya fue mencionado.

8.2.3 Sustrato de Acero Inoxidable 304

En la figura 8.19 se observa el aspecto, después de la prueba de estabilidad, de la probeta de acero inoxidable 304 recubierta con Ni20Cr-Fe25Si, así como los mapeos de Fe, Ni y Cr. Al igual que en los sustratos anteriores, se observó que hubo interdifusión de Fe y Ni que formaron un enlace metalúrgico entre el sustrato y recubrimiento Ni20Cr. A partir del mapeo de Cr se puede observar que cerca de la interfase existen zonas con un contenido de Cr, en el sustrato, menor que en el resto del metal base. Esto es más evidente si se analiza su perfil de concentración mostrado en la figura 8.20.

A partir de este gráfico es más notorio que efectivamente hay una zona junto a la interfase donde el contenido de Cr es menor que el contenido nominal del sustrato (18-20%Cr). No es posible definir a partir de las figuras 8.19 y 8.20, si este agotamiento se debe a difusión de Cr del metal base hacia el recubrimiento. Sin embargo, lo que sí es evidente es que en teoría inicialmente no existe un gradiente de concentraciones que favorezca la difusión de Cr en ningún sentido de la interfase. Además, observando el caso del sustrato de acero al carbón y T22, donde si estaba establecido un gradiente de concentraciones y que aún así no se presentó la difusión de Cr, indica que en el acero inoxidable se presentó otro mecanismo diferente a la difusión que promovió el agotamiento de Cr en esta zona del metal base.

En la figura 8.21 se muestra el aspecto de la probeta de acero inoxidable 304 recubierta con Ni20Cr-Fe45Si. En esta figura también se observa una zona del metal base, pegada a la interfase, donde de acuerdo a los mapeos hay menor densidad de Cr que en el resto del metal base. Así mismo se puede observar que la presencia de partículas de Cr del recubrimiento, pegadas a la interfase, impidieron la libre difusión de Fe hacia el recubrimiento y de Ni hacia el sustrato.

La figura 8.22 muestra los perfiles de concentración de la probeta de la figura 8.21, y se puede observar al igual que en la figura 8.20, que hay una caída en el contenido de Cr del 18-20% hasta el 10% pegado a la interfase, y que esta zona de agotamiento es complementaria con la zona enriquecida por Ni.

La figura 8.23 muestra el promedio de los perfiles de concentración de las probetas de acero inoxidable 304 recubiertas. En este sustrato se observó que la profundidad de difusión de Ni, fue menor que en el caso de acero al carbón y T22, siendo éste de 60µm aproximadamente. De igual manera, la profundidad de difusión de Fe, en el recubrimiento, fue menor (80-90µm). Esto pudo

deberse a que el gradiente de concentraciones fue menor que en los casos anteriores, y a que como la estructura de un acero inoxidable es f.c.c.^[8] y por tanto de naturaleza más densa, la velocidad de difusión es menor.

Por otro lado, como se puede observar en la figura 8.23, la concentración de Cr más allá de las 80µm, dentro del metal base, corresponde a su concentración nominal, y considerando que:

- De acuerdo a los perfiles de concentración de Cr en el acero al carbón y T22 (figuras 8.13 y 8.18), éste no difunde hacia el sustrato, y
- Dado que no existe un gradiente de concentraciones para el Cr en el sistema acero inoxidable 304-recubrimiento Ni20Cr, entonces

es posible que este agotamiento en el contenido de Cr se deba a que al momento de ocurrir la interdifusión de Fe y Ni, la zona del metal base enriquecida en Ni experimentó una expansión volumétrica que a su vez actuó como diluyente bajando el contenido inicial de Cr.

Con relación a lo anterior, cabe mencionar que en la zona del metal base, se observaron dos aspectos importantes:

- Una zona del metal base, que corresponde a la de mayor contenido de Ni, libre de precipitados de carburo de Cr (figura 8.24).
- El resto del metal base con un presencia masiva de precipitados de carburo de Cr (figura 8.25)

Sin embargo, de acuerdo a la literatura^[12] como se observa en la figura 8.26(a), se tiene que para un acero 18Cr-8Ni:

- considerando la temperatura de la prueba de estabilidad, 900°C, y
- el contenido de C del 304, que es de 0.08-0.1%

se favorece la precipitación de carburos de Cr como se observó después de la zona enriquecida de Ni (figura 8.25).

Además, si a una aleación 18Cr-8Ni se le adiciona más Ni (figura 8.26b) se observa que el intervalo o zona donde puede ocurrir la precipitación de carburos, es mayor y por tanto su presencia es más probable. Observaciones similares reportan Ciznerova y col.^[13] (figura 8.27), lo cual es contrario a lo que se observa en la figura 8.24.

En pruebas de difusión realizadas por otros autores^[10, 11, 14], ellos también encuentran una zona libre de precipitados, los trabajos de Nesbitt y col.^[10, 11] indican que esto es debido a un desplazamiento de fases, y en particular Ayer y col.^[14] indican que la ausencia o extremadamente baja densidad de precipitados en el lado Ni, es debido a que la solubilidad de C en la zona libre de precipitados es mayor que su concentración, y el C en esta zona esta presente en solución sólida

después de los tratamientos. Sin embargo, los perfiles de concentración que estos autores reportan no muestran un aparente agotamiento en la concentración de alguno de los elementos como se encontró en este trabajo

Por tanto, la presencia de una zona libre de precipitados y el aparente agotamiento en la concentración de Cr en esta zona, puede deberse a la ocurrencia de los siguientes mecanismos:

- El enriquecimiento de Ni ocasionó una expansión volumétrica en esta zona del metal base y como consecuencia mostró un efecto de dilución en el contenido de Cr y de C, llegando a límites donde la solubilidad del C es mayor, y éste no precipita con el Cr.
- El continuo enriquecimiento de Ni, además de ocasionar una expansión volumétrica, favoreció la precipitación de carburos de Cr (de acuerdo a la figura 8.26b y 8.27) formando una zona de menor solubilidad de C junto a otra zona de mayor solubilidad de C (resto del metal base). Estableciendo un gradiente de solubilidades para el C que permitieron que éste difundiera hacia el seno de la aleación (metal base).

Ambos mecanismos parecen probables ya que justifican la ausencia de precipitados y la disminución en la concentración de Cr en esta zona.

Con relación al efecto que la difusión de Ni puede tener sobre la estabilidad del sistema, se puede decir que esto es benéfico debido a que cambia el tipo de adherencia recubrimiento-sustrato de adherencia por enlace mecánico a metalúrgico.

REFERENCIAS

1. S.R. Saunders and J.R. Nicholls. "Coatings and surface treatments for high temperature oxidation resistance". *Materials Science and Technology*, Vol. 5, No. 8, (1989), pp 780-798.
2. T.N. Rhys-Jones. "Coatings for blades and vane applications in gas turbines". *Corrosion Science*, 1989, vol. 29, no. 6, pp 623-646.
3. J.A. Nesbitt and R.W. Heckel. "Interdiffusion in Ni-rich, Ni-Cr-Al alloys at 1100 and 1200°C: Part I. Diffusion paths and microstructures", *Metallurgical Transactions A*, Vol 18A, 1987, pp 2061-2073.
4. J. Porcayo-Calderón, J.G. Gonzalez-Rodriguez and L. Martínez. "Performance of heat-resistant silicon based coatings on plain carbon steel components in corrosive environments", in *Heat Resistant Materials II*, ASM International (1995), pp 427-435.
5. R.P. Krepski. *Thermal spray coatings applications in the chemical process industries*, The Materials Technology Institute, 1993.
6. Y. Longa and M. Takemoto. "High-temperature corrosion of laser-glazed alloys in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ ", *Corrosion*, Vol 48, No 7, 1992, pp 599-607.
7. I.C.I. Okafor and O.N. Carlson. "Diffusion and electrotransport of carbon in γ -phase iron-nickel alloys", *Metallurgical Transactions A*, Vol 12A, 1981, pp 1785-1799.

8. R. E. Smallman. *Modern Physical Metallurgy*, Fourth Edition (1985), Butterworths, p. 142
9. P.G. Shewmon. *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill, p 116.
10. J.A. Nesbitt and R.W. Heckel. "Interdiffusion in Ni-rich, Ni-Cr-Al alloys at 1100 and 1200°C: Part I. Diffusion paths and microstructures", *Metallurgical Transactions A*, Vol 18A, 1987, pp 2061-2073.
11. J.A. Nesbitt and R.W. Heckel. "Interdiffusion in Ni-rich, Ni-Cr-Al alloys at 1100 and 1200°C: Part II. Diffusion coefficients and predicted concentration profiles", *Metallurgical Transactions A*, Vol 18A, 1987, pp 2075-2086.
12. D. Peckner and I.M. Bernstein. *Handbook of Stainless Steel*, Mc Graw-Hill Book Company, 1977, p 4-37
13. M. Ciznerova and H. Tuma. "Calculation of the equilibrium phase composition of austenite and $M_{23}C_6$ and M_7C_3 carbides in the Fe-Cr-Ni-C system at 1000°C", *Metallic Materials*, Vol 29, No 4, 1991, pp 219-224.
14. R. Ayer, R.R. Mueller, D.P. Leta and W.J. Sisak. "Phase transformations at steel/IN625 clad interfaces", *Metallurgical Transactions A*, Vol 20A, 1989, pp 665-681.

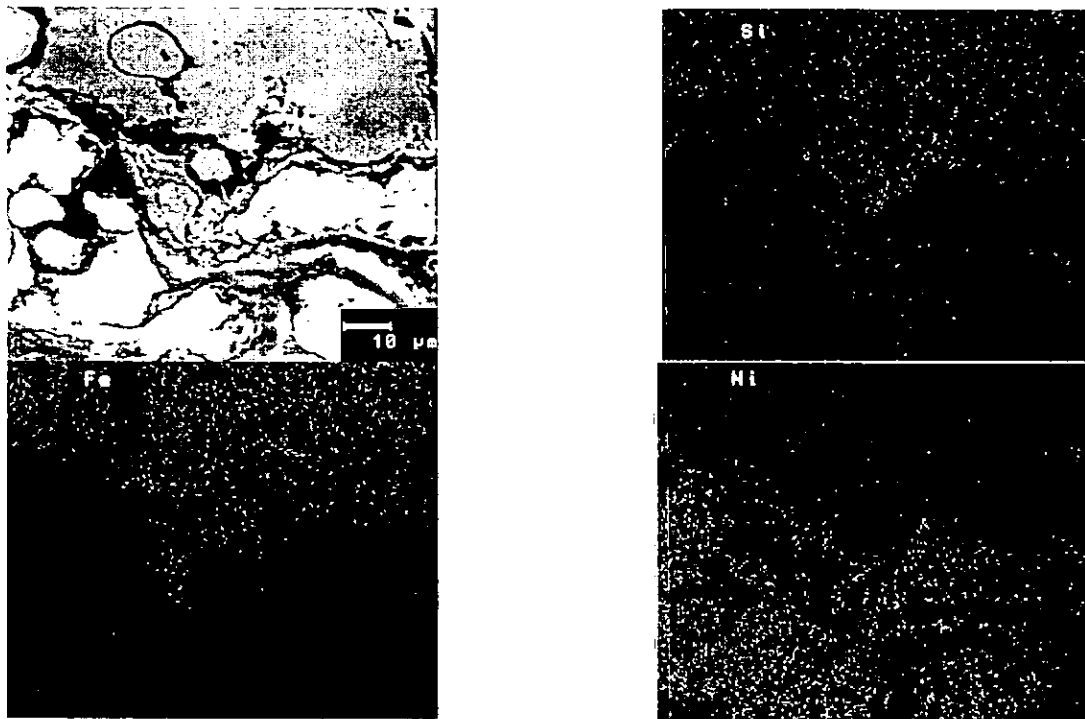


Figura 8.1 Aspecto de la interfase del recubrimiento Ni20Cr-Fe17Si aplicado sobre acero al carbón y mapeo de rayos X para Fe, Ni y Si. No se observó difusión de elementos en ambos recubrimientos después de la prueba de estabilidad a 900° durante 600 horas.

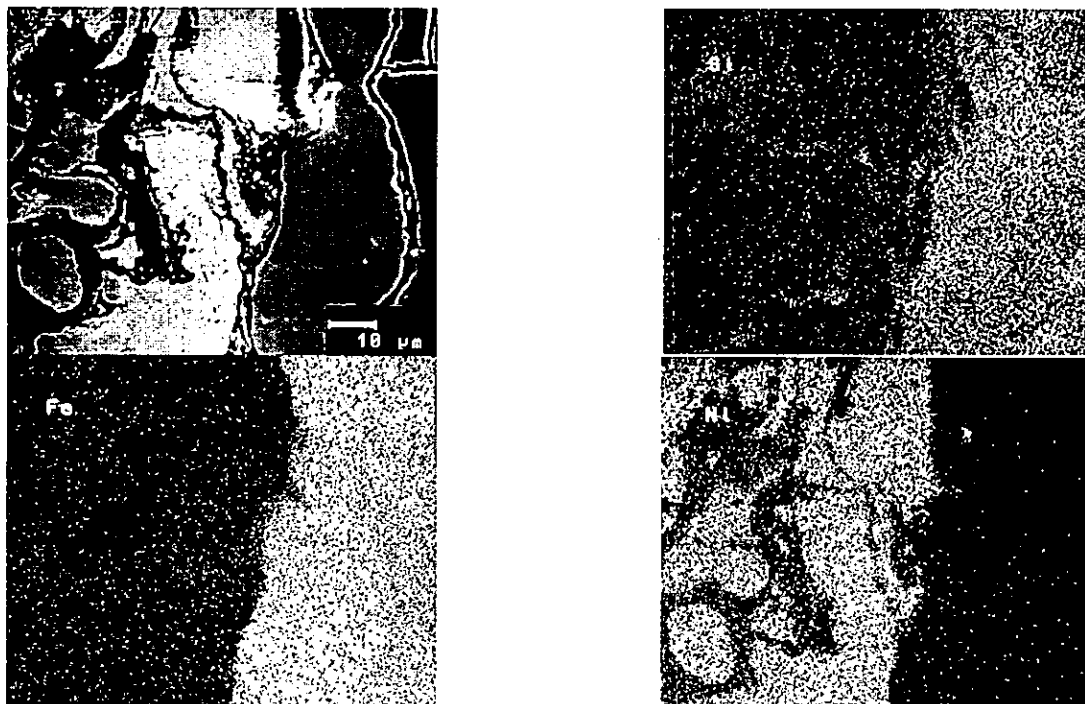


Figura 8.2 Aspecto de la interfase del recubrimiento Ni20Cr-Fe25Si aplicado sobre acero T22 y mapeo de rayos X para Fe, Ni y Si. No se observó difusión de elementos en ambos recubrimientos después de la prueba de estabilidad a 900° durante 600 horas.

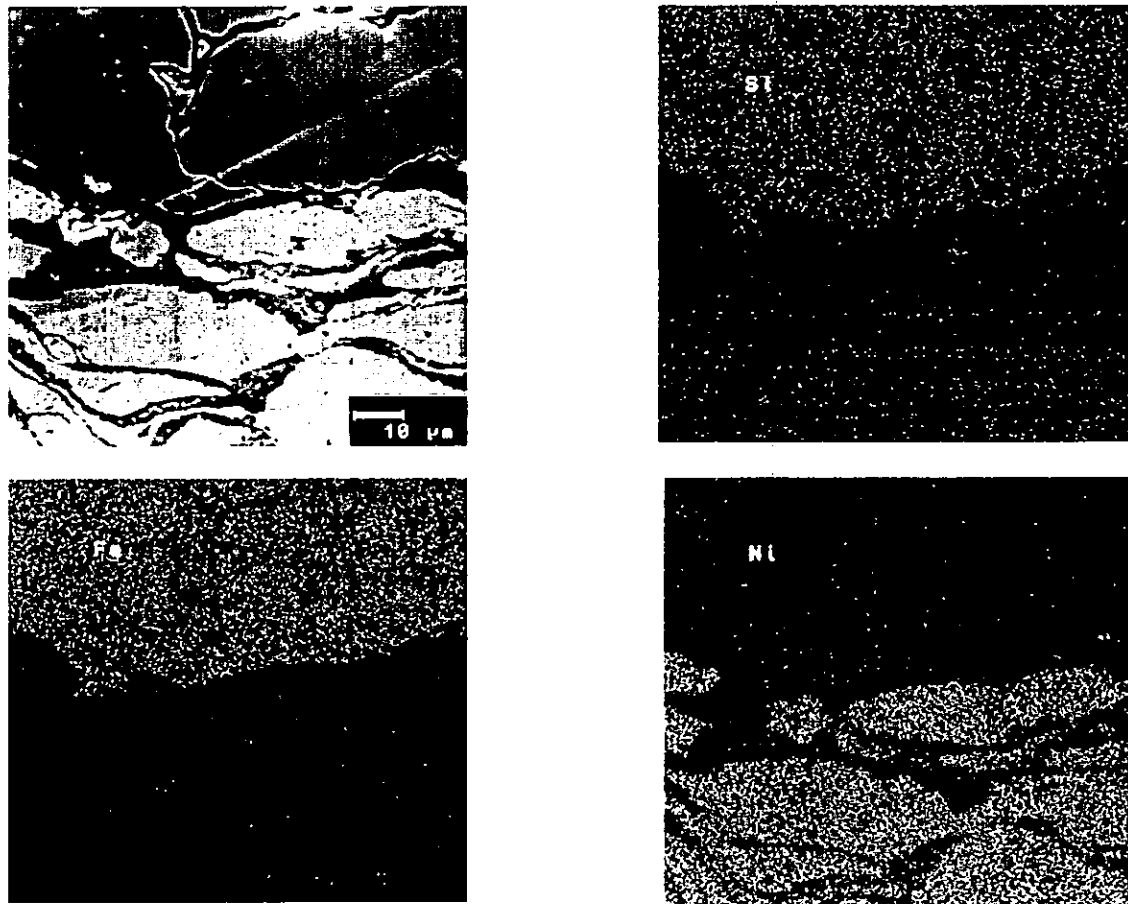


Figura 8.3 Aspecto de la interfase del recubrimiento Ni₂₀Cr-Fe₂₅Si aplicado sobre acero inoxidable 304 y mapeo de rayos X para Fe, Ni y Si. No se observó difusión de elementos en ambos recubrimientos después de la prueba de estabilidad a 900° durante 600 horas.

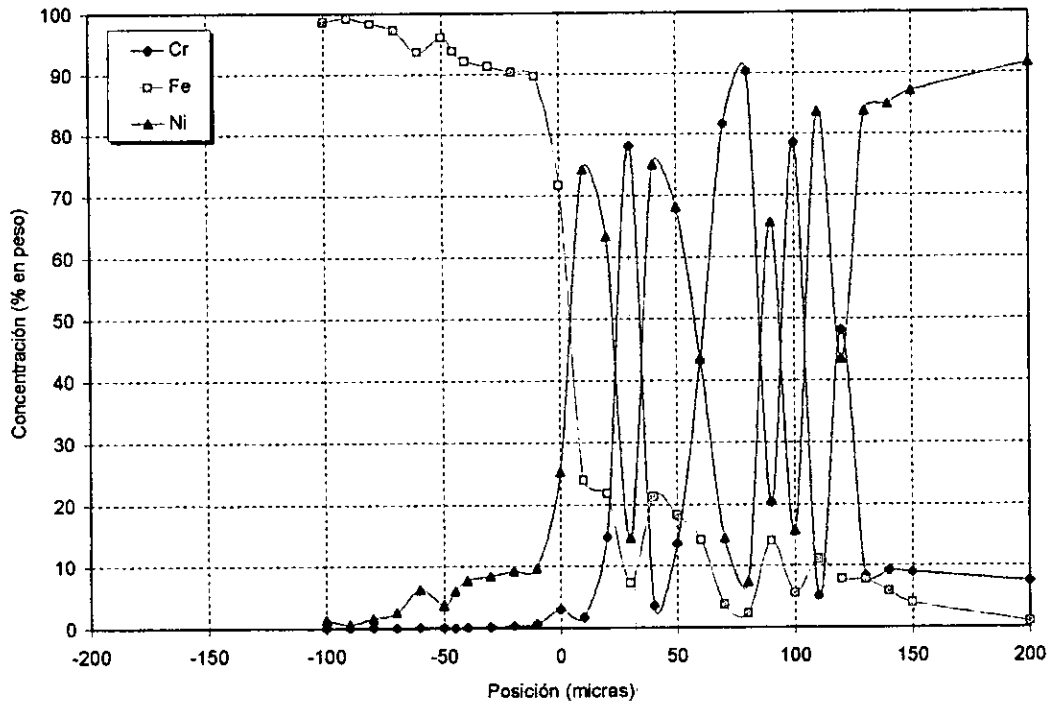


Figura 8.4 Perfil de concentración para Cr, Fe y Ni en la zona de interdifusión del sistema acero al carbón-Ni20Cr. Análisis puntual en un área de $1\mu\text{m}^2$ cada $10\mu\text{m}$.

