

00582
8

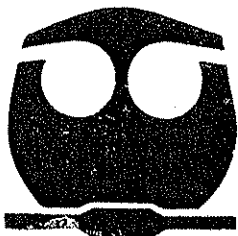


**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

"EVALUACION DE LA CORROSION A ALTA TEMPERATURA
POR SALES FUNDIDAS MEDIANTE TECNICAS
ELECTROQUIMICAS Y PERDIDA DE PESO DE MATERIALES
METALICOS"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
INGENIERIA QUIMICA
P R E S E N T A :
M.E.S. CECILIA CUEVAS ARTEAGA



MEXICO, D. F.

OCTUBRE 2002

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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 esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

MIEMBROS DEL JURADO

Presidente:	Dr. Joan Genescá Llongueras	(FQ-UNAM)
Primer Vocal:	Dr. Lorenzo Martínez Gómez	(ICF-UNAM)
Segundo Vocal:	Dr. Ramiro Pérez Campos	(IMP)
Tercer Vocal:	Dr. David López López	(IMP)
Secretario:	Dr. Carlos González Rivera	(FQ-UNAM)
Primer Suplente:	Dr. Jesús Porcayo Calderón	(IIE)
Segundo Suplente:	Dr. Manuel G. Amaya Malpica	(IMP)

Esta tesis se realizó en el Instituto de Investigaciones Eléctricas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Centro de Ciencias Físicas-UNAM y en el Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados.


MES. CECILIA CUEVAS ARTEAGA.
SUSTENTANTE.


DR. GONZALO GONZÁLEZ R.
ASESOR.

*A UN SER DIVINO, ETERNO Y
MARAVILLOSO.*

Tuve una vez un sueño. Soñé que caminábamos juntos en la playa y nuestras huellas quedaban impresas en la arena. Miré atrás y vi en el camino sólo un par de huellas. Me di cuenta que esto sucedía en los momentos más difíciles de mi vida y entonces te pregunté:

¿Por qué me abandonaste cuando más te necesitaba?

Y tú me respondiste: "Nunca te dejé solo, cuando viste un par de huellas sobre la arena, era yo quien te cargaba"

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DEDICATORIAS

*A mis adorados hijos Mariana y Rodrigo
Porque han iluminado mi camino,
Por enseñarme de la vida,
y por ser unos niños tiernos y encantadores.*

*A mi querido esposo José Antonio,
Por su amor, por su imprescindible apoyo y
su ilimitada paciencia.*

DEDICATORIAS

*A mi padre, Francisco Cuevas Ocampo,
Ejemplo de honestidad, lealtad y trabajo.*

*A mi madre Lina Arteaga Mundo[†],
Porque donde quiera que esté
me ha enviado sus bendiciones.*

*A mi abuela María Reyes Ocampo M.
Yo soy huella en tu largo camino
y tú esperanza y vida en el mío.*

*A mis hermanos Alma Delia y Francisco
por su comprensión, apoyo y cariño tan fortalecedores.*

*A mis inquietos sobrinos:
Alonso, David, Daniel, Aline, Francisco, y Angel E.*

*A mis segundos papás,
Sra. Carmelita Mondragón y Sr. Abraham Tavira
Por su cariño incondicional, respeto y apoyo.*

*A mis apreciables cuñadas y a mis tiernos sobrinos
Ma. Del Rocío Tavira, Flor Tavira,
Ma del Rocío Velázquez y David Alfonso Velázquez.*

AGRADECIMIENTOS

A los miembros de mi jurado: **Dr. Joan Genescá Llongueras, Dr. David López López, Dr. Lorenzo Martínez Gómez, Dr. Ramiro Pérez Campos, Dr. Carlos González Rivera, Dr. Jesús Porcayo Calderón, Dr. Manuel G. Amaya Malpica**, por sus valiosos comentarios que enriquecieron este trabajo. En particular a los **Dres. Joan Genescá y David López**, por su excepcional calidad humana, y por el apoyo y confianza que me brindaron durante todo el tiempo que duró la revisión de la tesis.

Al **Dr. David López (IMP)**, por sus atinadas sugerencias, y por el enorme interés que mostró para que este trabajo resultara original y de calidad en el tema de la corrosión. Porque como miembro de mi Comité Tutorial amablemente dio seguimiento a este proyecto doctoral hasta su término.

Al **Dr. Ulises Cano Castillo (IIE)**, por su valiosa asesoría en el tema de electroquímica y técnicas electroquímicas. Por estar comprometido con la ciencia y el conocimiento, por lo cual su ayuda vino en forma incondicional y desinteresada. Por contestar mis preguntas de manera sencilla y clara.

Al **Dr. Jesús Porcayo (IIE)**, quién me asesoró al inicio de mis estudios de doctorado y revisó exhaustivamente el manuscrito, con lo cual hizo importantes observaciones a mi tesis. Por su ayuda en la realización de los análisis mediante el microscopio electrónico de barrido. Por su sincero apoyo y amistad.

Al **Dr. Lorenzo Martínez Gómez (CCF-UNAM)**, que como parte de mi Comité Tutorial, orientó este trabajo y aportó sugerencias que enriquecieron la investigación realizada.

A la **Dra. Adriana Wong (IMP)**, por su asesoría en la realización de las pruebas de pérdida de peso y por la revisión parcial del manuscrito.

A la **Dra. Georgina Izquierdo (IIE)**, por su ayuda en la realización de los análisis mediante difracción de rayos X. Por la asesoría que me brindó de manera entusiasta y amistosa en la interpretación de los difractogramas.

Al **Dr. Gonzálo González**, por haber revisado la tesis y por las facilidades otorgadas para hacer uso del equipo experimental a su cargo.

Al **M.C. René Guardían Tapia (CCF-UNAM)**, por su ayuda en la aplicación de la capa de oro-paladio a las probetas que fueron analizadas en el microscopio electrónico de barrido. Por sus comentarios de apoyo que ha tenido en todo momento y por su amistad.

Al **Sr. Carlos Limón (IIE)**, porque me orientó en la preparación de material fotográfico, y por su excelente disposición cuando se le solicitó apoyo.

A la **Sra. Nina Sampson (CCF-UNAM)**, por las facilidades otorgadas para que se realizaran búsquedas de material bibliográfico.

A los **Dres. Ramiro Pérez Campos y José Luis Albarrán (ICF-UNAM)** por haberme ofrecido un espacio para la realización de las primeras pruebas electroquímicas.

Al **Dr. Jesús Guzmán**, Jefe del Departamento de Postgrado de la Facultad de Química de la UNAM, por haberme orientado y apoyado en momentos difíciles durante la revisión de la tesis.

Al **Dr. Eduardo Barzana García**, Presidente del SACC (Ingeniería Química) de la Facultad de Química – UNAM, por el apoyo otorgado durante el tiempo de revisión de la tesis.

Al **Dr. Rafael Herrera**, Coordinador del área de Ingeniería Química de la Facultad de Química de la UNAM, por su excelente disposición, y por su trato amable y cordial.

Al **M.I.Q. José Antonio Tavira Mondragón** por su ayuda en la preparación de la impresión final de la tesis, y por sus atinadas sugerencias para la mejor presentación de la misma.

A la **Sra. Susana Ramírez, Sra. Patricia Vargas y Sra. Ma. Elena Sordo (DCE-Facultad de Química-UNAM)**, por su imprescindible ayuda en la realización de trámites administrativos, pero sobre todo por su apoyo amistoso y sincero durante mis estudios de doctorado.

A la **Ing. Mónica Mendoza (CFE)**, por su ayuda en trámites escolares. Porque siempre mostró excelente disposición y colaboración incondicionales. Por su amistad espontánea.

A mis amigas, amigos y compañeros de trabajo: **Marcela López, Martha Domínguez, Gabriela Vargas, Patricia García, Ma. Teresa Arteaga, Ma. Luisa Garduño, Patricia Porras, Verónica Palmerín, Araceli Esquivel, Ma. de Jesús Cardoso, Ing. Luis Torres, Ing. Miguel Moreno, Ing. Marco A. Brito, Dr. José Luis Maldonado.**

RECONOCIMIENTOS

Al PROMEP,

Programa de Mejora a Profesores de la SEP, por el apoyo económico que me otorgaron para la realización de mis estudios de doctorado.

Al CONACYT,

Por la beca recibida para concluir los estudios de doctorado, una vez terminado el apoyo por parte del Promep.

A la UAEM,

Universidad Autónoma del Estado de Morelos, por la confianza y apoyo recibidos al otorgarme el permiso para llevar a cabo los estudios de doctorado, y por el apoyo que estoy segura seguiré teniendo al cumplir con el compromiso establecido.

A la FCQI - UAEM,

A la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería de la UAEM, a través de su directora **M.C. Martha L. Domínguez Patiño**, por su apoyo y comprensión durante todo el tiempo que duró este proyecto. También por la ayuda económica otorgada para la difusión de los resultados obtenidos en esta tesis en foros nacionales especializados.

A FOMES,

Por el apoyo económico otorgado al Programa de Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales de la UAEM para la adquisición de equipo, mismo que utilicé para la realización del trabajo experimental.

A la UNAM,

Por ser una institución educativa de renombre nacional e internacional, donde he podido realizar mis estudios de postgrado con calidad, sintiéndome orgullosa de ser una de sus egresadas.

ÍNDICE GENERAL

OBJETIVO, ALCANCES, HIPÓTESIS	O.1
JUSTIFICACIÓN	J.1
RESUMEN	R.1
ABSTRACT	AB.1
LISTA DE FIGURAS	LF.1
LISTA DE TABLAS	LT.1

CAPÍTULO I

CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA.

I.1 INTRODUCCIÓN	I.1
I.2) EL COMBUSTIBLE RESIDUAL	I.4
I.2.1) El vanadio en el combustible y su efecto en la formación de depósitos.	I.4
I.2.2) Efecto de la temperatura de metal en la formación de depósitos.	I.7
I.2.3) Efecto del proceso de combustión en la formación de cenizas.	I.10
I.3) MECANISMOS DE CORROSIÓN POR DEPÓSITOS DE CENIZAS.	I.10
I.4) CARACTERÍSTICAS DE LAS CENIZAS FUNDIDAS.	I.14
I.5) CARACTERÍSTICAS DE MATERIALES PARA CALDERA.	I.18
I.5.1) Efecto de los aleantes.	I.20
I.6) NATURALEZA QUÍMICA Y ELECTROQUÍMICA DE LA CORROSIÓN	I.21
I.6.1) Reacciones de Disolución en Na_2SO_4 .	I.22
I.6.2) Reacciones de Disolución en Mezclas Sulfato-Vanadato.	I.25
I.6.3) Reacciones de Reducción y Oxidación.	I.28
REFERENCIAS	I.32

CAPÍTULO II

TÉCNICA DE PÉRDIDA DE PESO.

RESUMEN DEL CAPÍTULO II	II.1
II.1) INTRODUCCIÓN.	II.2
II.2) PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	II.3
II.2.1) Tratamiento de las Probetas antes de la Exposición.	II.4
II.2.2) Pruebas por Inmersión.	II.5
II.2.3) Tratamiento de las Probetas después de la Exposición.	II.5
II.2.4) Análisis por Difracción de Rayos X.	II.6
II.3) ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	II.7
II.3.1) Técnica de Pérdida de Peso.	II.7
II.3.1.1) Mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 .	II.7
II.3.1.2) Mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4	II.10
II.3.2) Resultados de los Análisis por Difracción de Rayos X.	II.13
II.3.2.1) Incoloy-800 - 80%mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700°C y 900°C.	II.13
II.3.2.2) Incoloy-800 - 80%mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 700°C y 900°C.	II.14
II.3.2.3) HK-40m - 80%mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700°C y 900°C.	II.15
II.3.2.4) HK-40m - 80%mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 600°C y 700°C.	II.15
II.4. CONCLUSIONES.	II.16
REFERENCIAS.	II.18

CAPÍTULO III

TÉCNICAS DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL Y CURVAS DE POLARIZACIÓN.

RESUMEN DEL CAPÍTULO III	III.1
III.1) INTRODUCCIÓN.	III.3
III.2) TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	III.5
III.2.1) Curvas de Polarización Potenciodinámicas (CP).	III.5
III.2.2) Resistencia a la Polarización Lineal (Rpl).	III.8
III.2.3) Antecedentes en el Uso de Rpl y CP en el Monitoreo de la Corrosión a Alta Temperatura.	III.11
III.3) PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	III.12
III.3.1) Preparación de especímenes	III.12
III.3.2) Pruebas Electroquímicas.	III.13
III.3.3) Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	III.15
III.4) ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	III.15
III.4.1) Curvas de Polarización Potenciodinámicas.	III.15
III.4.2) Técnica de Rpl.	III.19
III.4.2.1) Velocidades de Corrosión Instantáneas.	III.19
III.4.2.2) Pérdida de Masa y Velocidades de Corrosión Diarias	III.21
III.4.2.3) Comparación de Velocidades entre PP y Rpl.	III.27
III.5) RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS MEDIANTE MEB.	III.32
III.5.1) Incoloy-800.	III.32
III.5.1.1) Mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700 y 900°C	III.34
III.5.1.2) Mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 700 y 900°C	III.38
III.5.2) HK-40m .	III.39
III.5.2.1) Mezcla 80% mol Na_2SO_4 - 20 V_2O_5 a 700 y 900°C	III.40
III.5.2.2) Mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 600 y 700°C	III.42
III.6) MECANISMOS DE CORROSIÓN PROPUESTOS.	III.43
III.7) VALIDEZ DE LA TÉCNICA ELECTROQUÍMICA DE Rpl	III.63
III.7.1) Características iónicas y semi-conductoras de mezclas Na_2SO_4 - V_2O_5 .	III.63
III.7.2) Antecedentes en la comparación de resultados obtenidos con Rpl y PP.	III.64
III.7.3) Ajuste de los resultados obtenidos mediante Rpl.	III.64

III.7.4) Análisis Comparativo.	III.67
III.8) ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LOS SISTEMAS DE SALES FUNDIDAS.	III.68
III.9) CONCLUSIONES.	III.69
REFERENCIAS.	III.74

CAPÍTULO IV

TÉCNICA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

RESUMEN DEL CAPÍTULO IV	IV.1
IV.1) INTRODUCCIÓN.	IV.2
IV.1.1) Interpretación de datos de impedancia electroquímica	IV.5
IV.1.2) Antecedentes en el Uso de Impedancia Electroquímica en el Monitoreo de la Corrosión en alta temperatura.	IV.7
IV.2) PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	IV.13
IV.2.1) Preparación de los Especímenes	IV.13
IV.2.2) Realización de las pruebas electroquímicas.	IV.14
IV.3) ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	IV.16
IV.3.1) Mezcla 80% mol Na_2SO_4 - 20 V_2O_5 .	IV.16
IV.3.1.1) Incoloy-800 a 700 y 900°C.	IV.16
IV.3.1.2) HK-40m a 700 y 900°C.	IV.19
IV.3.2) Mezcla 80% mol V_2O_5 - 20 Na_2SO_4 .	IV.21
IV.3.2.1) Incoloy-800 a 700 y 900°C.	IV.21
IV.3.2.2) HK-40m a 600 y 700°C.	IV.22
IV.4) COMPARACIÓN DE DENSIDADES DE CORRIENTE DE CORROSIÓN ENTRE IE Y Rpl.	IV.26
IV.5) ANÁLISIS MEDIANTE MEB.	IV.28
IV.5.1) Incoloy-800	IV.28
IV.5.2) HK-40m	IV.33
IV.6) CONCLUSIONES.	IV.35
REFERENCIAS.	IV.37

CAPÍTULO V

TÉCNICA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO

RESUMEN DEL CAPÍTULO V	V.1
V.1) INTRODUCCIÓN	V.2
V.1.1) Antecedentes en el Uso de Ruido Electroquímico en el Monitoreo de la Corrosión a alta Temperatura.	V.5
V.2) PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	V.7
V.2.1) Preparación de los Especímenes.	V.7
V.2.2) Realización de las Pruebas Electroquímicas.	V.10
V.3) ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	V.10
V.3.1) Mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 .	V.11
V.3.1.1.) Incoloy-800	V.11
V.3.1.2.) HK-40m	V.16
V.3.2) Mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 .	V.19
V.3.2.1) Incoloy-800	V.19
V.3.2.2) HK-40m	V.23
V.4) ÍNDICES DE PICADURA.	V.26
V.5) COMPARACIÓN DE PÉRDIDA DE MASA ENTRE LAS TÉCNICAS PP, Rpl Y RUIDO ELECTROQUÍMICO (Rn).	V.28
V.6) CONCLUSIONES.	V.29
REFERENCIAS.	V.32

CONCLUSIONES GENERALES

CG.1

RECOMENDACIONES

RE.1

APÉNDICE A

A.1

Espectros de Difracción de Rayos X de los Productos de Corrosión del Incoloy-800 y del HK-40m.

OBJETIVO

Realizar un estudio sobre la corrosión por sales fundidas a alta temperatura mediante la aplicación de la técnica convencional de pérdida de peso y cuatro técnicas electroquímicas: resistencia a la polarización lineal, curvas de polarización potenciodinámicas, impedancia electroquímica y ruido electroquímico. El objetivo principal fue determinar cinéticas de corrosión a diez días mediante las dos primeras técnicas, y hacer una comparación de resultados para validar la técnica electroquímica con la técnica de pérdida de peso. Las curvas de polarización tuvieron como objetivo determinar las pendientes Tafel, mismas que se utilizaron en la técnica de resistencia a la polarización lineal para la conversión de datos de resistencia a densidad de corriente de corrosión. La aplicación de las técnicas de impedancia y ruido electroquímico tuvo como propósito obtener información sobre el mecanismo controlante del proceso de corrosión y el tipo de corrosión, sea generalizado o localizado.

ALCANCES

Llevar a cabo trabajo experimental de las aleaciones Incoloy-800 y HK-40 modificado, exponiéndolas en las mezclas corrosivas 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 y 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 en un intervalo de temperaturas de 600 a 900°C según la aleación, con el fin de determinar la resistencia a la corrosión de las aleaciones y las características en el comportamiento de los diferentes sistemas. Obtener información cinética y de caracterización de los sistemas mediante la aplicación de técnicas electroquímicas, con el propósito de establecer si es posible sustituir la técnica de pérdida de peso por la técnica electroquímica de Rpl.

HIPÓTESIS

Inicialmente las técnicas electroquímicas fueron aplicadas a sistemas de soluciones acuosas en el estudio de la corrosión de materiales metálicos a baja temperatura. Estas soluciones son electrólitos ideales que transportan la corriente a través de sus iones, siendo la corrosión por sales acuosas un proceso electroquímico. Las técnicas electroquímicas fueron desarrolladas basándose en esta aseveración, y su uso ha sido muy amplio en este ámbito de estudio. El trabajo de investigación que se desarrolló en esta tesis se llevó a cabo bajo la siguiente hipótesis: Es posible utilizar técnicas electroquímicas en sistemas corrosivos por sales fundidas a alta temperatura en la determinación de velocidades de corrosión de aleaciones metálicas, y en la determinación de mecanismos de corrosión a alta temperatura. Por lo anterior, se espera que los resultados de la velocidad de corrosión obtenidos mediante técnicas electroquímicas sean semejantes a los obtenidos mediante la técnica convencional de pérdida de peso, haciendo la consideración de que estos últimos son los más confiables.

JUSTIFICACIÓN

La corrosión de materiales metálicos a alta temperatura es un problema grave que afecta la eficiencia y operación de calderas de plantas generadoras de electricidad. El costo por mantenimiento, reemplazo de materiales y salidas forzosas de estas unidades es muy alto, principalmente en lo que se refiere a la energía de reemplazo. Se ha reportado [1] que el 27% de las fallas de materiales en plantas generadoras de electricidad a nivel mundial son debidas a corrosión. En México el 67% de la energía eléctrica es generada por plantas termoeléctricas, de las cuales la mayoría utiliza aceite residual combustible o combustóleo [1]. El combustóleo mexicano posee una alta concentración de vanadio, azufre y sodio, los cuales son los causantes de la corrosión por sales fundidas a alta temperatura. Durante los procesos de combustión se generan cenizas que se depositan sobre las superficies calientes exteriores de los dispositivos que generan vapor, dando lugar a la corrosión por sales fundidas. Por lo anteriormente expuesto, y debido a que actualmente no existe ningún material totalmente resistente, es necesario continuar investigando en el campo de la corrosión por sales fundidas a alta temperatura. Desde el punto de vista de ingeniería se requiere estudiar la resistencia a la corrosión de nuevos materiales; desde el punto de vista científico, es necesario conocer más a fondo los mecanismos de corrosión a alta temperatura. El planteamiento del proyecto de investigación que se presenta en esta tesis, se basó en ambas necesidades.

La corrosión por sales fundidas a alta temperatura es la oxidación acelerada de un metal o aleación cuya superficie está cubierta por depósitos de sales fundidas a alta temperatura, expuestas a gases de combustión que contienen SO_2 , SO_3 y O_2 [2]; a esta forma de corrosión se le ha llamado también corrosión por vanadio [3,4], ya que se tienen evidencias de que este elemento juega un papel clave en la corrosión de superficies metálicas a alta temperatura [5-7]. Este tipo de corrosión se puede presentar en turbinas de gas y en equipos de generadores de vapor como recalentadores, sobrecalentadores y economizadores cuyas superficies pueden alcanzar temperaturas de 650°C , y partes no refrigeradas como soportes, separadores y mamparas que alcanzan temperaturas de hasta 1000°C . La sal de sulfato de sodio (Na_2SO_4) y el óxido ácido conocido como pentóxido de vanadio (V_2O_5) son los compuestos más comúnmente formados en la región de gases de combustión de las calderas que queman combustóleo [2,5,6,7]. Mezcla de estos dos compuestos son continuamente encontrados como depósitos sobre las superficies metálicas, produciendo la degradación de los mismos. Por esta razón, un estudio sobre el efecto de mezclas de estos compuestos bajo concentraciones opuestas, es decir una mezcla alta en sulfato (80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5) y otra alta en vanadio (80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4) bajo condiciones de temperatura semejantes a las reales, ayudan a determinar los distintos efectos que pueden tener sobre los materiales metálicos que son prospectos a ser usados en calderas.

La corrosión por sales fundidas y sus posibles soluciones han sido estudiadas desde los años 50's [8-11], durante los primeros quince años se tuvieron avances en el entendimiento de los mecanismos de corrosión, y se probaron varias posibles soluciones, sin embargo, actualmente

este fenómeno representa un problema que no se ha podido resolver satisfactoriamente. Por tanto, desde el punto de vista científico todavía falta comprender más a fondo todos los mecanismos y procesos que se llevan a cabo en las calderas, a decir: los fenómenos de combustión, las reacciones químicas posibles en los gases de combustión, los mecanismos de deposición de sustancias corrosivas, características de nuevos materiales, y medidas de prevención y control para disminuir la corrosión. Algunas medidas que se han probado para disminuir la corrosión son las siguientes: bajo exceso de aire en la combustión, uso de aditivos en el combustible [5,6,8,12], uso de recubrimientos protectores sobre las superficies metálicas y nuevos materiales para uso a altas temperaturas [5,6,12,13].

En las últimas décadas se han desarrollado nuevas técnicas que proporcionan más información sobre los fenómenos de corrosión en distintos medios, particularmente para la obtención de cinéticas de corrosión, tipos de corrosión, y mecanismos controlantes en los procesos de corrosión. Actualmente, las técnicas electroquímicas como resistencia a la polarización lineal (Rpl), curvas de polarización (CP), impedancia electroquímica (IE), etc. son herramientas útiles y prácticas en el estudio de la corrosión en medios acuosos donde se encuentran presentes electrólitos [14-15]. Las ventajas potenciales del uso de técnicas electroquímicas para el estudio del proceso de corrosión en sales fundidas a alta temperatura han motivado en los últimos años el tratar de extender la aplicación de estas técnicas para la investigación de la corrosión en calderas, y se ha considerado que las sales fundidas compuestas principalmente por Na_2SO_4 y V_2O_5 se comportan como electrólitos, siendo el proceso de corrosión electroquímico por naturaleza, condición base para la aplicación de técnicas electroquímicas. Sin embargo, ya desde los años 60's [3,4] se sabía que el pentóxido de vanadio presentaba una conducta semi-conductora, no así el Na_2SO_4 que se comporta en forma iónica. Por esta razón las mezclas de estas dos especies pueden comportarse predominantemente iónicas o predominantemente semi-conductoras, en el primer caso se espera que los resultados de técnicas electroquímicas sean confiables, pero en el segundo a pesar de existir iones que transportan cargas a través de su movimiento, se espera también un proceso de transferencia de carga, y la aplicación de la técnicas electroquímica sería cuestionable en este caso.

La técnica convencional de pérdida de peso sigue siendo la técnica más utilizada con mayor confiabilidad para evaluación y selección de materiales. Los dos tipos de técnicas tienen sus convenientes e inconvenientes, pero ciertamente una comparación de resultados obtenidos mediante ambos tipos, especialmente en lo que se refiere a las velocidades de corrosión, es de gran utilidad para tener mayor certeza en la resistencia a la corrosión que ofrecen los materiales para uso a alta temperatura en calderas que queman aceite residual. La mayoría de los trabajos de investigación en este sentido están dirigidos a la determinación de velocidades de corrosión mediante uno de los dos tipos de técnicas, normalmente con la técnica de pérdida de peso presentan un dato de pérdida de masa en un periodo que se extiende a días [1,16,17], sin determinar la cinética de corrosión a través del tiempo de experimentación. En la mayoría de los trabajos que presentan resultados con alguna técnica electroquímica, lo hacen en períodos cortos, normalmente menores a 24 horas [18-21]. En las dos últimas décadas las técnicas electroquímicas de polarización potenciodinámicas, como curvas de polarización y resistencia a la polarización lineal han sido aplicadas en la determinación de la velocidad de corrosión de materiales expuestos a sales fundidas a alta temperatura. Sin embargo no se han presentado

evidencias claras de su aplicación para sustituirlas con confiabilidad en lugar de la técnica de pérdida de peso; ya que se han realizado pocos trabajos de investigación con el propósito de hacer comparaciones entre las dos técnicas para validar las primeras, a excepción del trabajo de Otero et al. [22] y el de Nishikata y Haruyama [19], quienes no encontraron una correlación de resultados del todo satisfactoria. La técnica de pérdida de peso es muy útil y confiable pero tiene algunas desventajas, como tiempos largos de exposición, obtención de velocidades promedios y no de velocidades instantáneas, procedimientos muy laboriosos en cuanto a la preparación y limpieza de especímenes, utilización de mayores cantidades de materiales metálicos respecto a los utilizados en las técnicas electroquímicas. El planteamiento de este proyecto tiene como base la problemática antes expuesta, y se pretende aplicar algunas técnicas electroquímicas incluyendo la de resistencia a la polarización lineal y la técnica convencional de pérdida de peso, con el propósito de validar la primera. Otras técnicas electroquímicas que se aplicarán son las de impedancia y ruido electroquímico, así como la obtención de curvas de polarización lineal, con las cuales se espera obtener información complementaria, tal como los mecanismos controlantes y el tipo de corrosión (generalizada o localizada) que ayuden en el entendimiento del proceso de corrosión a alta temperatura. Partiendo de la hipótesis de que las técnicas electroquímicas son útiles y prácticas en el estudio de la corrosión por sales fundidas a alta temperatura de materiales metálicos, y de que es posible obtener el comportamiento de la velocidad de corrosión en función del tiempo (cinéticas de corrosión), se espera que los resultados de las cuatro técnicas electroquímicas y los de la técnica convencional representen una contribución importante en el conocimiento de los fenómenos de corrosión a alta temperatura y en la determinación del alcance en la aplicación de las técnicas electroquímicas. A través del análisis y discusión de resultados de la comparación de velocidades de corrosión se podrán establecer las premisas en cuanto al uso y a la confiabilidad de las técnicas electroquímicas, principalmente en lo que se refiere a las de polarización potenciodinámica.

En los años ochentas se reportaba que todavía no se tenía algún material que resistiera del todo los efectos corrosivos de las sales fundidas [5,6]. Actualmente esta aseveración sigue siendo válida, aunque se han probado muchos tipos de materiales para determinar su resistencia a este fenómeno. El elemento principal de todos ellos ha sido el hierro, y con el se ha desarrollado una serie de aleaciones con distintas concentraciones de diversos metales como el Cr, Ni, Al y Si. Por esta razón se tomó la decisión de estudiar dos aleaciones: el Incoloy-800 y el HK-40m (la "m" es de modificado o mejorado). La primera aleación ha sido estudiada mediante varias técnicas bajo condiciones distintas a las aplicadas en este proyecto [19,23-27], sin embargo no se ha presentado ninguna comparación de cinéticas de corrosión. La segunda aleación es una modificación de la aleación HK-40 comercial (ASTM A351), en su concentración en peso de cromo y silicio, incrementando su concentración de silicio en un 0.79% y de cromo en un 3%, esto con el propósito de mejorar su resistencia a la corrosión [28]. De esta manera al estudiar una aleación conocida, se espera poder apoyar de alguna forma los resultados aquí obtenidos con los ya reportados. Por otra parte, al estudiar una aleación nueva se hace una contribución en el estudio cuantitativo y cualitativo de nuevos materiales.

REFERENCIAS.

- 1.- Wong-Moreno Adriana del C., "Corrosión de aleaciones resistentes a altas temperaturas expuestas a ceniza de combustóleo pesado", Tesis Doctoral, Facultad de Química-UNAM, (1998).
- 2.- Dilip K., Gupta and Robert A. Rapp, "The solubilities of NiO, Co₃O₄, and ternary oxides in fused Na₂SO₄ at 1200°K", J. Electrochemistry Soc.: Solid-state science and technology, Vol. 127, No. 10, pp. 2194-2202, (1980).
- 3.- D.A. Pantony and K.I. Vasu, "Studies in the corrosion of metals Under Melts - III. Kinetics of the corrosion of pure metals under molten vanadium pentoxide", Journal Inorganic Nuclear Chemistry, Vol. 30, pp. 755-779, (1967).
- 4.- D.A. Pantony and K.I. Vasu, "Studies in the corrosion of metals Under Melts - I. Theoretical survey of fire-side corrosion of boilers and gas-turbines in the presence of vanadium pentoxide", Journal Inorganic Nuclear Chemistry, Vol. 30, pp. 423-432, (1967).
- 5.- Y. Harada, S. Naito, T. Tsuchiya, Y. Nakajima. "Problems of low grade oil firing boilers and their solutions", Mitsubishi technical bulletin, pp. 85-95, (1981).
- 6.- Y. Harada, T. Kawamura, "Control of gas side corrosion in oil fired boiler" Mitsubishi technical bulletin, Núm. 139, s/p (1980).
- 7.- W. D. Halstead, "Progress review No. 60: Some chemical aspects of fireside corrosion in oil-fired boilers", Journal of the Institute of Fuel, pp. 234-239, (1970).
- 8.- P.T. Sulzeer, "The influence of some chemical and physical factors on the formation of deposits from residual fuels", Transactions of the ASME, Vol. 77, pp 995-1001 (1955).
- 9.- G. W. Cunningham and Anton deS. Brasunas, "The effects of contamination by vanadium and sodium compounds on the air-corrosion of stainless steel", Corrosion- National Association of Corrosion Engineers, Vol. 12, pp. 389t-405t, (1956).
- 10.- H. Lewis, "Corrosion by vanadium-pentoxide sodium-sulphate mixtures in laboratory tests: Correlation with corrosion by oil-ash in field tests", British Petroleum Equipment News, Vol. 7, No. 4-5, pp. 17-23, (1957).
- 11.- L. B. Pfeil, "Corrosión of heat-resisting alloys in the presence of fuel-oil ash", British Petroleum Equipment News, Vol. 7, No. 4-5, pp. 54-69, (1957).
- 12.- J.R. Wilson, "Understanding and preventing fuel ash corrosion", CORROSION/76 (NACE International), Paper 12., pp. 12/1-12/23, (1976).
- 13.- L. D. Paul and R.R. Seeley, "Oil ash corrosion - A review of utility boiler experience", CORROSION/90 (NACE International), paper 267, pp. 267/1-267/15, (1990).
- 14.- "Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation", Robert Baboian, Editor. ASTM Manual Series: MNL 20, Chapter 7, Electrochemical by John R. Scully, USA, pp. 75-90, (1995).
- 15.- F. Mansfeld, "Don't be afraid of electrochemical techniques – but use them with care!", Corrosion, Vol. 44, No. 12, pp. 856-867, (1988).
- 16.- Jesús Porcayo Calderón, Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas-UNAM, "Protección contra corrosión a alta temperatura por medio de recubrimientos base silicio aplicados por proyección térmica", (1998).
- 17.- M. G. Amaya Malpica, "Propiedades Mecánicas y Electroquímicas de Aleaciones Intermetálicas FeAl a altas Temperaturas", Tesis de Doctorado, Facultad de Química – UNAM, (1999).