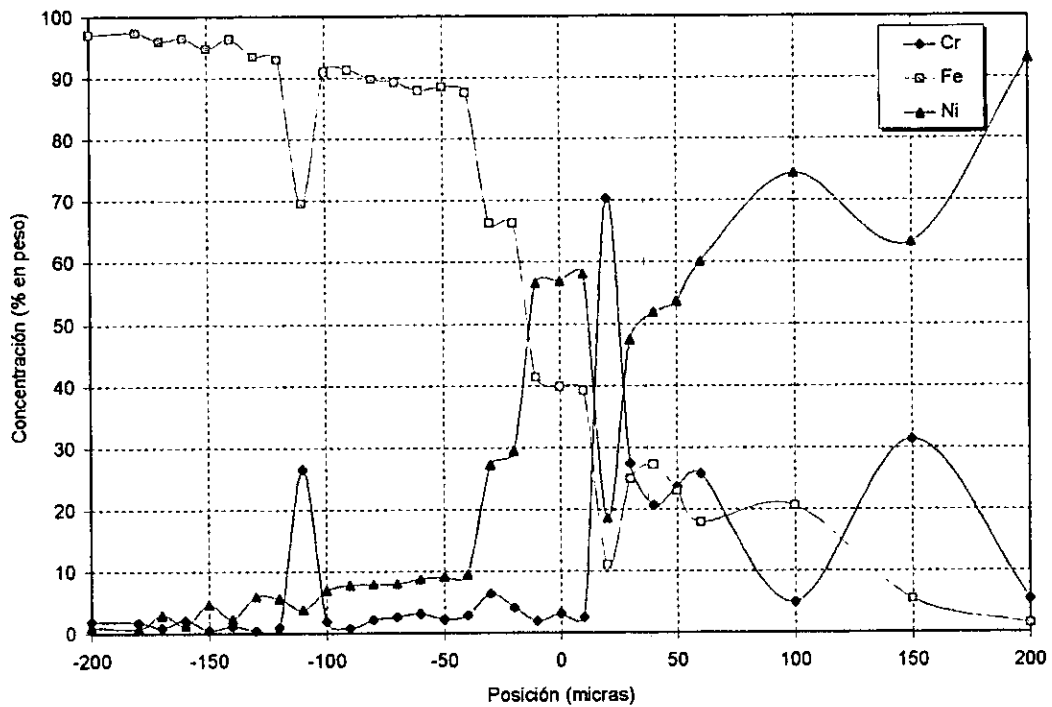


Figura 8.5 Perfil de concentración para Cr, Fe y Ni en la zona de interdifusión del sistema T22-Ni20Cr. Análisis puntual en un área de $1\mu\text{m}^2$ cada $10\mu\text{m}$.

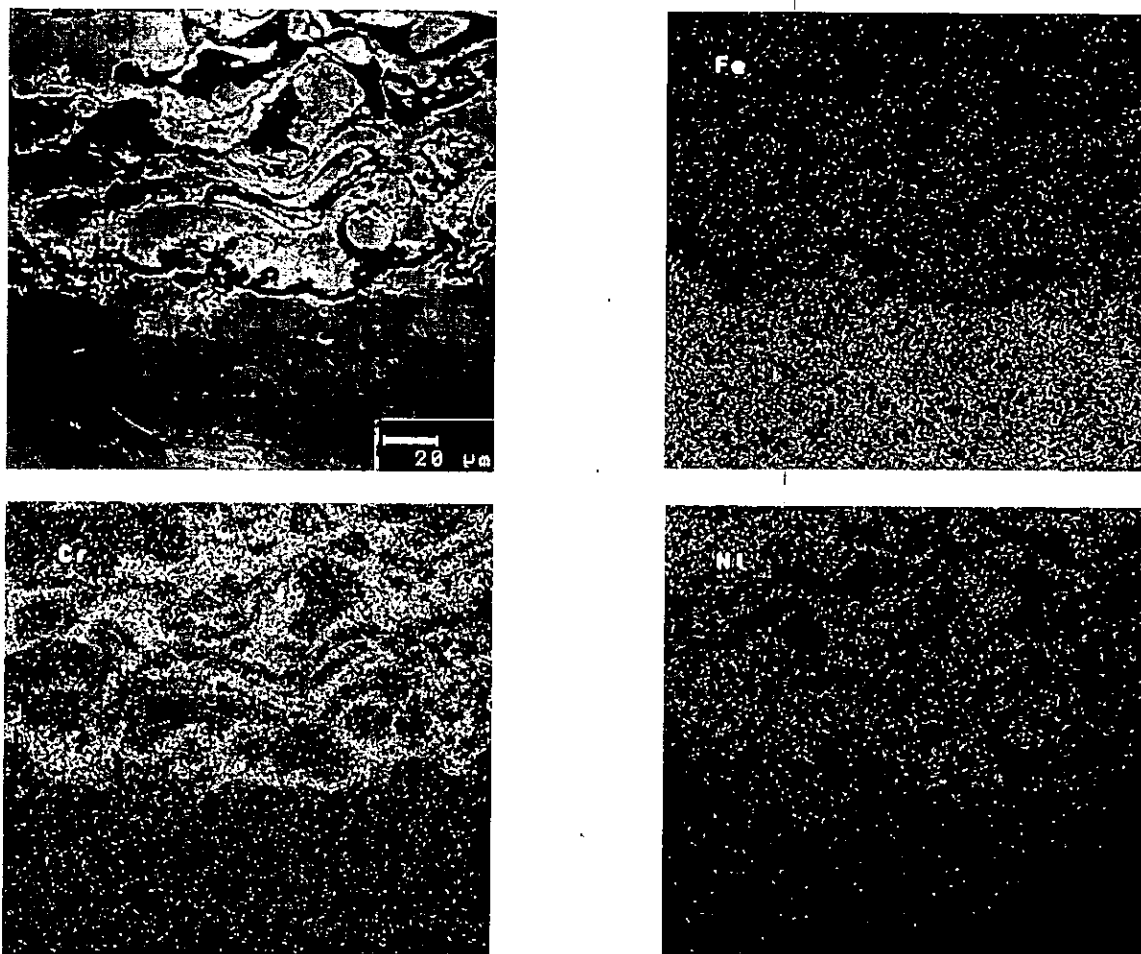


Figura 8.6 Aspecto en sección transversal de la interfase acero al carbón-Ni20Cr y mapeos de Fe, Ni y Cr después de la prueba de estabilidad a 900°C durante 600 horas.

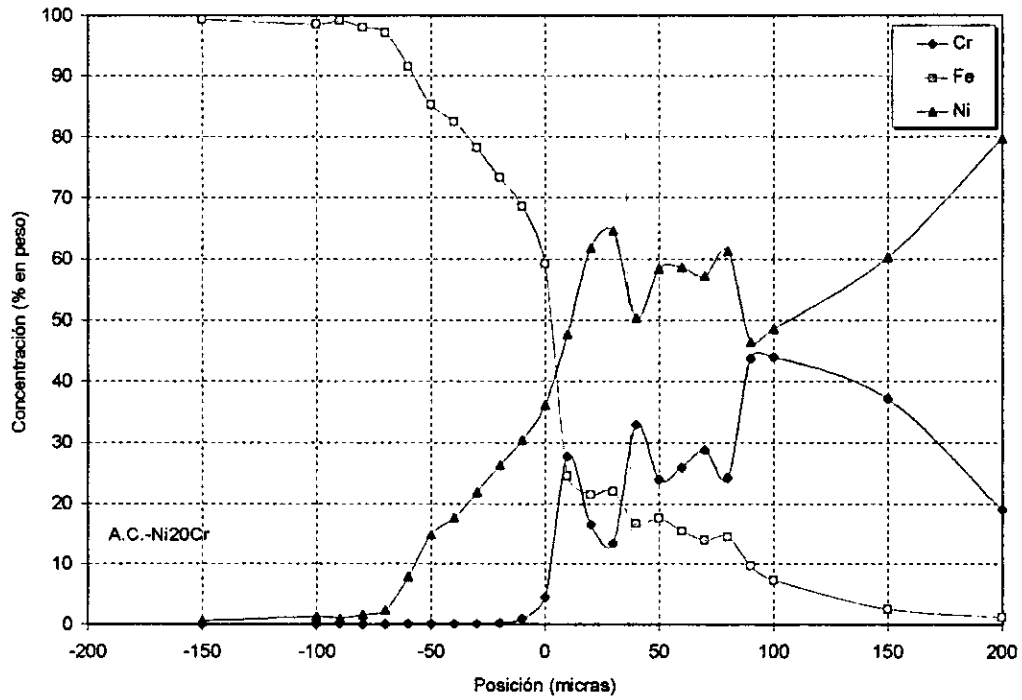


Figura 8.7 Perfiles de concentración de Fe, Cr y Ni en el metal base y recubrimiento de la probeta anterior.

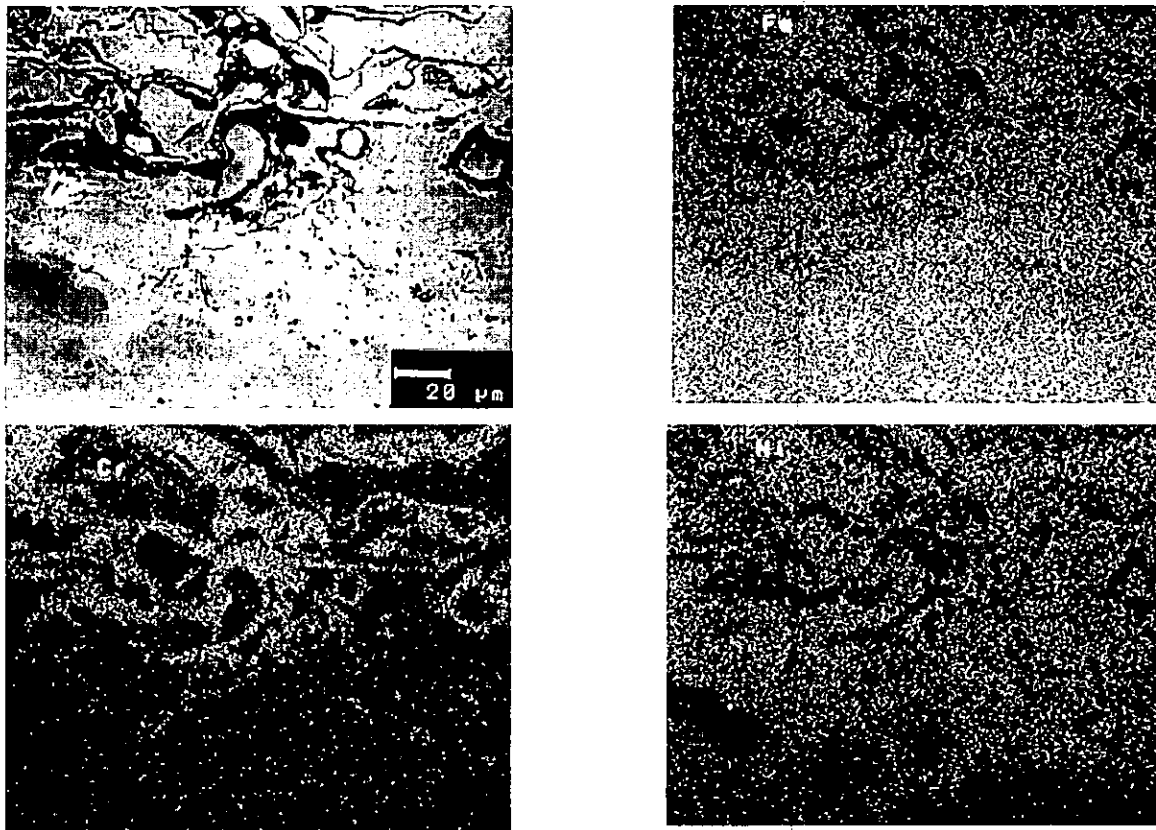


Figura 8.8 Aspecto en sección transversal de la interfase acero al carbón-(Ni20Cr-Fe17Si) y mapeos de Fe, Ni y Cr después de la prueba de estabilidad a 900°C durante 600 horas.

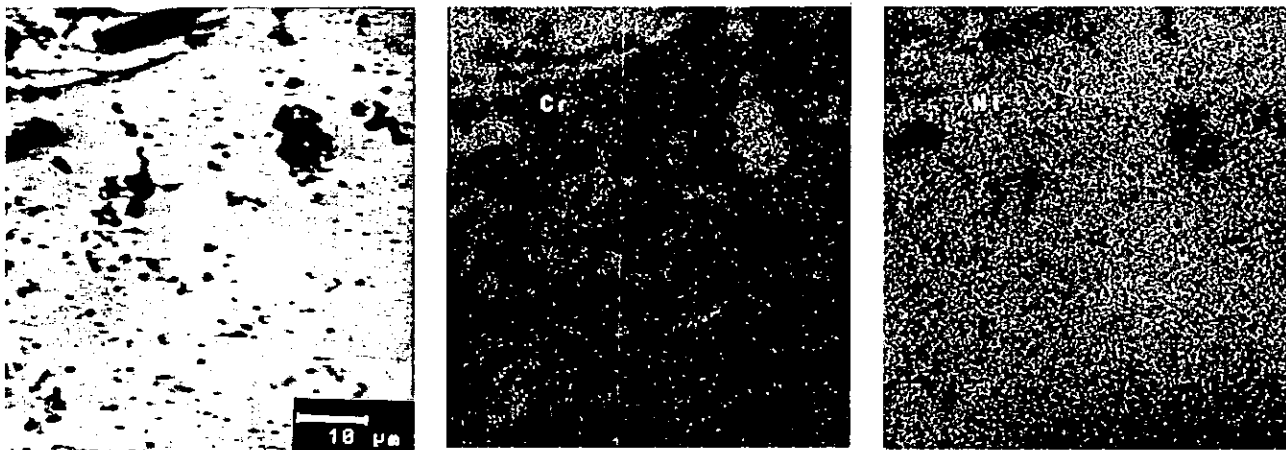


Figura 8.9 Aspecto de la interfase de la figura anterior vista a mayor magnificación, donde se observa la presencia de precipitados ricos en Cr.

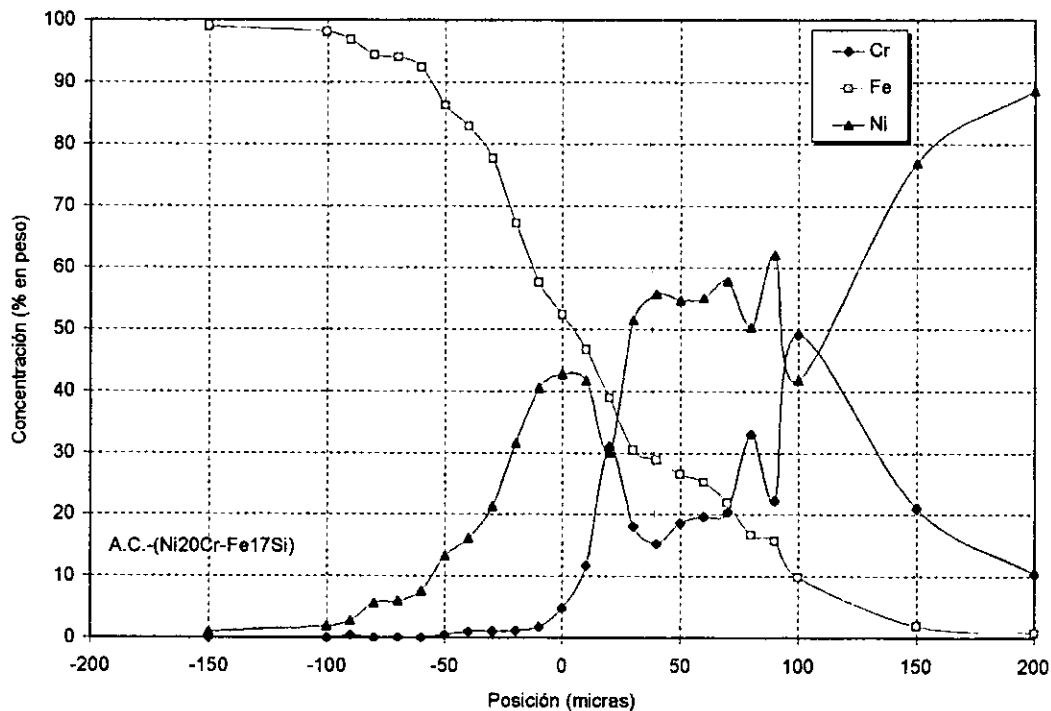


Figura 8.10 Perfiles de concentración de Fe, Cr y Ni en el metal base y recubrimiento de la probeta de la figura 8.8.

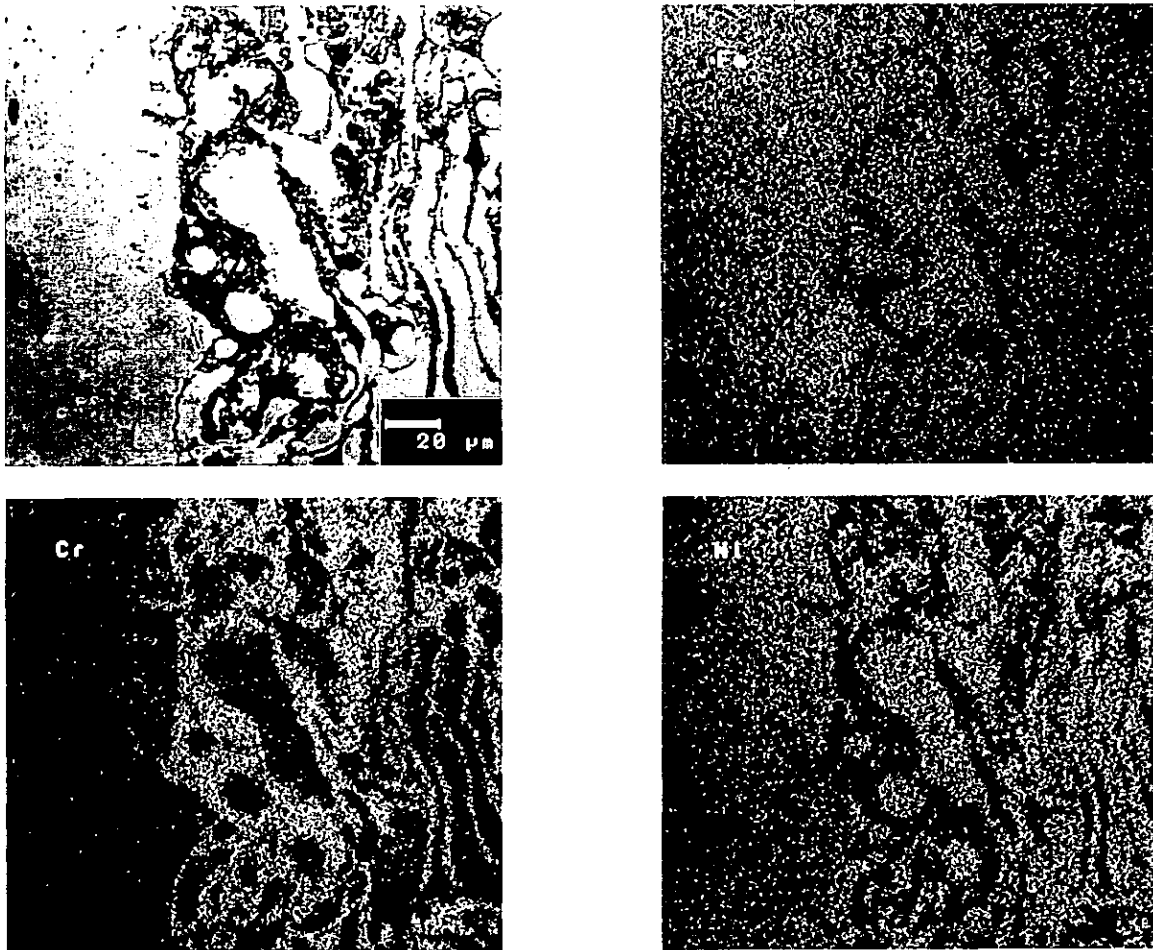


Figura 8.11 Aspecto en sección transversal de la interfase acero al carbón-(Ni₂₀Cr/Fe₂₅Si) y mapeos de Fe, Ni y Cr después de la prueba de estabilidad a 900°C durante 600 horas.

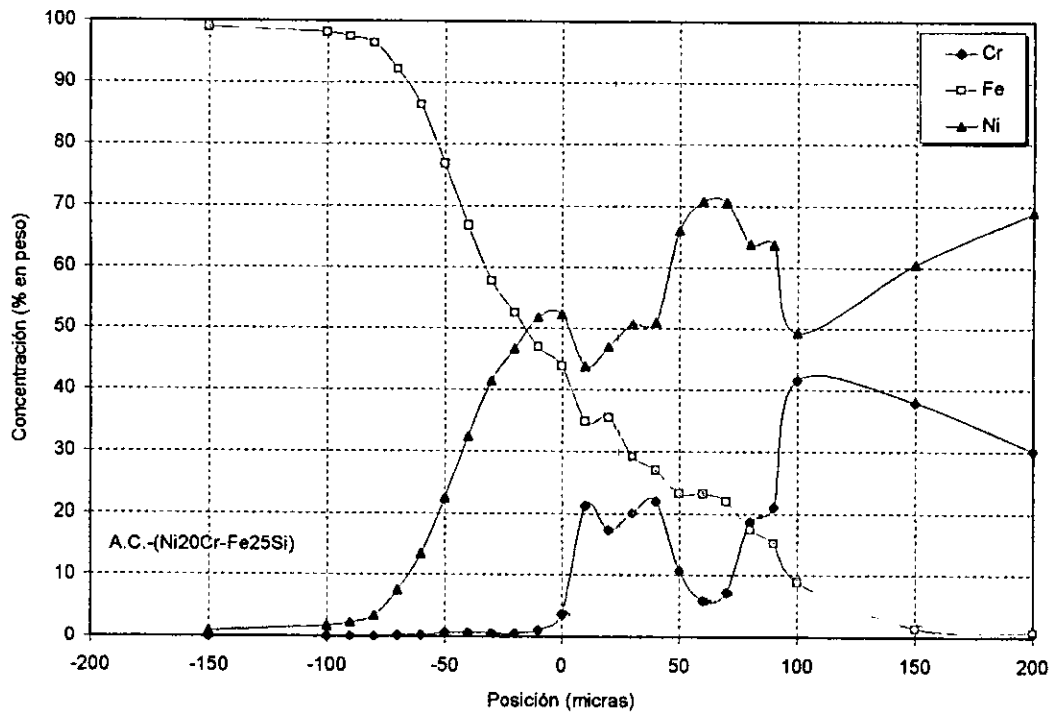


Figura 8.12 Perfiles de concentración de Fe, Cr y Ni en el metal base y recubrimiento de la probeta anterior.