- 18.- H. J. Ratzer Scheibe, "Electrochemical Studies of Uncoated and Coated Ni-Base Superalloys in Molten Sulphate", 4th International Symposium on high temperature corrosion and protection of materials, mayo 20-24, France, pp. 1-8, (1996).
- 19.- A. Nishikata and S. Haruyama, "Electrochemical monitoring of the corrosion of Ni, Fe, and their alloys in molten salts", CORROSION-NACE, Vol. 42, Num. 10, pp. 576-584, (1986).
- 20.- D.M. Farrell, W.M. Cox, F.H. Stott, D. A. Eden, J.L. Dawson and G. C. Wood, "Electrochemical monitoring of high temperature corrosion processes", High Temperature Technology, pp.15-21, (1985).
- 21.- A. J. B. Cutler and C. J. Grant. "Corrosion of iron and nickel base alloys in alkali sulphate melts", Proceedings of the international symposium on metal slag gas reactions and processes. Pub. the electrochemical society, Toronto Canada, pp.591-607, (1975).
- 22.- E. Otero, A. Pardo, J. Hernáez and F. J. Pérez, "The corrosion of some superalloys (at 1000K) in molten autectic mixture 60%V₂O₅-40Na₂SO₄. The influence of the oxygen and carbon residues", Corrosion Science, Vol. 33, No. 11. pp 1747-1757, (1992).
- 23.- A. Wong-Moreno, R.I. Marchán Salgado, L. Martínez, "Molten Salt Corrosion of heat resisting alloys", Corrosion/95 (NACE International), Paper 465, pp. 465/1-16, (1995).
- 24.- S. Brooks, J.M. Ferguson, D.B. Meadowcroft and C.G. Stevens, "Corrosion above 700°C in oil-fired combustion gases", Materials and Coatings to Resist High Temperature Corrosion, D. R. Holmes and A. Rahmel (eds.), Applied Science Publishers LTD, pp 121-138, (1978).
- 25.- Cheng Xiang WU, Atsushi Nishikata and Tooru Tsuru, "AC impedance and electrochemical techniques for evaluating hot corrosion resistance", High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Protective Coatings", Y. Saito, B. Onay and T. Maruyama (eds.), Elsevier Science Publishers B. V., pp. 221-225, (1992).
- 26.- G. Gao, F.H. Stott, J.L. Dawson, and D. M. Farrel. "Electrochemical monitoring of High-Temperature molten salt corrosion", Oxidation of metals, Vol. 33, Nos. 1-2, pp. 79-94, (1990).
- 27.- P. E. Doherty, D.C.A. Moore, "An aplication of Advanced Electrochemical Monitoring to Corrosion of Heat Exchanger Tubing", 4th International Symposium Environmental Degradation of Materials in Power Systems, Jekyll Island, Georgia, pp.13/65-77, (1989).
- 28.- S. Haro Rodríguez, "Factores microestructurales que dificultan la soldabilidad del HK-40 mejorado", Tesis Doctoral-UAEM, (2000).

RESUMEN

Se realizó un estudio de corrosión por sales fundidas en un intervalo de temperaturas de 600 a 900°C de las aleaciones HK-40 modificado (HK-40m) e Incoloy-800 mediante la aplicación de cinco técnicas: la convencional de pérdida de peso (PP), y cuatro técnicas electroquímicas: resistencia a la polarización lineal (Rpl), curvas de polarización potenciodinámicas (CP), impedancia electroquímica (IE) y ruido electroquímico (RE). El medio corrosivo consistió en dos mezclas con concentraciones opuestas de sulfato de sodio y pentóxido de vanadio: 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 y 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 . El objetivo principal de este proyecto fue determinar cinéticas de corrosión en un período máximo de diez días mediante las dos primeras técnicas y hacer una comparación de resultados para validar la aplicación de la técnica electroquímica en sistemas de sales fundidas. Las curvas de polarización tuvieron como objetivo determinar las pendientes Tafel, mismas que se utilizaron en la técnica de resistencia a la polarización lineal para la conversión de la resistencia a la polarización a densidad de corriente de corrosión aplicando la ecuación de Stern-Geary. Mediante la aplicación de las técnicas de impedancia y ruido se obtuvo información mecanística sobre el fenómeno de corrosión, adicionalmente se determinaron datos cinéticos sobre el proceso de corrosión. Las probetas corroídas fueron analizadas mediante el microscopio electrónico de barrido (MEB), mientras que los productos de corrosión se analizaron por el método de difracción de rayos X. Con base en los resultados obtenidos con las técnicas experimentales y analíticas se propusieron mecanismos de corrosión de algunos de los sistemas estudiados. La investigación realizada permitió confirmar algunos aspectos que ya habían sido establecidos en el modelo de Wilson para sales con alto contenido de vanadio, y en el modelo de Wong para sales con alto contenido de sulfato.

Entre los resultados más relevantes que se generaron a través de esta investigación destacan los siguientes:

- La comparación de la velocidad de corrosión mediante la técnica electroquímica de Rpl y la técnica convencional de pérdida de peso de los ocho sistemas en estudio mostró que las velocidades de corrosión obtenidas mediante Rpl fueron mayores que las obtenidas con PP, a excepción del caso Incoloy-800 a 700°C expuesto en la mezcla alta en sulfato. Esta diferencia pudo deberse a que el proceso de corrosión fue controlado puramente por difusión, comportamiento que solo fue observado en este caso. El paso controlante se determinó mediante la técnica de impedancia electroquímica. La comparación de las velocidades de corrosión obtenidas con ambas técnicas mostró que en cuatro de los casos estudiados los valores estaban dentro de un mismo orden de magnitud, mientras que en los otros cuatro casos había una diferencia de un orden de magnitud. Aunque los resultados cuantitativos mostraron diferencias visibles, se observó similitud en aspectos cualitativos.
- Se discutieron las limitaciones que presenta la técnica de Rpl en su aplicación a sistemas con sales fundidas a alta temperatura, y se dieron algunas sugerencias específicas para poder aplicar

esta técnica con mayor confiabilidad. Se realizó un ajuste de la pérdida de masa obtenida con Rpl, para lo cual se consideró que las especies electroactivas Cr y Ni se oxidan con valencias más grandes respecto a las determinadas mediante los óxidos obtenidos por DRX. Mediante este ajuste, los resultados de Rpl se acercaron más a los obtenidos con la técnica de PP, mostrando que es posible la presencia de valencias variables en los procesos electroquímicos de oxidación del metal, o más aún, la oxidación de algunas otras especies electroactivas además de las provenientes del metal. Se concluyó que las técnicas electroquímicas, aunque rápidas y capaces de proporcionar información que no puede ser obtenida mediante la técnica de pérdida de peso, no pueden sustituir a la técnica convencional para obtener datos cuantitativos confiables.

- Los mecanismos propuestos en esta tesis para los casos en alto sulfato mostraron que el fenómeno de corrosión fue debido principalmente a procesos simultáneos de oxidación-sulfidación, y como proceso secundario la disolución de los óxidos metálicos. Las dos aleaciones desarrollaron principalmente un óxido de cromo como costra protectora, además la aleación HK-40m desarrolló una capa de óxido de silicio, en ambos casos se observaron sulfuros disueltos en la costra. En las dos aleaciones se presentó sulfidación interna asociada con el cromo, y en el caso del Incoloy-800 a 700°C también con el níquel. El Incoloy-800 a 700°C sufrió un mayor grado de sulfidación interna que a 900°C, lo cual se explicó en función de la descomposición que sufre el Na_2SO_4 a 884°C, en cuyo proceso se pierde el SO_3 .

- Se propuso un mecanismo de corrosión para la mezcla alta en vanadio, donde la aleación expuesta fue el HK-40m. En cuanto a la costra protectora hubo evidencia de que estuvo formada principalmente por óxidos de cromo y níquel, y no de SiO_2 como se observó en la exposición con la mezcla alta en sulfato. Esta observación muestra que esta aleación se protege de diferente manera en presencia de mezclas corrosivas con concentraciones opuestas de Na_2SO_4 y V_2O_5 . En el análisis de los productos de corrosión realizados mediante DRX, se confirmó la presencia de compuestos tipo NV_3 y NV_6 , los cuales en este caso particular indujeron un proceso de oxidación acelerada y disolución de los óxidos metálicos, sin evidencia de procesos por sulfidación.

- La técnica de impedancia electroquímica proporcionó información sobre la cinética de corrosión y sobre el mecanismo controlante en el proceso de corrosión de los ocho sistemas estudiados. Los resultados se presentaron mediante diagramas de Nyquist, concluyendo lo siguiente: cuando las dos aleaciones se expusieron en la mezcla alta en sulfato, el proceso controlante que resultó fue difusivo y mixto, debiéndose este comportamiento a que el metal está separado del medio gaseoso por una capa relativamente gruesa de sal fundida. Los casos en alto vanadio mostraron un proceso controlado por transferencia de carga, lo cual se explicó con base en las características de mayor acidez y corrosividad de la mezcla, debido a la mayor concentración de V_2O_5 . Se presentó una comparación de resultados cinéticos obtenidos con IE y con Rpl. El análisis de resultados indicó que la resistencia de la solución adicionada a la resistencia a la polarización lineal, altera un poco la determinación de la densidad de corriente de corrosión, ya que la resistencia de la solución en general resultó baja durante el tiempo de monitoreo que fue de 24 horas.

- Mediante la aplicación de la técnica de ruido electroquímico al estudio de las aleaciones Incoloy-800 y HK-40m se concluye lo siguiente: las dos aleaciones Ni-Cr-Fe mostraron cierto

grado de corrosión localizada en forma de iniciación (nucleación) de picaduras al ser expuestas en la mezcla alta en sulfato a 700 y 900°C, observándose mayor actividad a la mayor temperatura. El Incoloy-800 presentó mayor actividad localizada respecto al HK-40m, inclusive a 900°C presentó propagación de picaduras, aunque a intervalos de tiempo muy grandes. Esta mayor resistencia del HK-40m a corroerse localmente puede ser debida a su concentración de silicio, y a su mayor contenido de cromo y menor contenido de níquel respecto al del Incoloy-800. Los resultados de ruido electroquímico de las aleaciones expuestas en la mezcla alta en vanadio presentaron oscilaciones de ruido en corriente típicas de un sistema que se corroe en forma predominantemente generalizada.

- Se observaron marcadas diferencias entre el comportamiento del Incoloy-800 y HK-40m expuestos en las dos diferentes mezclas corrosivas. Este comportamiento debe ser por las diferentes características fisicoquímicas que presentan las dos mezclas, ya que una tiene una concentración predominante en V_2O_5 y la otra en Na_2SO_4 . Por ejemplo, la mezcla alta en pentóxido de vanadio es muy ácida, extremadamente corrosiva, con un alto potencial de oxidación, tiene una gran capacidad de absorber oxígeno, su punto de fusión es a 645°C, y el V_2O_5 es un óxido semi-conductor, de tal modo que el transporte de especies debe ser parcialmente iónico y parcialmente electrónico. Además, a temperaturas entre 600 y 1000°C la mezcla alta en pentóxido de vanadio reacciona entre si y forma compuestos del tipo NV_3 y NV_6 , los cuales son muy agresivos a las aleaciones metálicas. Con respecto a la mezcla alta en sulfato, es ácida hasta que se descompone a una temperatura de 884°C, a través de la cual pierde la especie SO_3 , convirtiendo a la mezcla en menos ácida, no tiene capacidad de absorber oxígeno como la mezcla alta en vanadio, el Na_2SO_4 es totalmente iónico, y su punto de fusión es 125°C mayor al de la mezcla alta en vanadio.

Evaluation of high temperature molten salt corrosion for metallic materials applying electrochemical techniques and weight loss method.

ABSTRACT

Investigation on high temperature molten salt corrosion in a range of 600-900°C has been made. Two metallic materials, alloy-800 and HK-40m were exposed to two mixtures with opposite concentrations of Na₂SO₄ and V₂O₅: 80%mol Na₂SO₄-20V₂O₅ and 80% mol V₂O₅-20Na₂SO₄. To determine the corrosion resistance of these alloys, the application of several techniques was necessary. Four electrochemical techniques: linear polarization resistance (Rpl), polarization curves (PC), electrochemical impedance (EI) and electrochemical noise (EN). The conventional weight loss technique (WL) was applied too.

The main purpose of this project was the determination of the corrosion rates throughout ten days of experimentation applying linear polarization resistance and weight loss techniques, then make a comparison of results to validate the electrochemical technique. In order to get the Tafel slopes, the polarization curves technique was applied. Tafel slopes were used in Stern-Geary equation to turn the polarization resistance data from Rpl into corrosion current data. The interest of applying EI and EN was to obtain information on some of corrosion mechanisms and corrosion rates data from charge transfer resistance and noise resistance variables. Corrosion specimens were analysed by scanning electronic microscopy, while the corrosion products by X rays diffraction method (XRD). Finally, taking into account a review of the research published in the last decades and the results of the research carried out by the author of this thesis, it was possible to make a proposal of mechanism models, considering the Wilson and Wong models previously reported. The most relevant results generated over this research were next:

- The comparison of corrosion rates from Rpl and weight loss tests showed higher corrosion rates from Rpl than that of WL, with the exception of Incoloy-800 exposed to the mixture high in sodium sulphate at 700°C. Maybe this difference was due to a rate controlling step by diffusion (result found by electrochemical impedance monitoring). A quantitative comparison of corrosion rates from both techniques showed that half the studied cases were at the same order of magnitude, and the other cases had a difference of one order of magnitude (exposures to the mixture high in vanadium). With regard to qualitative aspects, the results were similar for both techniques. Some limitations of the application of Rpl technique to molten salts were discussed. Besides the explanation about the Rpl limitations, some suggestions were made to increase the accuracy of its application to high temperature molten salts corrosion. It was concluded that electrochemical techniques are very fast and capable of providing very interesting information, which is not possible to obtain through weight loss technique, nevertheless Rpl technique is not be able to replace weight loss technique in a reliable way.

- The main features of the proposal of corrosion mechanisms models are described next. The mechanism model for the exposures to sulphate-rich mixture showed an oxidation-sulphidation fundamental process, and as a secondary process the dissolution of the metallic oxide films. Both alloys developed a chromium oxide (Cr₂O₃) as a protective film; simultaneously alloy HK-40m formed SiO₂. Inside the oxides films could be seen dissolved sulfides. Both alloys suffered

internal sulphidation, maybe the sulphur gets into the metal via grain boundaries, reacting with chromium, and in the case of alloy-800 sulphur reacted with nickel too. Alloy-800 at 700°C had a major grade of sulphidation than at 900°C, which was explained as a result of the decomposition of Na_2SO_4 at 884°C, through a process that rejects the SO_3 . The vanadium-rich mixture corrosion mechanism for alloy HK-40m indicated that this material developed chromium and nickel oxides, and not siliceous oxide as in the case of high sulphate mixture. This observation pointed out that alloy HK-40m protected itself of different way when it is exposed to opposite compositions of Na_2SO_4 - V_2O_5 mixtures. The analysis of corrosion products through XRD, showed the presence of vanadium compounds as NV_3 and NV_6 types. It has been found that these compounds lead to an accelerated oxidation process and fast dissolution of metal oxides. In this mechanism there was not evidence of a sulphidation process.

- Through electrochemical impedance results, it has been found the corrosion rates and the corrosion process-controlling step. Nyquist diagrams for both alloys exposed to sulphate-rich mixture showed predominantly mixed and diffusion controlled reaction, it is supposed that this behaviour is due to the surface alloys are separated from the gaseous environment by a relatively thick film of molten salts. With respect to the exposure to vanadium-rich mixture, it was observed that the controlling step was by charge transfer, which could be explained by the acidic characteristic and the capability for absorbing oxygen. A comparison of corrosion current found from EI and Rpl has been made. The analysis of this comparison established that the solution resistance added to the linear polarization resistance had a small effect to the determination of corrosion current, this was due to the solution resistance of molten salt was low.

- The electrochemical noise current time series showed that both alloys are liable to suffer localized corrosion process in an irregular way, when they are exposed to the mixture high in sulphate at 700 and 900°C, indicating a higher grade of localized corrosion at the higher temperature. Also, alloy-800 suffered a major grade of localized corrosion than alloy HK-40m. The best resistance of HK-40m to localized corrosion seems to be due to its higher concentration of chromium and siliceous and less concentration of nickel compared to alloy.800. The type of corrosion that both alloys showed when they were exposed to vanadium-rich mixture was a kind of generalized corrosion.

- As could be seen, a very different behaviour has been found through the several techniques and methods used to analyse the characteristics of alloy-800 and HK-40m, when they were exposed to two different concentration of Na_2SO_4 and V_2O_5 mixtures. This behaviour must be due to the physicochemical differences between Na_2SO_4 and V_2O_5 . For example 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 mixture is very acidic, extremely corrosive, potential oxidant, it has a great capability for absorbing oxygen when it is molten, its melting point is at 645°C, and it has the characteristic of reacting to form NV_3 and NV_6 compounds, which are more corrosive than the initial mixture, and V_2O_5 is a semi-conductor type oxide. With respect to 80%mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 mixture, this is acidic (although less than vanadium-rich mixture) until its decomposition at 884°C is carried out, where the specie SO_3 is liberated becoming the mixture less acidic, it definitively does not have the capability to absorb oxygen, it is totally ionic and its melting point is at 770°C.

LISTA DE FIGURAS

		PAGINA
I.1	Velocidad de deposición de V_2O_5 de los gases de combustión hacia los tubos en función de la temperatura de vapor.	I.9
I.2	Efecto de los puntos de fusión de las cenizas sobre la velocidad de corrosión de los tubos.	I.9
I.3	Esquema de un sistema corrosivo por sales fundidas.	I.11
I.4	Temperaturas de fusión de mezclas V_2O_5 - Na_2SO_4 .	I.15
I.5	Cambio en peso de la mezcla Na_2SO_4 - V_2O_5 en una atmósfera de SO_3 derivada de 2500 ppm de SO_2 y 1 % O_2 a $510^\circ C$ y $605^\circ C$.	I.17
I.6	Solubilidades de óxidos medidas en Na_2SO_4 fundido a $927^\circ C$ y $P_{O_2} = 1$ atm.	I.23
I.7	Concentraciones en equilibrio de Na_3VO_4 , $NaVO_3$, y V_2O_5 en una mezcla sulfato de sodio-30% mol de $NaVO_3$ a $900^\circ C$.	I.26
I.8	Solubilidades del Cr_2O_3 en Na_2SO_4 puro y en la mezcla Na_2SO_4 -30% mol $NaVO_3$ a $900^\circ C$ y 1 atm de O_2 .	I.27
I.9	Solubilidades del Al_2O_3 en Na_2SO_4 puro y en una mezcla Na_2SO_4 -30% mol $NaVO_3$ a $900^\circ C$ en 1 atm de O_2 .	I.27
II.1	Curva típica de la pérdida de masa de especímenes corroídos obtenida de ciclos repetitivos de limpieza mecánica.	II.6
II.2	Pérdida de masa de los materiales en estudio expuestos en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 obtenida mediante la técnica de pérdida de peso.	II.7
II.3	Velocidad de corrosión de los materiales en estudio expuestos en la mezcla 80%mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 obtenida mediante la técnica de pérdida de peso.	II.8
II.4	Pérdida de masa de los materiales en estudio expuestos en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 obtenida mediante la técnica de pérdida de peso.	II.10
II.5	Velocidad de corrosión de los materiales en estudio expuestos en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 obtenida mediante la técnica de pérdida de peso.	II.11
III.1	Curva de polarización típica y método de extrapolación Tafel .	III.6
III.2	Método de la resistencia a la polarización lineal.	III.9
III.3	Diagrama experimental de la celda electroquímica de tres electrodos para las técnicas electroquímicas de CP y Rpl.	II.14
III.4	Curvas de polarización potenciodinamica de los materiales en estudio evaluados en la mezcla 80%mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 .	III.16
III.5	Curvas de polarización potenciodinamica de los materiales en estudio evaluados en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 .	III.17

III.6	Velocidad de corrosión instantánea de los materiales en estudio expuestos en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 .	III.19
III.7	Velocidad de corrosión instantánea del HK-40m expuesto en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 .	III.20
III.8	Velocidad de corrosión instantánea del Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 .	III.20
III.9	Pérdida de masa de los materiales en estudio expuestos en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 obtenida mediante Rpl.	III.22
III.10	Velocidad de corrosión de los materiales en estudio expuestos en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 obtenida mediante Rpl.	III.22
III.11	Pérdida de masa de los materiales en estudio expuestos en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 obtenida mediante Rpl.	III.24
III.12	Velocidad de corrosión de los materiales en estudio expuestos en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 obtenida mediante Rpl.	III.26
III.13	Comparación de la velocidad de corrosión de los materiales en estudio expuestos en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700°C.	III.27
III.14	Comparación de la velocidad de corrosión de los materiales en estudio expuestos en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 900°C.	III.28
III.15.	Comparación de la velocidad de corrosión de los materiales en estudio expuestos en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 700°C.	III.29
III.16	Comparación de la velocidad de corrosión del HK-40m expuesto en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 600°C.	III.30
III.17	Comparación de la velocidad de corrosión del Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 900°C.	III.31
III.18	Microestructura inicial del incoloy-800 a 200x.	III.33
III.19.	Micrografía del Incoloy-800 después de 10 días de exposición en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700°C, y mapeos de rayos X de S, Cr, Ni y Fe. 200x.	III.34
III.20.	Micrografía del Incoloy-800 después de 10 días de exposición en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700°C, y mapeos de rayos X de Fe, Cr, Ni y S. 200x.	III.35
III.21	Micrografía del Incoloy-800 después de 10 días de exposición en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 900°C, y mapeos de rayos X de S, Cr, Ni y Fe. 500x.	III.36
III.22	Micrografía del Incoloy después de 10 días de exposición en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 900°C, y mapeos de rayos X de S, Cr, Ni y Fe. 500x.	III.38
III.23	Microestructura inicial del HK-40m a 100x.	III.39
III.24	Micrografía del HK-40m después de 10 días de exposición en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700°C, y mapeos de rayos X de Cr, Ni, Fe, Si, y S. 200x.	III.40

III.25	Micrografía del HK-40m después de 10 días de exposición en la mezcla 80% mol V_2O_5 - Na_2SO_4 a 600°C, y mapeos de rayos X de Cr, Ni, Fe, S y V. 200x.	III.42
III.26	Modelo propuesto por Wilson para explicar el mecanismo de corrosión global por vanadatos líquidos.	III.44
III.27	Modificaciones propuestas por A. Wong al modelo de Wilson derivadas de los procesos de deterioro metálico.	III.45
III.28	Mecanismo de corrosión particular propuesto para el incoloy-800 expuesto en la mezcla 80%mol Na_2SO_4 - $20V_2O_5$ a 700°C durante 10 días.	III.49
III.29	Mecanismo de corrosión particular propuesto para el HK-40m expuesto en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 - $20V_2O_5$ a 700°C durante 10 días.	III.55
III.30	Mecanismo de corrosión particular propuesto para el HK-40m expuesto en la mezcla 80% mol V_2O_5 - $20Na_2SO_4$ a 600°C durante 10 días.	III.58
III.31	Pérdida de masa obtenida mediante PP contra la pérdida de masa obtenida con Rpl del HK-40m.	III.66
III.32	Pérdida de masa obtenida mediante PP contra la pérdida de masa obtenida con Rpl del HK-40m ajustada.	III.66
IV.1	Diagramas típicos de un proceso de corrosión controlado por transferencia de carga.	IV.2
IV.2	Diagramas típicos de un proceso controlado por difusión.	IV.4
IV.3	Diagramas de Nyquist que muestran diversos tipos de distorsión.	IV.6
IV.4	Diagrama experimental de una celda de tres electrodos para la técnica de impedancia electroquímica.	IV.15
IV.5	Diagramas de Nyquist para el Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 - $20V_2O_5$ a 700°C.	IV.16
IV.6	Diagramas de Nyquist para el Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 - $20V_2O_5$ a 900°C.	IV.17
IV.7	Diagramas de Nyquist del HK-40m expuesto en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 - $20V_2O_5$ a 700°C.	IV.19
IV.8	Diagramas de Nyquist del HK-40m expuesto en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 - $20V_2O_5$ a 900°C.	IV.20
IV.9	Diagramas de Nyquist del Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80% mol V_2O_5 - $20Na_2SO_4$ a 700°C.	IV.21
IV.10	Diagramas de Nyquist del Incoloy-800 expuesto en la Mezcla 80% mol V_2O_5 - $20Na_2SO_4$ a 900°C.	IV.22
IV.11	Diagramas de Nyquist del HK-40m expuesto en la mezcla 80% mol V_2O_5 - $20Na_2SO_4$ a 600°C.	IV.23
IV.12	Diagramas de Nyquist del HK-40m expuesto en la mezcla 80% mol V_2O_5 - $20Na_2SO_4$ a 700°C.	IV.24
IV.13	Micrografía del Incoloy-800 después de 24 horas de exposición en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 - $20V_2O_5$ a 700°C, y mapeos de Cr, Ni, Fe, S y Na. 200x.	IV.28

IV.14	Micrografía del Incoloy-800 después de 24 horas de exposición en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 900°C, y mapeos de Cr, Ni, Fe, S y Na. 200x.	IV.30
IV.15	Micrografía del Incoloy-800 después de 24 horas de exposición en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 700°C. 200x.	IV.31
IV.16	Micrografía del HK-40m expuesto 24 horas en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700 y 900°C respectivamente, en pruebas de impedancia electroquímica.	IV.33
IV.17	Micrografía del HK-40m expuesto 24 horas en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 600 y 700°C respectivamente, en pruebas de impedancia electroquímica.	IV.34
V.1	Algunos casos típicos y reales de ruido electroquímico en corriente.	V.4
V.2	Diagrama experimental de la celda electroquímica de tres electrodos (dos idénticos y uno de referencia) para la técnica de ruido electroquímico.	V.9
V.3	Resultados de ruido electroquímico en corriente del Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700°C.	V.11
V.4	Resultados de ruido electroquímico en corriente del Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 900°C.	V.12
V.5	Variación de la media aritmética de ruido en corriente con el tiempo del Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 .	V.14
V.6	Variación de la desviación estándar de ruido en corriente con el tiempo del Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 .	V.14
V.7	Fotografías del Incoloy-800 que muestran picaduras de probetas expuestas un día en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 , la primera a 700°C y la segunda a 900°C.	V.15
V.8	Resultados de ruido electroquímico en corriente del HK-40m expuesto en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700°C.	V.16
V.9	Resultados de ruido electroquímico en corriente del HK-40m expuesto en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 900°C.	V.17
V.10	Variación de la media aritmética de ruido en corriente con el tiempo del HK-40m expuesto en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 .	V.18
V.11	Variación de la desviación estándar de ruido en corriente con el tiempo del HK-40m expuesto en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 .	V.19
V.12	Resultados de ruido electroquímico en corriente del Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 700°C.	V.20
V.13	Resultados de ruido electroquímico en corriente del Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 900°C.	V.20

V.14	Fotografías que muestran la ausencia de picaduras de probetas del Incoloy-800 expuestas un día en la mezcla 80%mol V ₂ O ₅ -20 Na ₂ SO ₄ a 700 y 900°C respectivamente.	V.21
V.15	Variación de la media aritmética de ruido en corriente con el tiempo del Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80%mol V ₂ O ₅ -20 Na ₂ SO ₄ .	V.22
V.16	Variación de la desviación estándar de ruido en corriente con el tiempo del Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80%mol V ₂ O ₅ -20 Na ₂ SO ₄ .	V.23
V.17	Resultados de ruido electroquímico en corriente del HK-40m expuesto en la mezcla 80%mol V ₂ O ₅ -20 Na ₂ SO ₄ a 600°C.	V.24
V.18	Resultados de ruido electroquímico en corriente del HK-40m expuesto en la mezcla 80%mol V ₂ O ₅ -20 Na ₂ SO ₄ a 700°C.	V.24
V.19	Variación de la media aritmética de ruido en corriente con el tiempo del HK-40m expuesto en la mezcla 80%mol V ₂ O ₅ -20 Na ₂ SO ₄ .	V.25
V.20	Variación de la desviación estándar de ruido en corriente con el tiempo del HK-40m expuesto en la mezcla 80%mol V ₂ O ₅ -20 Na ₂ SO ₄ .	V.26

LISTA DE TABLAS

	PAGINA
I.1. Composición del aceite residual combustible.	I.2
I.2. Análisis químico de depósitos en sobrecalentadores.	I.4
I.3. Composición química y análisis por difracción de Rayos X de cenizas.	I.5
I.4. Compuestos de depósitos de cenizas .	I.8
II.1. Composición química (% en peso) de las aleaciones estudiadas.	II.3
II.2. Resumen de la pérdida de masa a 10 días en gr/cm^2 .	II.12
II.3. Compuestos de los productos de corrosión con la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 para el Incoloy-800.	II.13
II.4. Compuestos de los productos de corrosión con la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 para el Incoloy-800.	II.14
II.5. Compuestos de los productos de corrosión con la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 para el HK-40m.	II.15
II.6. Compuestos de los productos de corrosión con la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 para el HK-40m.	II.15
III.1. Potencial de corrosión y densidad de corriente de cada caso en estudio con la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 .	III.17
III.2. Potencial de corrosión y densidad de corriente de cada caso en estudio con la mezcla 80%mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 .	III.17
III.3. Pendientes Tafel obtenidas mediante las curvas anódicas y catódicas de cada caso en estudio con la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 .	III.18
III.4. Pendientes Tafel obtenidas mediante las curvas anódicas y catódicas de cada caso en estudio con la mezcla 80% mol V_2O_5 - Na_2SO_4 .	III.18
IV.1. Resumen de resultados de R_s y R_{ct} del Incoloy-800 expuesto en las dos mezclas en estudio a 700 y 900°C.	IV.24
IV.2. Resumen de los resultados de R_s y R_{ct} del HK-40m expuesto en las dos mezclas en estudio a 600, 700 y 900°C según el caso.	IV.25
IV.3. Resumen de resultados del proceso controlante encontrado mediante la técnica de impedancia electroquímica.	IV.26
IV.4. Comparación de la densidad de corriente de corrosión del Incoloy-800 obtenida mediante las técnicas electroquímicas de IE y Rpl con la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 .	IV.26

IV.5.	Comparación de la densidad de corriente de corrosión del Incoloy-800 entre las técnicas electroquímicas de IE y Rpl con la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 .	IV.26
IV.6	Comparación de la densidad de corriente de corrosión del HK-40m obtenida mediante las técnicas electroquímicas de IE y Rpl con la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 .	IV.27
IV.7.	Comparación de la densidad de corriente de corrosión del HK-40m obtenida mediante las técnicas electroquímicas IE y Rpl con la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 .	IV.27
V.1.a	Índices de picadura del Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 .	V.26
V.1.b	Índices de picadura del Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 .	V.27
V.2.a	Índices de picadura del HK-40m expuesto en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 .	V.27
V.2.b	Índices de picadura del HK-40m expuesto en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 .	V.27
V.3.	Comparación de la pérdida de masa del Incoloy-800 obtenida con las tres técnicas de interés.	V.28
V.4.	Comparación de la pérdida de masa del HK-40m obtenida con las tres técnicas de interés.	V.29

CAPÍTULO I

CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA

I.1) INTRODUCCIÓN.

En las plantas de generación eléctrica se requiere producir vapor a un intervalo de temperatura de 540 a 565°C, este vapor suministra la energía de presión necesaria para sus procesos. Normalmente, la generación de vapor se lleva a cabo mediante la operación de calderas que utilizan combustóleo, el cual al quemarse produce gases con alto contenido calórico. El calor generado es transferido a través de las superficies de los distintos dispositivos de las calderas como recalentadores, sobrecalentadores, y economizadores, para aumentar la temperatura del agua o vapor que circula en el interior de los tubos de dichos equipos. Además del combustóleo existen otros tipos de combustibles que pueden utilizarse para este fin, cada uno de ellos con sus propias características físicas y químicas que contribuirán de alguna manera en el funcionamiento, la eficiencia, la operación y el mantenimiento de la caldera. Algunos combustibles son: aceite residual, aceite ligero, y gas combustible entre otros. El aceite residual, además de poseer grandes cantidades de vanadio, azufre, y sodio tiene cantidades importantes de residuos de carbón y cenizas en cantidades muy pequeñas de otros elementos. Los combustibles como el aceite ligero y el gas combustible no tienen impurezas de vanadio, azufre y sodio, pero su costo es muy alto. En general, el combustible más usado para este efecto es el aceite residual, el cual se conoce como el principal responsable de producir la corrosión por sales fundidas a alta temperatura a través de sus contaminantes, mediante los procesos de combustión a los que son sometidos, ya que se produce la formación de capas de sustancias corrosivas sobre las superficies de los equipos. El nombre de corrosión en caliente se debe a que la corrosión de este tipo se presenta en las regiones de la caldera donde prevalecen las más altas temperaturas, como son los sobrecalentadores y recalentadores que pueden tener temperaturas de hasta 650°C (los valores típicos son de 600°C) y partes no refrigeradas como equipo de soporte, separadores y mamparas que pueden tener temperaturas de hasta 1000°C (temperaturas cercanas a las de los gases de combustión) [1]. El fenómeno de corrosión por sales fundidas a alta temperatura o también llamado corrosión en caliente, es la oxidación acelerada de los materiales que componen estos equipos, cuya superficie está cubierta por una capa delgada de sales fundidas expuestas a un medio ambiente gaseoso [2]. A esta forma de corrosión se le ha llamado también ataque por vanadio, ya que se tienen evidencias [3-5] de que este elemento es el que más contribuye a la corrosión de superficies metálicas a altas temperaturas.

Los tubos de sobrecalentadores y recalentadores que están al final del circuito de la caldera, cuyo espesor es de 4.5 a 5.5 mm, pueden llevar hasta 2000 toneladas/hr de vapor a las temperaturas ya mencionadas y a una presión hasta de 170 atmósferas. Este vapor es entregado directamente a la turbina para generación de energía eléctrica [6].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El aceite combustible residual o combustóleo como se conoce en México, contiene una gran gama de impurezas, la mayoría de ellas en concentraciones pequeñas (menor a 1 ppm). Sin embargo algunos elementos sobresalen por sus altas concentraciones, tal como se observa en la Tabla I.1.

SUSTANCIAS (% en peso)	MEXICANO	CONVENCIONAL	MÁXIMO ENCONTRADO MEXICANO
* S	3.0 - 4.5	2.50	4.5
C	80.07 - 86.84	85.25	
H	9.93 - 10.77	11.00	
N	0.25 - 0.41	0.41	
ASFALTENOS (%)	8.0 - 22.07	10.33	
CENIZAS (%)	0.024 - 0.14	0.08	0.14
METALES TRAZA (ppm)			
* ** V	150-456	350.0	456.0
* Na	1-146	50.0	146.0
Ni	5-63	25.0	
Fe	3-26	25.0	
Ca, Si, Al, Cr, Mg, K		TRAZAS	

Tabla I.1. Composición del aceite residual combustible ^[7-12] .

* Principales constituyentes de las cenizas.

** Agente potencialmente corrosivo.

La corrosión a alta temperatura se presenta del lado de los gases de las calderas, y es debido a la formación de cenizas durante la combustión, las cuales contienen gran cantidad de compuestos, principalmente de vanadio, sodio y azufre de bajo punto de fusión que se depositan sobre los tubos. Los depósitos pueden llegar a los tubos en forma líquida debido a condensación o fusión, en forma semi-fundida, o en forma sólida (partículas) que al tocar las superficies calientes pueden o no fundirse. Sin embargo, la corrosión severa de los tubos está asociada con la presencia de depósitos formados por cenizas de sales fundidas [1,3-5,12-18] que se originan por la combustión del aceite residual. Los compuestos de bajo punto de fusión se forman mediante reacciones químicas que se llevan a cabo entre las mismas cenizas y entre las cenizas y los gases de combustión (O_2 , SO_2 , SO_3). Se ha comprobado a través de varias investigaciones [3-5,12] que algunas mezclas de compuestos poseen puntos de fusión del orden de $480^\circ C$ y $510^\circ C$, temperaturas inferiores a las que normalmente poseen los tubos de las calderas. Por ejemplo, la mezcla $NaVO_3-Na_2SO_4$ tiene un punto de fusión de $480^\circ C$, mientras que la mezcla $Na_{10}V_{24}O_{64}$, $Na_xV_2O_5$, $NaVO_3$, Na_2SO_4 , tiene un punto de fusión de $510^\circ C$. Otros estudios [16,19] han encontrado compuestos en los depósitos, a los cuales les han llamado "vanadil vanadatos" cuyos puntos de fusión están por debajo de los $630^\circ C$. Por esta razón es de esperarse que cuando estos compuestos se ponen en contacto con los tubos, ocurre su transformación a fase líquida. De esta manera los depósitos mojan más efectivamente a los tubos, en una especie de baño por líquidos corrosivos, observándose en ese momento un incremento drástico en el ataque corrosivo, lo cual

puede ocurrir aproximadamente a 100°F arriba del punto de fusión de los depósitos, según lo indica Cunningham y Brasunas [20] para el caso particular de la aleación JA-5.

Para evitar que las cenizas de compuestos corrosivos se fundan es importante evitar las altas temperaturas, lo cual puede hacerse mediante el diseño de calderas cuya temperatura de vapor a la salida no exceda los 540°C [7,18], (la temperatura de metal para esta temperatura no debe exceder los 580°C [1]) tendencia que se ha puesto en práctica desde mediados de los años sesenta. Aunque esta temperatura resulta mayor que la temperatura de fusión de algunas mezcla de compuestos que forman los depósitos, deberá existir un compromiso entre la temperatura del metal y la temperatura de fusión de los depósitos. Anteriormente a esta fecha, una forma de mejorar la eficiencia de las calderas era incrementando la temperatura del vapor de salida, sin embargo esto produjo serios problemas de corrosión en los tubos. Cuando la corrosión es muy severa, se puede producir agrietamiento o rompimiento de los tubos, considerando también la alta presión ejercida por el vapor, lo cual trae consecuencias indeseables que perjudican la generación de electricidad, trayendo consigo una gran pérdida económica. Desde el punto de vista industrial, la corrosión está asociada con la remoción de material de la superficie metálica, por tanto, reduce la vida útil de los metales; desde este punto de vista, la corrosión es un problema de ingeniería, y se requiere estudiar nuevos materiales que puedan resistir el ataque de compuestos altamente corrosivos a altas temperaturas.

La corrosión en caliente y sus posibles soluciones han sido estudiados desde 1950 a la fecha. Durante los primeros quince años se tuvieron avances importantes en el entendimiento de los mecanismos de corrosión, y se probaron varias posibles soluciones. Sin embargo, actualmente este fenómeno representa un problema que no se ha podido resolver satisfactoriamente. Por tanto, desde el punto de vista científico todavía falta comprender más a fondo todos los mecanismos y procesos que se llevan a cabo en las calderas, a decir: los fenómenos de combustión, las reacciones químicas posibles en los gases de combustión, los mecanismos de deposición de sustancias corrosivas, el mecanismo mismo de corrosión, características de nuevos materiales, y medidas de prevención y control para disminuir la corrosión.

Como la disponibilidad de combustibles de alta calidad (bajo azufre y bajo contenido de metales) es muy limitada, se han probado algunas medidas para disminuir la corrosión: bajo exceso de aire en la combustión, uso de aditivos en el combustible, uso de recubrimientos protectores sobre las superficies metálicas, y desde luego, nuevos materiales para uso a altas temperaturas.

Además de los problemas de corrosión que provoca el uso de los combustibles residuales, también se observan los siguientes inconvenientes: baja eficiencia en la combustión, pobre ignición, alta emisión de polvos, alta generación de óxidos de nitrógeno, y cambios en las características de absorción de calor debido a los depósitos que se presentan en las superficies calientes [3,4]. Los fenómenos de transferencia de calor son de suma importancia dentro de las calderas y determinan la eficiencia de la misma. Los depósitos de cenizas en los recalentadores y sobrecalentadores reducen la transferencia de calor para la cual fueron diseñados, de tal modo

que la temperatura del metal podría incrementarse por arriba de la de diseño [12] y producir daños en las propiedades mecánicas de los materiales.

I.2) EL COMBUSTIBLE RESIDUAL.

Es bien conocido el hecho de que el vanadio, el sodio, y el azufre son los elementos que se presentan con mayor frecuencia como impurezas en el combustible, y en combinación con el oxígeno presente durante la combustión constituyen la mayor parte de los depósitos corrosivos [3-5,8,9,13,15,16,18,19,21]; aunque algunos otros autores han concentrado su atención al contenido de vanadio y sodio solamente [6,19]. Paul y Seeley [7] mencionan la presencia de NaCl en las cenizas depositadas, y aseveran que al adicionar NaCl al V_2O_5 se produce un rápido incremento en la velocidad de corrosión; este mismo efecto ha sido observado por Alexander y Marsden [16]. Los aceites combustibles residuales típicos mexicanos poseen entre un 3.0-4.5 % en peso de azufre y entre 100-456 ppm. de vanadio [12], concentraciones muy altas comparadas con los combustibles de otros países, en los que el contenido de azufre oscila entre 0-3%, y el de vanadio entre 0-150 ppm.

I.2.1) El vanadio en el combustible y su efecto en la formación de depósitos: Existe una relación directa entre el contenido de vanadio en los combustibles y la cantidad de compuestos de vanadio presentes en las cenizas que se depositan en forma fundida sobre los tubos calientes. Se ha demostrado que cantidades de vanadio en el combustible de 50 ppm. pueden originar problemas muy serios de corrosión [20]; aún más, cantidades del orden de 10 ppm. o menos pueden desarrollar un proceso de corrosión muy rápido en condiciones cuya temperatura oscila entre 600-650°C [6]. Harada et al. [3,4] hicieron un análisis de los compuestos que se depositan sobre los tubos de un sobrecalentador de una planta de generación eléctrica de 375MW, cuyo vapor de salida posee una temperatura de 571°C, temperatura superior a la recomendada para aliviar los problemas de corrosión, la cual como ya se dijo anteriormente, no debe exceder los 540°C. En el estudio realizado por Harada et al. se quemaron cuatro diferentes combustibles variando el contenido de vanadio, azufre y sodio. El vanadio en el combustible se oxida rápidamente a V_2O_5 durante las etapas finales de la combustión [9,22], por eso es que en este estudio se basan en la cantidad de este compuesto. Los resultados encontrados se presentan en la Tabla I.2:

S en combustible (% en peso)	0.2 -0.3	2.7-2.8	1.6-1-8	2.4-2.5
V_2O_5 en combustible (ppm)	1-3	45-65	130-150	200-250
Total SO_3	51.8	24.4	21.6	0.89
Total V_2O_5	0.85	30.0	49.7	83.0
Total Na_2O	34.4	17.6	17.8	2.69
$(SO_3+V_2O_5+Na_2O)$	87.1	72.0	89.1	86.6

Tabla I.2. Análisis químico de depósitos en sobrecalentadores ^[3,4].

Los datos de la Tabla I.2 muestran que la suma global de compuestos de azufre, vanadio y sodio en todos los casos fue mayor al 70%, y como se sabe, los depósitos que están constituidos por estos compuestos poseen propiedades altamente corrosivas [18,20]. El V_2O_5 fundido actúa como un poderoso agente corrosivo para todas las aleaciones metálicas y también como un agente que favorece la formación de depósitos [9]. En resumen, este estudio indica que a alta temperatura la corrosión de materiales debido a compuestos derivados del vanadio, sodio y azufre es altamente factible, y que a mayor cantidad de vanadio en los combustibles, mayor es el porcentaje de este compuesto en los depósitos, siendo su comportamiento aproximadamente lineal. Un experimento que apoya estos resultados es el realizado por Cutler et al. [18] quienes determinaron que al combinar diferentes proporciones de Na y de V en el combustible, la velocidad de deposición (gr/m^2hr) tanto de sodio como de vanadio, está muy cercana a la proporcionalidad con su contenido en el combustible. La composición y la estructura química de los compuestos depositados varían de acuerdo a la calidad del combustible, la posición de las superficies calientes y el medio ambiente imperante en la región de los gases de la caldera. Se han hecho estudios mediante difracción de rayos X de seis mezclas de cenizas depositadas en superficies de calderas [3]. Primero se obtuvo la composición química de los principales compuestos: SO_3 , V_2O_5 , Na_2O , posteriormente un análisis mediante DRX determinó otros compuestos, mismos que son presentados en la tabla I.3, junto con el punto de fusión de cada una de las muestras de las cenizas estudiadas.

Muestra	Porcentaje de Na_2O , SO_3 y V_2O_5 de cenizas					P.f. de Mezcla °C	Resultados de los Análisis de Rayos X
	(1) Na_2O	(2) SO_3	(3) V_2O_5	(1)+(2)+(3)	Na +S/V		
Cenizas	13.2	2.4	31.9	47.5	1.30	510	$Na_{10}V_{24}O_{64}$, $Na_xV_2O_5$, $NaVO_3$, Na_2SO_4
	29.0	10.9	46.6	86.5	2.09	480	$NaVO_3$, Na_2SO_4
	19.4	30.0	31.6	81.0	10.4	600	$Na_2O \cdot V_2O_4 \cdot 5V_2O_5$, Na_2SO_4 , Fe_3O_4
	25.6	38.1	12.5	76.2	9.43	715	Na_2SO_4 , $NiFe_2O_4$
	31.3	48.2	5.4	84.9	27.8	830	Na_2SO_4
	36.5	56.1	0.4	93.0	417.6	880	Na_2SO_4
Composición Química	38.1	39.4	22.5	100	7.00	460	Na_2SO_4 , $NaVO_3$
	19.1	19.7	61.2	100	1.28	550	$Na_2O \cdot V_2O_4 \cdot 5V_2O_5$, $Na_{10}V_{34}O_{64}$

Tabla 1.3. Composición química y análisis por difracción de rayos X de cenizas [3].

Como se observa, los puntos de fusión de las cenizas están en un intervalo de 480°C-880°C. Aquellas cenizas que poseen relativamente altas cantidades de V, poseen los puntos de fusión más bajos 480-510°C. Para aquéllas donde la cantidad de azufre aumenta, los puntos de fusión están en un intervalo de 600°C-715°C. En el caso donde la cantidad de vanadio es definitivamente pequeña, y el azufre y sodio aumentan, los puntos de fusión son los más altos 830-880°C. Estos resultados muestran el gran efecto que tiene el contenido de vanadio en la obtención de bajos puntos de fusión en las cenizas, por ello se dice que este elemento es el que contribuye de manera más importante a la corrosión a alta temperatura. Es obvio que en estos experimentos de laboratorio solo están determinando los puntos de fusión de cenizas bajo

distintas composiciones de los elementos que se presume son los más corrosivos. Debido a que la corrosión depende de varios factores es necesario comprobar los efectos corrosivos de las cenizas en distintas aleaciones, y es posible que para algunos materiales los resultados no sigan un mismo comportamiento, ya que éste dependerá de la resistencia a la corrosión del material, de la concentración de las sales y de la temperatura de prueba. Otro estudio que confirma la relación directa entre el contenido de vanadio, sodio y azufre en los combustibles y la concentración de compuestos de estos elementos en las cenizas depositadas es el realizado por Wong et al. [12]. En este estudio se analizaron muestras de depósitos de cenizas directamente obtenidos de los tubos de sobrecalentadores y recalentadores de plantas generadoras de electricidad cuya capacidad oscila entre 84-350 MW. En estas plantas se queman aceites combustibles residuales mexicanos con altos contenidos de azufre, vanadio y asfaltenos. Un análisis por difracción de rayos X, mostró que el contenido de azufre y vanadio en los depósitos de cenizas era mucho mayor que aquél inicialmente encontrado en los combustibles, por ejemplo, la concentración de vanadio en los depósitos resultó de 3 órdenes de magnitud mayor al del combustible; mientras que los contenidos de azufre en el combustible que se hallaban en un intervalo de 0.2-6.8% en peso, arrojó un valor más alto en los depósitos, el cual rebasa en un 50% al valor más alto del contenido de azufre en los combustibles. Los principales compuestos encontrados en las muestras analizadas por Wong et al. fueron los vanadatos de sodio, como el $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ con punto de fusión de 625°C , el V_2O_5 con punto de fusión de 670°C , y vanadatos de bajo punto de fusión con alto contenido de sodio como $\text{Na}_5\text{V}_{12}\text{O}_{32}$ con punto de fusión de 535°C .

Otra evidencia que se ha encontrado [3-5,12,15,16], con base en análisis químicos es que los productos de corrosión están constituidos principalmente por vanadio en forma de V_2O_5 , y por sodio en forma de Na_2SO_4 , el cual reacciona con el vanadio en las primeras fases de reacción. De estos análisis se sabe que existen compuestos de Na-V de punto de fusión menor a 543°C , por ejemplo el $5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_4\cdot 11\text{V}_2\text{O}_5$ y el $\text{Na}_5\text{V}_{12}\text{O}_{32}$, temperatura menor a la de sobrecalentadores y recalentadores de plantas modernas. Normalmente el azufre aparece en los depósitos como sulfato de sodio, y junto con el sodio incrementan la corrosividad de las cenizas fundidas [7]; además, un incremento en la concentración de azufre podría promover el ataque corrosivo [22]. Por otra parte, la concentración de vanadio en los combustibles es relativamente baja (300 ppm), sin embargo la concentración de este compuesto en las cenizas depositadas puede llegar hasta un 80% en peso [7].

En estudios realizados por Otero et al. [21] con una mezcla de 60% mol V_2O_5 -40% Na_2SO_4 a una temperatura de 724°C en presencia de oxígeno, encontraron que los productos de corrosión contenían metavanadato de sodio (NaVO_3), piro-sulfato de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, y tetraóxido de vanadio (V_2O_4). Por otro lado, Small et al. [19] realizaron experimentos hechos con un combustible destilado al que le agregaron V, Na y S, obteniendo un combustible contaminado con 0.3 % en peso de S, y de 200 a 300 ppm de V y Na en forma de Na_2O y V_2O_5 a una temperatura de 450°C , estos autores encontraron en los productos de corrosión el beta vanadil vanadato 1.1.5 ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_4\cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$). Alexander y Marsden [16] analizaron depósitos colectados en campo, encontrando una interesante variedad de compuestos que pueden estar presentes en tubos de sobrecalentadores con temperaturas que exceden los 625°C : NaVO_3 (metavanadato de sodio), $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ (pirovanadato de sodio) y el Na_3VO_4 (ortovanadato de sodio), además del beta

vanadil vanadato ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$) y el gama vanadil vanadato ($5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 11\text{V}_2\text{O}_5$), este último con punto de fusión de 535°C . Los demás compuestos con puntos de fusión por debajo de los 630°C excepto el del ortovanadato de sodio. Con estos puntos de fusión se espera que no solo se incremente la corrosión sino que se aumente el riesgo de fallas en los tubos. Estos mismos autores corroboraron sus resultados con pruebas de laboratorio, donde bajo distintas composiciones molares sintéticas de $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$, encontraron que bajo una relación molar de 1:1 y 2:1, se formó el $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ a temperaturas entre los 500°C y 1000°C , además del NaVO_3 para una relación de 1:1, el $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ para una relación de 2:1, y el Na_3VO_4 para una relación de 3:1. Todos estos autores sugieren que la formación de estos compuestos es debido a las reacciones entre el Na_2SO_4 y el V_2O_5 , y dependiendo de su relación y de la temperatura se formarán determinados compuestos corrosivos. Otro estudio que aporta información sobre los efectos corrosivos de cenizas formadas por mezclas con alto contenido de vanadio es el realizado por Cutler et al. [18], quienes hicieron experimentos quemando aceite combustible residual en un equipo de laboratorio con distintas proporciones de Na-V y un contenido fijo de azufre de 3% en peso. La velocidad de corrosión se midió como pérdida de espesor para un acero inoxidable 18Cr-12Ni-1Nb. En todas las composiciones de V-Na la pérdida de metal se incrementaba rápidamente cuando la temperatura alcanzaba los 577°C . Cuando los combustibles contenían sodio pero no vanadio, como sucede en las calderas donde queman carbón, se alcanzaban valores máximos a 652°C , los cuales decaían conforme aumentaba la temperatura, formándose una curva en forma de campana. Con la adición de vanadio al sodio, la velocidad de corrosión se incrementaba grandemente, habiendo una clara proporcionalidad con la temperatura. En estos estudios la mayor pérdida de material se obtuvo en aquellas cenizas donde la cantidad de vanadio superaba grandemente a la del sodio, por ejemplo 850 ppm. V/5 ppm. Na. En la tabla I.4 se muestran los puntos de fusión de los compuestos más comúnmente encontrados en los depósitos de tubos de calderas.

I.2.2) Efecto de la temperatura de metal en la formación de depósitos: Otro fenómeno que ha sido observado es el efecto de la temperatura en la formación de los depósitos. Si los puntos de fusión de las mezclas de compuestos corrosivos son bajos comparados con las temperaturas de operación de las calderas, se espera la fusión de las cenizas; debido a ello un ataque corrosivo en las regiones de la caldera de mayor temperatura es inevitable. A este respecto, Harada et al. [3,4] mostraron que el porcentaje de pentóxido de vanadio en las cenizas depositadas en las superficies calientes aumenta mientras la temperatura de los tubos es mayor, y además, como ya se mencionó anteriormente, se incrementa mientras mayor es la cantidad de vanadio presente en los combustibles quemados. La Figura I.1 muestra la velocidad de deposición del pentóxido de vanadio en función de la temperatura de vapor, mostrando varias curvas a distintas temperaturas de gases de combustión. Esta gráfica indica que a mayor temperatura de gases y por consiguiente mayor temperatura de vapor, la velocidad de deposición del V_2O_5 se incrementa.

COMPUESTO	P.F.(°C)	COMPUESTO	P.F.(°C)
Na ₂ S ₂ O ₇ [16]	400	CrVO ₄ [13]	810
Fe ₂ (SO ₄) ₃ [16]	480	Ni ₂ V ₂ O ₇ [12,13,16]	820
5Na ₂ O.V ₂ O ₄ .11V ₂ O ₅ [3,16,23,24]	535	NiSO ₄ [16,23]	840
Na ₅ V ₁₂ O ₃₂ [13,12]	535	3Na ₂ O.V ₂ O ₅ [3,23]	850
NaVO ₃ [3,16]	560	Na ₃ VO ₄ [16]	850
2Na ₂ O.3V ₂ O ₅ [3]	565	Fe ₂ O ₃ .2V ₂ O ₅ [13,16]	855
10Na ₂ O.7V ₂ O ₅ [3]	573	Fe ₂ O ₃ .V ₂ O ₅ [13,16]	860
Na ₂ O.V ₂ O ₄ .5V ₂ O ₅ [3,12,13,16,23,24]	625	Na ₂ SO ₄ [3,12,13,16,23]	884
NaV ₅ O ₁₅ [12]	625	2NiOV ₂ O ₅ [13]	900
Na ₂ O.V ₂ O ₅ [3,23]	630	Fe ₂ O ₃ [16,23]	1565
2Na ₂ O.V ₂ O ₅ [16,23]	640	SiO ₂ [16,23]	1721
V ₂ O ₅ [3,12,13,16,23]	670-690	Al ₂ O ₃ [16,23]	1799
Fe ₂ VO ₄ [12,13]	760	V ₂ O ₃ [16,23]	1977
Al ₂ (SO ₄) ₃ [16]	771	V ₂ O ₄ [3,16,23]	1970
Ni ₃ S ₂ [12,13]	790	NiO [16,23]	2090
NaCl [13,16]	800	CaO [16,23]	2572

Tabla I.4. Compuestos de depósitos de cenizas.

En la Figura I.2 se muestra una gráfica presentada por los mismos autores, en la cual se observa el efecto de las cenizas de bajo punto de fusión en los tubos de recalentadores de calderas, cuyas temperaturas oscilan entre 500 y 650°C. Esta gráfica presenta una disminución del espesor de las paredes de los tubos de recalentadores en función de la temperatura de los mismos, para dos intervalos de temperatura de fusión de las cenizas: 500°C-525°C y 600°C-650°C. Los datos se obtuvieron para un material de acero inoxidable 304 durante 5 años. En la gráfica se observa que las cenizas de menores puntos de fusión adelgazan más las paredes de los tubos, es decir, estas cenizas poseen características tales que su efecto corrosivo es más agresivo, ya que se encuentran en estado fundido. El incremento de la velocidad de corrosión con la temperatura también fue observado por Cunningham y Brasunas [20], en experimentos de laboratorio hechos con mezclas de Na₂SO₄-V₂O₅ a 1130-1650°F probando aleaciones de Fe-Cr-Ni y Fe-Cr.

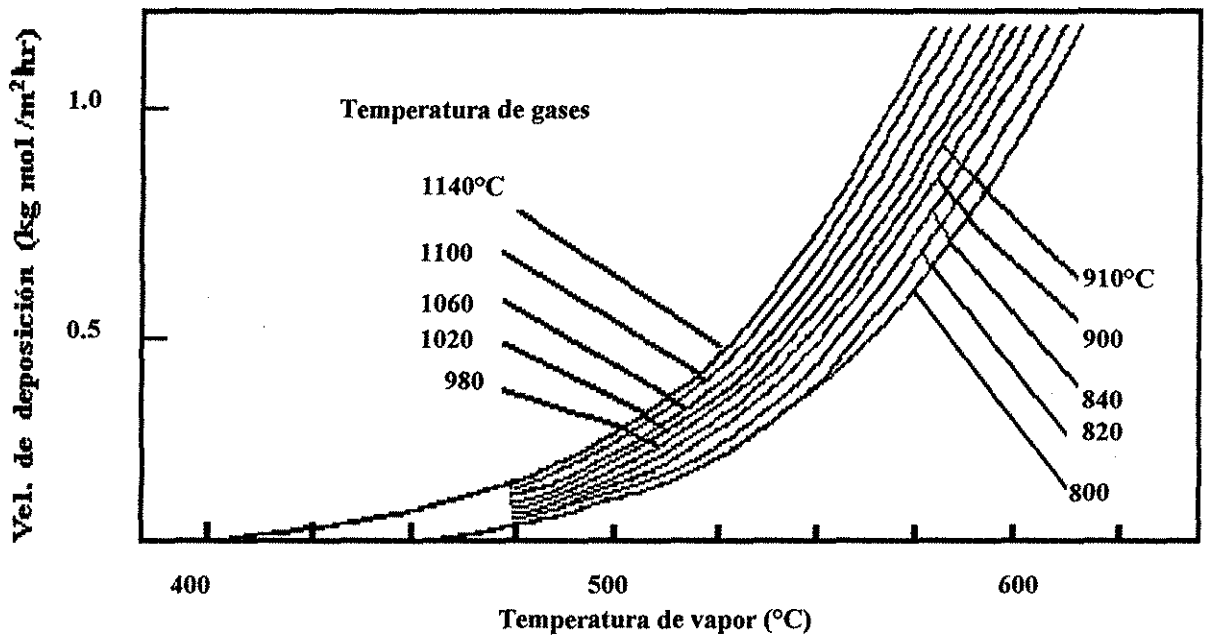


Figura 1.1. Velocidad de deposición del V_2O_5 de los gases de combustión hacia los tubos en función de la temperatura de vapor ^[3].

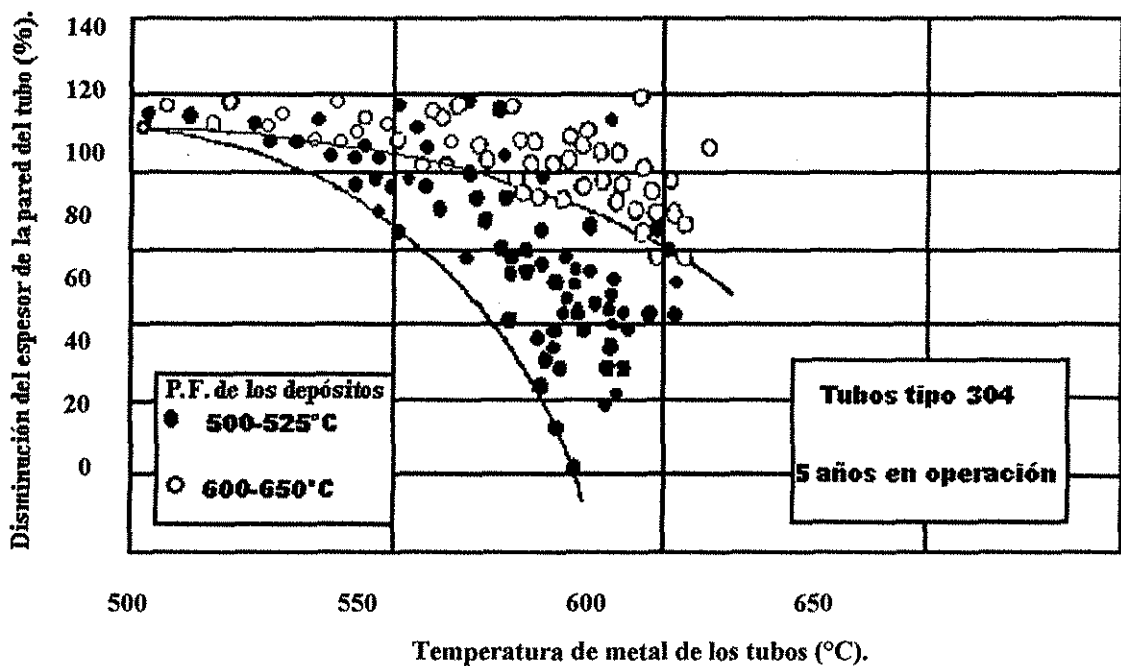


Figura I.2. Efecto de los puntos de fusión de las cenizas sobre la velocidad de corrosión de los tubos ^[3].

I.2.3) Efecto del proceso de combustión en la formación de cenizas: El contenido de cenizas en los aceites combustibles residuales generalmente no está por encima del 0.2% en peso, sin embargo esta pequeña cantidad de cenizas puede producir corrosión catastrófica a alta temperatura [23]. En general las cenizas se incrementan con los asfaltenos (material insoluble en hexano) presente en el combustible en cantidades que pueden llegar al 12% en peso. Las razones por las que pequeñas cantidades de impurezas en el combustible pueden causar corrosión severa, es porque los depósitos contienen una mayor concentración de especies corrosivas; lo cual es debido a la forma en que las cenizas son liberadas durante el proceso de combustión. La emisión de partículas producidas por la combustión de aceite residual está dividido en tres tipos [11]: humo, cenósferas y cenizas, las cuales se generan durante las dos etapas de quemado del combustible atomizado [19,23]:

Primera etapa.- Cuando las gotas de combustible pasan a través de la flama, los compuestos volátiles se vaporizan y junto con fragmentos de moléculas no-volátiles se queman en fase vapor. En esta etapa se forma el humo, el cual está asociado tradicionalmente con la contaminación atmosférica, y se compone de partículas de carbón con tamaño de sub-micras. La formación del humo solo está ligeramente influenciada por la composición del combustible, y aunque el humo emitido es muy denso e indeseable, representa un porcentaje muy pequeño del combustible. El resultado de esta primera etapa deja un residuo de partículas porosas, carbonosas no-volátiles en estado sólido, las cuales se denominan "cenósferas" [11,23].

Segunda etapa.- El combustible, siendo ahora las cenósferas, contiene mucho mayor porcentaje de impurezas por peso que el combustible original. La velocidad a la cual las cenósferas se queman depende de la difusión de O_2 hacia ellas y de la difusión del CO_2 que las cenósferas despiden. Este proceso es lento comparado con la combustión de compuestos volátiles. La liberación de las cenizas de la cenósfera está asociada con la velocidad de oxidación del carbono, el cual es el principal constituyente de las cenósferas. Esta liberación depende de la porosidad de las cenósferas, la temperatura de los alrededores y el oxígeno disponible.

Normalmente las cenósferas y las cenizas son la mayor parte del peso de las partículas emitidas por el aceite residual combustible, siendo altamente dependiente de la composición del combustible. La concentración de asfaltenos es un factor muy importante, ya que generalmente es considerado como el precursor de las cenósferas.

I.3) MECANISMOS DE CORROSIÓN POR DEPÓSITOS DE CENIZAS.

La primera condición para que el proceso de corrosión se presente, es la presencia de una capa de cenizas fundida sobre las superficies de los tubos. En términos sencillos, el mecanismo a través del cual se produce la corrosión en caliente, es cuando el vanadio, azufre, sodio y otras impurezas en menor concentración, reaccionan entre si y con varios compuestos y elementos que forman parte de los gases de combustión (O_2 , SO_2 , SO_3) para formar compuestos corrosivos de bajo punto de fusión. Posteriormente estos compuestos se depositan sobre las superficies metálicas calientes como sales fundidas, compuestos condensados, o cenizas sólidas que al contacto con los tubos se funden o semi-funden. Estas deposiciones constituyen la "mezcla de

cenizas líquidas corrosivas". Generalmente y de manera natural, en una primera fase, los metales (generalmente aleaciones) que constituyen los tubos han reaccionado con el oxígeno del aire o de los gases de combustión (oxidación en fase gaseosa), formando una capa de óxido (o mezcla de óxidos) sobre su superficie, la cual puede funcionar como capa protectora en contra de la corrosión. Sin embargo, las cenizas líquidas absorben bastante bien el oxígeno presente en los gases de combustión, y tienen la capacidad de destruir (disolver) y/o difundir a través de esta capa protectora para llegar a la superficie de los tubos donde mediante oxidación acelerada se produce la corrosión [3,20,23]. Otras características de estas cenizas que favorecen la corrosión acelerada, es su mayor contacto con las superficies y su capacidad de transportar especies oxidantes hacia la capa de óxido protector [7,16]. Las condiciones físicas que prevalecen en las superficies calientes de una caldera son: sobre el metal una capa de óxido metálico, y encima de éste una capa líquida de cenizas corrosivas; esta capa corrosiva permanece en contacto con la corriente gaseosa producida por la combustión, según diagrama de la Figura I.3.

CORROSIÓN POR SALES FUNDIDAS: PROCESO DE OXIDACIÓN ACELERADA DE UN METAL CUYA SUPERFICIE ESTA CUBIERTA POR UNA PELÍCULA DELGADA DE SAL FUNDIDA A ALTA TEMPERATURA Y EN UN AMBIENTE OXIDANTE.