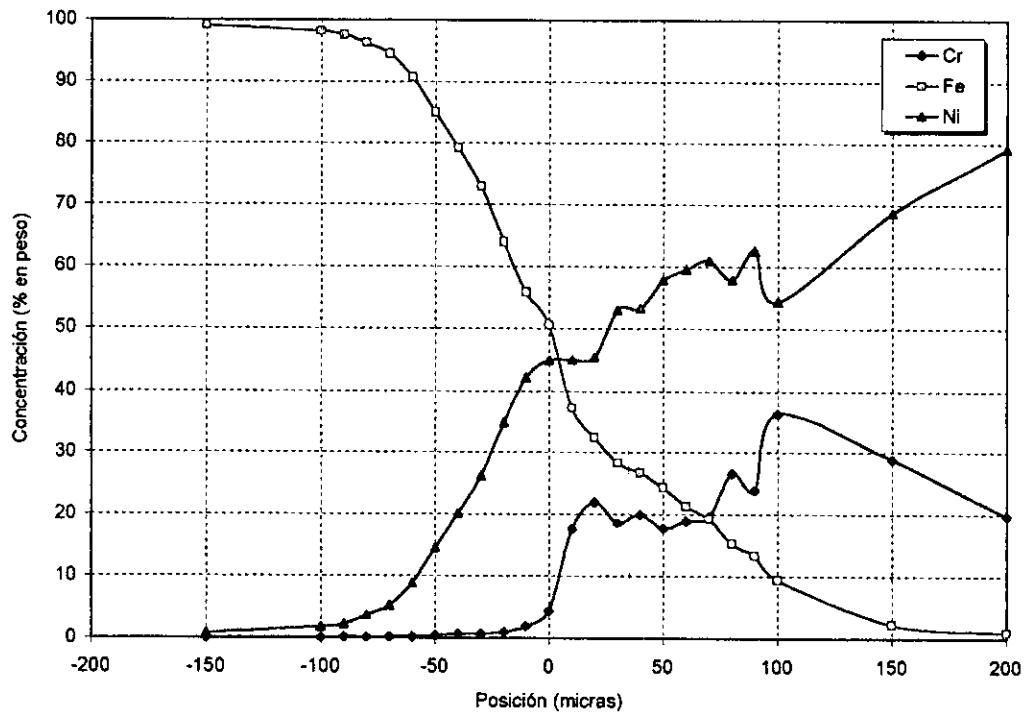


Figura 8.13 Comportamiento promedio de los perfiles de concentración de Fe, Cr y Ni en el metal base y recubrimiento de las probetas de acero al carbono recubiertas con Ni20Cr y Ni20Cr-FeSi ($x = 17, 25, 35, 45$ y 75).

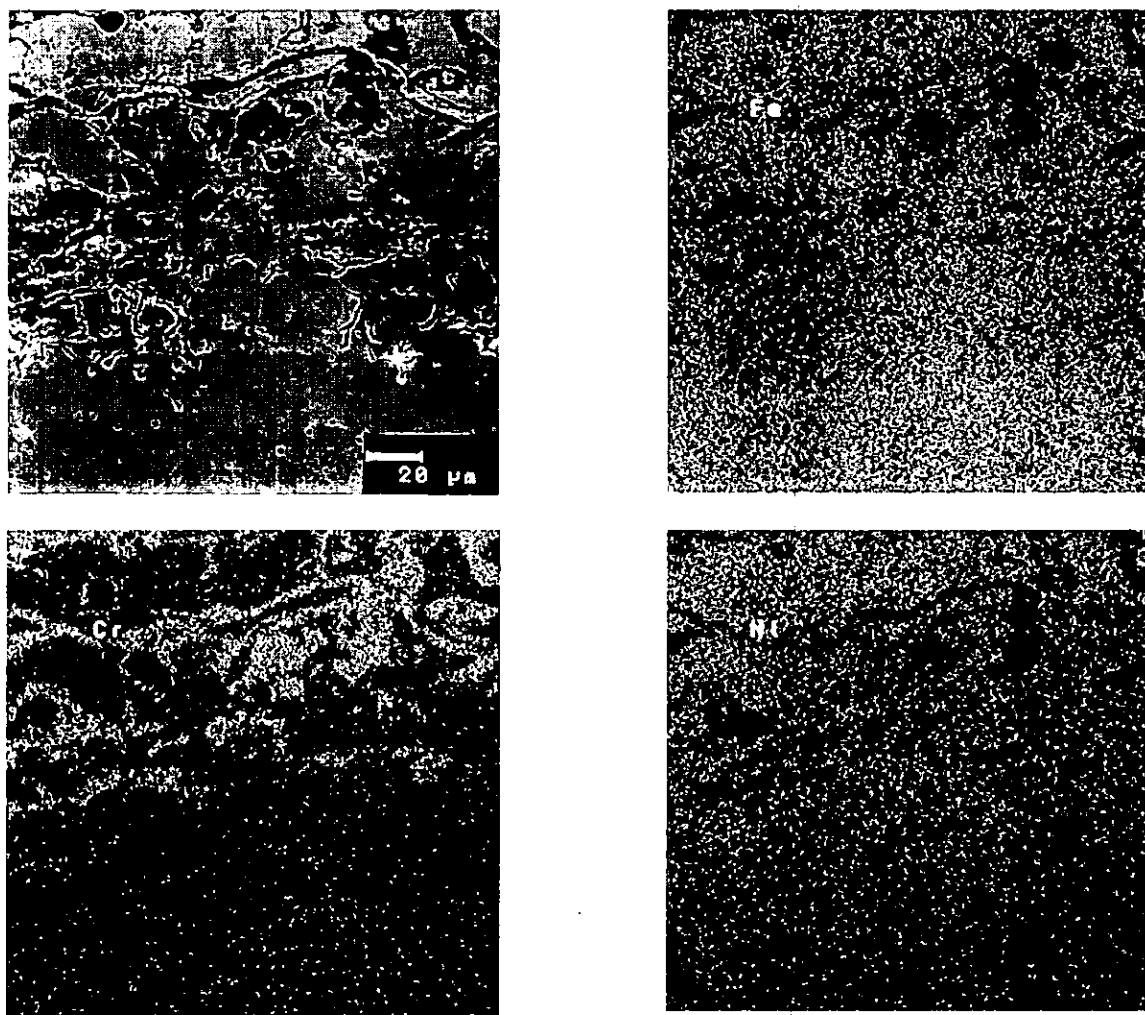


Figura 8.14 Aspecto en sección transversal de la interfase T22-(Ni20Cr/Fe17Si) y mapeos de Fe, Ni y Cr después de la prueba de estabilidad a 900°C durante 600 horas.

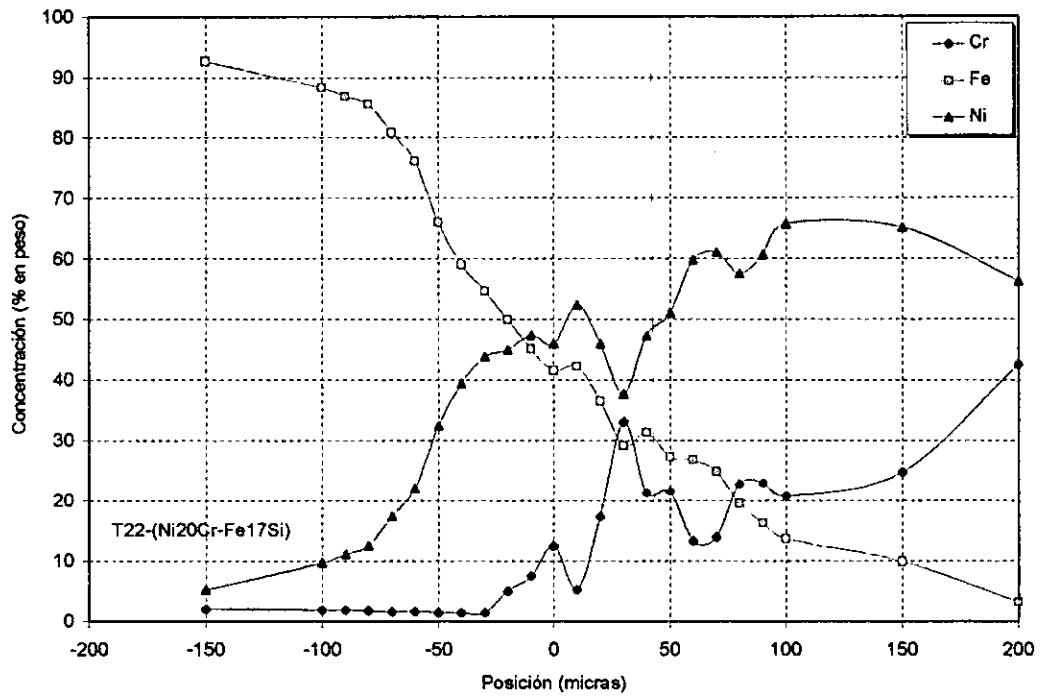


Figura 8.15 Perfiles de concentración de Fe, Cr y Ni en el metal base y recubrimiento de la probeta anterior.

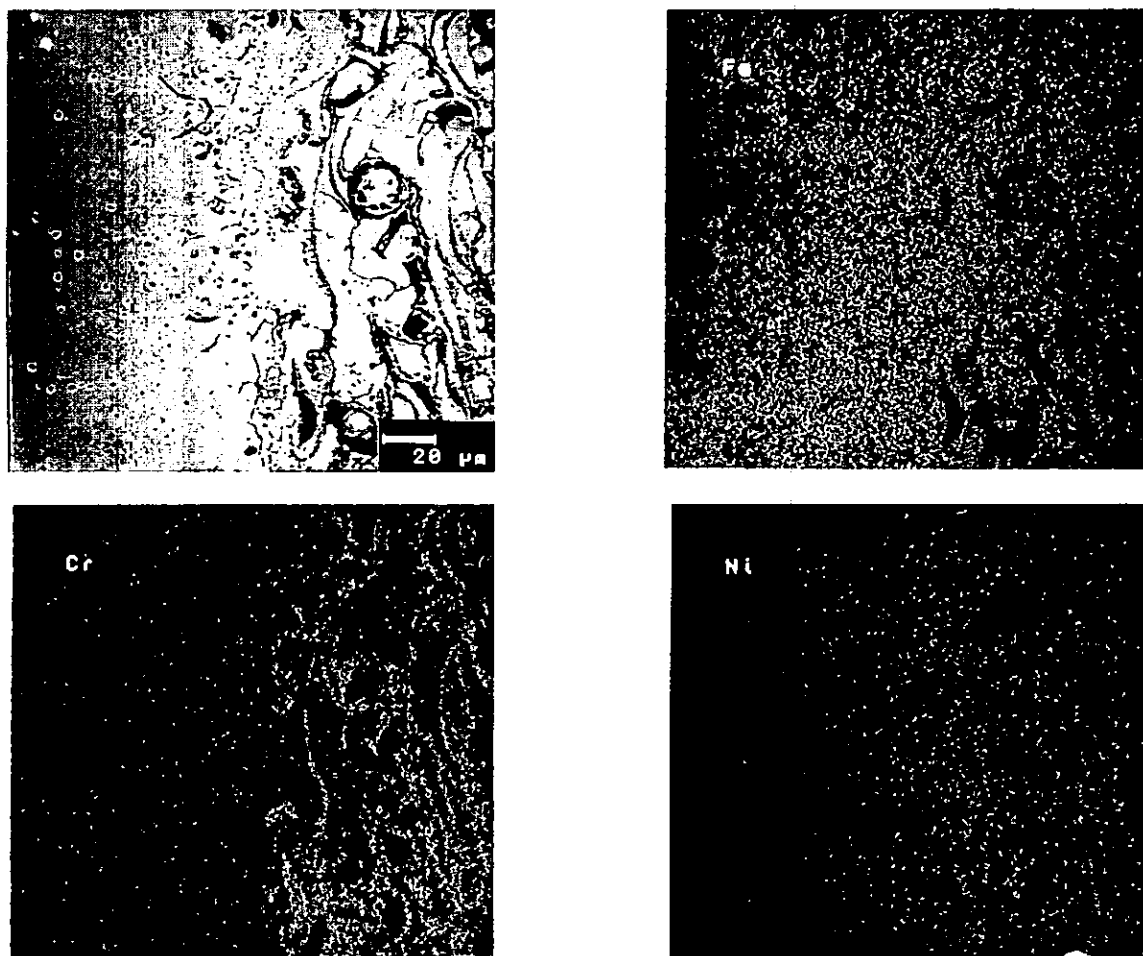


Figura 8.16 Aspecto en sección transversal de la interfase T22-(Ni20Cr/Fe25Si) y mapeos de Fe, Ni y Cr después de la prueba de estabilidad a 900°C durante 600 horas.

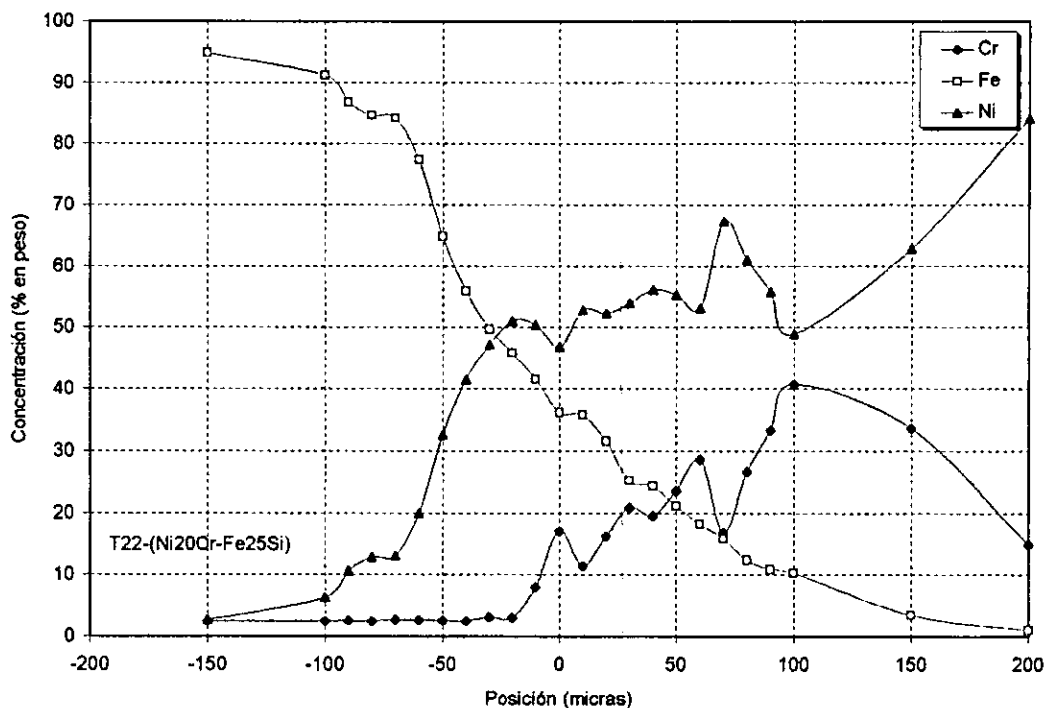


Figura 8.17 Perfiles de concentración de Fe, Cr y Ni en el metal base y recubrimiento de la probeta anterior.

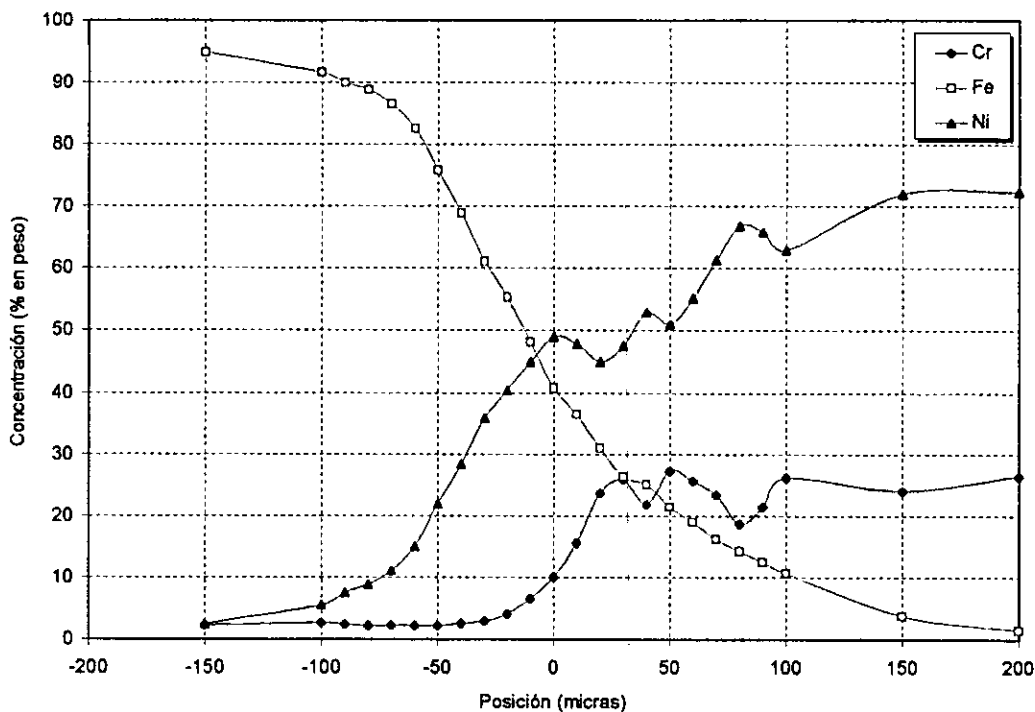


Figura 8.18 Comportamiento promedio de los perfiles de concentración de Fe, Cr y Ni en el metal base y recubrimiento de las probetas de acero ferrítico T22 recubiertas con Ni20Cr y Ni20Cr-FeSi (x = 17, 25, 35, 45 y 75).

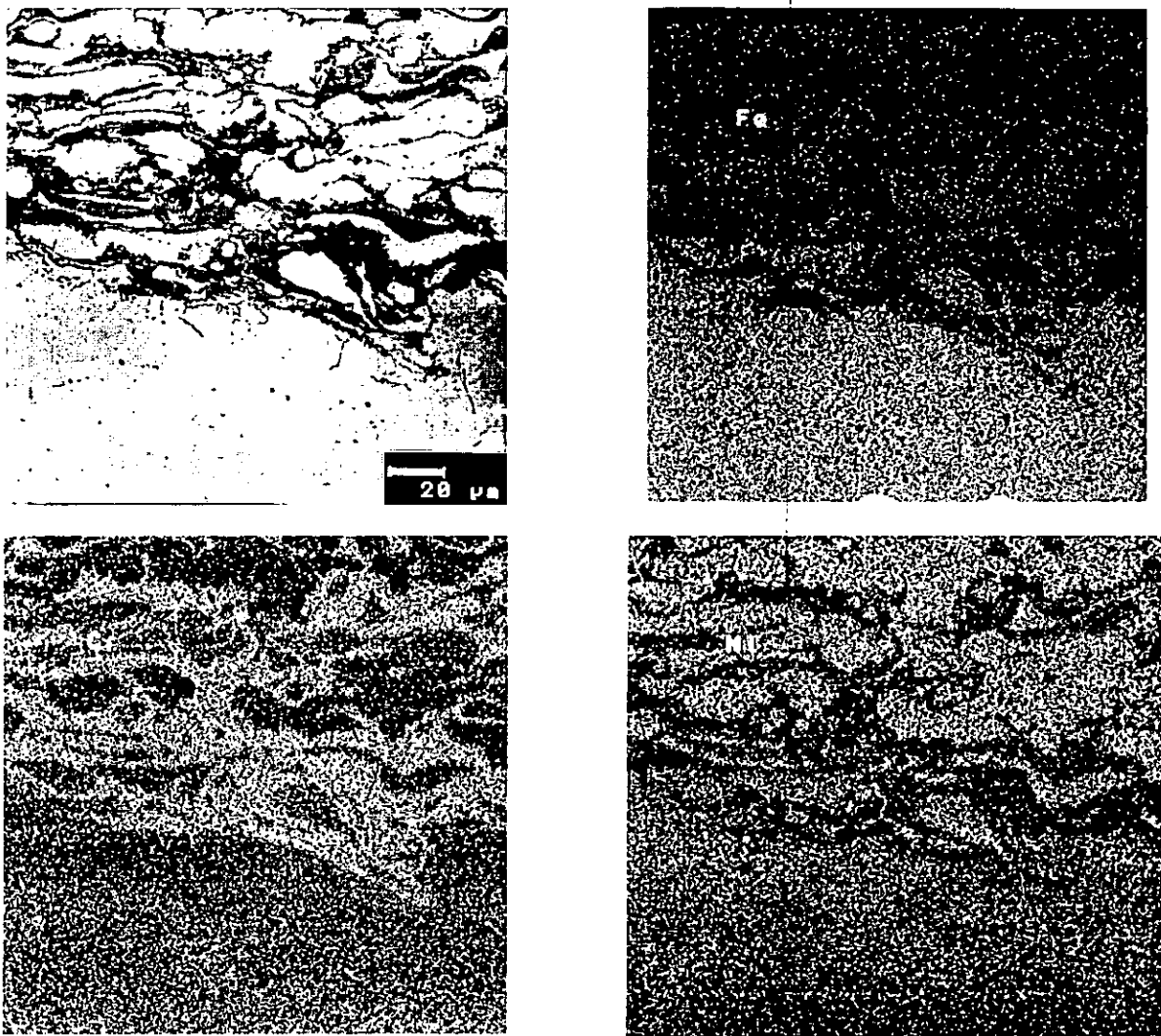


Figura 8.19 Aspecto en sección transversal de la interfase 304-(Ni20Cr/Fe25Si) y mapeos de Fe, Ni y Cr después de la prueba de estabilidad a 900°C durante 600 horas.