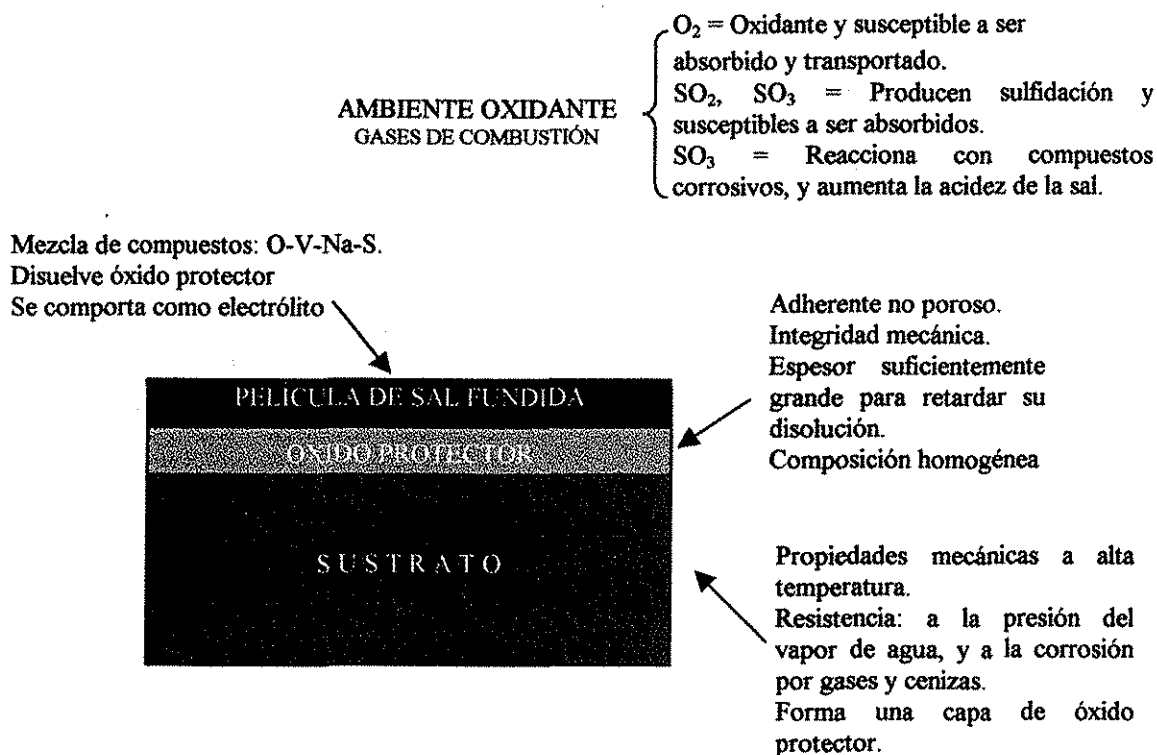


Figura 1.3 Esquema de un sistema corrosivo por sales fundidas.

En el caso hipotético de la no existencia de la capa líquida corrosiva, la capa de óxido protector estaría en contacto con los gases de combustión y se esperaría la continua oxidación si las condiciones son favorables (capa de óxido inestable, presencia de una gran cantidad de oxígeno y otros gases corrosivos). Este tipo de oxidación también conocida como corrosión gaseosa se lleva a cabo por difusión iónica del oxígeno hacia adentro del metal y de los iones metálicos a través del óxido metálico hacia afuera. En este tipo de corrosión la velocidad de oxidación puede tener un comportamiento parabólico, lineal, o paralineal [25], según las características físicas y químicas del material. Se ha encontrado que la corrosión gaseosa no es importante, no así la corrosión por depósitos en forma líquida, los cuales pueden producir corrosión catastrófica [5,14,16,18,20,23].

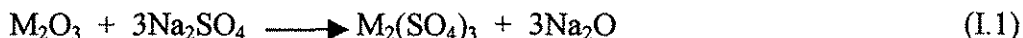
La corrosión por depósitos de cenizas fundidas a alta temperatura se considera un tipo de oxidación acelerada, donde el óxido metálico y los materiales se destruyen. El mecanismo por el cual sucede este fenómeno es por difusión iónica del oxígeno a través de la capa de óxido y/o los depósitos líquidos. Los iones oxígeno reaccionan con los iones metálicos (generados por la oxidación de los átomos metálicos) y forman una capa de óxido, la cual se disuelve por interacción química con la sal fundida. El material también puede sufrir de disolución en forma directa, cuando el óxido protector ha sido destruido (corrosión catastrófica). La presencia del ion oxígeno es debida a que los gases de combustión contienen una gran cantidad de este elemento, el cual es absorbido por las cenizas fundidas, especialmente por las de alto contenido de vanadio [20]. El oxígeno en forma molecular es una especie oxidante que se reduce transformándose en iones oxígeno. La velocidad de corrosión debida a la presencia de cenizas fundidas, se atribuye a que éstas fácilmente remueven la capa de óxido protector, y a la relativa facilidad con la cual el oxígeno puede ser absorbido por las cenizas y transportado hacia la superficie metálica a través primero de las cenizas líquidas y después a través del óxido metálico [14,16].

La disolución del óxido protector puede ser general o selectiva. En la primera se observa la disolución de todos los óxidos que componen la capa protectora, de esta manera la velocidad de crecimiento de la capa protectora será menor, y en el caso de que las velocidades de disolución sean mayores a las de crecimiento de la capa protectora, se espera que el agente corrosivo ataque directamente al material. Cuando la disolución es selectiva, solo algunos óxidos de la capa protectora se disuelven, produciendo en este caso grietas o rompimiento, y la velocidad global de crecimiento de la capa protectora será mayor comparada con la de la disolución general.

En realidad, al hablar de la capacidad que tienen las mezclas de compuestos corrosivos para disolver la capa protectora, se refiere a la posibilidad en términos cinéticos y termodinámicos de que se lleven a cabo reacciones químicas entre los compuestos corrosivos y los compuestos que constituyen los óxidos protectores. Los factores a considerar son: la solubilidad entre las especies a reaccionar, la temperatura, la concentración de los reactantes, y en general la cinética química de las reacciones. Para comprender mejor los procesos de disolución es importante conocer el comportamiento químico de los elementos que forman las aleaciones con las que se construyen los tubos, bajo intervalos de temperatura que incluyan las temperaturas del metal en condiciones de operación de la caldera, por ejemplo entre 550-650°C [5]. Para el caso particular de mezclas corrosivas que contengan sulfatos y vanadatos, podrían reaccionar con óxidos metálicos, por

ejemplo de hierro, níquel y cromo para formar sulfatos de hierro, níquel y/o cromo, o bien vanadatos de hierro, níquel y/o cromo, o quizás mezclas complejas de estos compuestos, dependiendo de la solubilidad de los óxidos en las mezclas corrosivas. Como ejemplo, las reacciones de disolución de algunos óxidos metálicos que podrían llevarse a cabo son las siguientes:

Para el caso del Na_2SO_4 :



Para el caso del V_2O_5 [18]:



donde M es alguno de los metales que constituyen la aleación con valencia de oxidación +3 como sucede generalmente con el cromo y el hierro. Pantony y Vasu [15,26] han indicado que el hierro, el cromo y el níquel son óxidos que pueden ser disueltos como vanadatos, aunque se tienen datos sobre el NiO [12,18] que muestra su tendencia a disolverse fácilmente en forma de sulfatos cuando son expuestos en sales fundidas con alto contenido de Na_2SO_4 , siendo la reacción global del níquel la siguiente:



Esta reacción es estable a 650°C , y será válida para todas las temperaturas arriba de esta. Como se observa en la reacción, el Ni primero se oxida para formar óxido de níquel, el cual está en equilibrio con el Na_2SO_4 presente en el depósito, y luego reacciona para formar el sulfato de níquel. Compuestos de vanadio de estos elementos han sido reportados en depósitos de cenizas [12,13], siendo algunos de ellos los siguientes: CrVO_4 , FeVO_4 , $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Ni}_2\text{V}_3\text{O}_8$.

Otras reacciones de disolución han sido propuestas para el caso del Cr [21]:



Fases ricas en azufre pueden reaccionar directamente con el Cr:



Las reacciones anteriores se llevan a cabo sobre las superficies metálicas, entre los depósitos corrosivos y los óxidos metálicos protectores.

La concentración del SO_3 en el flujo de gases es aproximadamente del mismo orden de magnitud que en la flama, pero cerca de los depósitos de las superficies metálicas la concentración de SO_3

puede ser hasta 30 veces más grande que en el flujo de gases de combustión, tal como lo confirma Bellan [23], por tanto en esa región es muy probable la formación de trisulfatos corrosivos. De tal modo que otro gas que parece participar de manera considerable en los procesos de corrosión es el SO_3 [5].

Cuando la capa de óxido metálico representa una barrera que impide que las especies corrosivas ataquen al metal de los tubos, el óxido debe poseer algunas características que le confieren fortaleza para resguardar al metal de los agentes corrosivos. En condiciones óptimas, es deseable que la capa de óxido tenga buena adherencia al metal, que no sea porosa, que no tenga grietas, que sea homogénea en su composición, y que no sea soluble en la mezcla corrosiva. Con respecto a su espesor, que sea suficientemente grande para retardar el paso por difusión de especies oxidantes hacia el metal, o de iones del metal a través del óxido. Se espera que los óxidos con estas características tengan una aceptable resistencia a la corrosión, sin olvidar la dependencia de la velocidad de corrosión con el medio corrosivo [13].

I.4) CARACTERÍSTICAS DE LAS CENIZAS FUNDIDAS.

Lewis [27] y Pfeil [28] observaron a partir de experimentos realizados en calderas que la relación entre la composición de las aleaciones y la corrosión está influenciada principalmente por la proporción relativa de V_2O_5 y Na_2SO_4 de los depósitos de cenizas sobre las superficies, y que estos dos compuestos eran los principales responsables de originar la corrosión de los tubos de sobrecalentadores, recalentadores, y partes no refrigeradas. Pfeil menciona que dependiendo de la magnitud de la relación $\text{V}/(\text{V}+\text{Na})$, se pueden observar dos tipos de corrosión: oxidación acelerada por efecto de la disolución de la capa protectora causada principalmente por el V_2O_5 , y sulfidación seguida de oxidación debida a la presencia de Na_2SO_4 . A altas proporciones de V respecto al Na, se esperaría principalmente el primer tipo de corrosión, mientras que a altas proporciones de Na respecto al V resultaría principalmente en sulfidación; en casos de composición intermedia ambos mecanismos contribuyen de alguna manera. Es pertinente mencionar nuevamente que en general la corrosión por sales fundidas a alta temperatura por mezclas de Na_2SO_4 - V_2O_5 se debe a la acción de disolución de los productos de oxidación, lo cual disminuye la capacidad de estos para formar una capa protectora, y por tanto expone a la aleación a una continua y rápida oxidación [16,17,27]. Sin embargo con base en análisis microscópico y macroscópico puede decirse que muchas de las aleaciones son susceptibles a sufrir ambos tipos de corrosión [28], y el mayor o menor grado dependerá del tipo de aleación y sus componentes.

Cunningham y Brasunas [20] realizaron una serie de experimentos probando ocho distintas aleaciones de acero inoxidable, 5 de ellas con composiciones de Fe-Cr-Ni, y las restantes solo con Fe-Cr en presencia de mezclas de Na_2SO_4 - V_2O_5 a diversas composiciones, exponiendo las aleaciones en crisoles que contenían una cantidad predeterminada de mezcla corrosiva, bajo una atmósfera de aire estático, a un intervalo de temperatura de 610-900°C. Estos autores concluyeron que ninguna de las aleaciones fue satisfactoriamente resistente, y que la corrosión más severa se presenta entre el intervalo porcentual molar de 10-30 de Na_2SO_4 , observando un

pico máximo en una proporción de 20%Na₂SO₄-80% V₂O₅ molar, fuera de este intervalo el ataque corrosivo es una función del contenido de V₂O₅, actuando como diluyente el Na₂SO₄. Las observaciones de Cunningham fueron apoyadas por los resultados encontrados posteriormente por Lewis [27] quien realizó experimentos para determinar la resistencia de aleaciones que contenían Fe-Cr-Ni en porcentajes entre 17-25 de Cr y 0.2-77.8 de Ni, en mezclas de Na₂SO₄-V₂O₅ bajo distintas composiciones. Lewis determinó que el ataque corrosivo es máximo cuando la mezcla posee entre un 20 a 40% en peso de Na₂SO₄, para decrecer posteriormente cuando el sulfato aumenta. El incremento en la velocidad de corrosión fue atribuido a la mayor fluidez (mayor fusión) de las cenizas corrosivas cada vez más complejas debido a las reacciones entre la mezcla Na₂SO₄-V₂O₅, y a los productos de oxidación de las aleaciones, siendo este incremento en la fluidez debido a la formación de metavanadato de sodio (NaVO₃) o del pirovanadato de sodio (Na₄V₂O₇) cuyos puntos de fusión son menores al del V₂O₅. De igual manera, la disminución en la velocidad de corrosión con el aumento del Na₂SO₄ fue atribuido a la reducción de fluidez causada por compuestos como el ortovanadato de sodio (Na₃VO₄) y el sulfato de sodio que tienen mayores puntos de fusión que el V₂O₅. En estos experimentos siempre se observó mayor velocidad de corrosión en el caso de V₂O₅ puro que en el caso de Na₂SO₄ puro. La velocidad de corrosión de las aleaciones fue muy parecida en el caso de aire y del Na₂SO₄ puro, tal como lo demostró posteriormente Alexander y Marsden [16].

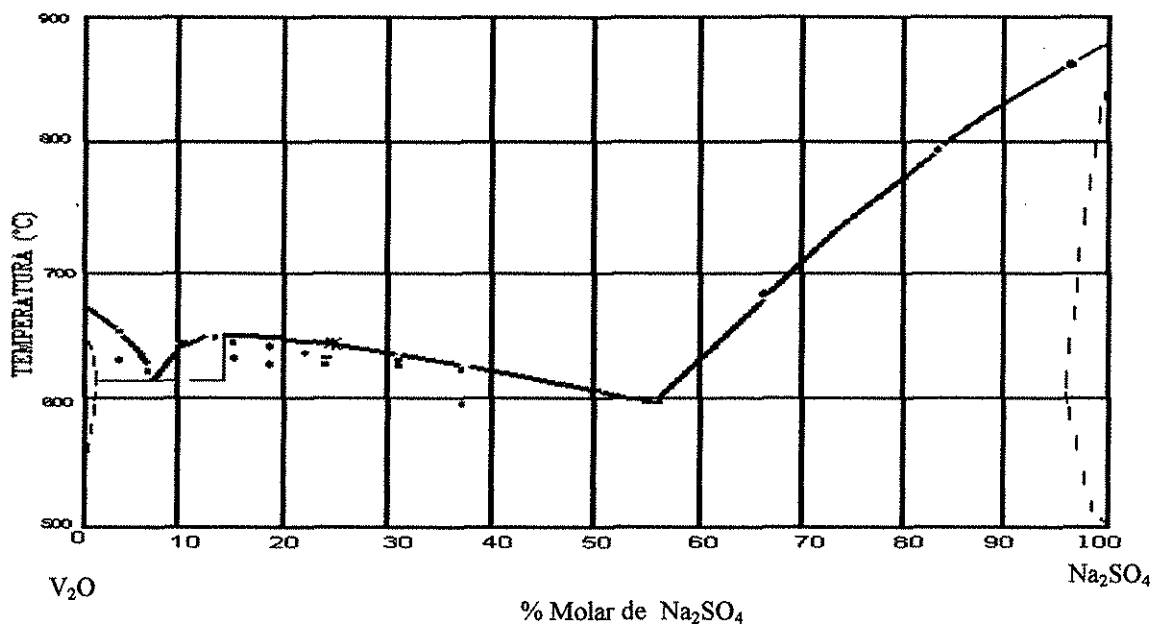
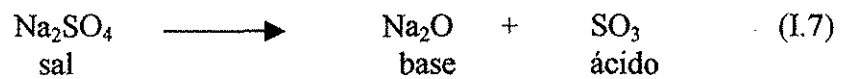


Figura I.4. Temperaturas de fusión de mezclas V₂O₅-Na₂SO₄. [20]

Este intervalo de composición encontrado por Cunningham et al. también coincidió con el de mayor absorción de O₂. Por tanto, parece evidente que la cantidad de O₂ presente en los procesos de corrosión es decisiva para acelerar la velocidad de corrosión. Aparentemente la cantidad de

O₂ presente en la mezcla corrosiva en estado fundido promueve una diferencia en concentración de O₂ entre la interfase metal-óxido protector y la capa de compuestos corrosivos, lo cual induce a una activa difusión del O₂ hacia la superficie metálica, donde reacciona con los iones del metal para formar óxidos metálicos. Así pues, el ión O₂⁻ es un oxidante potente, por tanto se espera que acelere las reacciones anódicas de oxidación del metal o aleación. Observando la importancia que tienen estas mezclas en el entendimiento de los procesos de corrosión, estos mismos autores determinaron sus puntos de fusión, a distintas composiciones. Durante sus experimentos observaron absorción de O₂ durante la fusión y desprendimiento del mismo durante la solidificación; este fenómeno ha sido observado en sistemas Na₂O-V₂O₅ [20,26]. Los puntos de fusión obtenidos se presentan en la Figura I.4. Con base en esta Figura, se observa que el punto de fusión del V₂O₅ es menor al del Na₂SO₄, 670°C y 888°C respectivamente, mientras que para una mezcla 20% mol Na₂SO₄-80V₂O₅ es de 645°C. La temperatura de fusión más baja correspondió a la mezcla 57% mol V₂O₅-43Na₂SO₄, que fue de 600°C. El pentóxido de vanadio puro parece no absorber O₂, sin embargo las mezclas de Na₂SO₄-V₂O₅ definitivamente poseen la habilidad de absorber O₂, encontrando que en el intervalo de 0-16.32% en peso de Na₂SO₄ existe un incremento progresivo de absorción de O₂, mientras que en un intervalo de 16.32-50% en peso de este mismo compuesto la capacidad de absorción decrece. Para aquéllas mezclas de más del 50% en peso de Na₂SO₄ la capacidad de absorción definitivamente disminuye. La absorción de O₂ durante la fusión de sales de Na₂SO₄-V₂O₅, así como del sistema Na₂O-V₂O₅ ha sido relacionado con la velocidad de corrosión de varios metales [26]. Otra contribución de Cunningham et al. [20] fue la observación de que a una temperatura igual o mayor a 800°C existe una notable disociación de Na₂SO₄ en presencia de V₂O₅. La reacción de descomposición es la siguiente:



Donde el SO₃ se desprende de la mezcla de sales fundidas en forma de humo blanquecino identificado como un producto de descomposición del Na₂SO₄. El proceso de disociación del Na₂SO₄ produce un aumento en la concentración de Na₂O, y una disminución de especies Na₂SO₄ y de SO₃ (ambos ácidos), ya que éste último se elimina en forma gaseosa. A este respecto, 11 años después de los resultados presentados por Cunningham y Brasunas, Pantony y Vasu [26] realizaron investigaciones sobre el efecto del Na₂SO₄ en V₂O₅, determinando que todas las mezclas de Na₂SO₄-V₂O₅ se descomponen a temperaturas tan bajas como de 500°C, originando SO₃ y Na₂O mediante reacciones en estado sólido; cuando la temperatura se incrementa y el V₂O₅ está fundido, la descomposición del Na₂SO₄ es muy rápida. La pérdida del SO₃ fue también comprobada por Alexander y Marsden [16] quienes realizaron análisis termogravimétricos de tres mezclas de Na₂SO₄-V₂O₅ a diferentes relaciones molares, a decir 1:1, 2:1, 3:1, incrementando la temperatura de 500°C a 1000°C, y encontrando que en todas las composiciones hay una pérdida importante de SO₃ debida a volatilidad. Por otra parte, el Na₂O por su carácter básico, altera la basicidad de la mezcla de cenizas depositadas, por tanto puede ser un factor controlante de la corrosividad de estas cenizas [7].

Otra característica importante de las mezclas $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ es su capacidad para absorber SO_3 a las temperaturas normales de operación de las calderas [5,8,18], siendo este fenómeno de gran interés en el entendimiento del comportamiento de las velocidades de corrosión de materiales utilizados a altas temperaturas. Siendo así, se tratará con cierto detenimiento esta característica, teniendo claro que las conclusiones obtenidas pueden ser modificadas por la presencia de otras impurezas. De acuerdo con Halstead [5], la característica más importante de las mezclas de cenizas corrosivas, es su habilidad para catalizar la oxidación de SO_2 a SO_3 , lo cual tiene un efecto en la química del depósito y por tanto en los mecanismos de corrosión. Coats [29] realizó un estudio para determinar la absorción de SO_3 en mezclas de $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ dentro del intervalo de interés de temperatura (470-900°C), en dos atmósferas de SO_3 , una derivada de 2500 ppm de SO_2 y 1% de O_2 , y la otra de 250 ppm de SO_2 y 1% de O_2 , suponiendo que el valor del SO_3 está en el equilibrio o muy cerca de él. En las plantas que queman combustibles residuales la concentración de equilibrio del SO_3 es de 2000 ppm aproximadamente [5].

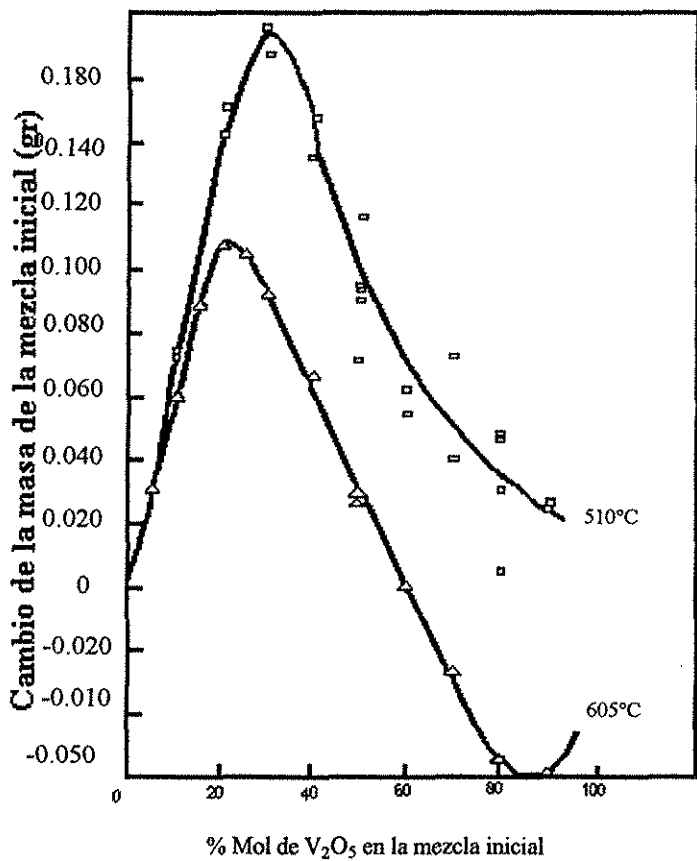


Figura I.5 Cambio en peso de la mezcla $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ en una atmósfera de SO_3 derivada de 2500 ppm de SO_2 y 1% O_2 a 510°C y 605°C. [29]

La Figura I.5 muestra las dos curvas obtenidas por Coats, donde se presenta la ganancia en peso de la mezcla a distintas proporciones de V_2O_5 para dos temperaturas $510^\circ C$ y $605^\circ C$, en ambos casos el comportamiento fue similar. Esta ganancia se atribuye al SO_3 absorbido, y es considerado por este autor como el "SO₃ extra" que ataca los óxidos del metal. Esta Figura también muestra el efecto en la absorción de SO_3 al incrementar el porcentaje molar de V_2O_5 en Na_2SO_4 inicialmente puro, observando que la máxima absorción se presenta en la mezcla 30% mol V_2O_5 -70 Na_2SO_4 a $510^\circ C$ y ligeramente más baja a $605^\circ C$. A mayores concentraciones de V_2O_5 el peso ganado por la mezcla a $510^\circ C$ decrece, y a $605^\circ C$ la mezcla pierde peso. Para el Na_2SO_4 y V_2O_5 puros no parece haber absorción de SO_3 a temperaturas arriba de los $410^\circ C$ y $450^\circ C$ respectivamente.

Con base en información disponible en algunas referencias [5,20,26-29], hasta ahora se ha podido explicar el comportamiento de depósitos formados solamente por Na_2SO_4 y en mezcla con el V_2O_5 . Con respecto a las mezclas se han podido hacer conclusiones sobre el comportamiento de las velocidades de corrosión en función de la temperatura de metal, y se ha observado que la mezcla 20% mol Na_2SO_4 -80% V_2O_5 es la más corrosiva. Es importante notar que esta mezcla tiene cuatro veces más V_2O_5 que Na_2SO_4 , siendo el V_2O_5 el agente más poderoso que puede causar la corrosión catastrófica. Pantony y Vasu [15,26], han realizado algunos estudios para determinar el comportamiento de depósitos formados en mayor proporción por V_2O_5 con algunas trazas de otros elementos, a este tipo de corrosión se le conoce como "Corrosión Vanádica". Sus estudios fueron realizados para metales puros como el hierro, cobalto, titanio, molibdeno, tungsteno, níquel y cromo. El mecanismo de corrosión en el caso del V_2O_5 puro involucra difusión del O_2 y otros agentes oxidantes hacia el metal atravesando el fundido corrosivo y/o la capa de óxidos protectores, y difusión de los productos de corrosión hacia el depósito, siendo estos procesos secuenciales e interdependientes. El problema de la corrosión vanádica es debida principalmente a la capacidad oxidante y semiconductora del pentóxido de vanadio, por tanto su difusividad no puede disminuirse, a menos que su punto de fusión sea incrementado por el efecto de los productos de corrosión o por el uso de aditivos. Bajo la presencia de V_2O_5 en los metales estudiados, encontraron que a excepción del níquel y cromo, todos los metales desarrollaron una capa de óxidos insignificante, por tanto en lugar de que esta capa funcione como protectora y como barrera a la difusión, fue virtualmente una capa difusiva no resistente al agente corrosivo, mientras que el níquel y el cromo mostraron una barrera con una difusividad bastante baja con respecto al agente corrosivo, por tanto fueron corroídos a mucho más baja velocidad en relación a las velocidades de corrosión de los otros metales. La resistencia de las aleaciones Ni-Cr puede ser debida especialmente a la formación de una capa protectora adherente y coherente de muy baja difusividad.

I.5) CARACTERÍSTICAS DE MATERIALES PARA CALDERA.

En 1980 Harada et al. [4] reportaron que todavía no se tenía algún material que resistiera del todo los efectos corrosivos de sales fundidas. Actualmente esta aseveración sigue siendo válida, aunque se han probado muchos tipos de materiales para determinar su resistencia a este fenómeno. El elemento principal de todos ellos ha sido el hierro, y con el se ha desarrollado una serie de aleaciones con distintas concentraciones de diversos metales como el Cr, Ni, Al, y Si.

En condiciones típicas de calderas que queman combustibles con impurezas de Na, V, y S, a temperaturas en el intervalo de 720-1250°C, Brooks et al. [10] han encontrado resultados interesantes de tres tipos de aleaciones: Fe-Cr, 50%Cr-50%Ni, y Fe-Cr-Ni respecto a su resistencia a la corrosión a alta temperatura. Las aleaciones Fe-Cr con adición de Al (24%Cr/1.4-6%Al/Fe) están protegidas por una capa protectora rica en aluminio y son satisfactoriamente resistentes, aunque tienen pobres propiedades mecánicas por encima de los 1100°C. Estas aleaciones que no contienen Ni, presentan muy buena resistencia a la corrosión, por tanto el Ni parece ser un elemento que disminuye la resistencia a la corrosión. Esta misma aleación pero con el porcentaje mínimo de Al, fue probada en calderas que queman combustibles de bajo porcentaje de cenizas (0.05-1.0%) y de bajas cantidades de Na (menor a 20 ppm) y de V (menor a 10 ppm), los resultados fueron buenos pero a temperaturas relativamente bajas, entre 600-650°C [6], cabe observar que en este caso la cantidad de sodio es el doble que el de vanadio. Resultados similares fueron obtenidos para una aleación 20%Cr-5%Al-Fe [13], la cual mostró una resistencia a la corrosión relativamente buena y estabilidad a cambios de concentración de Na, V, y S en las cenizas, por tanto estas aleaciones pueden ser materiales atractivos a altas temperaturas (no mayores a 1000°C) en ambientes generados por combustibles residuales. Otras pruebas [30] han mostrado que al quemar aceite combustible con 90 ppm de V, 70 ppm de Na, y 3.5% de S, cantidades pequeñas de Ni (p.e. 0.5%) adicionadas a aleaciones con un contenido de Cr de hasta 18%, han proporcionado resultados adversos a la resistencia a la corrosión a temperaturas de hasta 650°C; observando que el Cr se oxida selectivamente, dejando altas concentraciones de Ni sobre la superficie del metal, lo cual establece condiciones de daño y posibilidad de ataque por picadura, por tanto, para que la resistencia a la corrosión siga siendo buena bajo estas condiciones, se ha sugerido que estas aleaciones no deben tener más de un 0.15% de Ni. Otras pruebas han determinado que las aleaciones ferríticas con 25.8Cr-0.35C-0.2Ni han mostrado buena resistencia al ataque por depósitos de Na₂SO₄-V₂O₅ en todas proporciones, aunque este tipo de aleación tiene pobres propiedades mecánicas a alta temperatura [28].

Las aleaciones 50%Cr-50%Ni producen un óxido de cromo muy protector y la corrosión sólo se presenta arriba de los 830°C, además arriba de los 1000°C tiene poca resistencia mecánica y es susceptible a la sulfidación. Esta aleación posee una excelente resistencia a la corrosión, pero es difícil trabajarla y no puede ser soldada para fabricar los tubos [4]. Las aleaciones ferríticas con alto contenido de cromo son menos afectadas por cambios en la composición de las cenizas que las que contienen Ni.

Las aleaciones de Fe-Cr-Ni, con una composición de Cr entre 16-25%, y de Ni entre 20-74%, bajo las mismas condiciones son las que han mostrado resultados menos satisfactorios comparados con las dos aleaciones anteriores, y no deben usarse a temperaturas arriba de los 700°C, ya que entre los 820-960°C presentan oxidación y sulfidación severa, y son seriamente corroídas; sin embargo su resistencia aumenta si disminuye su contenido de Ni y aumenta el de Cr [10]. Resultados parecidos han sido encontrados por Wong et al. [13], quienes aseveran que las aleaciones de Fe-Cr-Ni sin aluminio presentan sulfidación a temperaturas de 750°C y 900°C. Stevens y Laxton [8] realizaron pruebas similares a las de Brooks et al. [10] pero con 11 distintas composiciones de Na-V, en las cuales el Na se encontraba en el intervalo de 5 a 850 ppm.,

mientras que el V entre 0-850 ppm. con 2000 ppm. de SO₂ y un exceso de aire del 1%. Bajo estas condiciones probaron dos aleaciones: Fe-18Cr-12Ni-1Nb, y Fe-25Cr-20Ni, a una temperatura entre 550-750°C, encontrando que la aleación con mayor contenido de cromo es solo ligeramente más resistente a la corrosión.

Cuando las condiciones de diseño de temperaturas de vapor y de metal prevalecen en una caldera (T_{vapor} = 540°C, y T_{metal} = 580°C) pueden ser usadas las aleaciones ferríticas, ya que tienen mejor resistencia al descostramiento del óxido que las aleaciones austeníticas. La menor resistencia de los austeníticos se debe a la combinación de factores como la susceptibilidad al agrietamiento de sus óxidos, al descostramiento y al ataque por compuestos de vanadio.

El control de la corrosión a alta temperatura ha sido parcialmente exitosa mediante el uso de aleaciones de Fe con elementos aleantes como el Cr, Al, y Si, los cuales forman óxidos adherentes y libres de defectos que se diluyen a velocidades bajas en cenizas fundidas, sin embargo, ninguna aleación es totalmente resistente a la corrosión por sales fundidas [13,14].

I.5.1) Efecto de los Aleantes. A continuación se hace una descripción de las características más importantes en cuanto a la resistencia a la corrosión por sales fundidas a alta temperatura de algunos elementos o combinación de elementos que pueden servir como aleantes de materiales para uso en calderas que queman combustóleo.

Cromo: Las aleaciones con altas concentraciones de cromo tienen buena resistencia a la oxidación y a la corrosión por sales fundidas a alta temperatura; esta resistencia se debe a la formación de una capa protectora de Cr₂O₃. El cromo hasta en un porcentaje del 20% en los aceros inoxidable mejora la resistencia a la oxidación en atmósferas de O₂ [5], y es el aleante más efectivo en el control de la corrosión, se requiere entre un 18-24% para mejorar su efectividad. En el caso de cenizas de sulfatos fundidas sobre las partes no refrigeradas de la caldera, donde se presenta oxidación y sulfidación, las aleaciones altas en cromo son las más usadas.

Níquel: La presencia de níquel en los aceros ha dado resultados satisfactorios para mejorar las propiedades mecánicas, aunque se ha observado un incremento en las velocidades de oxidación [5], lo cual le confiere características de menor protección, y las hace susceptibles a la alta temperatura y a la sulfidación [10]. Lo más importante del níquel y las aleaciones base níquel, respecto a su resistencia a la corrosión se observa en cenizas fundidas con alto contenido de vanadio y bajo sodio; no así en fundidos ricos en sulfatos para los cuales se prefieren las aleaciones bajas en níquel y ricas en hierro [14,28]. De acuerdo con Wilson [14], en cenizas ricas en sulfatos con cloro la resistencia del níquel es aún peor, y la adición de cromo al níquel o aleaciones base níquel incrementa su resistencia a la corrosión en cenizas con alto vanadio y disminuyen la sulfidación en cenizas con alto sulfato de sodio. Este mismo autor menciona que las aleaciones Ni-Cr con 35-60% Cr son unas de las más resistentes tanto a la sulfidación como a la corrosión por cenizas de aceite residual, que además las aleaciones Ni-Cr que contienen cromo poseen propiedades mecánicas inferiores respecto a las aleaciones base hierro. La

adición de hasta 4% de berilio parece incrementar la resistencia a la corrosión tanto del Ni como de aleaciones Ni-Cr en cenizas de vanadatos [14].