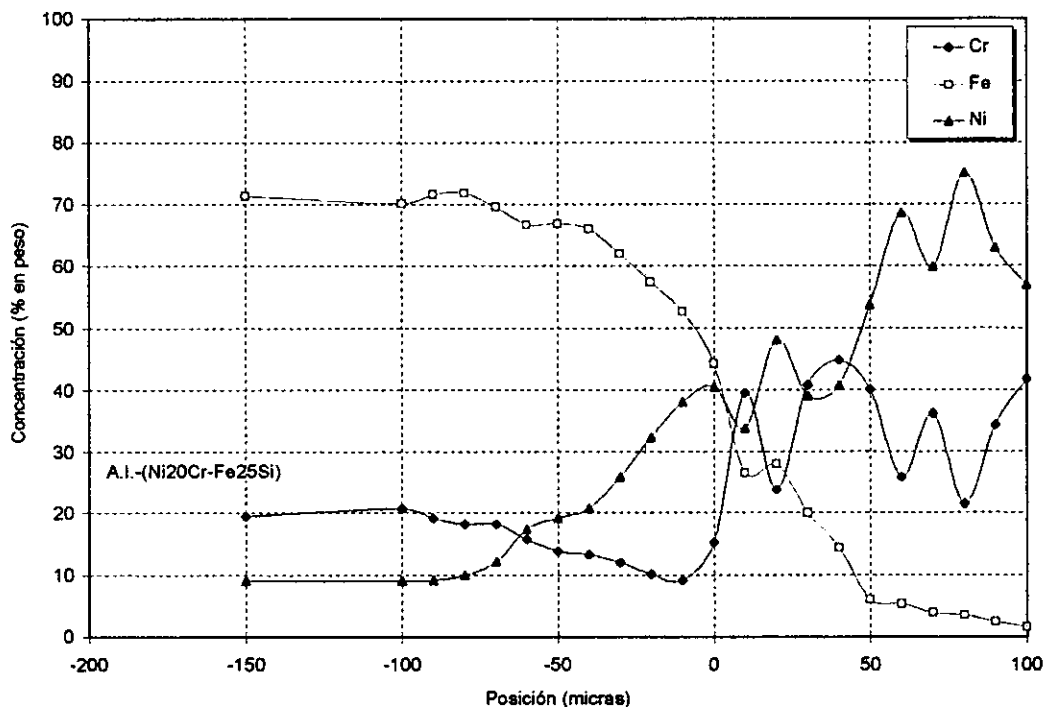


Figura 8.20 Perfiles de concentración de Fe, Cr y Ni en el metal base y recubrimiento de la probeta anterior.

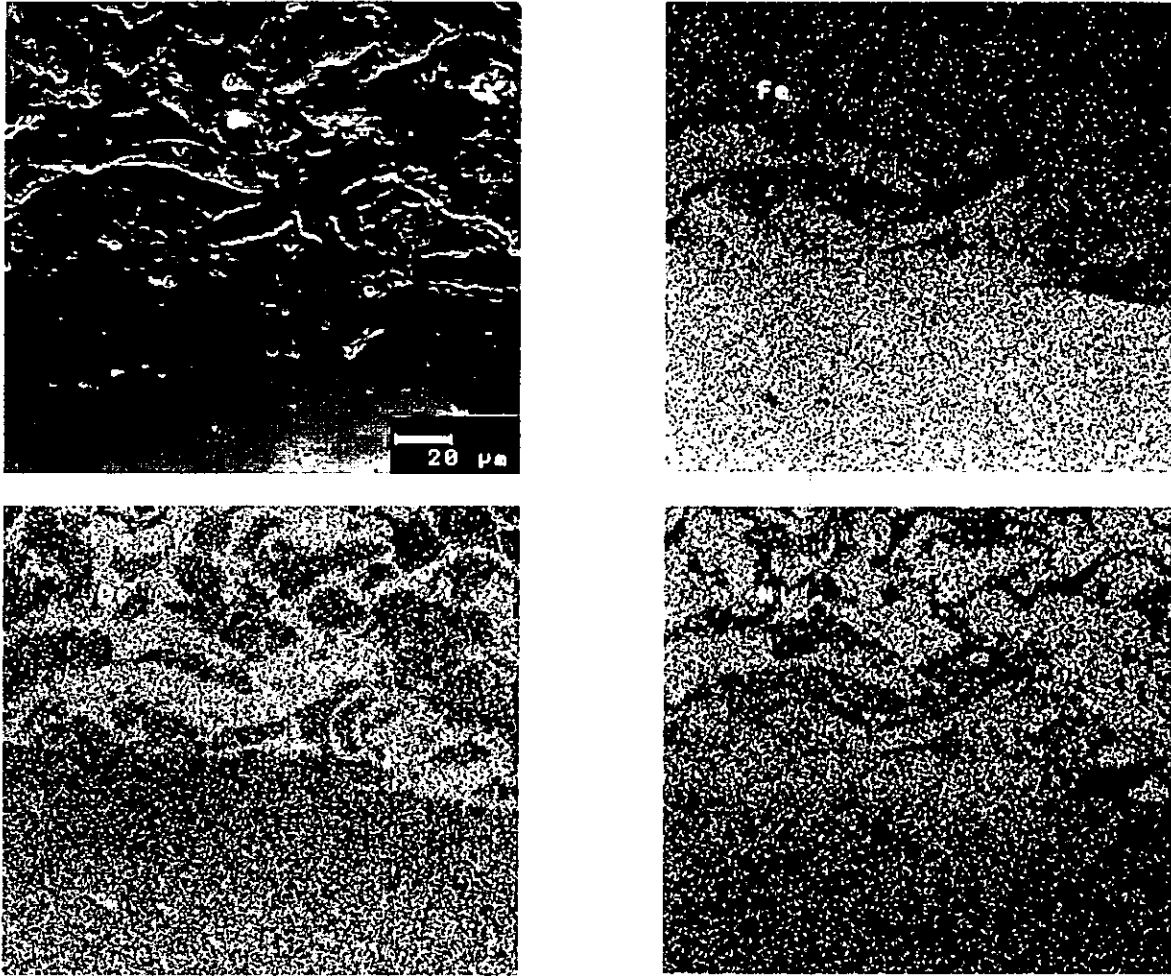


Figura 8.21 Aspecto en sección transversal de la interfase T22-(Ni₂₀Cr/Fe₄₅Si) y mapeos de Fe, Ni y Cr después de la prueba de estabilidad a 900°C durante 600 horas.

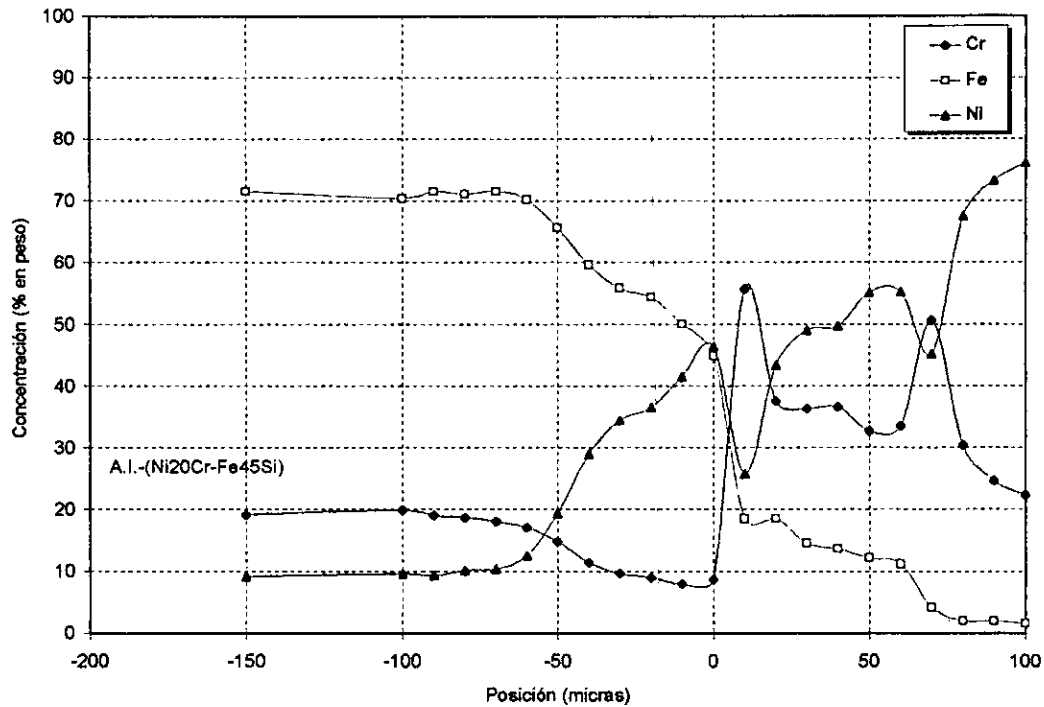


Figura 8.22 Perfiles de concentración de Fe, Cr y Ni en el metal base y recubrimiento de la probeta anterior.

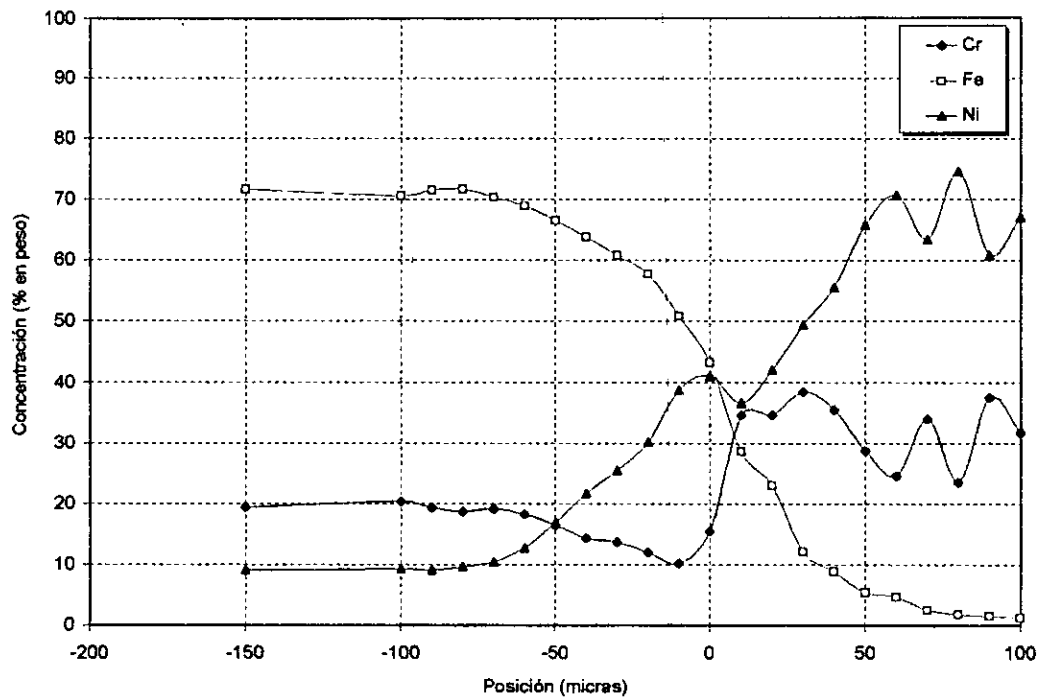


Figura 8.23 Comportamiento promedio de los perfiles de concentración de Fe, Cr y Ni en el metal base y recubrimiento de las probetas de acero inoxidable 304 recubiertas con Ni20Cr y Ni20Cr-Fe_xSi (x = 17, 25, 35, 45 y 75).

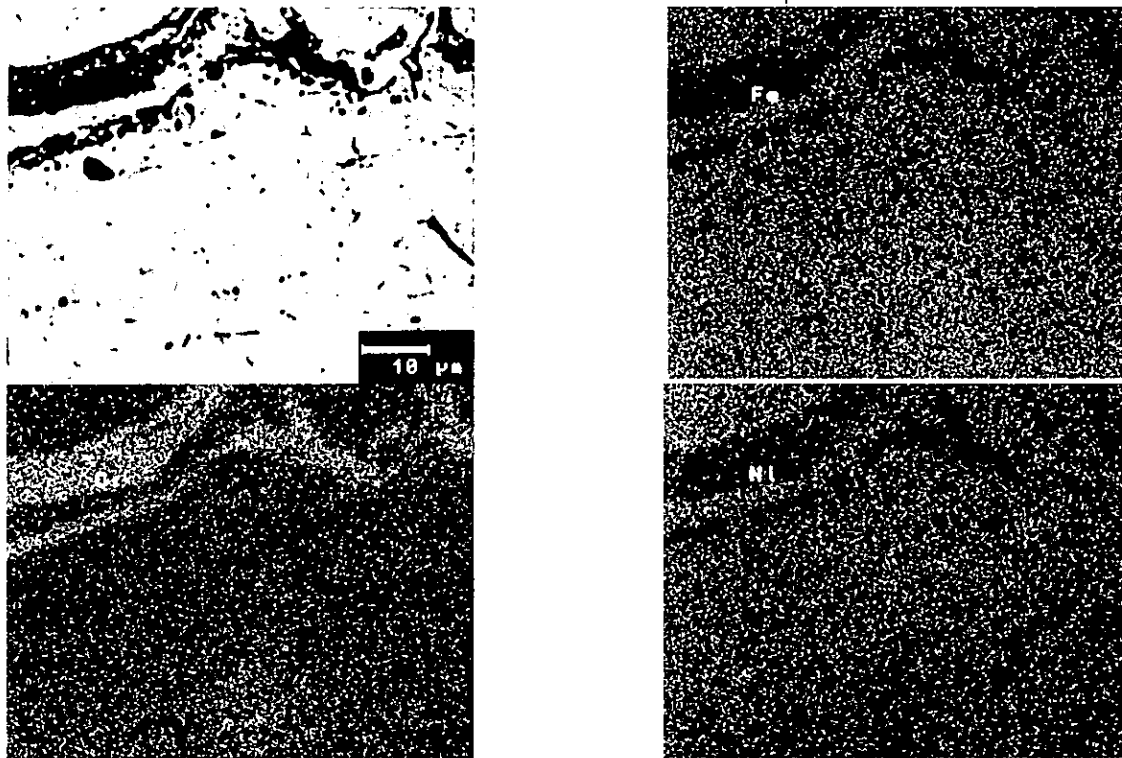


Figura 8.24 Acercamiento de la zona del metal base (acero inoxidable 304) enriquecida por Ni. En las zonas ricas en Ni no se observa la presencia de precipitados de carburo de cromo.

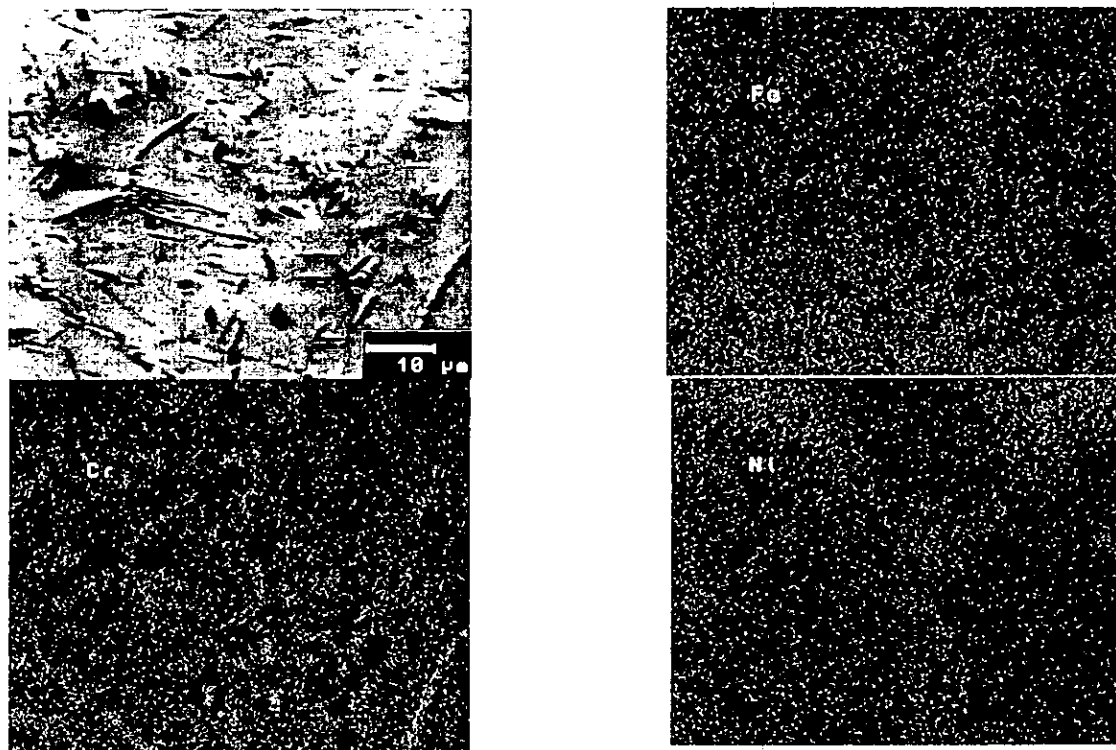


Figura 8.25 Acercamiento a la zona del metal base (acero inoxidable 304) después de la zona enriquecida por Ni. Se observa la presencia de gran cantidad de precipitados de carburo de cromo.

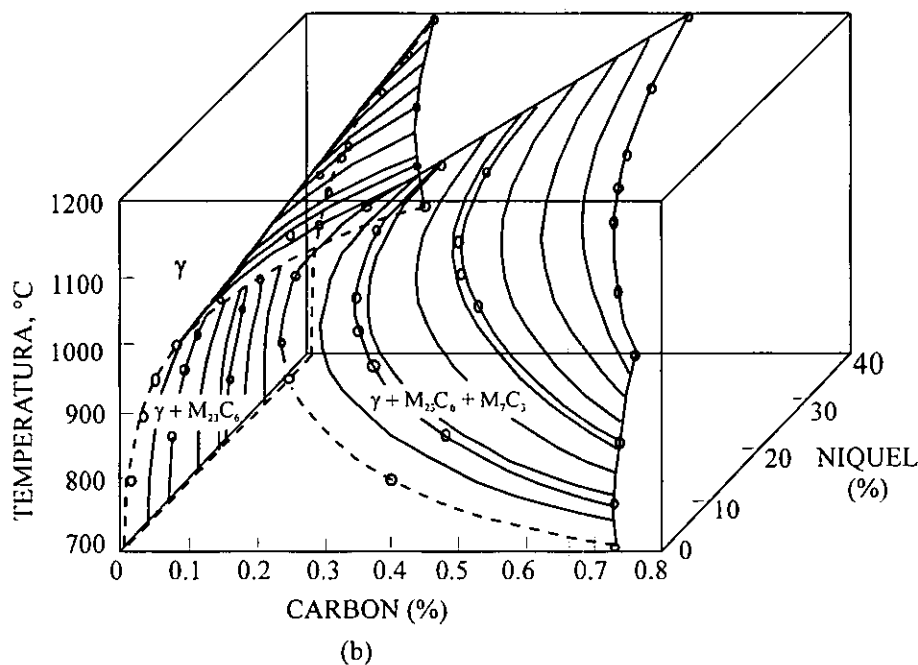
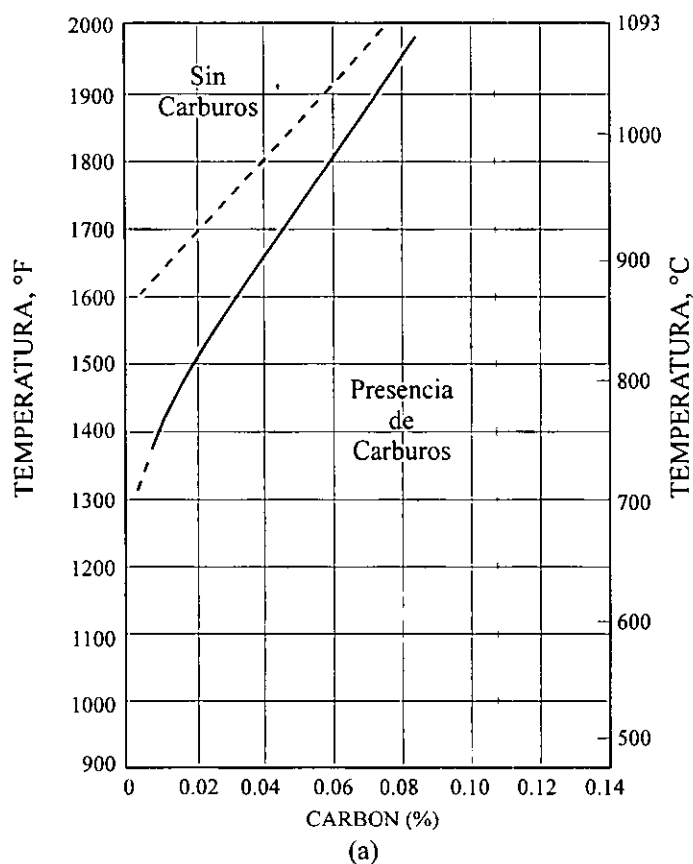


Figura 8.26 Solubilidad sólida de C en aleaciones Fe-Cr-Ni. (a) Solubilidad en 18Cr-8Ni. (b) Efecto del contenido de Ni^[12].