Hierro: Las aleaciones base hierro exhiben un ataque rápido y uniforme con poca penetración intergranular. Las velocidades de corrosión son mucho más grandes que para las aleaciones base níquel de composición similar [14].

Aluminio y Silicio: La adición de estos elementos puede resultar benéfico en un intento por aumentar la resistencia a la corrosión de las aleaciones que son sometidas a altas temperaturas y a ambientes corrosivos formados por compuestos como el V_2O_5 , el Na_2SO_4 , y O_2 , SO_2 , y SO_3 . De hecho, el bajo costo del aluminio y silicio, y las bajas velocidades de difusión iónica que se han observado a través de sus óxidos protectores, indican que pueden mejorar la resistencia a la corrosión [5]. Los óxidos de aluminio y silicio son más resistentes a la corrosión inducida por el Na_2SO_4 , sin embargo, estudios de la corrosión a alta temperatura en turbinas de gas han mostrado que las aleaciones que forman el Al_2O_3 son menos resistentes a cenizas de Na_2SO_4 que las aleaciones que forman óxidos de cromo [10]. El silicio en aleaciones de Cr mejora muy significativamente el desempeño de estas aleaciones ante condiciones corrosivas correspondientes a las calderas que queman aceite residual.

Cromo-Aluminio: Estos elementos juegan un importante papel contra la corrosión por cenizas, particularmente en las que contienen vanadio. Las aleaciones con alto contenido de Cr y Al forman óxidos protectores muy estables como el Cr_2O_3 y Al_2O_3 , y de hecho, cuando el cromo y el aluminio están ambos presentes en una aleación, compiten para formar óxidos protectores [13].

I.6) NATURALEZA QUÍMICA Y ELECTROQUÍMICA DE LA CORROSIÓN.

El término de corrosión en caliente "hot corrosion" ha sido aplicado por Rapp y col. [2,17,31-33] a la corrosión por sulfatos alcalinos, y lo definen como la oxidación acelerada de materiales cuya superficie metálica está cubierta por una capa delgada de sales fundidas que se comportan como electrólitos, expuestas a un medio ambiente gaseoso a alta temperatura. Este tipo de corrosión involucra la disolución de óxidos protectores como solutos ácidos o básicos. En sales fundidas, los oxianiones corrosivos generalmente son electrólitos conductores iónicos, de tal modo que el ataque debe exhibir un mecanismo electroquímico [17,32]. En corrosión por depósitos de sales fundidas en un ambiente gaseoso de O_2 , SO_2 , y SO_3 a temperaturas por encima de los $450^\circ C$, la severidad del daño se minimiza por la selección de una aleación que pueda formar un óxido protector. Esta selección debe incluir un compromiso entre las solubilidades de los óxidos y las condiciones ácido-básicas impuestas por las sales fundidas [32]. El conocimiento de las solubilidades de los óxidos que se forman sobre las superficies metálicas como una función del estado químico del Na_2SO_4 o mezclas de éste con vanadatos, podría ayudar en el entendimiento de los procesos de disolución de los óxidos protectores que se forman durante la corrosión por sales fundidas a alta temperatura, y en el desarrollo de nuevos materiales protectores [2,34]. Las solubilidades ácidas de todos los óxidos en fundidos de

Na_2SO_4 a los cuales se les agregan vanadatos son mucho más altas que en el caso de Na_2SO_4 puro [35].

Los procesos de disolución del óxido protector y la dependencia de las solubilidades en fundidos ácidos o básicos representan un importante paso en el entendimiento de la corrosión de aleaciones que están en contacto con una capa de sales fundidas, y en la interpretación y propuesta de mecanismos de disolución/reprecipitación de óxidos en sales fundidas que poseen gradientes de basicidad [2,31,34,36]. Un cierto número de sales son conocidas como las causantes de la corrosión por sales fundidas, como por ejemplo el Na_2SO_4 y el V_2O_5 , y mezclas de estos dos compuestos [32,34-37]. La corrosión inducida por sales fundidas generalmente se describe de manera unificada, pero es útil subdividirla en [24,32]:

- Corrosión por sulfatos alcalinos y sulfatos.
- Corrosión por óxidos ácidos (V_2O_5)

El carácter ácido-base del sulfato de sodio puede ser descrito por la siguiente reacción en equilibrio [17,32,34,38]:



en cuya reacción el Na_2O se considera el componente básico, y el SO_3 el componente ácido; con la existencia de estas dos especies podría haber un cambio definitivo y muy importante en la química del Na_2SO_4 inicialmente en estado puro. Los oxianiones de las sales fundidas exhiben una química ácido-base, y de acuerdo a la descripción típica de Lewis, la basicidad del Na_2SO_4 puede ser definida como $-\log a_{\text{Na}_2\text{O}}$, y la acidez como $+\log P_{\text{SO}_3}$ [32]. Además, este compuesto en estado puro o con un moderado contenido de cenizas es un conductor iónico, por lo tanto las mediciones electroquímicas en laboratorio pueden aclarar ciertos aspectos de los mecanismos de corrosión. El mecanismo general de la corrosión por sales fundidas a alta temperatura engloba reacciones químicas y electroquímicas; las reacciones químicas se describen en términos de la disolución ácido-básica del óxido protector de materiales metálicos, mientras que el fenómeno electroquímico lo representan las reacciones de oxidación y reducción. A continuación se presentan por separado algunos aspectos de los mecanismos de las reacciones químicas y electroquímicas.

I.6.1) Reacciones de Disolución en Na_2SO_4 .

Rapp, Zhang, Dilip, Gupta, Hwang y D.P. Jose han determinado experimentalmente las solubilidades de algunos óxidos como son: alfa- Fe_2O_3 [31], alfa- Al_2O_3 [34], NiO y Co_3O_4 [2], Cr_2O_3 [39], y Al_2O_3 [40] en la sal fundida Na_2SO_4 a 927°C y 1 atm. de O_2 . La Figura I.6 muestra una compilación de las solubilidades de los óxidos de mayor interés a una presión parcial de O_2 de 1 atm en presencia de sulfato de sodio a 927°C [17,32,33].

La diferencia de seis órdenes de magnitud en la basicidad entre el mínimo más básico que corresponde al Co_3O_4 y el mínimo más ácido que corresponde al Cr_2O_3 y al Al_2O_3 es muy

notorio. El Co_3O_4 es un óxido más básico que el óxido de níquel, mientras que los óxidos de aluminio y cromo son mucho más ácidos que los óxidos de cobalto y níquel. Aunque no es evidente en los valores de las solubilidades, el Cr_2O_3 es preferible al Al_2O_3 , probablemente por su mayor velocidad de crecimiento, lo cual permite protección de las aleaciones en estado estable o bien la más rápida recuperación de la capa después de algún ataque [17, 32].

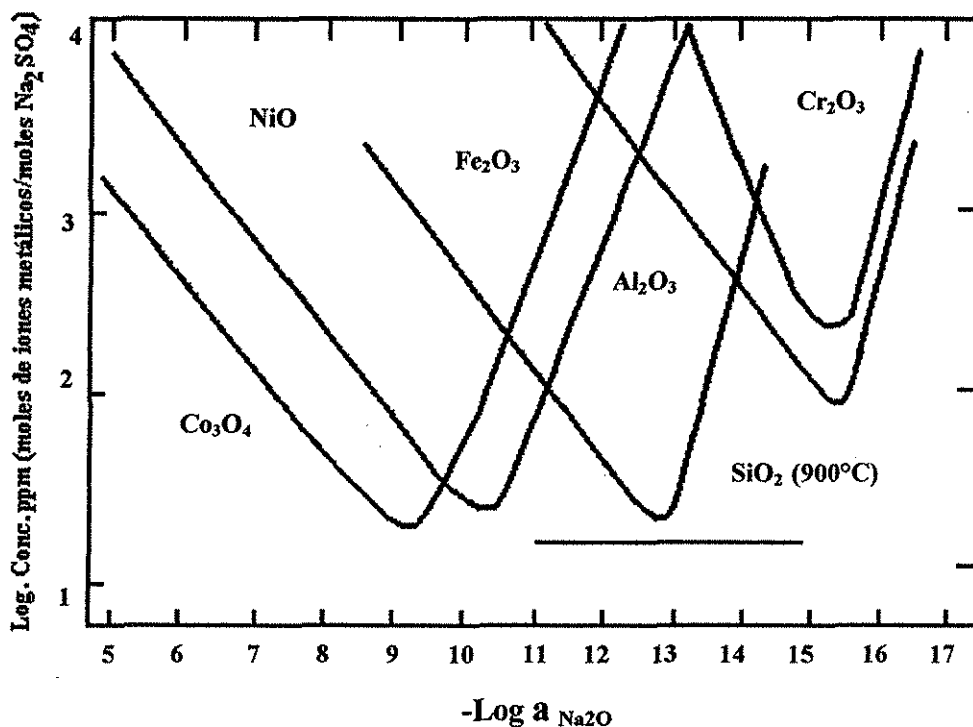


Figura I.6 Solubilidades de óxidos medidas en Na_2SO_4 fundido a 927°C y $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm.}$ [17,32,33]

Las reacciones de disolución ácida y básica de los principales óxidos han sido propuestas por varios autores:

- El Cr_2O_3 se disuelve en un medio básico para formar el compuesto Na_2CrO_4 , mientras que su disolución en un medio ácido da como resultado la formación del compuesto $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Las reacciones de disolución propuestas son [32,39,40]:



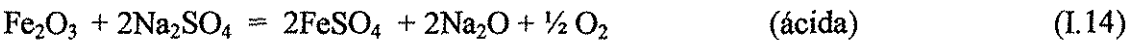
Los iones cromato pueden reaccionar con iones sodio para formar el cromato de sodio Na_2CrO_4 , mientras que el ion cromo puede reaccionar con el ion sulfato para formar el sulfato de cromo $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. El mínimo en la solubilidad del óxido de cromo ocurre a un valor de $\log a_{\text{Na}_2\text{O}} = -15.3$. La solubilidad del Cr_2O_3 también depende de la presión de oxígeno.

- Las reacciones de disolución básica y ácida del NiO propuestas por Dilip et al. [2], son las siguientes:



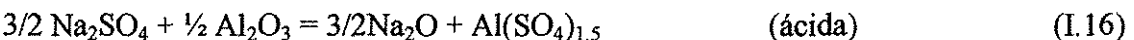
El NiO se disuelve en iones niquelato NiO_2^{-1} como soluto básico, y en iones Ni^{+2} como soluto ácido. La mínima solubilidad del NiO ocurre a un valor de $\log a_{\text{Na}_2\text{O}} = -10.3$.

- El Fe_2O_3 puede disolverse en forma básica y ácida de la siguiente manera [31]:



El óxido de hierro se disuelve como soluto básico en el ion FeO_2^- , y como soluto ácido en el ion Fe^{+3} . Como se observa en la Figura I.6, el Fe_2O_3 es un óxido considerablemente más ácido que el NiO pero más básico que el Al_2O_3 y el Cr_2O_3 . La mínima solubilidad del Fe_2O_3 ocurre a un valor de $\log a_{\text{Na}_2\text{O}} = -12.9$.

La disolución básica y ácida del Al_2O_3 se lleva a cabo de la siguiente manera [34,40]:



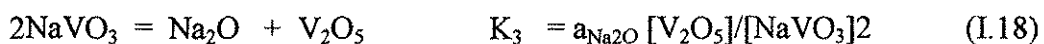
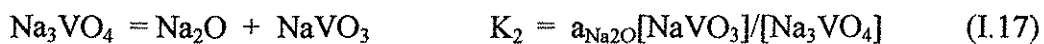
El óxido de aluminio se disuelve como soluto básico en iones aluminato AlO_2^- para formar un aluminato de sodio, y como soluto ácido en iones aluminio Al^{+3} para formar un sulfato. El mínimo en su solubilidad ocurre a un valor de $\log a_{\text{Na}_2\text{O}} = -15.4$. Como en el caso del Cr_2O_3 , la solubilidad del Al_2O_3 también depende de la presión de oxígeno.

De acuerdo con las reacciones presentadas, todos los óxidos excepto el SiO_2 , se disuelven en el fundido en forma básica o ácida dependiendo de la basicidad del fundido, en el caso del óxido de silicio Rapp et al. no encontraron ninguna disolución química con las especies SO_3 y Na_2O , solo disolución física.

I.6.2) Reacciones de Disolución en Mezclas Sulfato-Vanadato.

Tal como se presentó en los párrafos anteriores, varios trabajos de investigación han estado encaminados en la determinación de la solubilidad de óxidos protectores en la sal de Na_2SO_4 a alta temperatura y a una presión de oxígeno fija, sin embargo es necesario conocer el comportamiento de la solubilidad en mezclas de Na_2SO_4 con algún contenido de vanadio, ya que este elemento es uno de los más corrosivos que generalmente se encuentra en cantidades considerables en los depósitos de los metales. Aunque generalmente se le ha llamada corrosión en caliente al proceso inducido por sulfatos alcalinos, Zheng y Rapp [35] también le han llamada así a la corrosión donde el agente corrosivo son mezclas sulfato-vanadato. Los iones vanadato incrementan las solubilidades ácidas de todos los óxidos metálicos comparadas con las solubilidades del Na_2SO_4 puro [35,36,41,42]. Se ha observado que los vanadatos de sodio poseen puntos de fusión más bajos que el Na_2SO_4 y que el V_2O_5 , como por ejemplo el NaVO_3 que se forma mediante una reacción entre el Na_2SO_4 y el V_2O_5 . Por tanto la presencia de vanadio en el combustible puede cambiar la condensación de compuestos corrosivos a una región de menor temperatura.

Dependiendo de las concentraciones de impurezas en el combustible (V, Na, S) y en el aire usado para la combustión, algunos compuestos de vanadio como V_2O_5 , NaVO_3 (metavanadato de sodio) y Na_3VO_4 (ortovanadato de sodio) cuya acidez va en decremento, se pueden formar en los depósitos. El vanadio es un elemento de transición que puede existir en varios estados de oxidación, con valencias +5 ó +4, que son usualmente las más estables. La proporción de vanadio con valencia +5 ó +4 en los diversos vanadatos que constituyen el fundido, depende de la presión parcial del O_2 y/o de la basicidad del fundido. Rapp y colaboradores [36,40] sugieren que la presencia de tales iones multivalentes en los depósitos de sales fundidas pueden acelerar fuertemente la velocidad de corrosión, ya sea por contradifusión de los cationes multivalentes o también por conducción de electrones a través de los cationes multivalentes, mecanismos que pueden acelerar el transporte de carga a través de la película de sal. Por tanto, la determinación de las concentraciones de V^{+5} y V^{+4} debe ayudar al entendimiento del mecanismo electroquímico de la corrosión por sales fundidas. De acuerdo con Hwang y Rapp [32,36] el incremento en la solubilidad ácida con la presencia de compuestos de vanadio en la sal de Na_2SO_4 es una conducta esperada y válida generalmente para todos los óxidos. Por tal razón se ha calculado la dependencia de las concentraciones en equilibrio de vanadatos con la basicidad del fundido en una sal que contiene 30% mol NaVO_3 y el resto de Na_2SO_4 a 900°C [36]. De acuerdo con Hwang y Rapp, la basicidad del fundido y su dependencia con la concentración de especies vanadato se determina al considerar las siguientes reacciones en equilibrio:



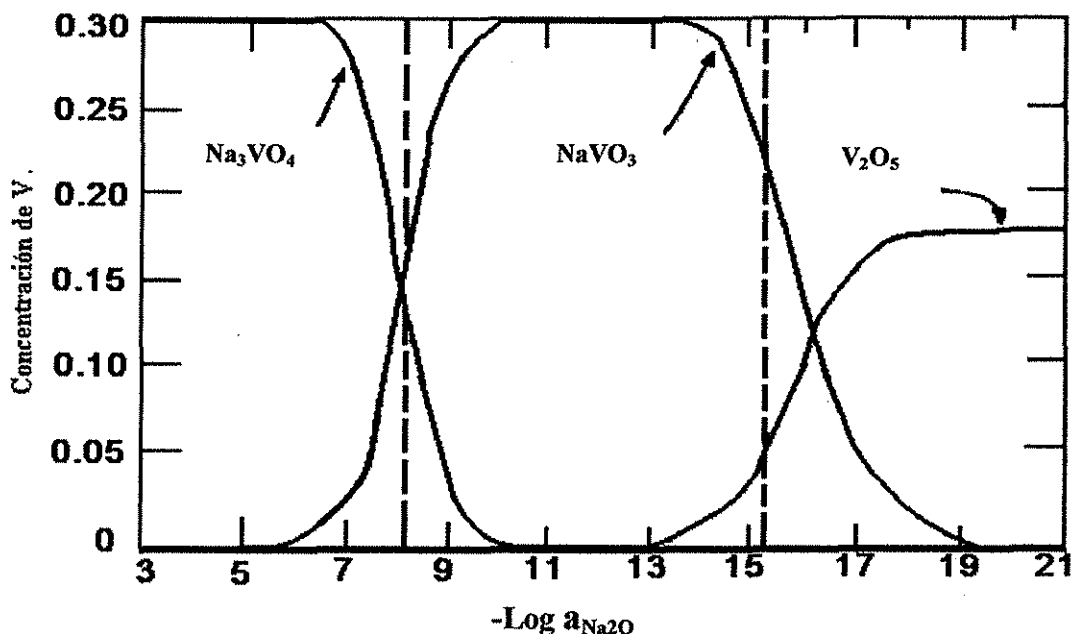


Figura I.7 Concentraciones en equilibrio de Na_3VO_4 , NaVO_3 , y V_2O_5 en una mezcla sulfato de sodio-30% mol de NaVO_3 , a 900°C .^[36]

Se considera que las soluciones sulfato-vanadato son ideales, es decir las actividades de sus componentes se igualan a su concentración molar. Para una solución con cierto contenido fijo de vanadio, las concentraciones en equilibrio de V_2O_5 , NaVO_3 y Na_3VO_4 para cualquier basicidad del fundido se determinan mediante la evaluación de K_2 y K_3 . La Figura I.7 muestra los resultados obtenidos; las líneas punteadas son las fronteras de las fases para los distintos vanadatos. En esta Figura se observa que la concentración en equilibrio de cada compuesto de vanadio varía continuamente con la basicidad del fundido; el Na_3VO_4 es la especie dominante para una basicidad del fundido menor a 8.2, mientras que el V_2O_5 es dominante a una basicidad mayor a 16.3, y para basicidades entre 8.2 y 16.3 el NaVO_3 es el que domina. Siguiendo el procedimiento de Hwang y Rapp, J. Porcayo [24] amplió este estudio, determinando y construyendo diagramas de estabilidad de fases y de concentraciones de equilibrio de estas especies químicas, e incluyendo en sus cálculos termodinámicos a la especie V_2O_4 , bajo las mismas condiciones de temperatura y presión de Hwang y Rapp. Además, aplicó la misma metodología en el estudio de las cuatro especies mencionadas para una solución 80% en peso de V_2O_5 -20 Na_2SO_4 en un intervalo de temperaturas de 500 a 1000°C a una presión de oxígeno de 0.21 atmósferas; para el caso a 900°C también obtuvo resultados a la presión de 1 atmósfera para esta solución. Los diagramas de concentración en equilibrio a 0.21 atm, mostraron que al incrementarse la temperatura las fronteras de las fases para los distintos compuestos de vanadio fueron recorriéndose hacia la región básica, encontrando que el Na_3VO_4 es la especie más básica, mientras que las especies V_2O_5 y V_2O_4 son las más ácidas, dando lugar a que estas especies ampliaran su región de basicidad en un intervalo de mayor acidez conforme se incrementaba la temperatura.

Las solubilidades del Al_2O_3 y del Cr_2O_3 en una sal fundida Na_2SO_4 -30% mol NaVO_3 se estimaron de acuerdo con el planteamiento de Hwang y Rapp [36]. La disolución básica y ácida respectivamente de estos óxidos es descrita por las siguientes reacciones:



Las Figuras I.8 y I.9 presentan las solubilidades del Al_2O_3 y el Cr_2O_3 en la sal fundida Na_2SO_4 - 30%mol NaVO_3 a 900°C y 1 atm de O_2 , ahí mismo se grafican las solubilidades de estos óxidos en Na_2SO_4 bajo las mismas condiciones. La curva de solubilidad en función de la basicidad del fundido para la solución sulfato-vanadato, muestra un incremento ligero desde la solubilidad mínima, cuando disminuye la basicidad del fundido, o bien cuando aumenta la acidez del mismo, y gradualmente alcanza un valor constante, observando que en la región de basicidad mayor a 16, la solubilidad del óxido es independiente de la basicidad del fundido. Un comportamiento similar sigue la solubilidad del Al_2O_3 . En cualquier caso los iones vanadato incrementan grandemente las solubilidades ácidas del Cr_2O_3 y del Al_2O_3 .

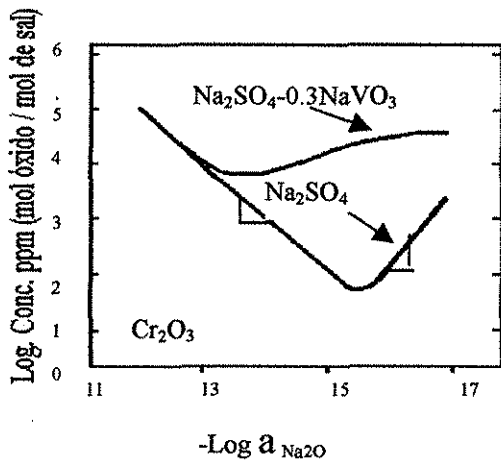


Figura I.8 Solubilidades del Cr_2O_3 en Na_2SO_4 puro y en la mezcla Na_2SO_4 -30% mol NaVO_3 a 900°C y 1 atm de O_2 .^[36]

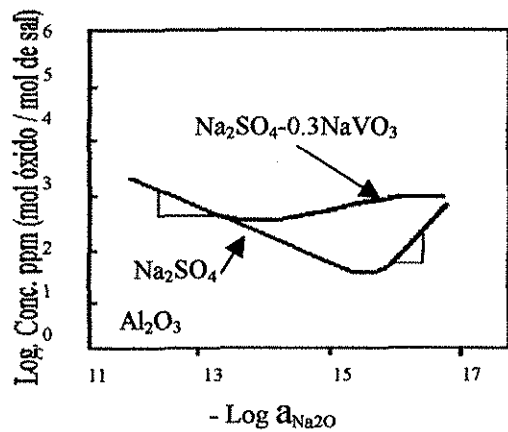


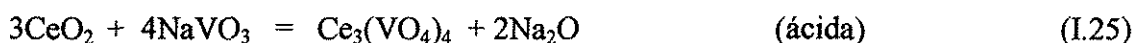
Figura I.9 Solubilidades del Al_2O_3 en Na_2SO_4 puro y en una mezcla Na_2SO_4 -30% mol NaVO_3 a 900°C en 1 atm de O_2 .^[36]

Las solubilidades ácidas de óxidos metálicos M_2O_3 en fundidos extremadamente ácidos como las mezclas sulfato-vanadato, en las cuales el V_2O_5 es el compuesto de vanadio dominante (basicidad mayor a 16), se espera que sean independientes de la basicidad del fundido, según la siguiente reacción:



Como ya se comentó anteriormente, el efecto general de un compuesto de vanadio en la sal de Na_2SO_4 (p.e. $NaVO_3$), sobre la solubilidad de los óxidos es similar para todos, y cualquier proceso de corrosión por sales fundidas en el cual se involucre la disolución ácida de un óxido, será acelerada por fundidos ácidos debido a la presencia de aniones vanadato del tipo VO_4^{-3} en lugar de aniones SO_4^{-2} ó $S_2O_7^{-2}$ que corresponden al Na_2SO_4 puro [32]. El mecanismo de la disolución ácida establece que la introducción de ácidos fuertes en Na_2SO_4 (u otras sales en forma de oxianiones) encaminan a la formación de aniones complejos, los cuales incrementan la solubilidad ácida de los óxidos mientras se incrementa la basicidad del fundido, dando lugar a velocidades de corrosión muy altas, ya que el V_2O_5 y los vanadatos de sodio han mostrado poseer propiedades altamente corrosivas [15]. Además, es importante tener presente que los vanadatos de sodio son más volátiles que el Na_2SO_4 , y que resulta de la reacción entre diferentes proporciones de V_2O_5 y de Na_2SO_4 para formar compuestos más volátiles como el $NaVO_3$.

Otro trabajo encaminado a la determinación del efecto del vanadio en sales de Na_2SO_4 , es el presentado por Zhang y Rapp [43], donde reportan las solubilidades del CeO_2 en una mezcla Na_2SO_4 -10%mol $NaVO_3$ a $900^\circ C$. Estos autores presentan las siguientes reacciones de disolución:



Una comparación de la solubilidad del CeO_2 en Na_2SO_4 puro, en Na_2SO_4 -10% mol $NaVO_3$ y Na_2SO_4 -30%mol $NaVO_3$ bajo las mismas condiciones ($900^\circ C$ y 1 atm), muestra que a mayor concentración de iones vanadato mayor es la magnitud de la solubilidad, probando que el componente ácido más fuerte es el V_2O_5 y sus derivados, los cuales exhiben mayor reactividad con los iones óxido que el SO_3 presente en un sistema de Na_2SO_4 . Además mencionan que de los componentes derivados del V_2O_5 el $NaVO_3$ es el dominante, en general los vanadatos causan un significativo incremento en la acidez del fundido, incrementando la solubilidad ácida de cualquier óxido, y por tanto incrementando su disolución, lo cual se traduce en un aumento en la velocidad de corrosión.

I.6.3) Reacciones de Reducción y Oxidación.

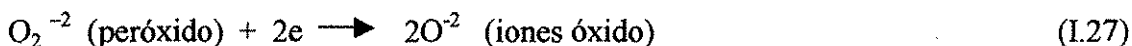
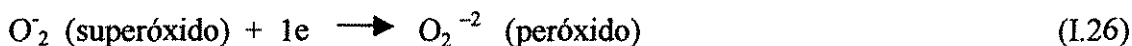
En el caso particular de la sal fundida de Na_2SO_4 se han propuesto varias reacciones de reducción de tal modo que se cumpla la siguiente reacción:



Puede decirse que los efectos de la basicidad del fundido, el potencial de oxidación del fundido, el medio ambiente gaseoso y la presencia de iones metálicos en transición son importantes en la

determinación de la reacción de reducción que será dominante. Rapp y Gotto [40] han propuesto algunas reacciones de reducción que se favorecen según las condiciones de basicidad del fundido:

- En fundidos muy básicos:



- En fundidos muy ácidos:



Cuando las aleaciones están formadas por iones metálicos en transición (por ejemplo hierro y/o níquel), y son expuestas en fundidos muy oxidantes:

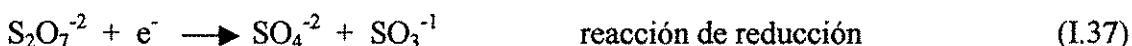
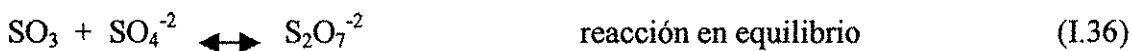


Estas reacciones producen una disminución en la acidez en el sitio donde se lleven a cabo las reacciones. Si la concentración de M^{+2} y M^{+3} es pequeña, se requiere la contradifusión de estas especies, pero si la concentración de los iones metálicos en transición es muy alta, se podría observar un intercambio electrónico entre estos iones ($\text{M}^{+2} + \text{M}^{+3} \longrightarrow \text{M}^{+3} + \text{M}^{+2}$) produciendo un transporte rápido por conducción electrónica.

En fundidos neutros, la reducción de aniones sulfato es muy común, especialmente antes de que existan iones metálicos en transición. Las reacciones propuestas por Rapp y Goto [40] son una secuencia de reacciones de reducción:



A excepción de la última reacción, las demás reacciones pueden formar sitios de alto azufre, donde la formación de sulfuros metálicos puede ocurrir. Se ha demostrado que la presencia de películas de sal condensada es necesaria para que se presente la corrosión por sales a alta temperatura, y que el Na_2SO_4 en forma de vapor en aire es inocuo, por tanto cuando la temperatura de un metal está por debajo del punto de rocío de la sal, se presenta la condensación, formando una capa de sal líquida, condición que da lugar al inicio de la corrosión acelerada. Aunque la reacción del SO_2 y O_2 en fase gaseosa para formar SO_3 es muy lenta para alcanzar el equilibrio, se ha mostrado que el SO_3 es uno de los oxidantes que más reacciona durante el proceso de corrosión del Na_2SO_4 . La determinación de corrientes catódicas límites del platino expuesto a una película de Na_2SO_4 fundido, en un medio ambiente gaseoso de O_2 - SO_2 - SO_3 , muestra que el SO_3 disuelto como iones $\text{S}_2\text{O}_7^{-1}$ (pirosulfato) actúa como el oxidante dominante en un medio ambiente ácido, y que el transporte y la reducción del O_2 es relativamente pequeño. Los siguientes pasos para la reacción de reducción son propuestos [17,38,41]:



seguida de la ganancia de un segundo electrón:



Para completar el mecanismo electroquímico de la corrosión por sales fundidas a alta temperatura es necesario mencionar la reacción de oxidación, la cual se presenta en la interfase metal-óxido. La mayoría de los metales no pueden existir en equilibrio local con el Na_2SO_4 o con mezclas Na_2SO_4 - V_2O_5 de tal modo que se requiere de una película de óxido electrónicamente conductora. La oxidación del metal en la interfase metal-óxido con el subsecuente transporte de cationes y electrones hacia la interfase óxido-sal debe igualar la velocidad de la reacción de reducción electroquímica. La disolución del óxido en la interfase óxido-sal con la subsecuente reprecipitación del óxido provoca la presencia de un espesor de óxido constante en estado estable y una reacción cinética constante también en estado estable, lo cual es frecuentemente encontrado en un proceso de corrosión por sales fundidas a alta temperatura. Algunas reacciones de oxidación son las siguientes [44,45]:





REFERENCIAS.

- 1.- A.J.B. Cutler, T. Flatley and K.A. Hay, "Fire-side corrosion in power-station boilers", CEGB Reserch, pp. 13-27, (1978).
- 2.- Dilip K., Gupta and Robert A. Rapp, "The solubilities of NiO, Co₃O₄, and ternary oxides in fused Na₂SO₄ at 1200°K", J. Electrochemistry Soc.: Solid-state science and technology, Vol. 127, No. 10, pp. 2194-2202, (1980).
- 3.- Y. Harada, S. Naito, T. Tsuchiya, Y. Nakajima. "Problems of low grade oil firing boilers and their solutions", Mitsubishi technical bulletin, pp. 85-95, (1981).
- 4.- Y. Harada, T. Kawamura, "Control of gas side corrosion in oil fired boiler" Mitsubishi technical bulletin, Núm. 139, s/p (1980).
- 5.- W. D. Halstead, "Progress review No. 60: Some chemical aspects of fireside corrosion in oil-fired boilers", Journal of the Institute of Fuel, pp. 234-239, (1970).
- 6.- J. Cortier, "Corrosion of superheater spacers in a boiler burning fluel oil low in sodium and vanadium", International conference on the mechanism of corrosion by fuel impurities, L.M. Wyatt and G. J. Evand eds, Butterworths, Marchwood, England, pp. 531-541 (1963).
- 7.- L. D. Paul and R.R. Seeley, "Oil ash corrosion - A review of utility boiler experience", CORROSION/90 (NACE International), paper 267, pp. 267/1-267/15, (1990).
- 8.- C. Stevens and J.W. Laxton "High temperature corrosion studies in an oil-fired rig: the effect of fuel impurities on the corrosion of austenitic steels" Central Electricity Research Laboratories, report RD/L/R 1696, s/p, (1970).
- 9.- P.T. Sulzeer, "The influence of some chemical and physical factors on the formation of deposits from residual fuels", Transactions of the ASME, Vol. 77, pp 995-1001 (1955).
- 10.- S. Brooks, J.M. Ferguson, D.B. Meadowcroft and C.G. Stevens, "Corrosion above 700°C in oil-fired combustion gases", Materials and Coatings to Resist High Temperature Corrosion, D. R. Holmes and A. Rahmel (eds.), Applied Science Publishers LTD, pp 121-138, (1978).
- 11.- H. Lawrence Goldstein and Charles W. Siegmund, "Influence of heavy fuel oil composition and boiler combustion conditions on particulate emissions", Environmental Science and Technology, Vol. 10, Num.12, pp. 1109-1114, (1976).
- 12.- A. Wong-Moreno, Y Mujica Martínez, L. Martínez, "High temperature corrosion enhanced by residual fuel oil ash deposits", Corrosion/94 (NACE International), Paper 185, pp 185-1/185-13, (1994).
- 13.- A. Wong-Moreno, R.I. Marchán Salgado, L. Martínez, "Molten Salt Corrosion of heat resisting alloys", CORROSION/95 (NACE International), Paper 465, pp. 465/1-465/16, (1995).
- 14.- J.R. Wilson, "Understanding and preventing fuel ash corrosion", CORROSION/76 (NACE International), Paper 12., pp. 12/1-12/23, (1976).
- 15.- D.A. Pantony and K.I. Vasu, "Studies in the corrosion of metals Under Melts - I. Theoretical survey of fire-side corrosion of boilers and gas-turbines in the presence of vanadium pentoxide", Journal Inorganic Nuclear Chemistry, Vol. 30, pp. 423-432, (1967).
- 16.- P.A. Alexander and R.A. Marsden. "Corrosion of superheater materials by residual oil ash", International Conference on the mechanism of corrosion by fuel impurities, L.M. Wyatt and G.J. Evans (eds). Butterworths, Marchwood, pp. 542-555, (1963).