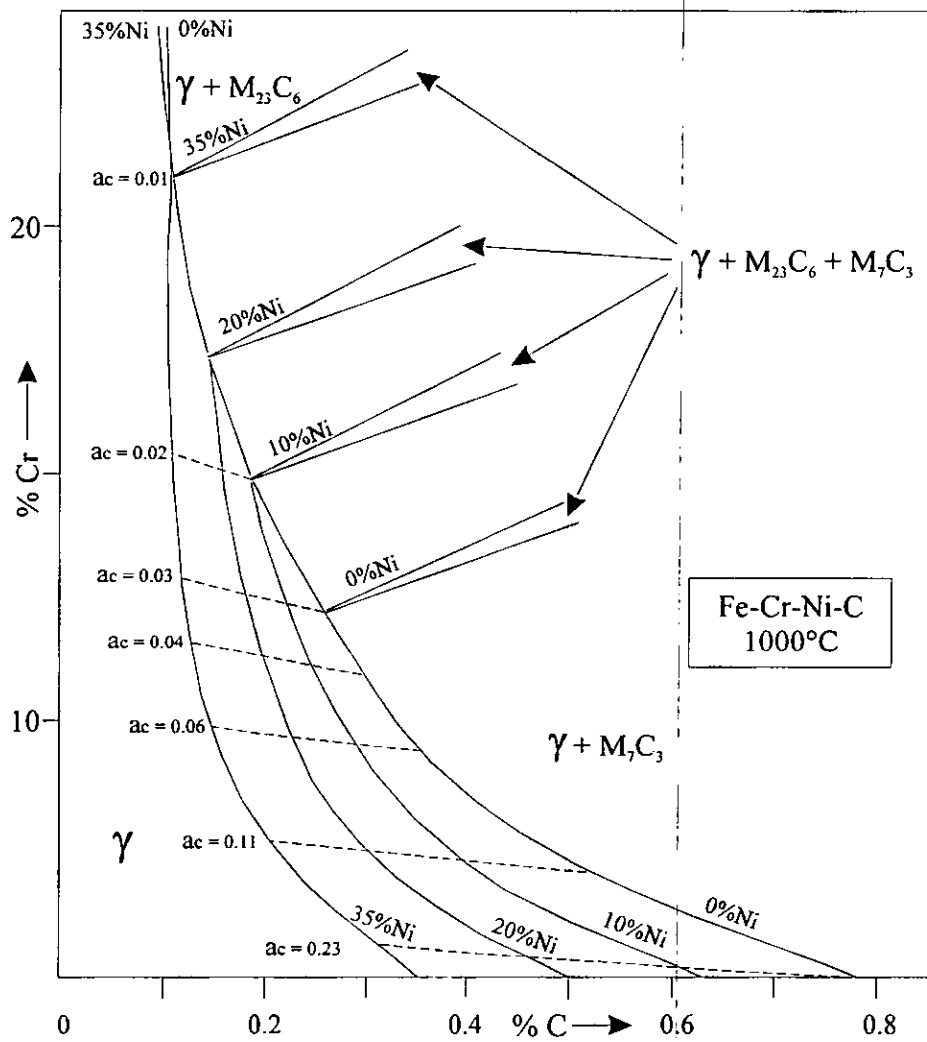


Figura 8.27 Efecto del Ni sobre las fronteras de fases del sistema Fe-Cr-Ni-C a 1000°C^[13].

CAPITULO IX

RESULTADOS Y DISCUSION PARTE V. DESEMPEÑO EN AMBIENTES DE CALDERA

En este capítulo se presentan los resultados de dos casos de estudio donde se aplicó el sistema de recubrimientos Ni20Cr-Fe75Si a componentes de generadores de vapor que en condiciones normales de operación experimentan velocidades de corrosión catastróficas. En estos casos la técnica de aplicación utilizada fue la proyección térmica convencional por flama de polvos.

9.1 CASO I. PROTECCION DE UN DOSIFICADOR DE ADITIVOS

9.1.1 Procedimiento de Protección del Dosificador

El componente de la caldera elegido para este estudio fue un dosificador de aditivos construido de acero inoxidable 304. La función del alimentador de aditivos es la de suministrar un compuesto base Mg para prevenir la corrosión en baja temperatura del economizador y el precalentador de aire regenerativo. Experiencias anteriores habían demostrado que en un periodo de operación de 90 días este componente se corroía completamente debido a las altas temperaturas y el ambiente corrosivo al que estaba expuesto.

En la figura 9.1 se muestra el diagrama esquemático del generador de vapor de 300MW de capacidad y la zona donde se encontraba ubicado el dosificador de aditivos. La posición de este dosificador era sobre el sobrecalentador-3 donde la temperatura de gases es de alrededor de 890°C, considerando un factor de ensuciamiento de cero. Sin embargo en situaciones más realistas donde la deposición de las cenizas cubren las superficies metálicas, la temperatura de los gases de combustión se puede elevar hasta los 1100°C en la posición del dosificador de aditivos^[1].

El dosificador de aditivos está formado por un cabezal y tres ramales (figura 9.2). Las dimensiones del cabezal son 6 m de longitud, 11.43 cm de diámetro externo, y 6 mm de espesor. Las dimensiones de los ramales son 2.66 m de longitud, 5.39 cm de diámetro externo, y 5.3 mm de espesor.

La superficie de estos componentes fue acondicionada para su metalizado de la siguiente manera: el cabezal fue sometido a una operación con ráfagas de material abrasivo (granalla cerámica),

y los ramales se maquinaron en un torno para obtener un contacto metálico fresco y mayor superficie de anclaje.

En este estudio se aplicaron tres diferentes sistemas de recubrimientos en secciones específicas del dosificador. En la tabla 9.1 se muestra la composición química de los recubrimientos evaluados. Los compuestos se referirán como níquel-cromo/cromo-hierro (NiCr-CrFe) y níquel-cromo/silicio-hierro (NiCr-SiFe) basado en sus dos principales componentes. El cabezal fue recubierto con un sistema de doble capa, la capa base de NiCr y la capa externa de CrFe. Un ramal se recubrió también con este sistema (NiCr-CrFe). Otro ramal se recubrió con el sistema de doble capa NiCr-SiFe. El tercer ramal fue recubierto con Al, pero este material no se pudo recuperar para el análisis de su desempeño debido a que no fue posible extraerlo de la caldera ya que el tiempo de paro de la misma fue muy breve y este se encontraba fuertemente adherido a la tubería por las escorias depositadas. El espesor de los recubrimientos varió entre 300 y 400 μm , en la figura 9.2 se muestra en arreglo final del dosificador recubierto y ensamblado dentro de la caldera.

Tabla 9.1 Composición química de los recubrimientos (% en peso).

Recubrimiento	Cr	Fe	Ni	Si	C	Mn
Níquel-Cromo	20	-	78.5	1.5	-	-
Cromo-Hierro	71	20.16	0.02	4.2	4	0.6
Silicio-Hierro	-	26.1	-	73	0.24	0.55

9.1.2 Análisis de los Recubrimientos Después de la Prueba

Después de aproximadamente 3240 horas de operación fue posible inspeccionar y extraer parte del dosificador de la caldera, durante un paro de la misma. Al realizar la inspección visual al dosificador recubierto, se encontró que la parte del dosificador recubierta con el sistema NiCr-CrFe fue fuertemente atacada, siendo el cabezal el más corroído ya que se encontró completamente destruido como se aprecia en la figura 9.3. De igual manera, los ramales recubiertos con el sistema NiCr-CrFe se encontraron también fuertemente atacados, aunque no en la misma magnitud que el cabezal, en éstos se observaron diversas perforaciones a lo largo del tubo, este tubo se encontró con adelgazamiento general con una pérdida de espesor en los sitios menos afectados de 1 mm, llegando a ser muy pronunciado en los sitios cercanos a las perforaciones.

En cuanto al ramal recubierto con el sistema NiCr-SiFe se observó que este mostraba apariencia metálica (figura 9.4), y se observaba el maquinado realizado en la preparación superficial y no presentaba escoria adherida sobre su superficie, esto debido a que durante el enfriamiento de la caldera las escorias se desprendieron. Una vista a mayor magnificación de este aspecto se muestra en la figura 9.5, de aquí es claro el aspecto del maquinado inicial del tubo.

El análisis metalográfico y microanálisis realizado en estos ramales, mostraron que respecto al recubrimiento NiCr-CrFe, el recubrimiento fue corroído completamente, además el acero experimentó una fuerte sensibilización seguido de ataque intergranular en las partes cercanas a la superficie, en la

figura 9.6 puede observarse este fenómeno. A través de todo el material y sin necesidad de atacar las probetas, se observó la presencia de carburos de cromo precipitados principalmente en límites de grano (figura 9.7). Esta precipitación de carburos de cromo dejó empobrecidas las zonas cercanas y favoreció el ataque intergranular observado en la parte externa del material una vez que el recubrimiento fue corroído completamente (figura 9.6).

El material protegido con el sistema de recubiertos NiCr-SiFe, resistió el ambiente corrosivo al que estuvo sujeto ya que la integridad del recubrimiento se conservó completamente como se observa en la figura 9.8, además no hubo adelgazamiento del metal base, sin embargo, en la interfase acero-recubrimiento se observa ataque interno y la profundidad del mismo fue de aproximadamente 100 μm , esto puede apreciarse en la figura 9.8.

Con objeto de determinar el estado y cambios sufridos en el recubrimiento NiCr-SiFe y la naturaleza química del ligero ataque interno que presentó, se realizaron microanálisis en las zonas afectadas. La figura 9.9 corresponde a una sección donde se realizaron mapeos de Ni, Cr, Si, Fe y S. Es claro que el metal base fue atacado por S, indicando que se estableció un transporte difusional de los gases de combustión a través del recubrimiento hasta el metal base. No se observó la presencia de V y Na en el recubrimiento y metal base. También es notoria la formación de una delgada capa rica en Cr en la interfase metal-recubrimiento, de acuerdo a análisis realizados a esta película, se observó que esta corresponde a Cr_2O_3 . La formación de este óxido puede ser debido a que existió difusión de oxígeno a través de los poros (al igual que el S) con lo cual se oxidó la interfase sustrato-recubrimiento, o posiblemente a la oxidación del metal base durante la aplicación del recubrimiento. Un efecto importante que tuvo la presencia de esta película de óxido fue que no permitió que existiera la difusión de Fe (del metal base) hacia el recubrimiento, y la difusión de Ni (del recubrimiento NiCr) hacia el metal base. Esta observación confirma los resultados obtenidos en el Capítulo VIII, donde se menciona que el Cr no difunde hacia el metal base, y que la presencia de este elemento (y su óxido) impide la libre difusión del Ni hacia el metal base.

En la figura 9.10 se observa un detalle del recubrimiento y metal base, esta sección fue preparada en dirección longitudinal tal que el perfil observado en el metal base corresponde a la huella dejada por el maquinado del ramal. En esta figura se observa la ubicación de los elementos del recubrimiento, Ni y Cr en el recubrimiento de anclaje, y el Si en el recubrimiento externo.

Es evidente que el recubrimiento SiFe, debido a la formación de su óxido SiO_2 , tuvo un comportamiento altamente satisfactorio ya que resistió completamente el ataque corrosivo de los depósitos en estado fundido, al parecer los compuestos de vanadio no reaccionaron con el silicio y además no existió difusión de estos hacia el metal base. Por otro lado, el recubrimiento CrFe no resistió el medio ambiente a la temperatura de 1100°C, esto demuestra la alta estabilidad de los óxidos de silicio arriba de los 900°C y el pobre poder protector y estabilidad de los óxidos de cromo en estas condiciones de operación.

Contrario a lo observado en otros trabajos^[2,3], con el recubrimiento base silicio aplicado en este estudio, sí se presentó sulfidación intergranular localizada en el metal base. Esto puede deberse a la naturaleza misma de este tipo de recubrimientos (porosidad, densidad) que aún cuando mostraron ser una barrera efectiva a la reacción y difusión de compuestos de vanadio en estado fundido, sí permitieron la difusión de azufre. También, la posible presencia de imperfecciones en la capa de óxido

de cromo formado en la interfase metal base-recubrimiento permitió la difusión de azufre hacia el metal base. Además, a estas temperaturas los depósitos se encuentran en estado fundido y se favorece la sulfidación también como la oxidación debido a que las capas de óxidos formadas son menos protectoras.

La excelente resistencia a la corrosión en alta temperatura del silicio como elemento aleante o recubrimiento ha sido observado anteriormente, sin embargo es notorio señalar que en el caso de recubrimientos estos estudios se han realizado utilizando técnicas de deposición más sofisticadas comparado con la técnica de deposición empleada en este trabajo (termorrociado de polvos por flama)^[2, 3, 4, 5].

9.2 CASO II. PROTECCION DE MAMPARAS DEFLECTORAS

9.2.1 Procedimiento de Protección de las Mamparas

Con base a los resultados obtenidos del desempeño del dosificador de aditivos recubierto con Fe-Si, se realizó un segundo estudio el cual contempló la protección de elementos no refrigerados de un generador de vapor donde se presentan problemas de corrosión catastrófica.

En la figura 9.11 se muestra un esquemático del generador de vapor de 350 MW donde se presentan problema de corrosión catastrófica de los elementos no refrigerados (soportería, espaciadores, mamparas deflectoras)^[6]. El problema en cuestión se deriva al parecer de un desbalance en el flujo de gases de combustión después de pasar la sección del sobrecalentador terciario (SH-3). Aún cuando el problema de corrosión catastrófica se presenta en todos los elementos no refrigerados del recalentador secundario (RH-2) y parte del recalentador primario (RH-1), existe un área de esta zona donde el fenómeno es mayor. En esta área que corresponde (de acuerdo a inspecciones visuales) del centro del RH-2 hacia la pared del lado derecho, existe una mayor acumulación de depósitos sobre los bancos de tubos. No se dispone de datos de campo que indique la temperatura de gases de combustión en esa zona de la caldera, pero de acuerdo a un análisis térmico del generador de vapor, la temperatura de gases de combustión es de 830°C aproximadamente^[7]. Esta temperatura de gases de combustión se obtiene considerando un factor de ensuciamiento de cero, sin embargo en condiciones reales, tomando en cuenta que existe un desbalance en el flujo de gases de combustión y una acumulación considerable de depósitos, la temperatura de gases de combustión de esta zona debe ser más alta (arriba de 900°C).

Las mamparas deflectoras ubicadas en el RH-2 son fabricadas en acero inoxidable 304, y de acuerdo a datos de planta se ha observado que en periodos de operación de 6 meses éstas presentan un grado de corrosión considerable, y en periodos de 12 meses de operación éstas literalmente desaparecen. En realidad las mamparas están formadas por cinco placas con dimensiones de 5 mm de espesor y 65 mm de ancho, y al ensamblarse tienen una altura de 8 m en su conjunto. De acuerdo a estos datos se puede decir que la velocidad de corrosión de las mamparas es mayor a 5 mm/año.

Para realizar este estudio se fabricó una mampara en acero al carbón (tabla 9.II) y se recubrió con un sistema de recubrimientos de doble capa. El sistema de recubrimientos de doble capa consiste en

aplicar un recubrimiento base Ni20Cr que actuaría como capa de anclaje, y sobre éste se aplica el recubrimiento base Si, en la tabla 9.I se especifica la composición química de estos materiales.

Tabla 9.II Análisis químico de las mamparas de acero al carbón.

Elementos (% en peso)						
Si	C	Ni	P	Mn	S	Fe
0.25	0.54	0.02	0.001	1.75	0.035	Bal.

Previo a la aplicación de los recubrimientos las placas de acero al carbón se limpiaron por medio de ráfagas de arena para eliminar impurezas y óxidos superficiales y después por medio de ráfagas granalla metálica para obtener una superficie rugosa que garantice una mayor superficie de anclaje para los recubrimientos. Posteriormente las placas se desengrasaron con solvente y se precalentaron entre 100-120°C antes de aplicar los recubrimientos. En estas condiciones se procedió a la aplicación de los recubrimientos, primeramente se aplico el recubrimiento base (Ni20Cr) hasta obtener un espesor de 100 micras aproximadamente. Sobre el recubrimiento base se aplicó el recubrimiento base Si (Fe75Si) con un espesor de 100 micras aproximadamente. Una vez aplicados los recubrimientos se procedió a aplicar un sellador base Al para sellar los poros de los recubrimientos. En estas condiciones las placas de acero al carbón recubiertas se ensamblaron dentro de la caldera y la mampara fue instalada en el RH-2 en la zona donde se ha observado mayor ensuciamiento por acumulación de cenizas del combustible. Asimismo se instalaron mamparas nuevas fabricadas en acero inoxidable 304 con el objeto de comparar el desempeño del sistema de recubrimientos.

El tiempo de la prueba fue de 13 meses (9360 horas) durante el cual el generador de vapor estuvo trabajando en condiciones usuales de operación (máxima carga de 350 MW durante el día, y bajas cargas, en el intervalo de 200-300 MW dependiendo de la demanda de energía, durante la noche).

9.2.2 Análisis del los Elementos Recubiertos

Después de 13 meses (9360 h) de operación de la caldera, se realizó una inspección visual a la zona donde se encontraban instaladas las mamparas deflectoras. Se encontró que todas las mamparas de acero inoxidable 304 se corroyeron casi completamente, ya que de las cinco placas que forman una mampara sólo quedó restos de una. Esto hace suponer una destrucción de la mampara de más del 90%. Por el contrario, la mampara de acero al carbón recubierta con el sistema Ni20Cr-Fe75Si quedó casi intacta. La figura 9.12 es una fotografía del RH-2 de abajo hacia arriba, de la zona donde estaba instalada la mampara de acero al carbón recubierta, de ésta se observa que la mampara no muestra daño visual aparente, sólo se aprecia deformación como consecuencia de las pobres propiedades mecánicas del acero al carbón a las temperaturas a que estuvo expuesta.

En la figura 9.13 se muestra la parte inferior del RH-2, en ésta se puede observa la parte inferior de la mampara de acero al carbón recubierta, y como en el mismo plano no se observa ninguna otra mampara. Asimismo, se aprecia la gran acumulación de depósitos sobre los tubos y la desaparición de

los espaciadores ubicados hacia el lado de la mampara. Hacia el frente de la fotografía se puede observar todavía la presencia de espaciadores y un menor ensuciamiento por depósitos de los tubos. Esto confirma el hecho de que existe un desbalance en el flujo de gases de combustión que origina la corrosión catastrófica de los elementos no refrigerados en esta zona de la caldera.

En general se observó que la mampara de acero al carbón recubierta con el sistema Fe75Si-Ni20Cr, presentaba poco ensuciamiento por depósitos de cenizas del combustible. La parte de la mampara que presentó mayor ensuciamiento fue la inferior (1.5 m del piso del RH-1 hacia el techo). Sin embargo, la adherencia de los depósitos era baja ya que al desmontarse la mampara éstos se desprendieron quedando las placas que forman la mampara prácticamente sin depósitos adheridos (figura 9.14). Este hecho y los análisis realizados en SEM como se verá más adelante, están de acuerdo con la observación de algunos autores^[2, 3] en el sentido de que al parecer los depósitos ricos en V no humectan los recubrimientos ricos en Si, y que éstos no reaccionan significativamente con las escorias.

De estas placas se obtuvieron muestras de distintas zonas y se prepararon metalográficamente para su observación en el microscopio electrónico de barrido. En la figura 9.15 se puede observar el aspecto en sección transversal del sistema de recubrimientos y metal base junto con espectros EDX de diferentes zonas. Las zonas señaladas corresponden a:

- La costra externa constituida principalmente por productos de oxidación y compuestos de vanadio.
- El recubrimiento Fe-Si.
- El recubrimiento de anclaje Ni20Cr donde de acuerdo al espectro EDX se observa la presencia de Fe y Si.
- Una zona del metal base enriquecida por difusión de Ni proveniente del recubrimiento Ni20Cr.
- Una zona interna formada por la oxidación de Fe.
- El metal base.

Los principales compuestos identificados por difracción de rayos X, en los productos de corrosión adheridos a las mamparas, corresponden mayoritariamente a óxidos de los elementos que forman el sistema de recubrimientos Fe-Si, a vanadatos de Fe y Al (FeVO_4 , AlVO_4) y sulfuros de Fe (FeS_2). Como se mencionó anteriormente, debido a la poca interacción y adherencia que existe entre los depósitos y los recubrimientos ricos en Si, no se detectó la presencia de otros compuestos de vanadio. La presencia de Al proviene de la capa del sellador aplicado al recubrimiento para disminuir su porosidad.

En la figura 9.16 se muestra un acercamiento a la capa del recubrimiento Fe-Si junto con mapeos de rayos X para Fe, Si y Ni. En su estado como depositado el recubrimiento Fe-Si presentó una porosidad considerable que no permitió su preparación metalográfica debido al desprendimiento de partículas, sin embargo se observa que después del periodo de operación de la caldera, el recubrimiento muestra un aspecto denso debido al autosellado de su porosidad como consecuencia de la temperatura a la que estuvo sujeta la mampara (como se menciona en el Capítulo VI). De igual manera se observa la presencia de Fe y Si aleado a partículas de Ni del recubrimiento Ni20Cr.

Lo anterior es más notorio de la figura 9.17, donde se muestra el aspecto del recubrimiento Ni20Cr después del periodo de operación de la caldera. De acuerdo a los mapeos se observa que el Si difundió a través de las partículas de Ni exclusivamente. La profundidad de difusión del Si se encuentra limitada por la presencia de Cr con el cual no se encuentra aleado. Al parecer el Cr actuó como una barrera para una posterior difusión del Si.

Por el contrario el Fe, proveniente principalmente del metal base, difundió tanto a través del Ni como del Cr. Sin embargo, su profundidad de difusión fue diferente, en las partículas de Ni, el Fe difundió a través de la partícula entera, y en las partículas de Cr o de Ni rodeadas de Cr, el Fe difundió parcialmente. Esto puede deberse a que el coeficiente de difusión del Fe en Cr es tres ordenes de magnitud más pequeño que el de Fe en Ni^[8].

El Ni a su vez difundió hacia el metal base formando una zona del metal base enriquecida por Ni. No obstante que de acuerdo a datos de difusión de trazadores radioactivos en metales puros^[8] los coeficientes de difusión de Cr y Ni en Fe son casi iguales, no se observó en ninguna de las probetas difusión de Cr hacia el metal base (al igual como se observó en el Capítulo VIII). De acuerdo a Longa y Takemoto^[9], durante la deposición en aire de recubrimientos Ni-Cr, por medio de métodos de proyección térmica, se forma Cr₂O₃ debido a la oxidación del Cr, parte del Cr₂O₃ queda atrapado en el recubrimiento confiriéndole una mayor resistencia a la oxidación que aquellos recubrimientos aplicados en atmósfera inerte. La presencia de este óxido de Cr atrapado protege al recubrimiento contra posterior oxidación. La oxidación de las partículas de Cr pudo actuar como una barrera para que el Cr no difundiera hacia el metal base.

Análisis semicuantitativos por EDX realizados a varias zonas del recubrimiento Ni20Cr muestran que el contenido de Cr permaneció prácticamente inalterado, sin embargo el contenido de Ni bajó al 20% en peso, indicando que el 60% restante difundió hacia el metal base. Por el contrario, el contenido de Fe en el recubrimiento Ni20Cr llegó hasta el 54% en peso. El enriquecimiento por Si fue más variable dependiendo de la densidad de Cr adyacente a las partículas de Ni.