- 17.- Robert A. Rapp, "Chemistry and Electrochemistry of the Hot Corrosion of Metals", CORROSION-NACE, Vol. 42, No. 10, pp. 568-577, (1986).
- 18.- A.J.B. Cutler, W.D. Halstead, A.B. Hart, J.W. Laxton and C.G. Stevens "An approach to the mechanism of the corrosion of steels in oil-fired boilers" Central Electricity Research Laboratories, Report RD/L/N 194/70, (1970).
- 19.- N.J.H. Small, H. Strawson and A. Lewis, "Recent advances in the chemistry of fuel oil ash", International conference on the mechanism of corrosion by fuel impurities, L.M. Wyatt and G.J. Evans (eds), Butterworths, Marchwood, pp. 238-253, (1963)
- 20.- G. W. Cunningham and Anton deS. Brasunas, "The effects of contamination by vanadium and sodium compounds on the air-corrosion of stainless steel", Corrosion- National Association of Corrosion Engineers, Vol. 12, pp. 389t-405t, (1956).
- 21.- E. Otero, A. Pardo, J. Hernáez and F.J. Pérez, "The corrosion of some superalloys (at 1000 K) in molten eutectic mixture 60% V₂O₅-40% Na₂SO₄. The influence of the oxygen and carbon residues", Corrosion Science, Vol. 33, No. 11, pp. 1747-1757, (1992).
- 22.- 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, pp. 353-360, (1978).
- 23.- J. Bellan and S. Elghobashi, "Fuel-Composition effects on High-Temperature Corrosion in Industrial-Commercial Boilers and Furnaces: a Review", Transactions of the ASME, Vol. 107, pp. 744-757, (1985).
- 24.- Jesús Porcayo Calderón, "Protección contra corrosión a alta temperatura por medio de recubrimientos base silicio aplicados por proyección térmica", Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas-UNAM, (1998).
- 25.- Jere H. Brophy, Robert M. Rose, John Wulff, "Propiedades Termodinámicas", Ed. Limusa, Capítulo 9: Oxidación, pp. 141-151, (1979).
- 26.- D.A. Pantony and K.I. Vasu, "Studies in the corrosion of metals Under Melts - III. Kinetics of the corrosion of pure metals under molten vanadium pentoxide", Journal Inorganic Nuclear Chemistry, Vol. 30, pp. 755-779, (1967).
- 27.- H. Lewis, "Corrosion by vanadium-pentoxide sodium-sulphate mixtures in laboratory tests: Correlation with corrosion by oil-ash in field tests", British Petroleum Equipment News, Vol. 7, No. 4-5, pp. 17-23, (1957).
- 28.- L. B. Pfeil, "Corrosion of heat-resisting alloys in the presence of fuel-oil ash", British Petroleum Equipment News, Vol. 7, No. 4-5, pp. 54-69, (1957).
- 29.- A.W. Coats, "The chemistry of deposits in oil-fired boilers: The Na₂SO₄-V₂O₅-SO₃ system", Journal of the Institute of Fuel, pp.75-82, (1969).
- 30.- A.J.B. Cutler, A.B. Hart, M.J. Fountain, N.H. Holland, "Electrode Processes in the corrosion of steel by sulphate deposits", A.S.M.E. Publications 67-WA/CD-4, pp. 1-6, (1967).
- 31.- Y. S. Zhang and Robert A. Rapp, "Solubilities of alfa-Fe₂O₃ and Fe₃O₄ in fused Na₂SO₄ at 1200 K", J. Electrochemistry Soc. Solid State Science and Technology, Vol. 132, No. 10, pp. 2498-2501, (1985).
- 32.- Robert A. Rapp, "Chemistry and electrochemistry of hot corrosion of metals", Materials Science and Engineering, pp. 319-327, (1987).
- 33.- R. A. Rapp and Y. S. Zhang, "Hot Corrosion of Materials – Fundamental Aspects", Trans. Technological Publications, Malten Salt Forum, Vols. 5-6, pp 25-38, (1998).

- 34.- P.D. Jose, D. K. Gupta, and Robert A. Rapp, "Solubility of alfa-Al₂O₃ in fused Na₂SO₄ at 1200 K", J. Electrochemical Soc.: Solid-state science and technology, Vol. 132, No. 3, pp.735-737, (1985).
- 35.- Xuejin Zheng and Robert A. Rapp, "Electrochemical impedance study of platinum electrode in fused Na₂SO₄-10% Mol Percent NaVO₃ melts", J. Electrochemical Soc. Vol. 142, No. 1, pp. 142-148, (1995).
- 36.- Y.S. Hwang and R.A. Rapp. "Thermochemistry and solubilities of oxides in sodium sulphate-vanadate solutions", Corrosion - Vol. 45, Núm. 11, pp. 933-937, (1989).
- 37.- D.Z. Shi, J.C. Nava, R.A. Rapp, "Electrochemical reactions by NaVO₃ and Na₂CrO₄ solutes in fused Na₂SO₄" Conference High Temperature materials Chemistry IV, Electrochemical Society, USA, pp. 1-25, (1987).
- 38.- Chong O. Park and Robert A. Rapp, "Electrochemical reactions in molten Na₂SO₄ at 900°C" J. Electrochemical Soc., Vol. 133, No. 8, pp.1636-1641, (1986).
- 39.- Y. S. Zhang, "Solubilities of Cr₂O₃ in fused Na₂SO₄ at 1200 K" J. Electrochemical, Vol. 133, No. 3, pp. 655-657, (1986).
- 40.- Robert Rapp, K.S. Goto, "The hot corrosion of metals by molten salts". Conference Proceedings 2nd. International Symposium on Molten Salts, New Jersey, USA, Electrochemical Society, pp. 159-177, (1981)
- 41.- Robert A. Rapp and Y. S. Zhang, "Electrochemical studies of hot corrosion of materials", Corrosion, Proceedings of the First Mexican Symposium on Metallic Corrosion, Paper 12, pp. 90-99, México (1994).
- 42.- Robert A. Rapp. "Hot corrosion of materials", High Temperature Science, Vol. 27, pp. 355-367, (1990).
- 43.- Y. S. Zhang and Robert A. Rapp, "Solubility of CeO₂ in molten Na₂SO₄-10% mol NaVO₃ salt solution at 900°C", Proceedings of the Ninth International Symposium on Molten Salts" Electrochemical Society, s/p, (1994).
- 44.- John R. Scully, "Electrochemical", Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation, Robert Baboian (ed.), ASTM Manual Series: MNL 20, chapter 7, pp. 75-90, (1995).
- 45.- "Corrosion Basics: An Introduction". National Association of Corrosion Engineers, An official NACE Publication. Chapter: Basics of Corrosion, A. de S. Brasunas (editor), , pp. 23-44, (1984).

RESUMEN DEL CAPÍTULO II

El objetivo en la aplicación de la técnica de pérdida de peso (PP) fue determinar las cinéticas de corrosión por un periodo máximo de diez días. Los materiales evaluados fueron el Incoloy-800 y el HK-40m, los cuales se expusieron a dos mezclas de sales fundidas: 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 y 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 en un intervalo de temperaturas variable según el material, que fue de 600 a 900°C. Las cinéticas de corrosión se obtuvieron con el propósito de observar el comportamiento de la velocidad de corrosión a través del tiempo, y con el propósito de poder hacer una comparación más amplia con la técnica electroquímica de Rpl, y con ello la validación de esta última. Por otra parte, como resultado de la limpieza de las probetas expuestas, se obtuvieron productos de corrosión, los cuales se analizaron mediante difracción de rayos X, esto ayudó a determinar los compuestos que se formaron durante el proceso de corrosión, principalmente en lo que se refiere a los óxidos metálicos.

De acuerdo con los resultados de la velocidad de corrosión obtenida con la técnica de pérdida de peso, la aleación HK-40m en general resultó más resistente a la corrosión que el Incoloy-800 bajo todas las condiciones en estudio. Ninguna de las dos aleaciones presentó tendencia a la pasivación, probablemente porque se requería mayor tiempo de exposición para observar este comportamiento, ya que solo al final de las pruebas se aprecia cierta tendencia a la pasivación. El HK-40m expuesto en la mezcla alta en vanadio a 600°C (donde la sal aún no está fundida) fue el único caso que mostró tendencia a pasivarse. La aleación Incoloy-800 expuesta en la mezcla alta en vanadio a 900°C exhibió un comportamiento catastrófico, resultado también comprobado por Wong [1].

Los resultados por difracción de rayos X, mostraron que ambos materiales formaron una costra compuesta principalmente por Cr_2O_3 , Fe_2O_3 y NiO ; además de las espinelas: FeCr_2O_4 , NiFe_2O_4 y NiCr_2O_4 . Los principales elementos que constituyeron las aleaciones, que fueron el cromo, hierro y níquel presentaron las siguientes valencias de oxidación: +3, +3, +2 respectivamente. Para las dos aleaciones expuestas en la mezcla alta en sulfato a 700 y 900°C los productos de corrosión fueron óxidos y algunas espinelas formadas por los principales elementos de las aleaciones. Con la exposición en la mezcla alta en vanadio además de estos óxidos se formaron vanadatos de sodio: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$, $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 11\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_8\text{V}_{24}\text{O}_{63}$ y NaV_2O_8 , de los cuales los dos primeros se conocen como agentes corrosivos muy agresivos. En este proyecto de tesis la realización de los análisis mediante DRX de los productos de corrosión, tuvo como principal objetivo la determinación de las valencias de oxidación, ya que se utilizaron para poder correlacionar corrientes electroquímicas con pérdida de masa; por ello los productos de corrosión obtenidos para su análisis se consiguieron de la capa más cercana a la superficie corroída, debido a lo cual, no se obtuvieron compuestos de reacción entre los elementos metálicos con las especies del agente corrosivo, a excepción del caso del Incoloy-800 expuesto en la mezcla alta en vanadio, donde se detectó un óxido de hierro-vanadio.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPÍTULO II

TÉCNICA DE PÉRDIDA DE PESO

II.1) INTRODUCCIÓN.

La técnica de pérdida de peso, aún con sus limitaciones, es la única aceptada para evaluar el desempeño de materiales en cenizas de caldera. El uso de técnicas electroquímicas presenta en teoría una herramienta muy poderosa para documentar aspectos que no pueden ser evaluados por la técnica convencional de pérdida de peso, sin embargo los resultados de su aplicación han sido difíciles de interpretar y en ocasiones muy contradictorios. El propósito más importantes de este trabajo fue investigar bajo que condiciones la técnica electroquímica de Rpl puede sustituir de manera confiable a la técnica de pérdida de peso. La técnica de pérdida de peso ha sido una de las más usadas durante más de cuatro décadas en la determinación de la resistencia a la corrosión de materiales para uso en calderas de plantas generadoras de electricidad. Esta técnica tiene la ventaja de ser relativamente sencilla en su aplicación, aunque se requiere mucho material para llevarla a cabo y es muy laboriosa. A pesar de ello, su aplicación sigue siendo ampliamente recomendada, ya que proporciona buenas expectativas de precisión en sus resultados, siempre y cuando se sigan las recomendaciones de los estándares en la preparación de especímenes y procedimientos en la realización de las pruebas. Esta técnica ha representado por mucho uno de los caminos más viables en la determinación de velocidades de corrosión y en la obtención de patrones de ataque en el proceso de corrosión de una gran diversidad de materiales, sin embargo su aplicación ha sido limitada a la obtención de la pérdida de masa a tiempos que van desde 70 a 840 hrs obteniendo un solo dato a este tiempo [1-5]. Esta información es definitivamente importante, pero no se obtiene información sobre el comportamiento de la velocidad de corrosión en forma continua y periódica a través del tiempo de exposición. La planeación correcta de las pruebas de corrosión en laboratorio, simulando condiciones de planta, así como su desarrollo controlado son dos aspectos de gran importancia que deben tenerse en cuenta. La interpretación cuantitativa y cualitativa de los resultados es otro aspecto que debe ser en la mayoría de las ocasiones asesorado por gente experimentada en este tipo de procedimientos. Es importante comentar que esta técnica tiene una seria desventaja, y es la suposición de que la pérdida de masa es promediada con el tiempo. La velocidad de corrosión puede ser alta al inicio y después decrecer con el tiempo; en otros casos puede incrementar gradualmente con el tiempo, inclusive puede ser cíclica, o una combinación de todos ellos, ya que se debe tener en cuenta que la corrosión no es una ciencia exacta que permita mediante correlaciones matemáticas predecir con certeza los efectos en la variación de. Por lo anteriormente expuesto, la aplicación de esta técnica en este proyecto resulta de gran importancia, ya que ha sido planeada para determinar velocidades de corrosión y compararlas con las de la técnica electroquímica de resistencia a la polarización lineal, con la finalidad de validar esta última y reconocer las diferencias y sus posibles causas (ver capítulo III). La composición química reportada de las aleaciones que se estudiaron en este proyecto se presenta en la Tabla II.1:

Aleación	Cr	Ni	Si	Al	C	Mn	Ti	Fe
Incoloy-800	21	32.5	0.0	0.4	0.08	0.0	0.4	45.62
HK-40m	28	20.0	2.0	0.0	0.38	0.64	0.0	48.67

Tabla II.1. Composición química (% en peso) de las aleaciones estudiadas ^[1,6].

La aleación Incoloy-800 fue adquirida comercialmente (UNS No. N08810), mientras que el HK-40m fue fabricado por fundición centrífuga en forma de tubo con diámetro exterior de 17.78 cm, 1.94 cm de espesor y 300 cm de largo, este tubo fue suministrado por la empresa COMIMSA, Saltillo, Coahuila, México.

Al ser este estudio uno de los primeros en su clase, en el sentido de hacer una comparación entre dos técnicas, los materiales se seleccionaron de tal modo que uno de ellos, el Incoloy-800 ya hubiera sido estudiado de alguna manera (bajo diferentes condiciones), aunque en forma limitada en cuanto a la aplicación de técnicas electroquímicas [7-12]. De esta manera, ya se conocían algunos aspectos en su desempeño como material candidato para uso de tubos de recalentados y sobrecalentadores de calderas, ya que esto en caso de ser aplicable podría servir de comparación con los resultados aquí reportados. El segundo material seleccionado fue el HK-40 modificado, al cual se le designará como HK-40m, material nuevo con 3% en peso más de cromo y 0.79% en peso de silicio respecto al HK-40 ASTM A351 comercial, y 7% en peso más de cromo y 12.5 % en peso menos de níquel respecto al Incoloy-800. Por su mayor contenido de cromo se espera que el HK-40m presente mayor resistencia a la corrosión, ya que seguramente la aleación formará un óxido de cromo del tipo Cr_2O_3 como una capa protectora y adherente sobre la superficie de la aleación, protegiendo a la aleación principalmente de cenizas que tienen alto contenido de vanadio. En cuanto al silicio, su contribución es tanto en cenizas con alto contenido de vanadio como de sulfatos alcalinos [1]. El Incoloy-800 también debe formar una capa de óxido de Cr, tal como se ha comprobado en varios trabajos [8,9,12], sin embargo su menor contenido de cromo y la ausencia de silicio, le podrían conferir menor resistencia respecto al HK-40m.

II.2) PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

La preparación de la mezcla sintética de sales corrosivas se hizo con reactivos grado analítico, realizando las pesadas en una balanza analítica digital con precisión de 0.0001 grs. La mezcla y la homogeneización de la misma se hizo utilizando un mortero, donde se procedió a moler varias veces la mezcla hasta dejarla uniforme y fina. Las sales que se utilizaron en este estudio son dos: 80% mol $V_2O_5-20Na_2SO_4$ y 80% mol $Na_2SO_4-20V_2O_5$; la selección de estas dos mezclas fue para tener condiciones de alto vanadio y de alto azufre, donde los mecanismos de corrosión se esperan diferentes. Por otra parte, se ha comprobado que la relación sulfato-pentóxido de vanadio de la mezcla alta en vanadio es la más corrosiva [13-15], atribuyendo su potencial corrosivo a su capacidad para absorber oxígeno de los gases de combustión y transferirlo hacia las superficies metálicas. Por otra parte, el proceso de corrosión tradicionalmente asociado a películas delgadas de sulfatos alcalinos en turbinas de gas o en cenizas de carbón deben

corresponder a mezclas con alto contenido de Na_2SO_4 , por esta razón se decidió estudiar el efecto de una mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 , donde el papel del azufre puede resultar en un tipo de proceso corrosivo muy distinto al inducido por compuestos de vanadio.

Por otra parte, debido a que en calderas de plantas generadoras de electricidad se presenta este tipo de corrosión, las temperaturas que prevalecen en sobrecalentadores, recalentadores y partes no refrigeradas, se encuentran en un intervalo de 600°C a 1000°C, en este estudio se eligieron las temperaturas de 600, 700 y 900°C. El Incoloy-800 estuvo expuesto a 700°C y 900°C para ambas mezclas corrosivas, mientras que el HK-40m a 700°C y 900°C en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 y a 600°C y 700°C en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 . Al inicio de la experimentación se trabajó con la aleación Incoloy-800, observando que en las pruebas con la mezcla alta en vanadio a 900°C se perdía gran cantidad de mezcla, lo cual se comprobó con la gran cantidad de vapores blanquecinos y grises que se liberaban durante las pruebas. Estos vapores seguramente eran óxidos del tipo SO_x , hecho que también fue comprobado por Alexander y Marsden [15], quienes observaron que el SO_3 es muy volátil en un intervalo de temperaturas de 500-1000°C. Por lo anteriormente expuesto, el HK-40m fue expuesto a la mezcla alta en vanadio en un intervalo de temperaturas menor respecto al del Incoloy-800, pero que permitía estudiar a la mezcla en estado fundido (la temperatura de fusión de esta mezcla es de 645°C).

II.2.1) Tratamiento de las Probetas antes de la Exposición.

El tratamiento de los especímenes o probetas antes de la exposición consistió básicamente en los siguientes pasos [16-18]:

- 1.- Corte de las probetas en forma de paralelepípedo rectangular con medidas de 10x8x3mm.
- 2.- Las pruebas por inmersión o pérdida de peso se hicieron por duplicado, identificando claramente cada una de las probetas. Para cada sistema se utilizaban 20 probetas, de tal modo que se utilizaron probetas distintas para cada día.
- 3.- El lijado de las probetas para eliminar rebabas se hizo con lijas de carburo de silicio desde grado 120 hasta 600.
- 4.- Las probetas se enjuagaron con agua y se limpiaron con acetona, posteriormente se secaron con aire caliente y almacenaron en un desecador.
- 5.- Los bordes se lijaron para evitar efectos corrosivos por grietas.
- 6.- Posteriormente las probetas se midieron con una precisión de 0.001 cm. y se determinó su área. Después se pesaron en una balanza analítica digital con una precisión de 0.0001 gramos.

II.2.2) Pruebas por Inmersión.

- 1.- Se determinó la cantidad de sustancia corrosiva que cubre la probeta, la cantidad recomendada es de 500 mg/cm^2 respecto al área inicial de la probeta [1,11,19].
- 2.- Se colocaron las probetas en crisoles de cerámica de 20 ml. de capacidad, cubriéndolas totalmente con el medio corrosivo.
- 3.- Se colocaron los crisoles en hornos tipo mufla y se procedió a encender la mufla, verificando que se alcanzara y se mantuviera constante la temperatura en estudio durante el tiempo que duraba la prueba. La variación máxima de temperatura fue de $\pm 4^\circ\text{C}$. Las pruebas se realizaron con aire estático.
- 4.- Debido a que el objetivo fue obtener cinéticas de corrosión diarias a lo largo de 10 días, los crisoles que contenían las probetas se fueron sacando de la mufla día a día sin apagar la mufla.
- 5.- Terminadas las pruebas, las probetas se limpiaron según se indica en la siguiente sección.

II.2.3) Tratamiento de las Probetas después de la Exposición.

La remoción de los productos de corrosión se hizo mediante dos formas: mecánica y química [17,18,20]. Para determinar la pérdida de masa del metal base después de remover los productos de corrosión, una probeta de control no expuesta al medio corrosivo fue limpiada mediante el mismo procedimiento que se usó para las probetas expuestas. La diferencia de peso de la probeta de control antes y después de la limpieza se utilizó para corregir la pérdida de masa de los materiales expuestos. La limpieza de las probetas se llevó a cabo siguiendo los siguientes pasos:

- 1.- La limpieza mecánica consistió en el raspado, restregado, y cepillado de las probetas para eliminar los productos de corrosión antes de la limpieza química. Los polvos o costras más cercanas a la superficie metálica se conservaron para su análisis mediante difracción de rayos X.
- 2.- El procedimiento de limpieza del punto 1 fue repetido varias veces. La masa perdida se determinó después de cada limpieza.
- 3.- Se graficó la pérdida de masa como una función del número de pasos de limpieza. Como un ejemplo del tipo de gráficas obtenidas se presenta la Figura II.1, en ella se observan dos líneas AB y BC, la primera con mayor pendiente que la segunda; el punto B que es el cambio de pendiente debe corresponder a la pérdida de masa. Una observación a través del microscopio óptico fue de gran ayuda para observar la existencia o no de productos de corrosión adheridos a la probeta.
- 4.- Después de la limpieza mecánica, la mayoría de las probetas expuestas a la mezcla $80\% \text{ mol Na}_2\text{SO}_4\text{-}20\text{V}_2\text{O}_5$ quedaron listas para su pesada final. La mayoría de las probetas expuestas a la mezcla $80\% \text{ mol V}_2\text{O}_5\text{-}20\text{Na}_2\text{SO}_4$ fueron sometidas a una limpieza química.
- 5.- La limpieza química consistió en exponer las probetas en una solución acuosa preparada con 15% en peso de citrato de amonio, cuando después de una hora de exposición no era posible desprender por completo los productos de corrosión, algunas probetas requirieron una segunda exposición, la cual se hizo en la siguiente solución:

1000ml de agua, 200grs de NaOH y 50 grs. de Zinc por un período máximo de una hora, el cual dependió de la adherencia de los productos de corrosión. En ambas soluciones, la exposición se hizo a una temperatura de 70°C según referencia [17].

6.- Las probetas libres de productos de corrosión, se limpiaron con acetona y se pesaron en una balanza analítica digital.

7.- Con la masa inicial y final se determinó la pérdida de masa, mediante la siguiente relación.

$$\text{Pérdida de masa (gr/cm}^2\text{)} = \frac{\text{Masa inicial de la probeta} - \text{Masa final de la probeta expuesta}}{\text{Área inicial}}$$

8.- En aquellos casos donde la diferencia de masa entre las dos probetas expuestas fue mayor al 10% se procedió a repetir la prueba.

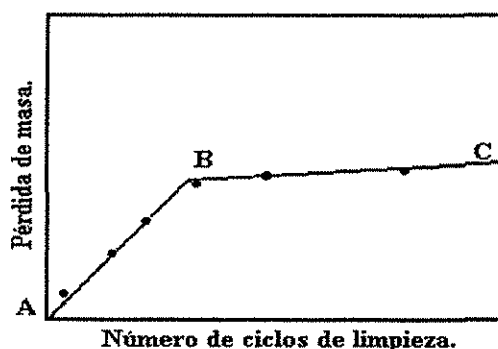


Figura II.1. Curva típica de la pérdida de masa de especímenes corroídos obtenida de ciclos repetitivos de limpieza mecánica [17].

II.2.4) Análisis por Difracción de Rayos X.

Para determinar los compuestos químicos de los productos de reacción entre las probetas y la mezcla de sales corrosivas se procedió a hacer el análisis de los productos de corrosión. Los productos de corrosión se pulverizaron en un mortero hasta quedar en forma de polvos finos, con lo cual la muestra quedó homogénea. Posteriormente, los polvos se colocaron en porta muestras adecuados al Difractómetro. Este análisis se llevó a cabo en un Difractómetro Siemens D-500 que opera con radiación de Cu K α . Los espectros de difracción muestran los picos correspondientes a los compuestos presentes en las muestras, los cuales fueron interpretados con la información reportada en el Powder Diffraction Data File [21]. El análisis por difracción de rayos X es un procedimiento necesario en la investigación de la corrosión de materiales, particularmente en la corrosión por sales fundidas a alta temperatura es importante por dos razones:

- La obtención de los compuestos de reacción entre el material expuesto, el medio corrosivo fundido, e inclusive el medio ambiente gaseoso ayuda en la determinación de los mecanismos de corrosión (químicos y electroquímicos) que se presentan durante el proceso.

- A partir de los óxidos metálicos encontrados, se pueden obtener las valencias de oxidación de los mismos; estas valencias se utilizan en la relación matemática para convertir datos electroquímicos a pérdida de masa o velocidad de corrosión.

II.3) ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

II.3.1) Técnica de Pérdida de Peso.

II.3.1.1) Mezcla 80 % mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 .

La Figura II.2 presenta la pérdida de masa acumulada de los materiales a las dos temperaturas en estudio a lo largo de los diez días de exposición, mostrando que la mayor resistencia a la corrosión la presenta el HK-40m, en comparación con el Incoloy-800. Debe notarse que a 900°C la pérdida de masa es mayor para ambos materiales, resultado que también fue encontrado por Brooks para aleaciones Ni-Cr-Fe (incluyendo a la aleación Incoloy-800), para una mezcla corrosiva de igual proporción de vanadio y sodio y un 3% de azufre [12]. Las curvas también muestran que no hay tendencia a la pasivación, probablemente este tiempo resulta insuficiente para que el material se proteja.

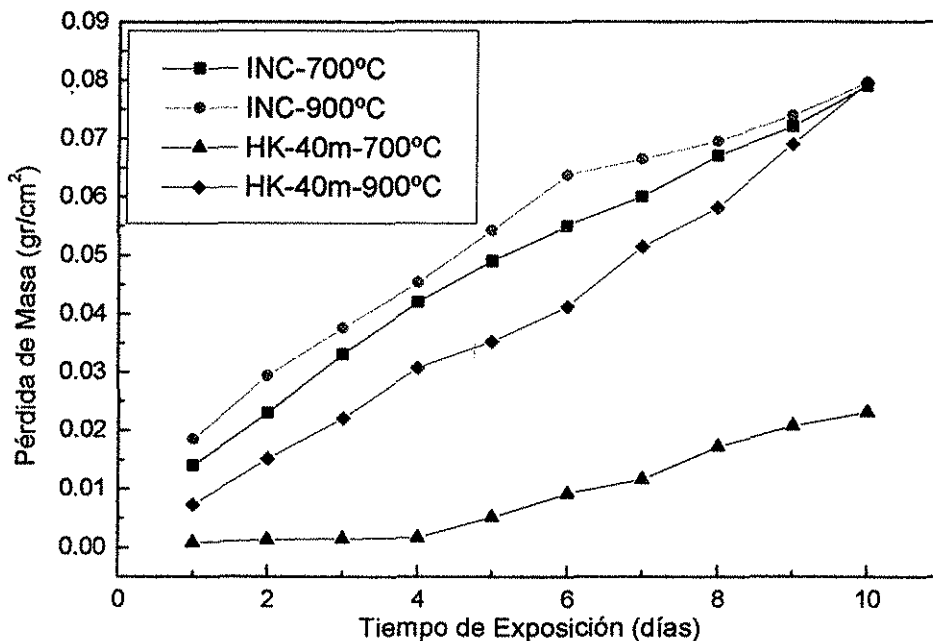


Figura. II.2. Pérdida de masa de los materiales en estudio expuestos en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 , obtenida mediante la técnica de pérdida de peso.

La Figura II.3 muestra los resultados de velocidad de corrosión de los dos materiales en estudio a 700°C y 900°C expuestos en la mezcla corrosiva 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 . Se puede observar que en general las velocidades de corrosión del HK-40m son menores a las del Incoloy-800 hasta el noveno día, notando que en el décimo día el incoloy-800 a las dos temperaturas y el HK-40m a 900°C poseen un valor muy parecido, por tanto a 900°C los dos materiales presentaron la misma velocidad de corrosión, mientras que a 700°C el HK-40m presentó la menor velocidad de corrosión. Es posible que este resultado sea atribuido a su mayor contenido de cromo y silicio respecto al del Incoloy-800, ya que como lo indica Wong [1,11], el cromo y el silicio son elementos que contribuyen a la resistencia a la corrosión tanto para mezclas con alto contenido de vanadio como de sulfatos alcalinos. Por otra parte, el incoloy-800 posee un mayor contenido de níquel respecto al HK-40m, lo cual parece incrementar su velocidad de corrosión [22] lo que le confiere características de menor protección, y probablemente la hace susceptible a la sulfidación [11,12]. Por otra parte, Wilson [23] y Pfeil [24] mencionan que en cenizas ricas en sulfatos se prefieren las aleaciones bajas en níquel y ricas en hierro y cromo, tales son las características del HK-40m, resultado que coincide con los encontrados por Wong [11] para el incoloy-800 en cenizas altas en sulfatos.

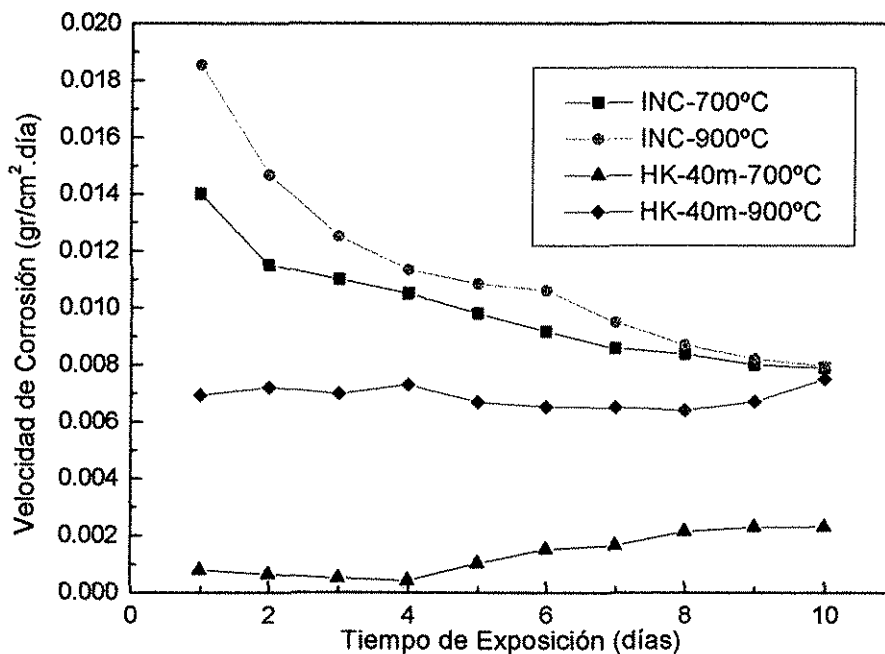


Figura II.3. Velocidad de corrosión de los materiales en estudio expuestos en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 obtenida mediante la técnica de pérdida de peso.

En general para los dos materiales las velocidades de corrosión son mayores a 900°C, lo cual es consistente con la hipótesis de que el fenómeno de corrosión es activado térmicamente. Un comportamiento interesante es la tendencia que sigue la velocidad de corrosión con respecto al tiempo, observando que en el caso del Incoloy-800 disminuye indicando la probable formación de un óxido protector, mientras que en el caso del HK-40m aumenta aunque de manera ligera, de tal modo que al término de 10 días la velocidad de corrosión es semejante y mayor para los dos casos del Incoloy-800 y el caso del HK-40m a 900°C, y menor para el HK-40m a 700°C. En el caso del Incoloy-800 estos resultados coinciden con los encontrados por Nichikata et al. y Cheng et al. [8.9], respecto a que la velocidad de corrosión disminuye con el tiempo, aunque sus pruebas fueron a 5 horas en soluciones equimolares de Na_2SO_4 - Li_2SO_4 a 700°C. Estos autores junto con Brooks [12], quien también estudió al Incoloy-800 en un intervalo de temperaturas de 720-1250°C expuesto bajo condiciones reproducidas de calderas que queman aceite residual, mostraron que la tendencia de esta aleación a disminuir su velocidad de corrosión, es debida a la formación de una capa de Cr_2O_3 , ya que la aleación tiene un contenido de cromo mayor al 20%. Las menores velocidades de corrosión que muestra el HK-40m, debe ser atribuido principalmente a su mayor contenido de cromo (7%), ya que un incremento de este elemento a las aleaciones debe ser beneficioso en la resistencia a la corrosión a alta temperatura por sales fundidas [7].

II.3.1.2) Mezcla 80 % mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 .

La Figura II.4 muestra la pérdida de masa de los materiales expuestos en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 . Solamente se presentan los resultados del Incoloy-800 a 700°C, ya que a 900°C, este material se corroyó totalmente a los 10 días de exposición, encontrando que la pérdida de masa mínima a diez días fue de 0.8723 grs./cm², y su velocidad de corrosión a ese mismo tiempo de 0.08723 grs/cm² día, este resultado también fue encontrado por Wong [11] a esta misma temperaturas en depósitos con alto contenido de vanadio. Los resultados del HK-40m se presentan a 600 y 700°C, siendo mayor la pérdida de masa a 700°C, ya que a 600°C la mezcla todavía no estaba fundida. Por ser un proceso de pérdida de masa acumulativo, la tendencia de las curvas es creciente, con mayor pendiente para el caso del Incoloy-800 a 700°C, seguida del HK-40 a 700°C y casi constante para el caso HK-40 a 600°C.

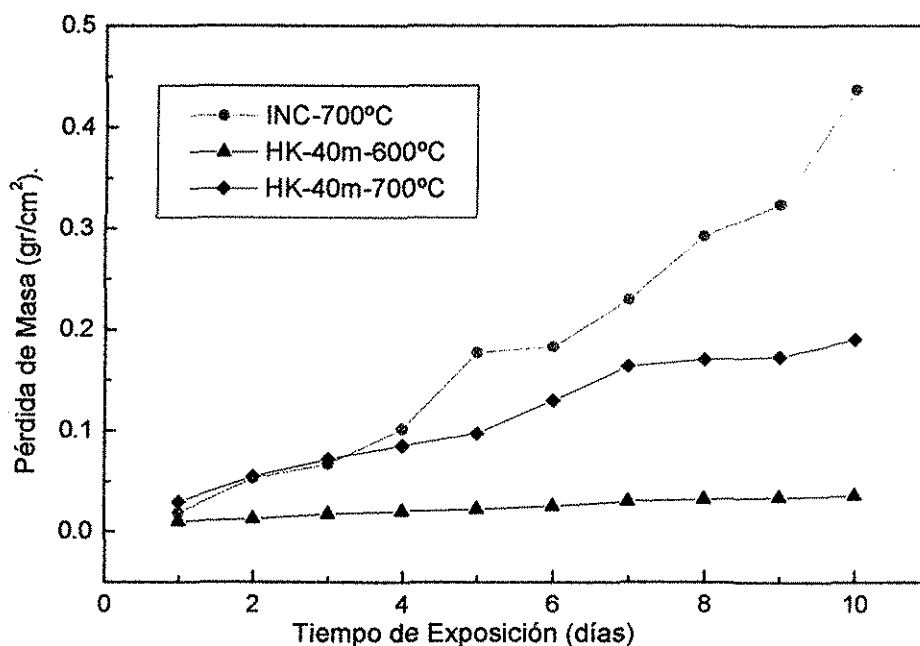


Figura II.4. Pérdida de masa de los materiales en estudio expuestos en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 obtenida mediante la técnica de pérdida de peso.

La Figura II.5 presenta la velocidad de corrosión de los materiales en estudio a las dos temperaturas en función del tiempo de exposición. Un comportamiento notorio es que mientras la velocidad de corrosión del Incoloy-800 a 700°C tuvo una tendencia creciente con el tiempo (indicando que no hay pasivación), el HK-40m tuvo una tendencia decreciente. Este comportamiento debe estar asociado al mayor contenido de cromo y a la presencia de Si en un 2.0% del HK-40m, el cual formó óxidos protectores que le confirieron una mayor resistencia a la corrosión en sales con alto contenido de vanadio. Respecto al Silicio, se ha observado que sus óxidos protectores poseen bajas velocidades de difusión iónica [22], lo cual disminuye la velocidad de corrosión. Aunque el Incoloy-800 posee un contenido de aluminio de 0.36 % en promedio, el cual resulta bajo, ya que a 700°C lo recomendable es 1% [11]; este elemento aleante puede resultar benéfico en un intento por aumentar la resistencia a la corrosión en caliente, además de poseer también bajas velocidades de difusión iónica en la formación de sus óxidos. Sin embargo, el contenido de cromo del Incoloy-800 es de manera importante menor al del HK-40m. Respecto a los elementos aleantes, es conocido que el Cr, Al y Si pueden reducir de manera significativa las velocidades de corrosión, debido también a sus bajas velocidades de disolución de sus respectivos óxidos [23].

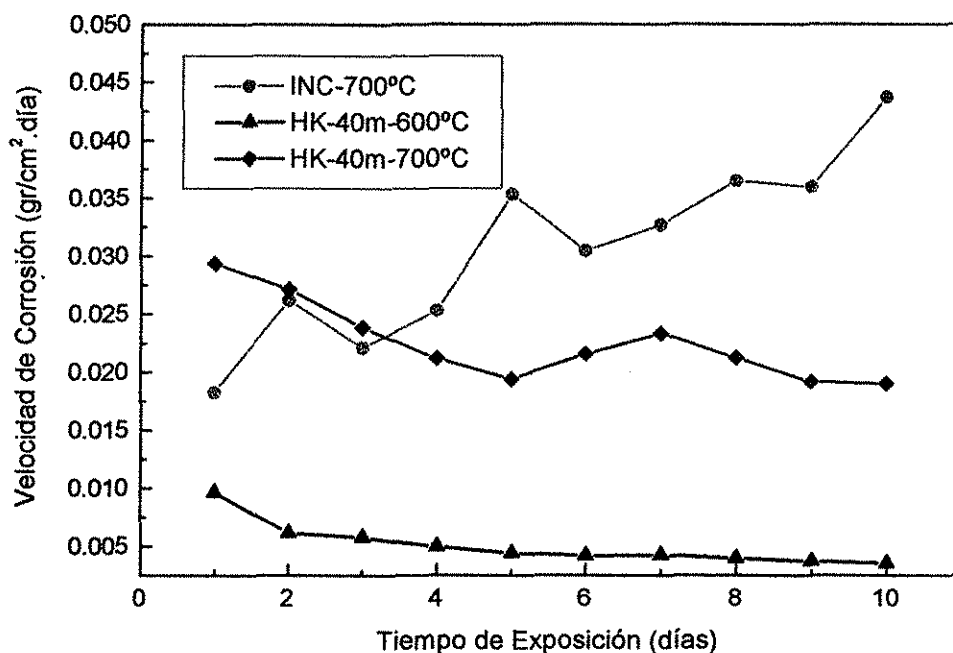


Figura II.5. Velocidad de corrosión de los materiales en estudio expuestos en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 obtenida mediante la técnica de pérdida de peso.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La Tabla II.2. presenta una comparación de la pérdida de masa a 10 días de exposición de los materiales en estudio. Como se ha indicado con anterioridad, para los dos materiales expuestos a las dos mezcla corrosivas, la pérdida de masa fue siempre mayor a la temperatura más alta.

Material y Temperatura.	80% mol Na ₂ SO ₄ -20V ₂ O ₅ .	80% mol V ₂ O ₅ - 20Na ₂ SO ₄
INCOLOY-800 a 700°C	0.07745	0.43708
INCOLOY-800 a 900°C	0.07956	0.8723*
HK-40 modificado a 600°C		0.03544
HK-40 modificado a 700°C	0.02308	0.1898
HK-40 modificado a 900°C	0.0794	

Tabla II.2. Resumen de la pérdida de masa a 10 días en gr/cm².

* Pérdida de masa mínima

Una comparación de la pérdida de masa mostrada en la Tabla II.2 muestra que las velocidades de corrosión de los materiales expuestos en la mezcla 80% mol V₂O₅-20Na₂SO₄ son considerablemente mayores que con la mezcla 80% mol Na₂SO₄-20V₂O₅ en todos los casos, lo cual es consistente con los resultados obtenidos por Wong en aleaciones Ni-Cr-Fe [11]. Este resultado es atribuido a la mayor cantidad de oxígeno (especie oxidante) que la mezcla alta en vanadio es capaz de absorber. Por otra parte, en una mezcla con mayor concentración de vanadio se incrementa la solubilidad ácida de la mayoría de los óxidos metálicos [25], provocando mayor disolución de los mismos. Tal disolución elimina al óxido protector de la superficie metálica, lo que promueve vías de transporte para el oxígeno, por tanto se puede establecer que la corrosión por mezclas altas en vanadio involucra un mecanismo de oxidación acelerada y disolución de los óxidos, lo cual es dependiente de la temperatura. Cunninham et al. [13] y Lewis [14] también determinaron que las mayores velocidades de corrosión de aleaciones Fe-Cr-Ni se obtienen al exponer los materiales en mezclas Na₂SO₄-V₂O₅ con un contenido de Na₂SO₄ entre 10-30 % mol, observando una magnitud máxima en la mezcla 80% mol V₂O₅-20Na₂SO₄, cuyo punto de fusión es de 645°C. La menor corrosión con el aumento de la concentración de Na₂SO₄ es atribuida a la reducción en su estado fundido, ya que el punto de fusión de la mezcla 80% mol Na₂SO₄-20V₂O₅ es de 788°C [13]. Así mismo, la mezcla alta en vanadio presenta mayor absorción de oxígeno durante su fusión [13,26], y puesto que este elemento es un oxidante potente, se espera que las reacciones anódicas de oxidación del metal sean aceleradas. La menor corrosión de los materiales al ser expuestos a la mezcla corrosiva alta en sulfato, también se debe a la disociación que sufre el Na₂SO₄ a temperaturas entre 500 y 1000°C [15,26], donde el gas SO₃ es un agente corrosivo muy agresivo que se pierde debido a su volatilidad, dejando un sistema Na₂O-V₂O₅ más básico. Si el sistema disminuye su acidez, se espera que la solubilidad de los óxidos protectores disminuya [27-29]. Por otra parte, la mayor corrosividad de los depósitos ricos en vanadio a 900°C parece estar relacionada con la dependencia exponencial entre la temperatura y la corrosividad de los depósitos, tal como lo comprobó Wong [1].

II.3.2) Resultados de los Análisis por Difracción de Rayos X.

Con el propósito de determinar los compuestos generados durante el proceso de corrosión, los productos de corrosión que se recolectaron de la costra inmediata a la superficie de las probetas, fueron analizados mediante difracción de rayos X. A continuación se presentan las Tablas II.3, II.4, II.5 y II.6, las cuales muestran los resultados obtenidos de los productos de corrosión de las probetas del primero, quinto y décimo días de cada uno de los ocho casos en estudio. Aunque se contaba con las muestras de los productos de corrosión de las diez probetas expuestas en cada caso, no fue posible analizar todas, por lo extenso del trabajo. Sin embargo se consideró que el estudio de tres de ellas, que incluyera la primera, la última y la de en medio, sería una muestra significativa de los compuestos formados durante el proceso de corrosión a diez días. Las Tablas II.3 y II.4 contienen los resultados del Incoloy-800, mientras que las Tablas II.5 y II.6 los del HK-40m. En los casos expuestos a la mezcla alta en sulfato de sodio el compuesto mayoritario fue este mismo, pero por no ser un producto de corrosión sino un compuesto de la mezcla inicial, no se ha incluido en las tablas correspondientes. En estas tablas, además de presentar los productos de corrosión formados por reacciones entre el óxido metálico y el agente corrosivo, se están presentando los compuesto de vanadio que se formaron por la interacción química entre los compuestos principales de la mezcla corrosiva. En el apéndice A de esta tesis se presentan los difractogramas de los análisis de los productos de corrosión de cada uno de los casos.

II.3.2.1) Incoloy-800 – 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700°C y 900°C.

700°C	NiFe_2O_4	Cr_2O_3	Fe_2O_3	$\text{Na}_8\text{V}_{24}\text{O}_{63}$
1er. día				•••
5º. día	•	••	◦	•••
10º. día	•••			••

900°C	NiFe_2O_4	Cr_2O_3	Fe_2O_3	NiO	$\text{Na}_8\text{V}_{24}\text{O}_{63}$
1er. día					•••
5º. día		•••	•••		
10º. día	••	◦	•••	•	

Tabla II.3. Compuestos de los productos de corrosión con la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 para el Incoloy-800.

Intensidad relativa de la señal:

◦ traza • baja •• media ••• alta

Como ya se indicó, el punto de fusión de esta mezcla es de 788°C, por tanto a 700°C este agente corrosivo no ha sido fundido, por ello era esperado que una gran parte del Na_2SO_4 estuviera sin reaccionar. Como ya se dijo, el Na_2SO_4 no aparece en la tabla por no ser un producto de corrosión, sin embargo apareció una importante cantidad de él en la muestra obtenida a esta temperatura. También se pudo determinar la presencia de un vanadil vanadato del tipo $\text{Na}_8\text{V}_{24}\text{O}_{63}$, el cual ha sido reportado como un agente corrosivo de bajo potencial [15,30,31]. Los óxidos que se desarrollaron como una respuesta del material a protegerse fueron el Cr_2O_3 , Fe_2O_3 y la espinela NiFe_2O_4 . Al décimo día no se encontraron óxidos metálicos, lo cual se debió en

parte a la menor velocidad de oxidación que se presenta a esta temperatura, pero también puede ser por efecto de la disolución de los mismos por el sulfato de sodio. Solamente se encontró el $\text{Na}_8\text{V}_{24}\text{O}_{63}$ (vanadato de sodio) en el décimo día, por efecto de la reacción entre los dos compuestos que forman la mezcla, principalmente por la cantidad de Na_2SO_4 , que aún no se ha disociado a esta temperatura.

A 900°C la cantidad de Na_2SO_4 encontrada se redujo de manera importante respecto a la encontrada a 700°C . Este resultado se debió a que a 900°C el Na_2SO_4 ha sufrido una disociación en las especies Na_2O y SO_3 , con volatilidad de la última, y por tanto disminución del Na_2SO_4 . A 900°C se encontraron los mismos compuestos además del NiO , confirmando que la valencia de oxidación del Cr, Fe y Ni son +3, +3 y +2 respectivamente.

II.3.2.2) Incoloy-800 – 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 700°C y 900°C .

700°C	$\text{Na}_8\text{V}_{24}\text{O}_{63}$	NiFe_2O_4	Fe_2O_3	NiCr_2O_4	FeV_2O_4	NiO	1.1.5	NaV_2O_8	$\text{NaV}_6\text{O}_{15}$
1er. día		°					•	•	•••
5º. día	•••	•	••			•			
10º. día	•	••	•••	••	•••				

900°C	NiO	FeV_2O_4	NiCrO_4	NiFe_2O_4	Fe_2O_3	$\text{Na}_8\text{V}_{24}\text{O}_{63}$
1er. día		•••			•	°
5º. día		••	•••	•••	•••	°
10º. día	•	••	•••	•••		•

Tabla II.4. Compuestos de los productos de corrosión con la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 para el Incoloy-800.

Beta vanadil vanadato de sodio 1.1.5. = $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$

Intensidad relativa de la señal:

° traza • baja •• media ••• alta

En los casos expuestos a la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 y sobre todo a 700°C se observa una mayor presencia de vanadio en los compuestos que componen los productos de corrosión. La caracterización química de la mezcla 80% mol V_2O_5 -20% Na_2SO_4 , presentada por J. Porcayo [2] confirma que esta es altamente agresiva debido a que es precursora de la formación de los vanadil vanadatos de sodio complejos del tipo $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ (beta vanadil vanadato) y $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 11\text{V}_2\text{O}_5$ (gama vanadil vanadato), consideradas las especies más corrosivas de las sales de vanadio. El análisis químico de esta mezcla se hizo mediante difracción de rayos X, después de haber sometido a la mezcla a tratamiento térmico en un intervalo de temperaturas de 600 - 1000°C . Algunos otros investigadores [15,30,31] han encontrado que a temperaturas en un intervalo de 450 - 600°C se forman compuestos de Na-O-V con bajos puntos de fusión, del orden de 625°C , como el del beta vanadil vanadato que aquí aparece. A 700°C se presenta un número mayor de compuestos que a 900°C , lo cual puede deberse a que algunos de ellos como el $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$, que funde a 625°C , ha empezado a evaporarse. Los óxidos formados fueron

el Fe_2O_3 , el NiO y las espinelas NiFe_2O_4 , NiCr_2O_4 , todos ellos reaccionando con valencias iguales a las del caso 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 .

II.3.2.3) HK-40m – 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700°C y 900°C.

700°C	NiFe_2O_4	Cr_2O_3	Fe_2O_3	NiO
1er. día	••	•••	•••	
5°. día	•••	•••	•	
10°. día		•••	•••	•

900°C	NiFe_2O_4	Cr_2O_3	Fe_2O_3	NiO	FeCr_2O_4
1er. día		•••	•••		••
5°. día		•	•••		◦
10°. día	•••	••		◦	

Tabla II.5. Compuestos de los productos de corrosión con la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 para el HK-40m.

Intensidad relativa de la señal:

◦ traza • baja •• media ••• alta

En ambas temperaturas se presentaron los mismos compuestos, a excepción de que a 900°C también se presentó la espinela FeCr_2O_4 . El óxido que se encontró en mayor cantidad es el Cr_2O_3 , seguido del Fe_2O_3 y en menor cantidad el NiO . Mostrando que el Cr_2O_3 , actúa como óxido protector predominantemente. A ambas temperaturas y mayormente a 700°C se encontró una cantidad importante de Na_2SO_4 .

II.3.2.4) HK-40m – 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 600°C y 700°C.

600°C	1.1.5	5.1.11	$\text{Na}_8\text{V}_{24}\text{O}_{63}$	Cr_2O_3	Fe_2O_3
1er. día	••		•••	•	•
5°. día	•••		••	◦	◦
10°. día		•••	•••		◦

700°C	$\text{Na}_8\text{V}_{24}\text{O}_{63}$	Cr_2O_3	NiO	FeCr_2O_4	Fe_2O_3	NaV_2O_8
1er. día	•	•••	•	••		
5°. día	•	•••			••	•
10°. día	••	•••	◦		•	•

Tabla II.6. Compuestos de los productos de corrosión con la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 para el HK-40m.

Beta vanadil vanadato de sodio (1.1.5.) = $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$

Gama vanadil vanadato de sodio (5.1.11.) = $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 11\text{V}_2\text{O}_5$

Intensidad relativa de la señal:

◦ traza • baja •• media ••• alta

A 600°C se formaron en cantidades pequeñas los beta y gama 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 $5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{V}_2\text{O}_4\cdot 11\text{V}_2\text{O}_5$) con puntos de fusión de 625°C y 535°C respectivamente [19], y el vanadato de sodio $\text{Na}_8\text{V}_{24}\text{O}_{63}$ en cantidades importantes. Estos resultados eran esperados, ya que la formación de compuestos de vanadio de bajo punto de fusión se lleva a cabo cuando el V_2O_5 reacciona con el Na_2SO_4 , tal como ha sido reportado por J. Porcayo [2], quién mediante un estudio químico de la mezcla 80% V_2O_5 -20 Na_2SO_4 (en peso) después de haber sido tratada térmicamente, formó compuestos cuya estequiometría esta de acuerdo con arreglos del tipo NV_6 y NV_3 , cuyos compuestos que mejor los representan son el 1.1.5 y el 5.1.11. respectivamente. Nuevamente están presentes el Cr_2O_3 y el Fe_2O_3 . A 700°C se encontraron dos vanadatos de sodio el $\text{Na}_8\text{V}_{24}\text{O}_{63}$ y el NaV_2O_8 . En este caso se observa una importante cantidad de Cr_2O_3 y Fe_2O_3 , así como el NiO en menor cantidad, y la espinela FeCr_2O_4 . A esta temperatura la mezcla corrosiva está totalmente fundida, y por tanto más corrosiva que a 600°C, de esta manera la presencia de una mayor cantidad de Cr_2O_3 como principal óxido protector es notoria.

La aleación HK-40m posee 2.0% en peso de silicio, este elemento como ya ha sido mencionado es un aleante que favorece la resistencia a la corrosión a alta temperatura. En los análisis por difracción de rayos X no se encontró ningún compuesto de este elemento, probablemente por su baja concentración, que no es detectada por el Difractómetro. De manera similar, el Incoloy-800 posee 0.37% en peso de aluminio, pero por su baja concentración tampoco fue posible detectar alguno de sus óxidos.

II.4) CONCLUSIONES.

La técnica de pérdida de peso es una metodología convencional muy valiosa que ha sido aplicada desde hace varias décadas y hasta la fecha en la determinación de la resistencia a la corrosión de materiales metálicos en periodos largos. En este trabajo su aplicación se realizó para la obtención de cinéticas de corrosión con base en mediciones diarias en un lapso de diez días, lo que permitió obtener la variación de la velocidad de corrosión con el tiempo.

De acuerdo con los resultados de la velocidad de corrosión obtenida con la técnica de pérdida de peso, la aleación HK-40m resultó más resistente a la corrosión respecto al Incoloy-800 al ser expuestas a cualquiera de las dos mezclas corrosivas a ambas temperaturas. En general las dos aleaciones no presentaron tendencia a la pasivación, probablemente porque se requería mayor tiempo de exposición para observar este comportamiento, ya que solo al final de las pruebas se aprecia cierta tendencia a la pasivación, sobre todo en la exposición a la mezcla alta en sulfato. El HK-40m expuesto a la mezcla alta en vanadio a 600°C (donde la sal aún no estaba fundida) fue el único caso que mostró tendencia a pasivarse, por lo tanto puede ser recomendado para su uso en calderas que queman combustóleo, donde las superficies metálicas no deben exceder los 600°C. La aleación Incoloy-800 expuesta a la mezcla alta en vanadio a 900°C exhibió un comportamiento catastrófico (disolución total de la probeta), tal como lo comprobó Wong [1], esto coincide con los resultados reportados por Brooks et al. [12] en cuanto a que las aleaciones Fe-Cr-Ni no debieran ser utilizadas en atmósferas de gases productos de la combustión de combustóleo que se encuentran arriba de 700°C.

De los análisis por difracción de rayos X, puede concluirse que la capa de óxido que formaron ambos materiales estuvo compuesta principalmente por los siguientes óxidos: Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , y el NiO ; además de las espínelas: FeCr_2O_4 , NiFe_2O_4 , NiCr_2O_4 . Los principales elementos que constituyeron las aleaciones, que fueron el cromo, hierro y níquel presentaron las siguientes valencias de oxidación: +3, +3, +2 respectivamente. Para las dos aleaciones expuestas a la mezcla alta en sulfato a 700 y 900°C los productos de corrosión fueron óxidos y algunas espinales formadas por los principales elementos de las aleaciones; mientras que la exposición en la mezcla alta en vanadio además de estos óxidos se formaron compuestos en forma de vanadatos como: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$, $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 11\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_8\text{V}_{24}\text{O}_{63}$, NaV_2O_8 , de los cuales los dos primeros se conocen como agentes corrosivos muy agresivos. En este proyecto de tesis la realización de los análisis mediante DRX de los productos de corrosión, tuvo como primordial objetivo la determinación de las valencias de oxidación, ya que se utilizan para poder correlacionar corrientes electroquímicas con pérdida de masa. Por ello los productos de corrosión obtenidos para su análisis se consiguieron de la capa más cercana a la superficie corroída, debido a lo cual, no se obtuvieron compuestos de reacción entre los elementos metálicos con las especies del agente corrosivo, a excepción del caso del Incoloy-800 expuesto a la mezcla alta en vanadio, donde se detectó un óxido de hierro-vanadio.

REFERENCIAS.

- 1.- Wong-Moreno Adriana del C., "Corrosión de aleaciones resistentes a altas temperaturas expuestas a ceniza de combustóleo pesado", Tesis Doctoral, Facultad de Química-UNAM, (1998).
- 2.- J. Porcayo C., "Protección contra corrosión a alta temperatura por medio de recubrimientos base silicio aplicados por proyección térmica", Tesis de Doctorado, Facultad de Química-UNAM, (1998).
- 3.- M. G. Amaya M., "Propiedades Mecánicas y Electroquímicas de aleaciones intermetálicas FeAl a altas temperaturas", Tesis Doctoral, Facultad de Química-UNAM, (1999).
- 4.- E. Otero, A. Pardo, J. Hernáez 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 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ ", Rev. Metal. Madrid, 26(1), pp 26-30, pp. (1990).
- 5.- A. Pardo, E. Otero, F.J. Pérez, J.F. Alvarez y M.V. Utrilla, "Estudio de la cinética de corrosión a alta temperatura de las superaleaciones In-657 y HK-40 en presencia de la mezcla eutéctica fundida $82\%\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{-}18\%\text{V}_2\text{O}_5$ ", Rev. Metal. Madrid 29(5), pp. 300-306, (1993).
- 6.- S. Haro Rodríguez, "Factores microestructurales que dificultan la soldabilidad del HK-40 mejorado", Tesis Doctoral-UAEM, (2000).
- 7.- G. Gao, F.H. Stott, J.L. Dawson, and D. M. Farrel. "Electrochemical monitoring of High-Temperature molten salt corrosion", Oxidation of metals, Vol. 33, Nos. 1-2, pp. 79-94, (1990).
- 8.- A. Nishikata and S. Haruyama, "Electrochemical monitoring of the corrosion of Ni, Fe, and their alloys in molten salts", CORROSION-NACE, Vol. 42, Num. 10, pp. 576-584, (1986).
- 9.- Cheng Xiang WU, Atsushi Nishikata and Tooru Tsuru, "AC impedance and electrochemical techniques for evaluating hot corrosion resistance", High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Protective Coatings", Y. Saito, B. Onay and T. Maruyama (eds.), Elsevier Science Publishers B.V., pp. 221-225, (1992).
- 10.- P. E. Doherty, D.C.A. Moore, "An application of Advanced Electrochemical Monitoring to Corrosion of Heat Exchanger Tubing", 4th International Symposium Environmental Degradation of Materials in Power Systems, Jekyll Island, Georgia, pp.13/65-77, (1989).
- 11.- A. Wong-Moreno, R.I. Marchán Salgado, L. Martínez, "Molten Salt Corrosion of heat resisting alloys", Corrosion/95 (NACE International), Paper 465, pp. 465/1-16, (1995).
- 12.- S. Brooks, J.M. Ferguson, D.B. Meadowcroft and C.G. Stevens, "Corrosion above 700°C in oil-fired combustion gases", Materials and Coatings to Resist High Temperature Corrosion, D. R. Holmes and A. Rahmel (eds.), Applied Science Publishers LTD, pp 121-138, (1978).
- 13.- G. W. Cunningham and Anton deS. Brasunas, "The effects of Contamination by Vanadium and Sodium Compounds On the Air-Corrosion of Stainless Steel", Corrosion, Vol. 12, num. 8, pp. 389t-405t, (1956)
- 14.- 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, pp. 17-23, (1957).
- 15.- P.A. Alexander and R.A. Marsden. "Corrosion of superheater materials by residual oil ash", on the mechanism of corrosion by fuel impurities, L.M. Wyatt and G.J. Evans (eds). Butterworths, Marchwood, pp. 542-555, (1963).

- 16.- Richard A. Corbett, "Immersion" Corrosion tests and standards manual: Application and Interpretation", Robert Baboian, Editor. ASTM Manual Series: MNL 20, Chapter 9. pp. 98-105, (1995).
- 17.- ASTM Standard G1: Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating corrosion test specimens, (1994).
- 18.- ASTM Standard G31: Practice for Laboratory immersion corrosion testing of metals, (1995).
- 19.- A. Wong-Moreno, Y. Mujica Martínez, L. Martínez, "High temperature corrosion enhanced by residual fuel oil ash deposits", Corrosion/94 (NACE International), Paper 185, pp 185/1-13, (1994).
- 20.- A. de S. Brasunas, "Testing and Inspection", Corrosion Basics, An Introduction". An Official NACE Publication, Chapter 14, pp.309-333, (1984).
- 21.- Powder Diffraction Data File. – Inorganic phases. L. G. Berry, editor. Publication of the Joint committee on powder diffraction standards.
- 22.- W. D. Halstead, "Progress review No. 60: Some chemical aspects of fireside corrosion in oil-fired boilers", Journal of the Institute of Fuel, pp. 234-239, (1970).
- 23.- J.R. Wilson, "Understanding and preventing fuel ash corrosion", CORROSION/76 (NACE International), Paper 12., pp. 12/1-23, (1976).
- 24.- L. B. Pfeil, "Corrosion of heat-resisting alloys in the presence of fuel-oil ash", British Petroleum Equipment News, Vol. 7, No. 4-5, pp. 54-69, (1957).
- 25.- V.S. Hwang and R.A. Rapp, "Thermochemistry and solubilities of oxides in sodium sulfate-vanadate solutions", Corrosion, Vol 45, No. 11, pp. 933-937, (1989).
- 26.- D.A. Pantony and K.I. Vasu, "Studies in the corrosion of metals Under Melts - III. Kinetics of the corrosion of pure metals under molten vanadium pentoxide", Journal Inorganic Nuclear Chemistry, Vol. 30, pp. 755-779, (1967).
- 27.- R. A. Rapp and Y. S. Zhang, "Hot Corrosion of Materials – Fundamental Aspects", Trans. Technological Publications, Molten Salt Forum, Vols. 5-6, pp. 25-38, Switzerland 1998.
- 28.- Robert A. Rapp and YU. S. Zhang, "Electrochemical Studies of Hot Corrosion of Materials", Corrosion, Proceedings of the First Mexican Symposium on Metallic Corrosion, Paper 12, pp 90-99, Mérida Yucatán México, (1994).
- 29.- Robert A. Rapp. "Hot Corrosion of Materials", High Temperature Science, Vol. 27, pp. 355-367, (1990).
- 30.- N.J.H. Small, H. Strawson and A. Lewis, "Recent advances in the chemistry of fuel oil ash", International conference on the mechanism of corrosion by fuel impurities, L.M. Wyatt and G.J. Evans (eds), Butterworths, Marchwood, pp. 238-253, (1963).
- 31.- J. Bellan and S. Elghobashi, "Fuel-Composition effects on High-Temperature Corrosion in Industrial-Commercial Boilers and Furnaces: a Review", Transactions of the ASME, Vol. 107, pp. 744-757, (1985).

RESUMEN DEL CAPÍTULO III

El objetivo principal de este capítulo fue presentar una comparación de las velocidades de corrosión de los materiales Incoloy-800 y HK-40m mediante cinéticas de corrosión a un tiempo máximo de 10 días, las cuales se obtuvieron al aplicar dos técnicas: la electroquímica de resistencia a la polarización lineal (Rpl) y la convencional de pérdida de peso (PP). El propósito de la comparación entre las dos técnicas fue determinar la confiabilidad en el uso de la técnica electroquímica. Las condiciones de prueba fueron las siguientes: exposición en dos mezclas corrosivas: 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 y 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 en un intervalo de temperaturas variable según la aleación de 600 a 900°C. Como complemento en el estudio de la corrosión por sales fundidas a alta temperatura, también se aplicó la técnica electroquímica de curvas de polarización potenciodinámicas y se realizaron análisis de las probetas corroídas mediante el microscopio electrónico de barrido (MEB). Al final, y con base en la discusión de resultados presentada a lo largo del capítulo y en los resultados de DRX (capítulo II), se proponen mecanismos de corrosión para algunos de los sistemas estudiados.

Se presentó una comparación de la velocidad de corrosión mediante la técnica electroquímica de Rpl y la técnica convencional de pérdida de peso de los ocho sistemas en estudio. La característica más notoria que mostró esta comparación es que las velocidades de corrosión obtenidas mediante Rpl fueron mayores que las obtenidos con PP, a excepción del caso Incoloy-800 a 700°C expuesto en la mezcla alta en sulfato, donde se presentó un comportamiento contrario. Esta diferencia puede deberse a que el proceso de corrosión fue controlado puramente por difusión, (comportamiento que solo fue observado en este caso) resultado que se determinó mediante la técnica de impedancia electroquímica. La técnica electroquímica de Rpl presentó ciertas limitaciones que fueron consideradas en el análisis de los resultados, algunas de las más importantes se mencionan a continuación: i) las pendientes Tafel pueden tener un error debido a la resistencia de la solución, ii) presencia de valencias variables en los procesos electroquímicos de oxidación del metal, u oxidación de algunas otras especies electroactivas además de las provenientes del metal, iii) algunos sistemas no fueron controlados por transferencia de carga, por ello la aplicación de la ecuación de Stern y Geary (derivada para reacciones controladas por activación), puede ser una fuente de error, iv) probable error al aplicar la ley de Faraday que asume que todos los componentes de la aleación se oxidan a la misma velocidad cuando la aleación se corroe, v) el comportamiento no totalmente iónico de las sales altas en vanadio, que puede provocar problemas en las mediciones electroquímicas.

La comparación de velocidades de corrosión obtenidas mediante las dos técnicas demostró que las diferencias de cuatro casos en estudio estuvieron dentro del mismo orden de magnitud, mientras que de los otros cuatro casos las diferencias fueron de un orden de magnitud (principalmente casos expuestos en alto vanadio). Aunque los resultados cuantitativos mostraron diferencias notorias, la comparación de resultados entre las dos técnicas mostraron algunos aspectos cualitativos donde se observó similitud: i) a través de las dos técnicas se determinó que las mayores velocidades de corrosión se obtuvieron con la mezcla alta en vanadio, ii) se determinó que el proceso de corrosión para las dos mezclas corrosivas fue activado con la temperatura, iii) en general las mayores diferencias en los resultados con las dos técnicas fueron observadas en los casos expuestos en la mezcla alta en vanadio, iv) en ambas técnicas, las

mayores diferencias se obtuvieron para la aleación Incoloy-800, la cual resultó menos resistente, v) el comportamiento cualitativo de las velocidades de corrosión con respecto al tiempo, fue semejante mediante las dos técnicas.