La figura 9.18 muestra el aspecto de la zona del metal base enriquecida con Ni. La profundidad de difusión promedio del Ni en el metal base fue de 100µm. En zonas con menor contenido de Cr en la interfase recubrimiento Ni20Cr-metal base la profundidad de difusión del Ni fue mayor (hasta 150µm). El contenido de Ni promedio determinado por EDX en la zona enriquecida fue de 14% en peso. En el seno del metal base enriquecido con Ni se observa la presencia de islas de óxido de Fe en lo que podrían ser límites de grano o defectos del material. La presencia de porosidad en el recubrimiento y defectos en el metal base pudo haber facilitado la difusión de O₂ para reaccionar con elementos del metal base para formar los óxidos de Fe. A lo largo de la interfase metal base enriquecida con Ni-capa interna oxidada se detecta la presencia de sulfuros de Fe (figura 9.18 y 9.19).

Después de la zona del metal base enriquecida con Ni se encontró una capa interna oxidada con un espesor promedio de 200-250µm. La capa es porosa y esta constituida por óxidos de Fe, no se detectó la presencia de Ni. Esto sugiere que la zona del metal base enriquecida con Ni fue resistente a la oxidación y sulfidación, ya que justamente donde termina el perfil de difusión de Ni empieza la capa interna oxidada y la presencia de sulfuros (figura 9.18).

Se observó la presencia de sulfuros de Fe principalmente en las interfases metal base enriquecida con Ni-capa interna oxidada-metal base. A través de la capa interna oxidada no se detectó la presencia de sulfuros. Las especies de S difundieron hasta el metal base para reaccionar con el Mn y formar sulfuros en límites de grano (figura 9.20).

Las evidencias sugieren que el sistema de recubrimientos fue altamente protector, pero posiblemente la alta porosidad inicial del recubrimiento Fe-Si y el tipo de sustrato empleado, aunado a las altas temperaturas (arriba de 900°C) y el tiempo de operación de la caldera (9360 horas), propiciaron el inicio de la degradación del sistema de protección. Evidentemente el autosellado del recubrimiento Fe-Si, debido a la formación de SiO₂, se logró en un tiempo corto ya que no se detectó la presencia de V y S a través del recubrimiento. Esto pudo haber sido posible debido a la acción de sacrificio de la capa de sellador base Al que fue aplicado a las placas después de recubiertas.

Debido al gradiente de concentraciones de elementos entre el sistema de recubrimientos y el metal base se llevó a cabo la difusión de Ni formando una zona del metal base enriquecida hasta que se alcanzó un "equilibrio" (20% de Ni en el recubrimiento NiCr y 14% de Ni en el metal base adyacente al recubrimiento). De igual manera, Fe del metal base difundió hacia el recubrimiento Ni20Cr. La difusión de Cr no se logró posiblemente debido a lo mencionado anteriormente, y de acuerdo a lo observado en el Capítulo VIII.

La formación de la capa interna oxidada pudo deberse a la difusión de oxígeno a través de porosidad e imperfecciones en el recubrimiento y defectos en el metal base. Los esfuerzos inducidos por la formación de esta capa interna de óxido de Fe deformó, y posteriormente fracturó el sistema de recubrimientos y metal base enriquecido facilitando la penetración del agente oxidante (figura 9.21). Posteriormente, esta ruta de acceso del agente oxidante facilitó la oxidación lateral a lo largo de la interfase metal base enriquecido-metal base (figura 9.22).

En las muestras analizadas no se encontró indicio de sulfidación a través del sistema de recubrimientos. La presencia de sulfuros se observó en las interfases de la costra interna oxidada y en el metal base. Esto sugiere que la penetración de S se llevó a cabo a través de los puntos donde el recubrimiento se deformó y fracturó y posteriormente difundió a través de la costra interna porosa (figura 9.21).

La oxidación del metal base puede evitarse disminuyendo la porosidad del recubrimiento y/o usando un sustrato aleado con Cr o Ni para evitar la difusión de elementos del recubrimiento. Es posible mejorar la densidad del recubrimiento Fe-Si aplicándolo por las técnicas de rociado por plasma o por alta velocidad de oxígeno-combustible (HVOF) como se observa en el Capítulo VII.

No obstante que se observó una degradación del sistema de recubrimientos, por la difusión de oxígeno a través de poros del recubrimiento, podemos considerar que el sistema de recubrimientos de doble capa Fe75Si-Ni20Cr tiene una alta resistencia a la corrosión a temperaturas arriba de los 900°C.

REFERENCIAS

1. M. Ley-Koo and F. Reyes-Cervantes. "Modelación matemática de algunos procesos termofísicos en generadores de vapor", Boletín IIE, Vol 12, Num 12, 1988, pp 51-59
2. T.J. Taylor and P. Elliott. "Aspects of vanadic corrosion on silicon-coated nickel chromium alloys", Corrosion/87, paper 476.
3. P. Elliott and T.J. Taylor. "Some aspects of silicon coatings under vanadic attack", Materials and Coatings to Resist High Temperature Corrosion, Edited by D.R. Holmes and A. Rahmel, Applied Science Publishers LTD 1978, England, pp 353-367.
4. R.A. Rapp, High Temperature Corrosion, (Houston, TX; National Association of Corrosion Engineers, 1981), pp 604-614.
5. E. Fitzer and J. Schwab. "Attack of scaling-resistant materials by vanadium pentoxide and effect of various alloying elements thereon", Corrosion, Vol 12, 1956, pp 459t-464t.
6. D. Lopez-Lopez, A. Wong-Moreno and L. Martinez. "Corrosion and carburization of non cooled boiler components". CORROSION'95, paper 464 (Houston TX, NACE International, 1995).
7. M. Vita-Peralta, E. Manzanares and M. Ley-Koo (Estudio en progreso).
8. R.C. Weast. "Handbook of Chemistry and Physics", p F46-F51, CRC Press. Inc, Boca Raton, Florida (1986-1987).
9. Y. Longa, and M. Takemoto. "Laser processing of high-chromium nickel-chromium coatings deposited by various thermal spraying methods", Corrosion Science, vol 50, no 11, pp 827-837.

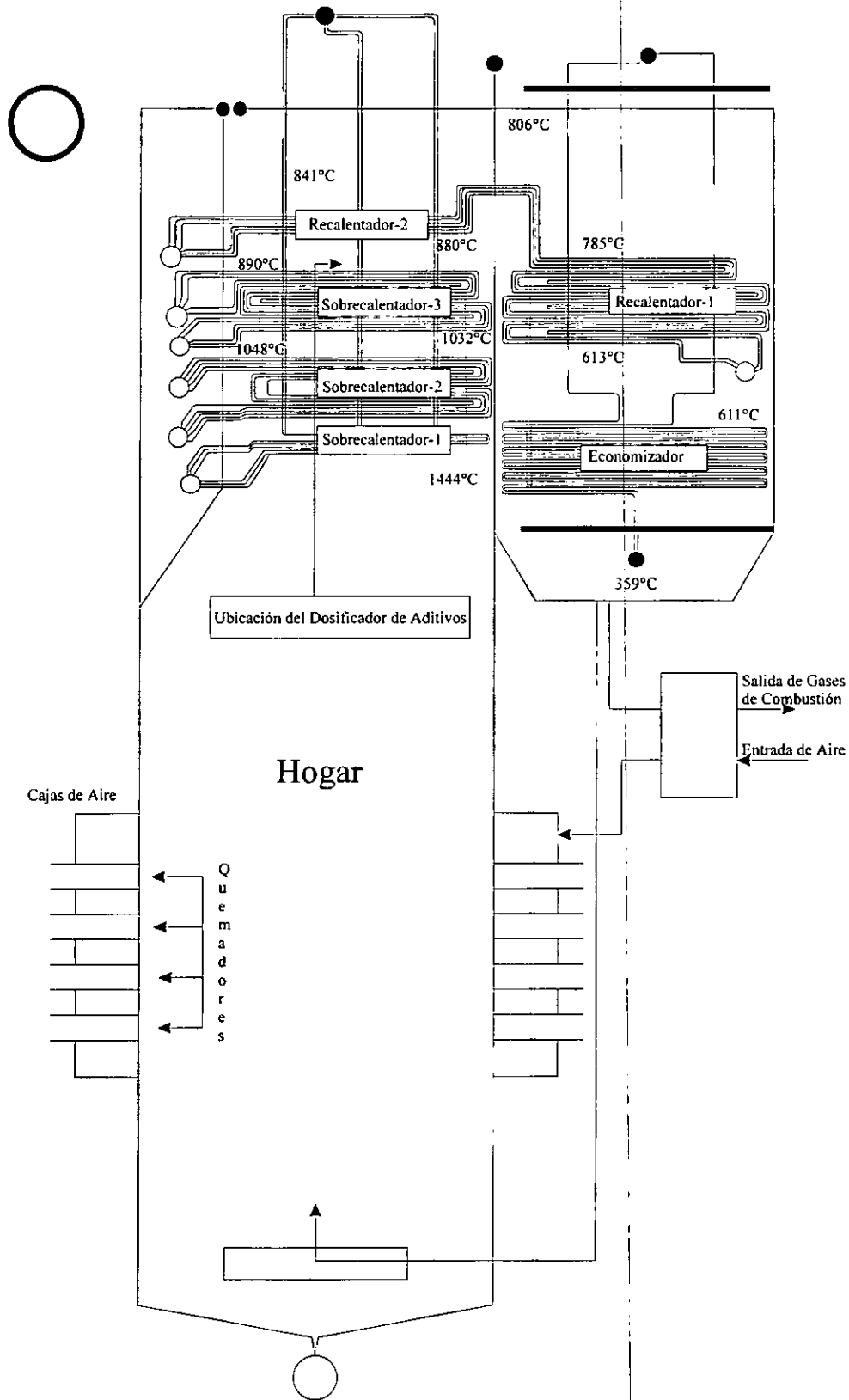


Figura 9.1 Diagrama esquemático del generador de vapor donde fue instalado el dosificador de aditivos.

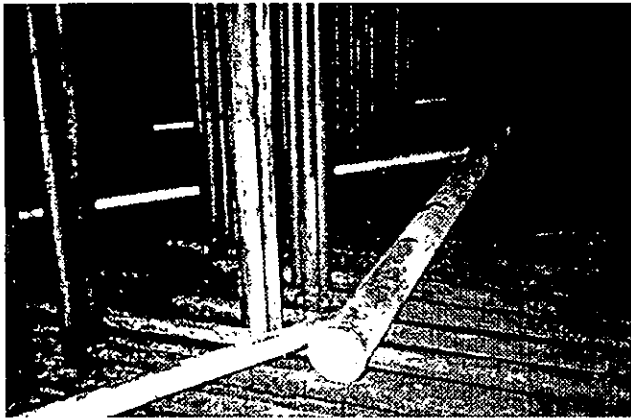


Figura 9.2 Dosificador de aditivos recubierto e instalado sobre el sobrecalentador-3.



Figura 9.3 Restos del cabezal y ramal recubierto NiCr-CrFe, severamente corroídos después de 135 días de exposición a alta temperatura y escorias corrosivas.

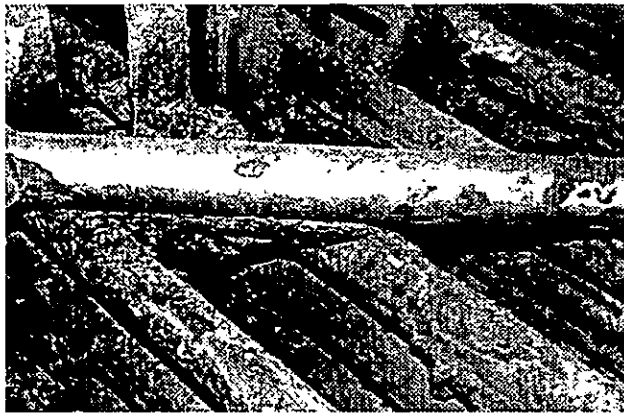


Figura 9.4 Ramal recubierto con el sistema rico en silicio. El tubo se encuentra libre de escorias y conserva un aspecto metálico.

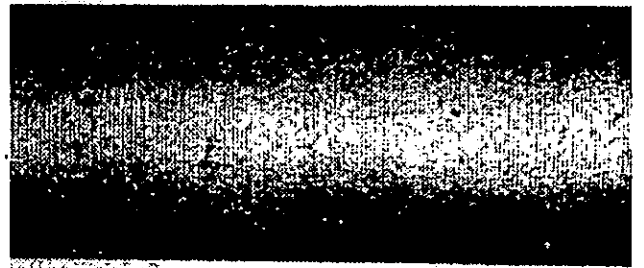


Figura 9.5 Detalle de la figura 9.4 a mayor magnificación, se observa el brillo metálico del recubrimiento.

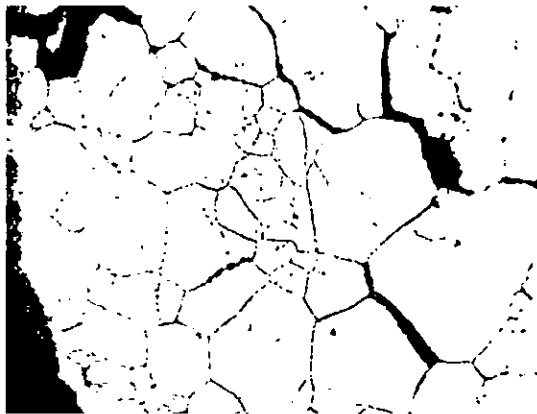


Figura 9.6 Detalle del ramal recubierto con NiCr-CrFe. Se observa el ataque intergranular del metal base después de la completa degradación del recubrimiento, 150X (sin ataque).

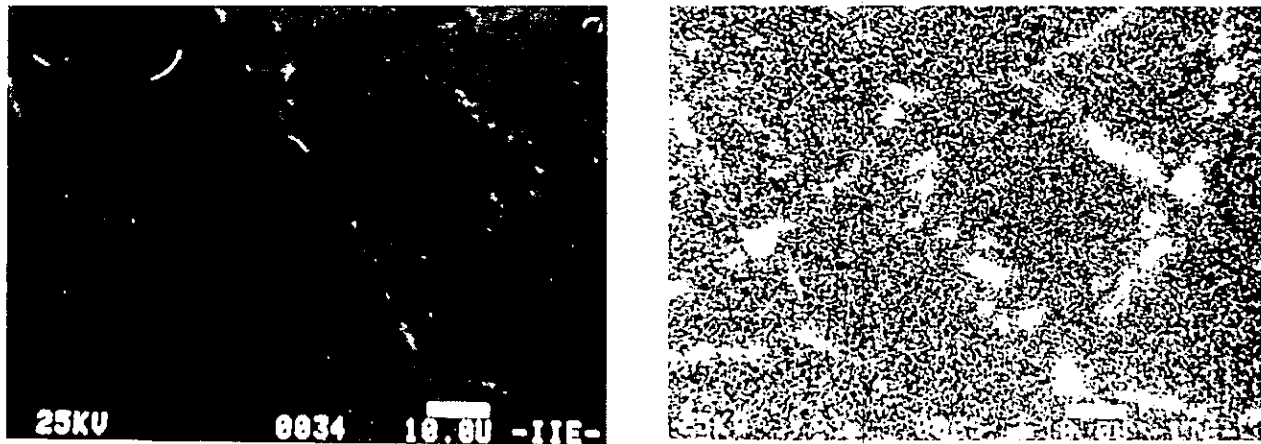


Figura 9.7 Presencia de carburos de cromo en límites de grano, y mapeo de rayos X de Cr en el ramal recubierto con NiCr-CrFe.



Figura 9.8 Sección transversal del ramal recubierto con NiCr-SiFe, se observa el ataque interno del metal base y la profundidad del mismo, 100X.

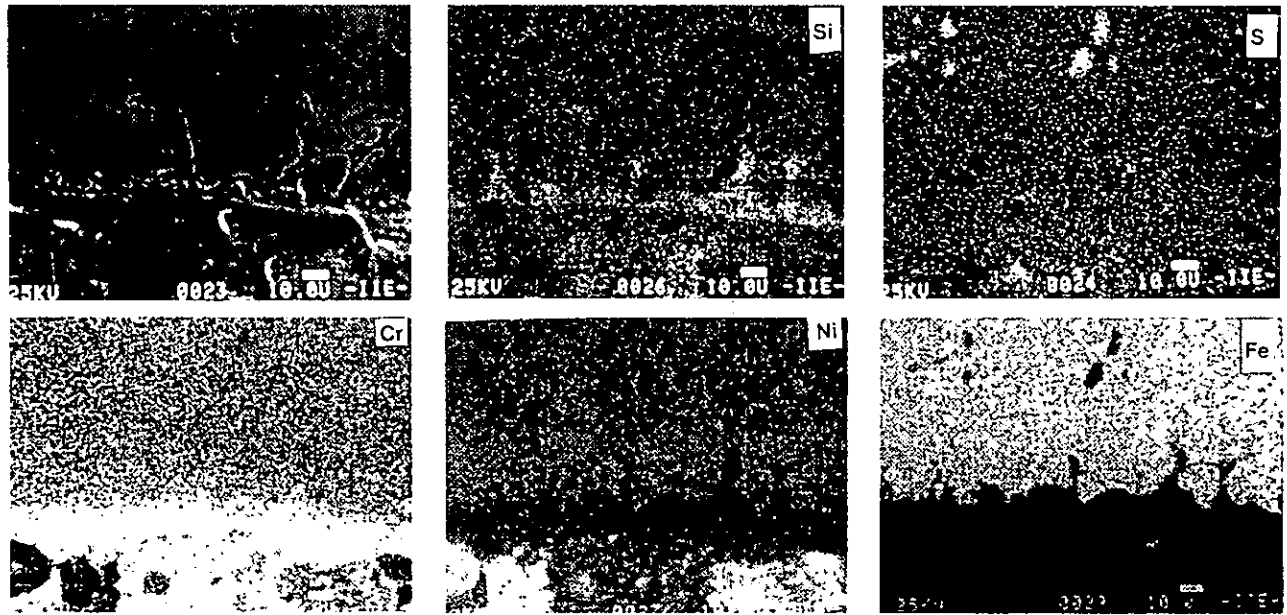


Figura 9.9 Interfase metal base-recubrimiento NiCr-SiFe, y mapeos de elementos.

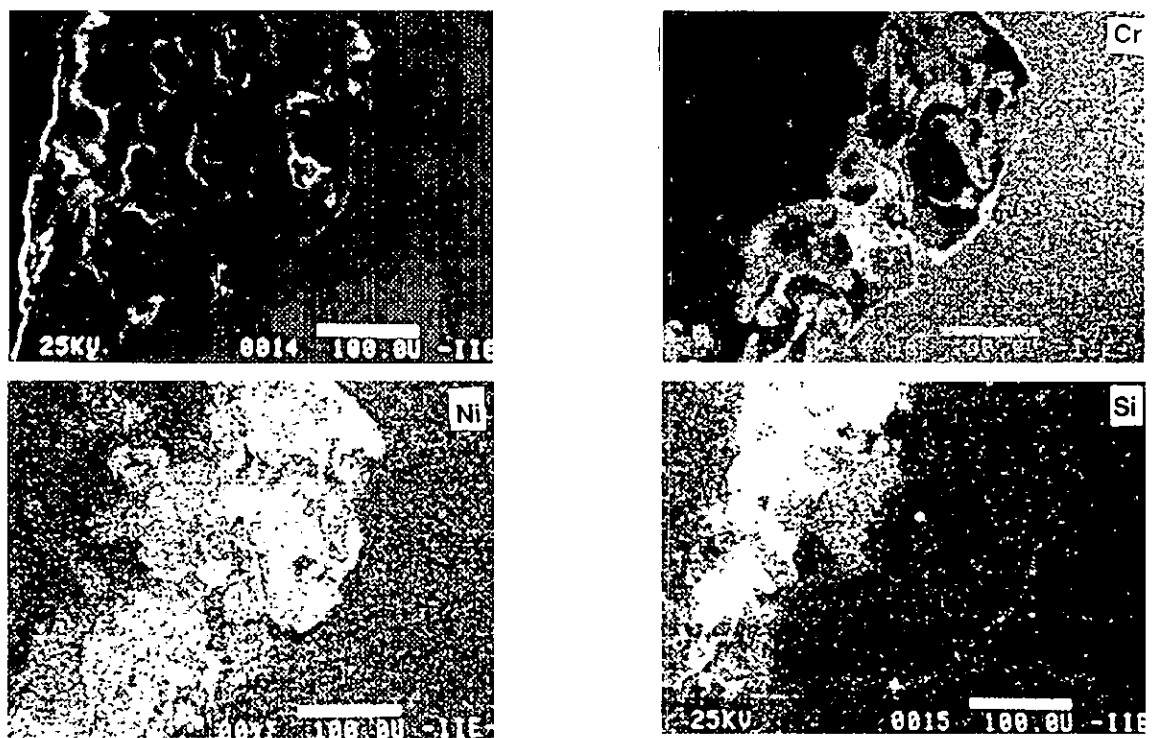


Figura 9.10 Sección transversal del recubrimiento NiCr-SiFe y mapeos de elementos.

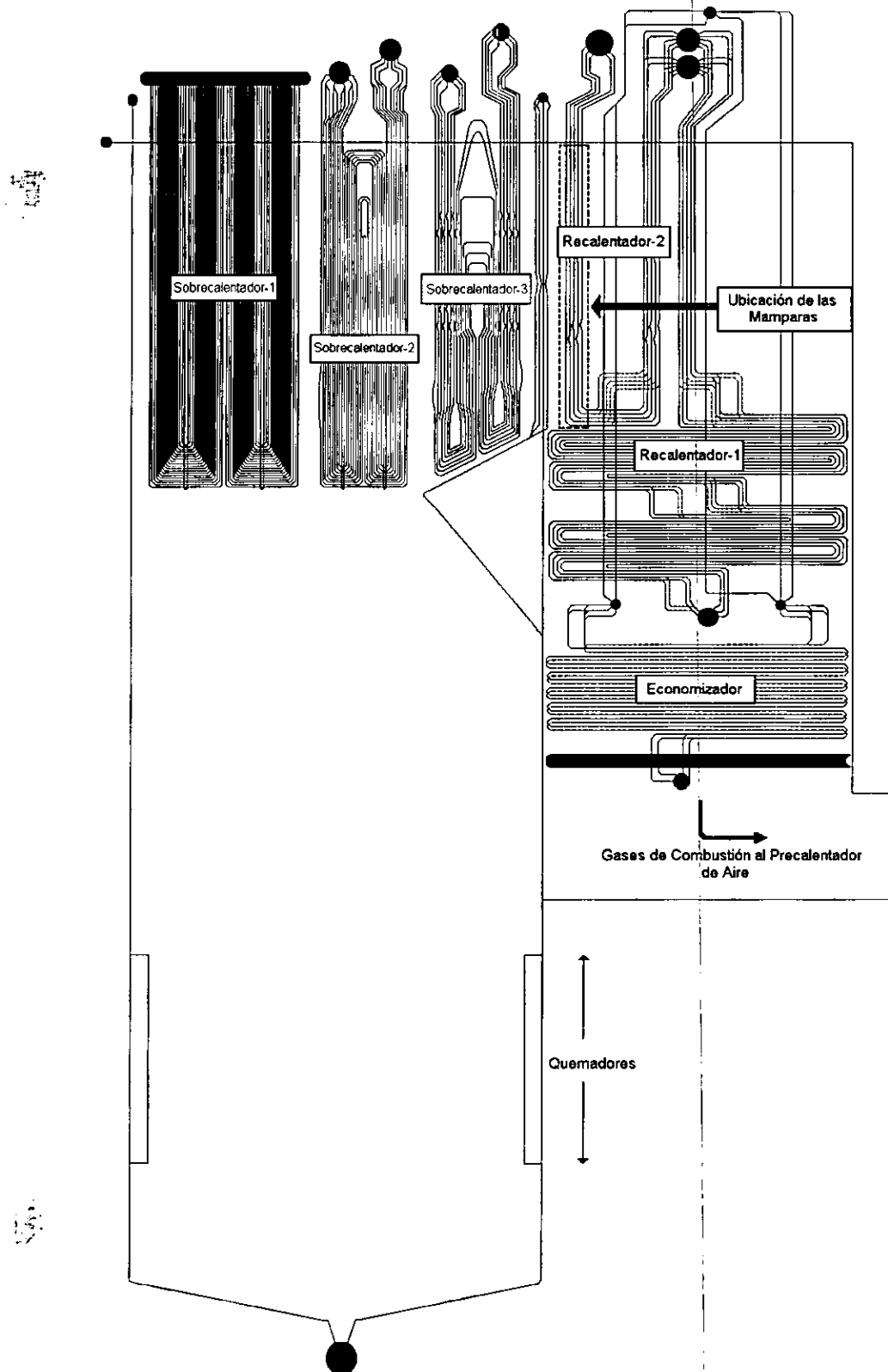


Figura 9.11 Diagrama esquemático del generador de vapor, y señalamiento de la ubicación de las mamparas deflectoras.



Figura 9.12 Aspecto visual de la mampara de acero al carbón recubierta con el sistema Ni20Cr-Fe75Si después de 13 meses de operación de la caldera.

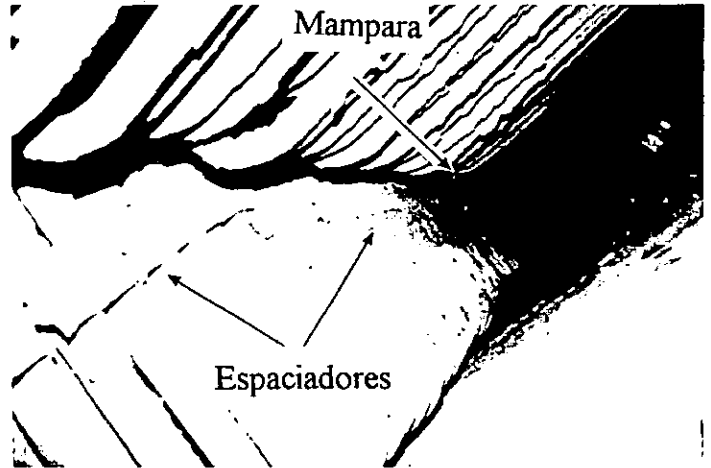


Figura 9.13 Aspecto de la parte inferior de la mampara. Se observa ensuciamiento por acumulación de depósitos y desaparición de los espaciadores.



Figura 9.14 Aspecto de las placas que forman la mampara después de desensamblarse.

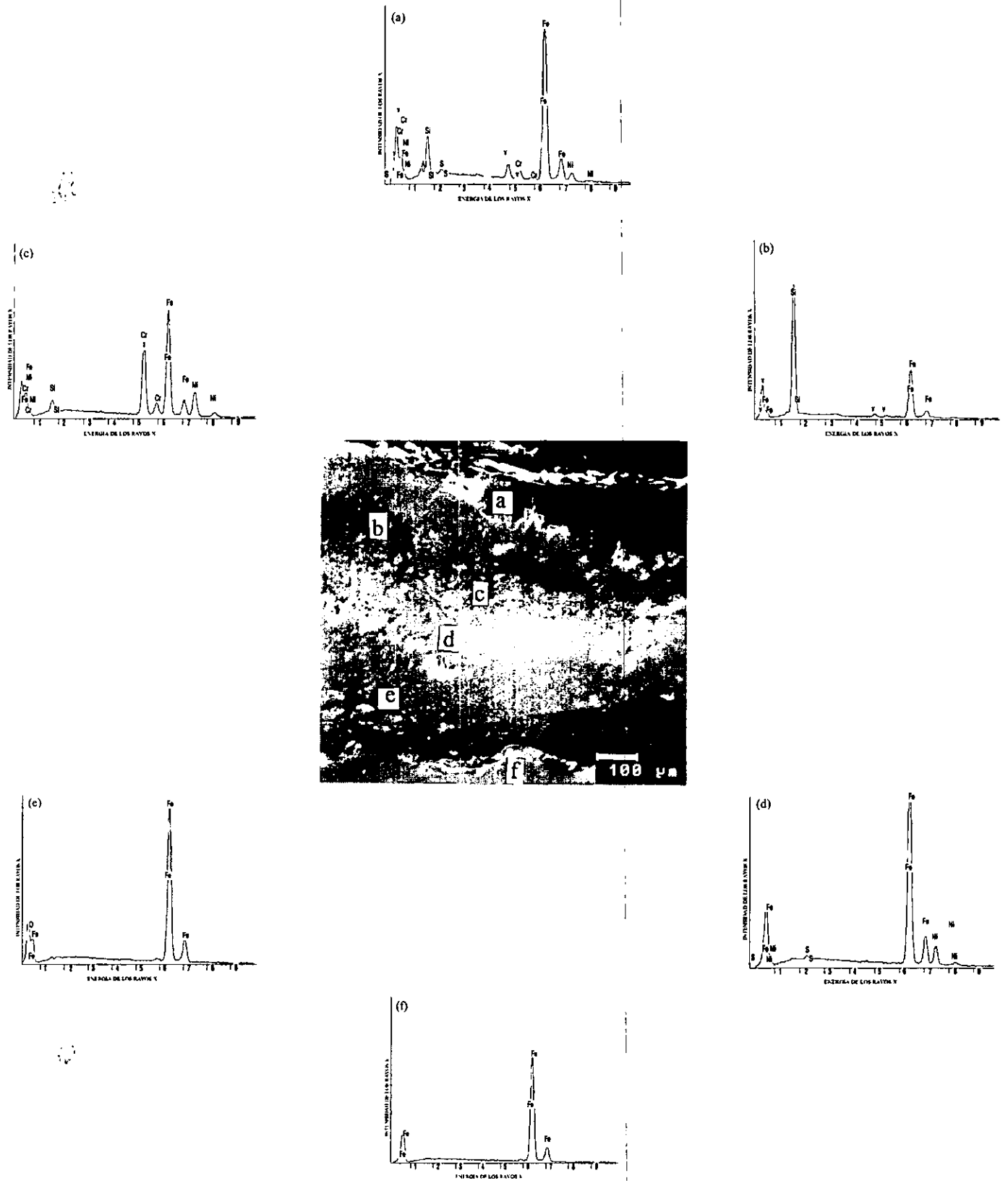


Figura 9.15 Imagen de electrones secundarios de una muestra del sistema de recubrimientos Ni20Cr-Fe75Si y metal base, y espectros EDX de las zonas identificadas; (a) depósito externo, (b) recubrimiento base Si, (c) recubrimiento Ni20Cr, (d) metal base enriquecido por difusión de Ni, (e) zona interna oxidada, (f) metal base.

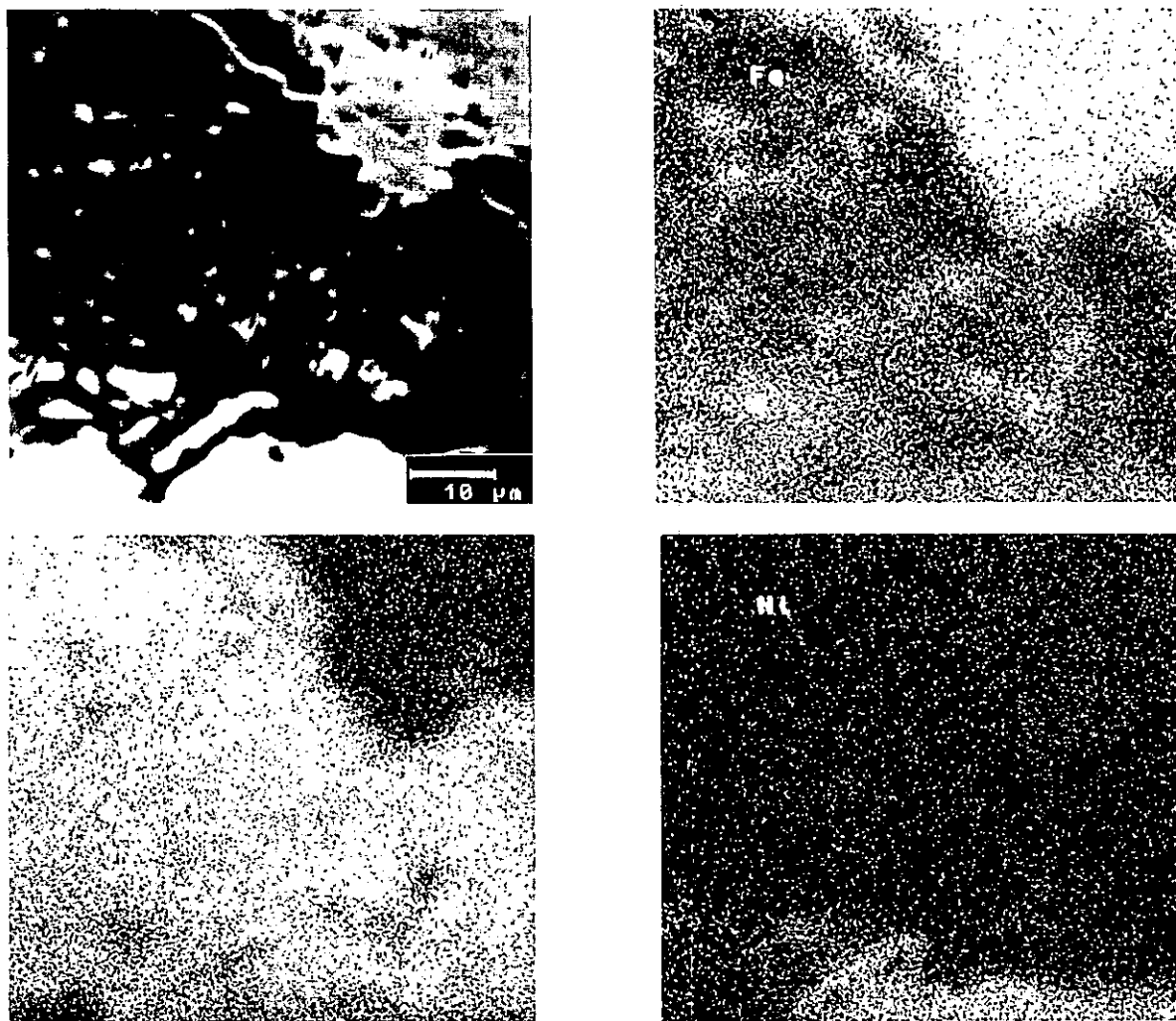


Figura 9.16 Imagen de electrones secundarios del recubrimiento Fe-Si, y mapeos de rayos X de Fe, Si y Ni.

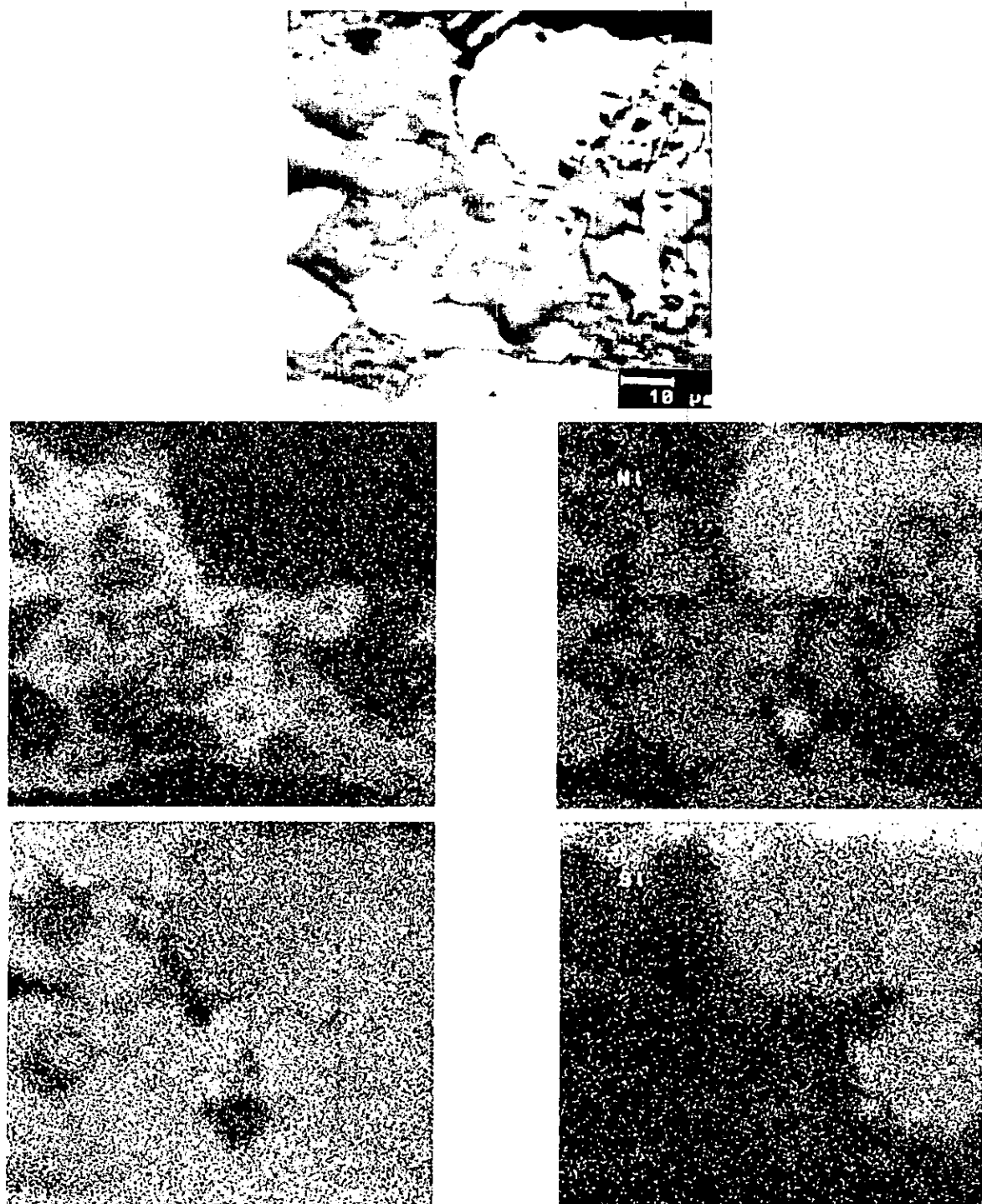


Figura 9.17 Imagen de electrones secundarios del recubrimiento Ni₂₀Cr, y mapeos de rayos X de Cr, Ni, Fe y Si.

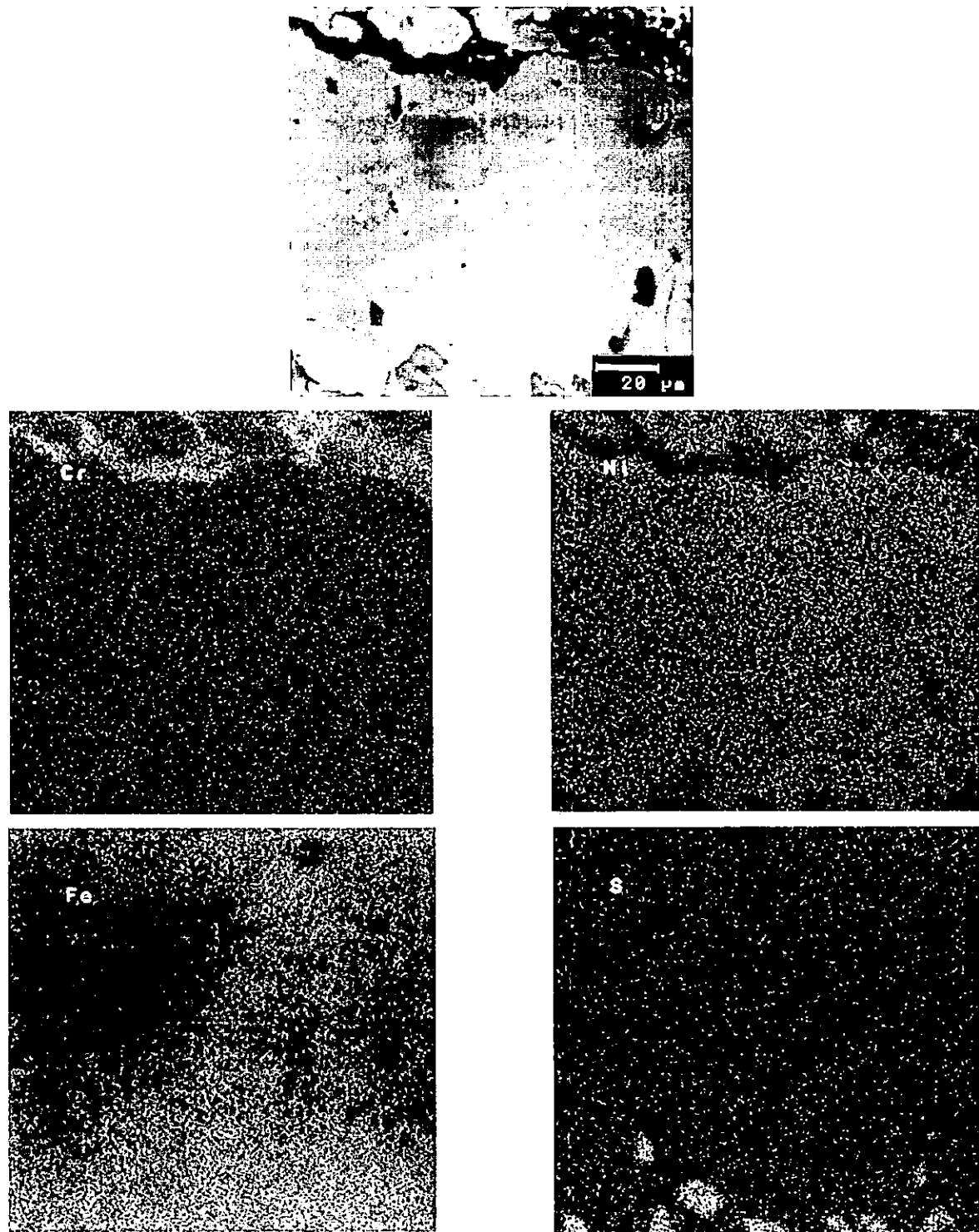


Figura 9.18 Imagen de electrones secundarios del metal base enriquecido con Ni, y mapeos de rayos X de Cr, Ni, Fe y S.

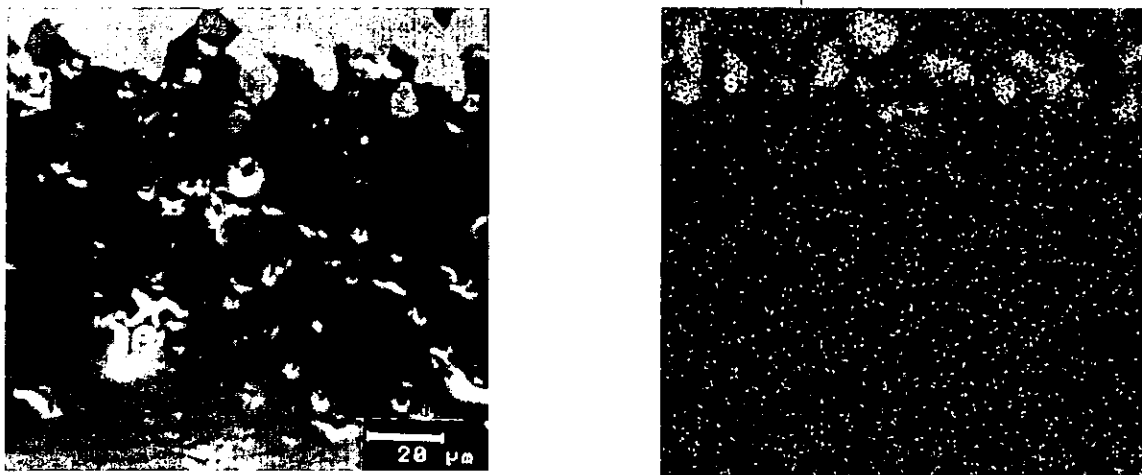


Figura 9.19 Imagen de electrones secundarios de la interfase metal base enriquecida por Ni-capa interna oxidada, y mapeos de rayos X de S.

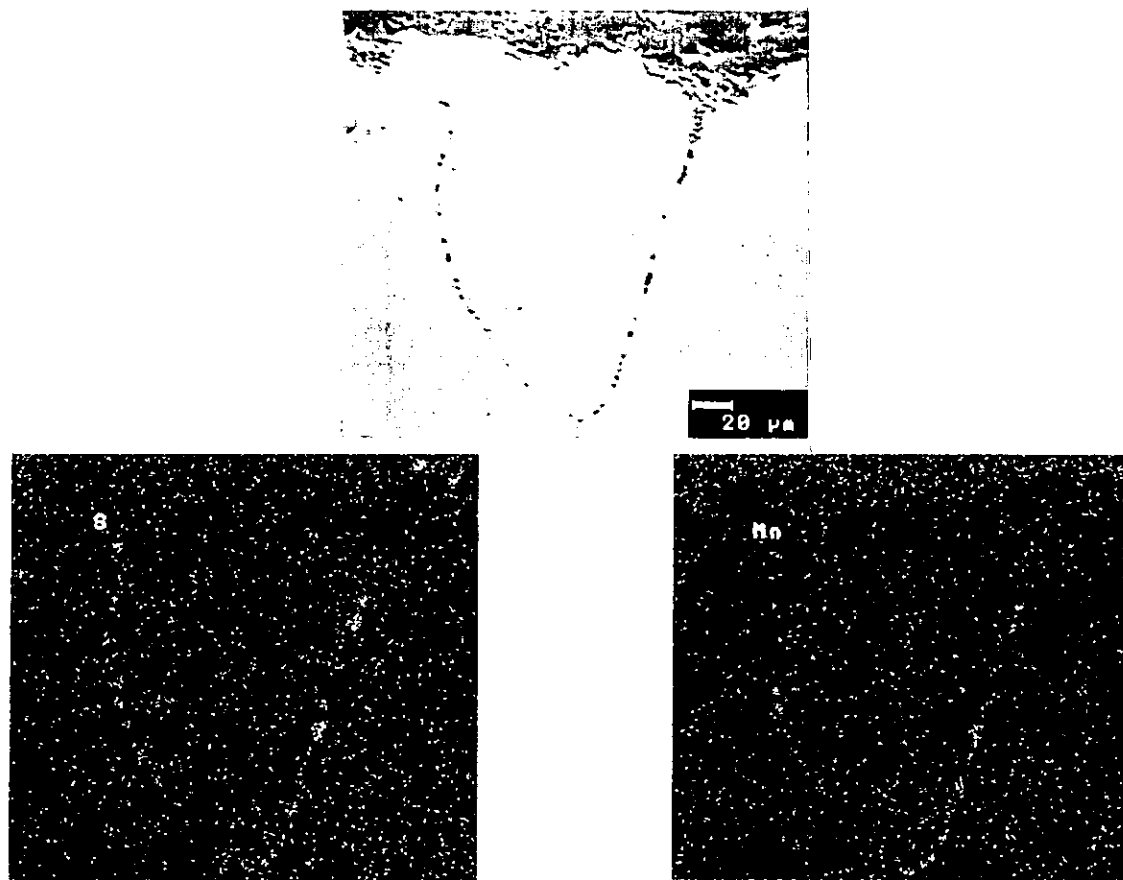


Figura 9.20 Imagen de electrones secundarios de la interfase zona interna oxidada-metal base mostrando sulfidación en límites de grano del metal base, y mapeos de rayos X de S y Mn.

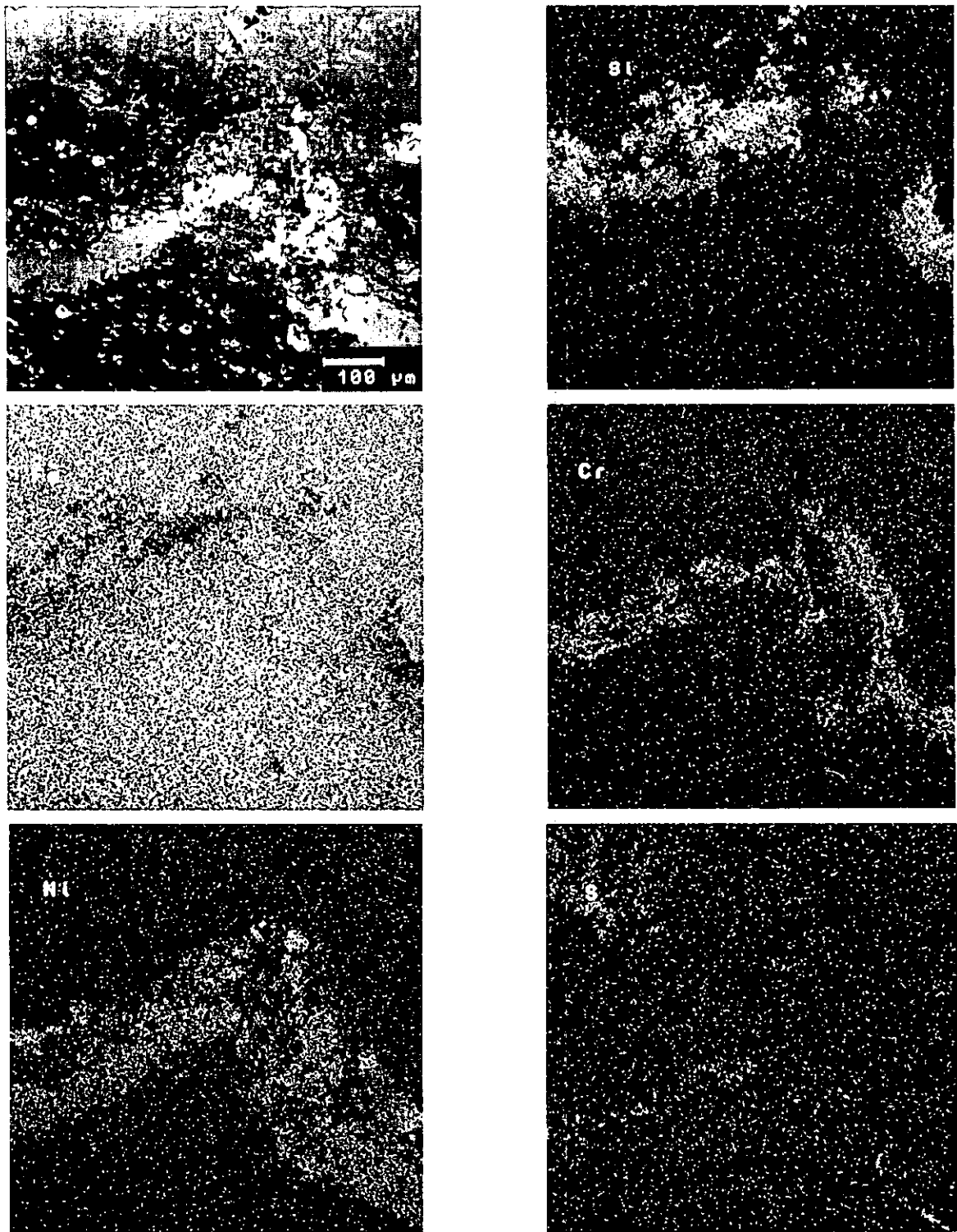


Figura 9.21 Imagen de electrones secundarios del aspecto de la deformación y ruptura de sistema de recubrimientos y metal base enriquecido, y mapeos de rayos X de Si, Fe, Cr, Ni y S.

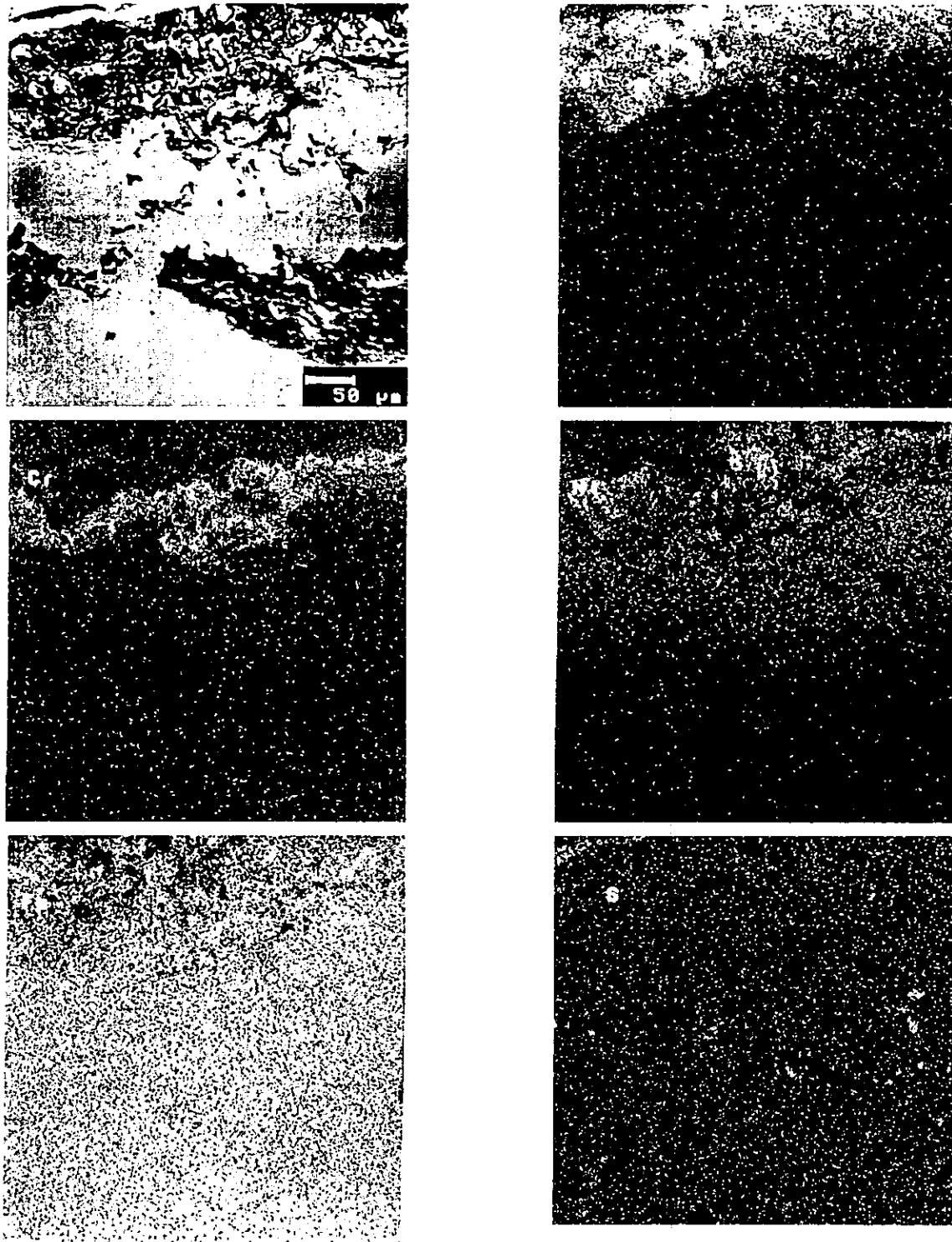


Figura 9.22 Imagen de electrones secundarios del sistema de recubrimientos donde se puede observar el modo de degradación del metal base, y mapeos de rayos X de Si, Cr, Ni, Fe y S.

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados derivados del trabajo de investigación desarrollado en esta Tesis Doctoral podemos enmarcar diversas aportaciones, entre las cuales se pueden destacar las siguientes:

- Se comprobó que el desarrollo de recubrimientos basados en el sistema Fe-Si son una alternativa viable como un sistema altamente resistente a la corrosión a alta temperatura por compuestos de vanadio.

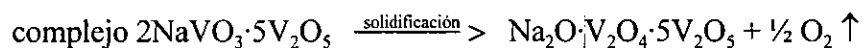
Cuando estos recubrimientos son aplicados por proyección térmica convencional (flama oxiacetilénica), su resistencia a la corrosión es dependiente del contenido de silicio del recubrimiento y de la velocidad con que éstos desarrollen una capa protectora de SiO_2 que autoselle su porosidad. De acuerdo a las pruebas de corrosión por la técnica de inmersión total en crisol, la formulación más resistente fue el Fe75Si.

La aplicación de estos recubrimientos por medio del proceso de alta velocidad de oxígeno-combustible (HVOF), permite mejorar sus características de densidad y porosidad, y su evaluación por medio de técnicas electroquímicas mostró que en general todas las formulaciones presentan una alta resistencia a la corrosión hasta los 800°C , y que en particular las formulaciones Fe45Si y Fe75Si mostraron el mejor desempeño a temperaturas hasta de 1000°C en barridos anódicos a potenciales hasta de 2000 mV a partir de su potencial de corrosión. Sin embargo, de acuerdo al análisis del electrodo de trabajo se observó que el recubrimiento Fe45Si fue el que mostró mayor estabilidad.

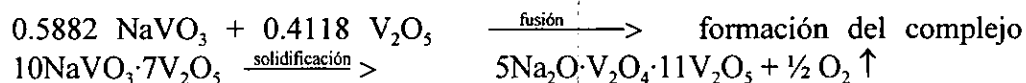
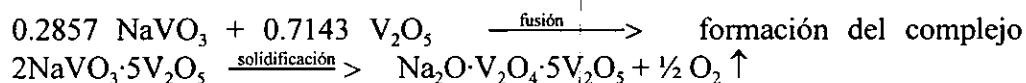
- La caracterización química de la mezcla utilizada confirma que ésta es altamente agresiva debido a que es precursora de la formación de los β y γ vanadil vanadatos de sodio, $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_4\cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ y $5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_4\cdot 11\text{V}_2\text{O}_5$ respectivamente, consideradas como las especies más corrosivas de las sales de vanadio y que además se encuentran presentes en los depósitos de cenizas del quemado del combustóleo. Esto confirma que los estudios de corrosión fueron realizados entre las condiciones de mayor agresividad por sales de vanadio.
- Ante la ausencia de una caracterización termoquímica completa de las sales fundidas sulfato-vanadato, se calcularon y construyeron los diagramas de estabilidad de fases

para el sistema Na-V-S-O y los diagramas de concentración de equilibrio para el sistema 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄ (% en peso), en el intervalo de temperaturas de 500 a 1000°C.

- El análisis termoquímico de los fundidos sulfato-vanadato en el intervalo de alta concentración de vanadio, permitió proponer la presencia, en estado fundido, de los complejos 2NaVO₃·5V₂O₅ y 10NaVO₃·7V₂O₅ como las posibles especies que dan lugar a la formación del β y γ vanadil vanadato de sodio (Na₂O·V₂O₄·5V₂O₅ y 5Na₂O·V₂O₄·11V₂O₅, respectivamente) de acuerdo a las siguientes reacciones:



Además, esto fue corroborado al generar los compuestos anteriores a partir de la reacción de NaVO₃ y V₂O₅ de acuerdo a las siguientes secuencias:



- Se propuso que los fundidos sulfato-vanadato ricos en vanadio, se pueden considerar como una mezcla de aniones metavanadato (VO₃⁻) donde el V₂O₅ también aporta aniones metavanadato, y que la especie minoritaria derivada del V₂O₅ puede ser el catión VO₂⁺, el cual de alguna manera acelera y/o contribuye al transporte del oxidante (O²⁻) a través del fundido. Esta propuesta, que implica la disociación del V₂O₅, permite explicar la mayor corrosividad de las soluciones sulfato-vanadato ricas en vanadio debido a que en este caso las especies que participan en el proceso de corrosión:

Los aniones metavanadato, generados por la disociación del NaVO₃, las cuales son dependientes de la basicidad del fundido.

Los aniones metavanadato y los cationes VO₂⁺, generados por la disociación del V₂O₅, los cuales son independientes de la basicidad del fundido.

- Con base a los estudios realizados por medio de técnicas electroquímicas es posible establecer que el análisis del electrodo de trabajo junto con el criterio de menor densidad de corriente de corrosión y potencial de corrosión más positivo, pueden ser una prueba rápida de selección para elegir los materiales más prometedores con

resistencia a la corrosión a alta temperatura (sin embargo, es recomendable confirmar lo anterior mediante la realización de pruebas a largo plazo como las obtenidas por la técnica del crisol). El simple análisis de densidad de corriente y potencial no son suficientes para establecer una clasificación confiable de la resistencia de los materiales, ya que los fenómenos de reprecipitación de óxidos pueden saturar la solución en la vecindad del electrodo de trabajo y observar una aparente pasivación del material.

- Con base a los estudios experimentales realizados y en concordancia con otros autores, podemos sintetizar que el mecanismo de corrosión por compuestos de vanadio, en los recubrimientos evaluados, puede ocurrir de acuerdo a los siguientes pasos:

La oxidación de los elementos del recubrimiento, por los vanadatos en estado fundido, y la formación de una capa de óxido entre el metal y el depósito. Esta oxidación se debe a la difusión hacia adentro del oxígeno como resultado de la reducción del V del estado de oxidación V^{5+} a especies metaestables con valencia V^{4+} y/o V^{3+} , y no por especies estables como V_2O_4 y V_2O_3 como lo reportan algunos autores.

La disolución de los óxidos metálicos por acción de los vanadatos fundidos. Donde al parecer los productos de la disociación del V_2O_5 aceleran el proceso de disolución. El proceso de disolución puede ser lento y afectado por la solubilidad específica de los respectivos óxidos.

Además de la formación del óxido y su disolución en la solución de vanadatos, el tercer paso implica la precipitación de los óxidos en la solución de vanadatos.

- Por medio de los estudios de estabilidad térmica, se demostró que las interfases Ni20Cr-FeSi no presentan difusión de elementos en ambos sentidos de esta interfase, indicando que estos recubrimientos son estables en atmósfera inerte en las condiciones de experimentación realizadas.
- El análisis de las interfases sustrato-Ni20Cr indica que en los tres sustratos evaluados se presentó difusión de Ni (del recubrimiento Ni20Cr) hacia el metal base, y difusión de Fe (del metal base) hacia el recubrimiento Ni20Cr. Esta interdifusión de Ni y Fe permitieron el establecimiento de una franja del metal base y del recubrimiento enriquecido en Ni y Fe respectivamente. Esto cambió el tipo de enlace recubrimiento-sustrato de mecánico a metalúrgico. En general se observó que la presencia de partículas de Cr, del recubrimiento, fue una barrera para la interdifusión de Ni y Fe, ya que en puntos donde la densidad de partículas ricas en Cr era alta, la profundidad de difusión de Ni y de Fe fue menor. Además, se propuso que la zona del metal base libre de precipitados de carburo de Cr, observada en el caso del sistema acero inoxidable-recubrimiento se puede deber a los siguientes mecanismos:

El enriquecimiento de Ni ocasionó una expansión volumétrica en la zona del metal base y como consecuencia mostró un efecto de dilución en el contenido

de Cr y de C, llegando a límites donde la solubilidad del C es mayor, y éste no precipita con el Cr.

El continuo enriquecimiento de Ni, además de ocasionar una expansión volumétrica, favoreció la precipitación de carburos de Cr formando una zona de menor solubilidad de C junto a otra zona de mayor solubilidad de C (resto del metal base). Estableciendo un gradiente de solubilidades para el C que permitieron que éste difundiera hacia el seno de la aleación (metal base).

- La evaluación del sistema de recubrimientos Fe75Si, en condiciones reales de operación, permitió demostrar su alta resistencia a la corrosión por periodos hasta de 13 meses a temperaturas cercanas a los 1000°C. De acuerdo a los estudios realizados por medio de técnicas electroquímicas se puede establecer que la formulación Fe45Si aplicada por el proceso de alta velocidad oxígeno-combustible (HVOF) puede tener un mejor desempeño en este tipo de ambientes si la composición de los depósitos es rica en compuestos de vanadio.

RECOMENDACIONES

Durante en desarrollo de este trabajo de investigación surgieron algunas inquietudes que bien valdría el esfuerzo su continuación para profundizar más en el estudio del proceso de corrosión por sales fundidas del tipo sulfato-vanadato. Las posibles sugerencias para trabajos futuros son:

- Realizar estudios de impedancia en fundidos sulfato-vanadato para determinar la evolución de los espectros de impedancia variando el contenido de V_2O_5 desde 0 a 100%, y realizar su interpretación por medio de circuitos equivalentes.
- Realizar estudios de corrosión con las técnicas de resistencia a la polarización y de potencial de corrosión libre, como métodos sensitivos para identificar procesos de agrietamiento y curado de costras protectoras.
- Utilizar electrodos sensores de la presión parcial de oxígeno y de la actividad de Na_2O para “seguir” el proceso de corrosión en diagramas de estabilidad de fases.
- Validar la utilidad de los resultados obtenidos con técnicas electroquímicas como extrapolación Tafel, resistencia a la polarización lineal y de impedancia con los obtenidos por técnicas de pérdida de peso.
- Modificar la composición química de los sistemas Fe-Si con la adición de elementos reactivos (óxidos de tierras raras) para mejorar la adhesión de las costras de óxidos protectores y evaluar su resistencia a la corrosión.
- Evaluar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos Fe-Si en sulfato de sodio y sales de vanadio con alto contenido de sulfatos (abajo del 56% de V_2O_5 en el sistema $Na_2SO_4-V_2O_5$).
- Ya que el equilibrio entre la atmósfera y la sal fundida determina en gran medida la composición de esta última, es necesario realizar estudios de corrosión por medio de técnicas electroquímicas en atmósferas controladas.

- Evaluar el potencial corrosivo de los complejos propuestos $2\text{NaVO}_3 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ y $10\text{NaVO}_3 \cdot 7\text{V}_2\text{O}_5$ como las posibles especies que dan lugar a la formación del β y γ vanadil vanadato de sodio ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ y $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 11\text{V}_2\text{O}_5$, respectivamente), y compararlo con las demás sales de vanadio (Na_3VO_4 , NaVO_3 y V_2O_5).