El análisis de resultados de las micrografías y mapeos de las probetas corroídas obtenidas mediante MEB se presentan a través de la propuesta de mecanismos de corrosión. Esta propuesta también está soportada por los resultados de los análisis de DRX y los resultados de las velocidades de corrosión. Los mecanismos propuestos en esta tesis para los casos en alto sulfato mostraron que el proceso de corrosión fue debido principalmente a procesos simultáneos de oxidación-sulfidación, y como proceso secundario la disolución de los óxidos metálicos. Las dos aleaciones desarrollaron principalmente un óxido de cromo como costra protectora, además la aleación HK-40m desarrolló una capa de óxido de silicio, aunque ésta no fue continua. En la capa de óxidos se observaron sulfuros disueltos. Las dos aleaciones presentaron sulfidación interna, el Incoloy-800 presentó una asociación del azufre con el níquel y con cromo, a pesar de que la concentración de cromo había sido disminuida por el proceso de oxidación, lo cual probablemente fue posible por su alta concentración de cromo. El HK-40m presentó sulfidación interna solamente asociada con el cromo. El Incoloy-800 a 700°C sufrió un mayor grado de sulfidación interna que a 900°C, lo cual fue debido a la descomposición del Na_2SO_4 a temperaturas mayores a 880°C, donde el SO_3 tiende a volatilizarse, lo cual convierte a la sal en más básica y por tanto menos corrosiva, además como la especie SO_3 se pierde, hay menos cantidad de azufre, el cual produce la sulfidación. Es probable que en estos sistemas se formen eutécticos del tipo $\text{Ni-Ni}_3\text{S}_2$ o $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NiSO}_4$, sin embargo, por la falta de microanálisis en la región metal-costra, no fue posible demostrar su existencia. La disolución de los óxidos metálicos se demostró con la presencia de Cr, Ni, y Fe en los productos de corrosión, donde el azufre y el sodio también estaban presentes.

En relación al mecanismo de corrosión del HK-40m expuesto en alto vanadio, la costra protectora estuvo formada por óxidos de cromo y níquel, y no de SiO_2 como se observó en la exposición con la mezcla alta en sulfato. Esto muestra que esta aleación se protege de diferente manera en presencia de mezclas corrosivas con concentraciones opuestas de Na_2SO_4 y V_2O_5 . En el análisis de los productos de corrosión realizados mediante DRX, se confirmó la presencia de compuestos tipo NV_3 y NV_6 , los cuales indujeron un proceso de oxidación acelerada y disolución de los óxidos metálicos. No hubo evidencia de sulfidación.

La investigación experimental y de análisis reportada en este capítulo ha permitido conocer ampliamente el comportamiento de sistemas de sales fundidas a alta temperatura. La comparación de resultados entre la técnica electroquímica de Rpl y PP mostró características de gran interés que ayudan en la toma de decisiones para la aplicación de técnicas electroquímicas en sales fundidas. Finalmente se ha hecho una contribución importante en el estudio de los mecanismos de corrosión en mezclas con concentraciones opuestas de Na_2SO_4 y V_2O_5 , que permiten entender más a fondo el fenómeno de corrosión.

CAPÍTULO III

TÉCNICAS DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL Y CURVAS DE POLARIZACIÓN.

III.1) INTRODUCCIÓN.

Un caso particular de corrosión es el que se presenta sobre las superficies metálicas de tubos de intercambiadores de calor y partes no refrigeradas de las calderas que queman combustibles pesados. Este tipo de corrosión es inducido por sales fundidas depositadas sobre superficies a alta temperatura; estas sales se comportan como electrólitos, es decir conductores iónicos que transportan la corriente debido a su movimiento, por tanto los procesos de corrosión son de naturaleza electroquímica por involucrar la transferencia de electrones [1-9]. Debido a las aseveraciones anteriores, es posible realizar investigación de este fenómeno mediante técnicas electroquímicas, principalmente en la obtención de velocidades de corrosión, tipo de corrosión y mecanismo controlante del proceso de corrosión. En esta sección se presentan conceptos teóricos sobre los procesos de corrosión electroquímicos y se muestra información relevante sobre las técnicas que aquí conciernen.

Las bases teóricas de las pruebas de corrosión electroquímicas se derivan de la teoría del potencial mixto [10]. En esencia esta teoría separa las reacciones de corrosión de oxidación y reducción y postula que la velocidad de todas las reacciones de oxidación es igual a la velocidad total de todas las reacciones de reducción que se llevan a cabo sobre la superficie del material. Las reacciones de oxidación, denominadas también anódicas, pueden ser representadas por la reacción general:



Mediante este tipo de reacciones se remueve un átomo metálico de la superficie a corroerse, el cual al oxidarse se transforma en su ión, siendo el número de electrones producidos igual a la valencia del ión metálico que se genera. La teoría del potencial mixto propone que todos los electrones generados por las reacciones anódicas deben ser consumidos por las reacciones de reducción o catódicas. Un término muy usado en el estudio de la corrosión por técnicas electroquímicas es el potencial mixto, el cual se deriva de la teoría del potencial mixto, y también es llamado potencial de corrosión, denominado con el símbolo E_{corr} , y se define como aquél en el cual las velocidades totales de todas las reacciones anódicas son iguales a las velocidades totales de todas las reacciones catódicas. La densidad de corriente a E_{corr} se le llama densidad de corriente de corrosión i_{corr} , y es una medida de la velocidad de corrosión.

Antes de hacer una revisión de las técnicas electroquímicas es necesario hacer algunas observaciones sobre las ventajas y desventajas en el uso de este tipo de técnicas.

Ventajas y Desventajas de Técnicas Electroquímicas a alta Temperatura [11-12].

Ventajas:

- En términos generales las técnicas electroquímicas son métodos modernos suficientemente sensibles e inmediatos que permiten monitorear velocidades de corrosión, corrosión por picadura o generalizada, así como información sobre los procesos controlantes que pueden ayudar a proponer mecanismos de corrosión.
- Se obtiene rápida respuesta a la corrosión, comparada con pruebas de pérdida de peso.
- Ofrecen una forma rápida para acelerar los procesos de corrosión.
- Se usan para medir velocidades de corrosión sin quitar el espécimen del medio ambiente corrosivo, evitando perturbaciones significativas, aunque algunas de ellas como las curvas de polarización potenciodinámicas podrían también perturbar al sistema.
- Se puede obtener el comportamiento de la velocidad de corrosión en función del tiempo.
- Se puede obtener información instantánea respecto a la cinética de los procesos de corrosión, y respecto a los procesos controlantes.
- Se puede determinar si la corrosión se presenta en forma uniforme o localizada.
- Son rápidas y su costo es relativamente bajo. Actualmente se cuenta con equipos modernos de rápida respuesta, capaces de proporcionar información suficientemente confiable.

Desventajas:

- La velocidad de corrosión medida es un promedio de toda el área expuesta del metal o aleación.
- Los especímenes (electrodos de trabajo) deben permanecer en el electrolito hasta que todos los electrodos muestren alguna continuidad eléctrica a través del electrolito.
- Se requiere la presencia de un electrolito.
- Los electrodos deben estar aislados para evitar contacto eléctrico con otros conductores presentes en la celda electroquímica.

III.2) TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS:

III.2.1) Curvas de Polarización Potenciodinámicas (CP).

Puesto que la corrosión por sales fundidas es considerada un fenómeno electroquímico, el mecanismo de corrosión se lleva a cabo mediante dos reacciones distintas: la anódica de oxidación que consiste en la disolución del metal M (Ec. III.1), y la catódica que consiste en la reducción de una especie oxidante Ox, ambas ocurriendo en la superficie metálica [13-14].



Los electrones producidos en la reacción anódica son consumidos por la reacción catódica. La corriente de corrosión es la corriente entre los sitios anódicos y catódicos y ambos procesos ocurren en sitios microscópicos adyacentes sobre la superficie del metal, de tal modo que conectar un equipo en este circuito puede resultar imposible. Las mediciones directas de la corriente de corrosión generalmente no son posibles, por lo que se hace necesario aplicar una diferencia de potencial respecto al potencial de corrosión E_{corr} . Las velocidades de estas reacciones, en general medidas por la corriente i , dependen del potencial de electrodo E . El efecto de aplicar un sobrepotencial al electrodo respecto al potencial libre de corrosión puede ser representado mediante una gráfica en cuya ordenada se presenta el potencial y en la abscisa el logaritmo de la densidad de corriente. Esta gráfica muestra una relación lineal entre el logaritmo de esta última y el potencial (Figura III.1) y es del tipo semi-logarítmica, a la cual se le denomina curva de polarización. A cualquier potencial, la densidad de corriente medida es la suma de las corrientes anódica y catódica. A potenciales menores que el potencial libre de corrosión E_{corr} , la respuesta se debe principalmente a la reacción catódica; mientras que a potenciales mayores a E_{corr} , la respuesta es debida principalmente a la reacción anódica. Al aplicar un sobrepotencial las áreas catódicas y anódicas son importantes, ya que la disolución del metal produce una corriente que al ser dividida entre el área anódica o catódica respectivamente se obtiene una densidad de corriente I en unidades de amperios/cm², que es generalmente como se obtiene la velocidad de corrosión por medio de técnicas electroquímicas. En una situación ideal ambas contribuciones serían una simple línea recta-exponencial, en la práctica una o ambas pueden ser no lineales debido a procesos de transferencia de masa, o a la formación de una capa de óxido. Frecuentemente sobre una región arriba o abajo de E_{corr} , la corriente es proporcional al exponencial del potencial, por consiguiente en una gráfica semi-logarítmica la respuesta es lineal.

Mediante las curvas de polarización es posible obtener la densidad de corriente I_{corr} correspondiente al potencial de corrosión E_{corr} , al aplicar la metodología de extrapolación Tafel [10]. Para obtener las curvas anódicas y catódicas, el electrodo en prueba tiene que ser polarizado apreciablemente lejos de su estado natural, esto por si solo puede causar cambios irreversibles en el electrodo dañando la superficie metálica.

La velocidad de corrosión en el potencial libre de corrosión se puede obtener de mediciones de polarización solamente si las partes anódicas y catódicas de la corriente total siguen el comportamiento de la ecuación de Tafel [14,15]:

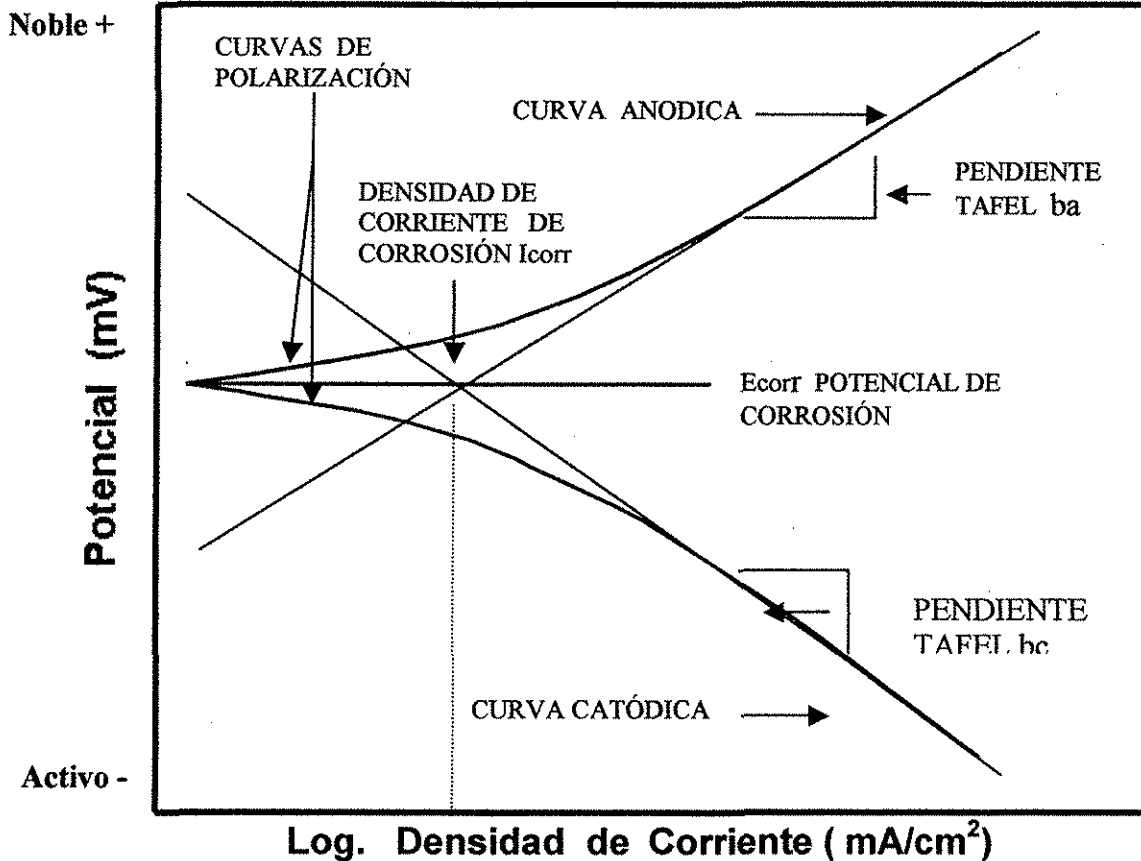


Figura III.1. Curva de polarización típica y método de extrapolación Tafel ^[15].

$$E = a + b \log I \quad (III.3)$$

donde:

E es el potencial del electrodo (espécimen)
 I es la densidad de corriente de la reacción electroquímica
 a y b son constantes.

La constante b frecuentemente se refiere a la pendiente de Tafel y se expresa en volts sobre década. La densidad de corriente neta en el espécimen está relacionada con las densidades de corriente de las reacciones electroquímicas que están ocurriendo en la superficie del material:

$$I_{\text{neta}} = I_a - I_c \quad (III.4)$$

I_a = densidad de corriente anódica
 I_c = densidad de corriente catódica

Un caso especial es cuando un metal se corroe espontáneamente, es decir sin aplicar ninguna diferencia de potencial, dando origen a que las contribuciones anódica y catódica sean iguales pero de diferente signo, ocasionando una corriente neta igual a cero [14].

$$\sum i_a + \sum i_c = 0 \quad (III.5)$$

Esta condición se denomina corrosión libre, y ocurre en el potencial libre de corrosión. La reacción de corrosión real que conduce al daño por corrosión es la reacción anódica de disolución metálica. Las velocidades de las reacciones parciales se pueden determinar mediante la corriente total medida en un circuito externo, el valor de esta corriente será muy cercano a la velocidad de la reacción anódica si el potencial es movido positivamente respecto al potencial libre de corrosión, y será muy cercano a la velocidad de la reacción catódica si es movido negativamente respecto al potencial de corrosión libre. La polarización anódica incrementa la velocidad de corrosión en el metal, de tal modo que la prueba es destructiva si se lleva a cabo por periodos largos y sobrepotenciales de magnitud importante [15].

Cuando el espécimen en prueba se polariza, el comportamiento de la corrosión será influenciada por el potencial aplicado y puede diferir del comportamiento normal correspondiente al balance entre las reacciones de transferencia de carga anódica y catódica del metal que no ha sido polarizado. La relación de corriente contra potencial para los procesos electroquímicos controlados por transferencia de carga, de los electrodos anódicos y catódicos por separado están determinados por la siguiente ecuación general [10]:

$$I = I_0 \exp b (E - E_0) \quad (III.6)$$

I_0 es la densidad de corriente correspondiente a la velocidad de la reacción de transferencia de carga en el potencial de referencia E_0 , b es un parámetro que tiene signo positivo para la reacción anódica y negativo para la reacción catódica. I_0 y b son constantes determinadas para cada metal y medio ambiente, y ambos dependen de la temperatura. Como ya se mencionó, la densidad de corriente neta de un espécimen está relacionada con las densidades de corriente de las reacciones electroquímicas que ocurren sobre la superficie del espécimen (Ec. III.4). Así pues, aplicando la ecuación III.6 a la relación de la ecuación III.4, la ecuación resultante para los procesos de corrosión que relaciona la corriente de corrosión I neta para un electrodo metálico polarizado en función del potencial E , la cual ha sido derivada por Wagner y Traud es la siguiente [10-12].

$$I = I_{\text{corr}} [\exp (2.303 (E - E_{\text{corr}})/b_a) - \exp (-2.303 (E - E_{\text{corr}})/b_c)] \quad (III.7)$$

donde b_a y b_c son las pendientes de Tafel para los procesos de transferencia de carga anódicos y catódicos respectivamente, I_{corr} la densidad de corriente de corrosión, y E_{corr} el potencial de corrosión.

A muy grandes sobrepotenciales anódicos y catódicos la ecuación III.7 puede ser transformada en forma de expresiones Tafel [10]:

$$\eta_a = b_a \log (I / I_{\text{corr}}) \quad (\text{III.8})$$

$$\eta_c = -b_c \log (I / I_{\text{corr}}) \quad (\text{III.9})$$

Siendo η_a y η_c los sobrepotenciales anódicos y catódicos respectivamente. Así mismo estas ecuaciones son solo válidas para una sola reacción anódica o catódica respectivamente.

Si el electrodo de trabajo es linealmente polarizado en dirección anódica el primer término de la ecuación (III.7) es el dominante, similarmente si la variación de potencial es negativa, el segundo término será el dominante. Si las regiones lineales de ambos procesos son extrapoladas al potencial de corrosión tal como se muestra en la Figura III.1 (extrapolación Tafel), interceptará a la corriente de corrosión I_{corr} , que representa la velocidad de corrosión en términos de la densidad de corriente. También se pueden determinar los valores de las pendientes anódica b_a y catódica b_c que son las tangentes de cada una de las curvas de polarización, positiva para la anódica y negativa para la catódica.

Las curvas de polarización pueden obtenerse mediante la aplicación al electrodo de trabajo de un potencial de por lo menos ± 100 mV respecto al potencial de corrosión para obtener valores de la corriente de corrosión I_{corr} y las pendiente de Tafel b_a y b_c [16-18], aunque algunos autores prefieren extender este rango a ± 300 mV [5] ya que permite un procedimiento mas simple para analizar los resultados. Las curvas de polarización se obtienen bajo condiciones potenciodinámicas donde la magnitud del sobrepotencial y la velocidad de barrido se determinan empíricamente, de tal modo que permita la adecuada precisión en la determinación de la corriente de corrosión, intentando que la perturbación del electrodo sea mínima.

En este proyecto, la obtención de curvas de polarización mediante la aplicación de pruebas electroquímicas potenciodinámicas son necesarias para la determinación de las pendientes de Tafel b_a y b_c , mismas que se requieren en la conversión de la resistencia a la polarización lineal (ohms.cm²) a densidad de corriente (Amperios/cm²) en la técnica de Rpl, la cual se tratará en la siguiente sección, donde se ampliará más sobre la necesidad de las pendientes Tafel.

III.2.2) Resistencia a la Polarización Lineal (Rpl).

Esta técnica requiere la aplicación de pequeñas diferencias de potencial respecto al potencial de corrosión sobre el electrodo de trabajo para medir la corriente que este tipo de cambios produce. La principal consideración es que la pendiente potencial-densidad de corriente es aproximadamente lineal en una región pequeña (± 10 mV) con respecto al potencial de corrosión E_{corr} , de tal modo que en un intervalo pequeño de potencial el comportamiento de la curva es muy cercana a la linealidad, tal como se muestra en la Figura III.2.

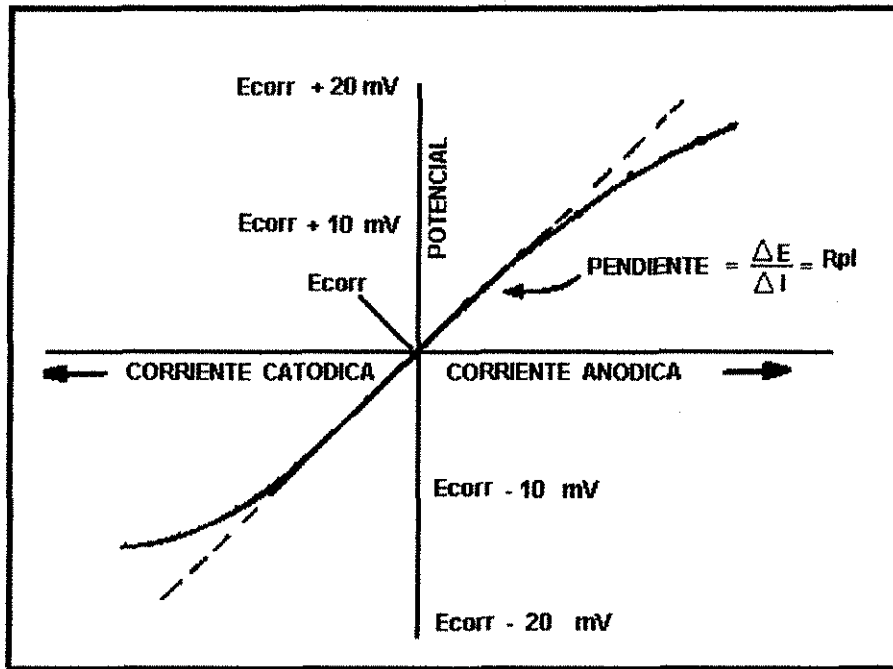


Figura III.2. Método de la resistencia a la polarización lineal.
[13]

La resistencia a la polarización R_{pl} de un electrodo que se está corroyendo está definida como la pendiente de una curva potencial E vs. densidad de corriente i en el potencial de corrosión E_{corr} , donde i es la densidad de corriente correspondiente a un valor particular de ΔE , y $\Delta E = E - E_{corr}$ es la polarización del potencial de corrosión [11].

$$R_{pl} = \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial i} \right)_{\Delta E=0} \quad (III.10)$$

La pendiente de esta curva en términos del potencial dividido por la densidad de corriente tienen unidades de ohms.cm^2 (resistencia.área) y se le conoce como resistencia a la polarización lineal R_{pl} , la cual es inversamente proporcional a la densidad de corriente en el caso de una reacción sencilla controlada por transferencia de carga. Esta variable está relacionada con la densidad de corriente de corrosión mediante la ecuación de Stern y Geary [3,10,14,15,19-21]:

$$I_{corr} = \frac{B}{R_{pl}} \quad (III.11)$$

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad (\text{III.12})$$

B está determinada en función de las pendientes de Tafel b_a y b_c :

i_{corr} = Densidad de corriente de corrosión ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

R_{pl} = Resistencia a la transferencia de carga ($\text{ohms}\cdot\text{cm}^2$)

b_a, b_c = Pendientes de Tafel (voltios/década)

Como se observa, la constante de proporcionalidad B es calculada mediante las pendientes de Tafel, y éstas deben ser determinadas mediante las curvas de polarización potenciodinámicas. La técnica de resistencia a la polarización lineal, al igual que la técnica electroquímica de curvas de polarización, utiliza una fuente de corriente directa. La técnica de R_{pl} es útil porque permite medir la densidad de corriente instantánea y directamente del electrodo de trabajo, además puede aplicarse para determinar el tiempo de rompimiento de la capa de óxido, observando un cambio repentino e importante en el valor de R_{pl} . Sin embargo, la suposición de que la pendiente potencial contra densidad de corriente es lineal en un rango de $\pm (10-30)$ mV puede producir cierto error en el caso de no cumplir con la linealidad. Así mismo, debe hacerse notar que las medidas experimentales de R_{pl} presentan contribuciones de resistencias óhmicas como las del electrólito (sales fundidas); si estas resistencias no se compensan, un error puede ir asociado al cálculo de i_{corr} . Por lo anteriormente dicho es recomendable para cada sistema metal-electrólito calibrar el método por medidas simultáneas de pérdida de masa [21]. La validez en la determinación de la velocidad instantánea de corrosión por medio de R_{pl} no es universal, sin embargo este método presenta innumerables ventajas prácticas:

- La posibilidad de conocer la velocidad de corrosión en el momento mismo en el cual se realiza la medición.
- La rapidez en las medidas, su sensibilidad en la detección de cambios en el sistema, la posibilidad de registro, y por tanto de seguir la evolución de la velocidad instantánea bajo las condiciones del sistema.
- Automatización de las Pruebas.

Como ya se mencionó, al aplicar la Técnica de Resistencia a la Polarización Lineal se obtiene la Resistencia a la Polarización en función del tiempo en unidades de $\text{ohms}\cdot\text{cm}^2$, esta variable puede convertirse a densidad de corriente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) o corriente de corrosión en función del tiempo al aplicar la ecuación de Stern-Geary (Ecuación III.11). Con un manejo de datos adecuado también es posible aplicar la Ley de Faraday [10,22] para convertir datos de densidad de corriente a velocidad de corrosión ($\text{gr}/\text{cm}^2\text{día}$) o a pérdida de masa (gr/cm^2).

III.2.3) Antecedentes en el Uso de Rpl y CP en el Monitoreo de la Corrosión a Alta Temperatura.

Las técnicas de resistencia a la polarización lineal y curvas de polarización han sido ampliamente usadas a nivel nacional e internacional en el estudio de la corrosión por sales fundidas a alta temperatura, mayormente en la determinación de velocidades de corrosión de varios tipos de aleaciones a tiempos principalmente cortos. Por ejemplo, podemos mencionar algunos trabajos importantes como el realizado en Alemania por Ratzer-Scheibe [1] quien obtuvo curvas de polarización y aplicó la metodología de extrapolación Tafel para obtener datos de velocidad de corrosión de aleaciones base níquel a un tiempo menor a 24 horas, en una mezcla de sales de sulfato de sodio y de potasio a 900°C. En España, Pardo, Otero y colaboradores reportaron varios trabajos; en uno de ellos presentan velocidades de corrosión obtenidas mediante resistencia a la polarización Rpl, para la cual requirieron de las pendientes Tafel, mismas que obtuvieron experimentalmente de las curvas de polarización a varios tiempos que van desde 0.5 hrs. hasta 200 hrs. [5]. Los experimentos de Rpl fueron realizados en una mezcla corrosiva 60% mol V_2O_5 -40 Na_2SO_4 en un intervalo de temperatura de 627 a 827°C, exponiendo aleaciones Ni-Cr-Nb. En un segundo trabajo [23] se estudiaron las aleaciones IN-657, HK-40 y un acero inoxidable duplex expuestos en la misma sal pero a una temperatura de 723°C, donde aplicaron las técnicas electroquímicas de Rpl y curvas de polarización, además de la técnica convencional de pérdida de peso. En estas investigaciones también observaron el efecto del carbón agregando un 3% en peso de este elemento a la mezcla corrosiva. Sus resultados muestran comparaciones entre la técnica Rpl y pérdida de peso, encontrando que con esta última técnica las velocidades de corrosión son mayores, y atribuyendo este resultado a una limpieza química excesiva de las probetas corroídas obtenidas con PP. En otro de sus trabajos [6], también obtuvieron curvas de polarización para determinar las pendientes de tafel b_a y b_c , y aplicaron la técnica de Rpl a 200 hrs. en sales de pentóxido de vanadio y piro-sulfato de potasio a 500 y 550°C, para determinar velocidades de corrosión de las aleaciones IN-657 y HK-40. En Japón, Nishikata y Haruyama [19] realizaron pruebas cortas de 30 minutos de duración aplicando la técnica de Rpl y curvas de polarización en sales de sulfato de sodio y litio a 600°C, en el estudio de aleaciones base níquel, sus resultados muestran la densidad de corriente en función del tiempo. En Inglaterra Cutler y Grant [17] obtuvieron velocidades de corrosión mediante extrapolación Tafel a tiempos cortos, exponiendo la aleación IN-738 en sales de sulfatos alcalinos de litio, sodio y potasio a 823°C; en otro trabajo, Grant [18] estudió las aleaciones FSX-414 (base cobalto con 24.5% de cromo) y el IN-738 (base níquel con 16% de cromo) a 827°C en la misma mezcla de sulfatos alcalinos pero adicionando gases de SO_2 en un 2.5%. El tiempo de exposición fue de 2500 horas, aplicando técnicas electroquímicas de Polarización Lineal para obtener curvas de polarización y resistencia a la polarización lineal. Farrell y colaboradores [7] realizaron pruebas de polarización lineal a las aleaciones AISI 304H y ASTM SA 106-GdB. La primera aleación fue expuesta a una mezcla corrosiva Na_2SO_4 -10% $NaCl$ a 600°C obteniendo curvas de polarización a una hora de exposición, las cuales mostraron características electrónicas de la sal corrosiva, que atribuyeron a la cantidad de metal y óxido de metal disuelta en la sal fundida, ya que ésta normalmente muestra características iónicas. A la segunda aleación se le hicieron pruebas de oxidación/sulfidación con una mezcla gaseosa de SO_2 - SO_3 - O_2 a 590°C. A los resultados de ambas aleaciones se les aplicó el método de extrapolación Tafel para obtener la densidad de corriente.

En México, se han realizado varias investigaciones a través de tesis doctorales y de maestría, aplicando la técnica electroquímica de curvas de polarización potenciodinámica. En 1999 Amaya M. [24] realizó estudios de corrosión de aleaciones intermetálicas en una mezcla de sales fundidas 80%V₂O₅-20Na₂SO₄ (% en peso) en un intervalo de temperaturas de 600 a 900°C (cada 100°C), utilizando dos métodos para determinar velocidades de corrosión: curvas de polarización potenciodinámicas y pruebas de pérdida de peso por inmersión. Mediante el primer método obtuvo curvas de polarización anódicas y catódicas aplicando un sobrepotencial de ±2000 mV después de obtener un potencial de corrosión constante, lo cual ocurrió aproximadamente a 15-20 minutos de iniciada la exposición. Presentó un análisis del comportamiento de las curvas anódicas y catódicas, y determinó la densidad de corriente (mA/cm²) aplicando el método de extrapolación Tafel en un intervalo de ±300 mV con respecto al potencial de corrosión. Mediante la técnica de pérdida de peso obtuvo la pérdida de masa (mg/cm²) después de un tiempo de exposición de 200 horas a las mismas temperaturas que realizó las pruebas electroquímicas. No fue posible hacer una comparación entre las velocidades de corrosión obtenidas por ambas técnicas, ya que sus resultados indicaron que las velocidades de corrosión determinadas mediante la técnica de polarización no mostraron el comportamiento real de las aleaciones, debido a que tales velocidades no fueron válidas para periodos largos de exposición. En 1998 J. Porcayo [13] obtuvo curvas de polarización lineal a tiempos cortos exponiendo materiales recubiertos con aleaciones base silicio. Estas curvas las obtuvo aplicando un sobrepotencial de ±2000 mV, siendo su objetivo describir el comportamiento general del proceso de corrosión con base en las curvas anódicas y catódicas. En 1997 Almeraya C. [16] obtuvo curvas de polarización de los aceros SA213-T22 y SA213-TP347H expuestos en sales fundidas 80% V₂O₅-20%Na₂SO₄ en un intervalo de temperaturas de 540–680°C. Al igual que Amaya, aplicó el método de extrapolación Tafel para obtener la densidad de corriente de corrosión y con ella la velocidad de corrosión a un tiempo máximo de 40 hrs. Sus resultados mostraron que un aumento en la temperatura provoca un incremento en la velocidad de corrosión.

III.3) PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

III.3.1) Preparación de Especímenes:

La preparación de las sustancias corrosivas se hizo tal como se explica en el Capítulo II sección 2. La preparación de las probetas que se usan en técnicas electroquímicas es similar a las usadas en pérdida de peso (sección II.2.1), a excepción de que en el último paso las probetas son sometidas a una medición de área y no es necesario conocer su masa. Las medidas de las probetas que se utilizaron en las pruebas para la obtención de las curvas de polarización fueron de 2x4x5 mm, mientras que las probetas para pruebas de resistencia a la polarización lineal fueron de aproximadamente 3x5x15 mm., ambas en forma de paralelepípedo rectangular, diseño que ha sido utilizado por varios autores [2,5,18-20], a pesar de no ser la más recomendable, ya que puede introducir un tipo de corrosión por grieta debido a las aristas [11]. En el caso de las probetas usadas en esta investigación, las aristas y las esquinas se ligaron un poco para disminuir el efecto de geometría. Después de este paso las probetas se soldaron a un alambre de nicromel, el cual sirve como conductor eléctrico; esta probeta es el electrodo de trabajo o ánodo. El alambre de nicromel se colocó dentro de un tubo cerámico de alúmina, dejando a la probeta

expuesta por uno de los extremos del tubo; por el otro extremo se dejó una longitud de alambre de nicromel suficientemente largo para conectarlo al equipo de medición; las partes huecas entre la probeta y el tubo cerámico se sellaron con un cemento refractario. El espécimen así tratado permaneció durante 24 horas a temperatura ambiente y otras 24 horas a una temperatura de 80°C, con el propósito de que el cemento refractario perdiera humedad, se solidificara totalmente y se sellaran los poros, ya que en su estado natural el cemento es pastoso. Un detalle de este arreglo se presenta en la Figura III.3. La preparación de la celda electroquímica de cada experimento se llevó a cabo utilizando un electrodo de referencia y un auxiliar, los cuales se prepararon con alambres de platino de 0.5 mm. de diámetro, utilizados por su buen desempeño y estabilidad [2,3,7,13,16,24]. Los alambres de platino también se introdujeron en tubos cerámicos de alúmina para evitar contacto eléctrico entre ellos, permitiendo por un extremo la exposición al medio corrosivo, la longitud de alambre expuesta al medio corrosivo fue ajustada a la longitud de la probeta (entre 5 y 15 mm). Las partes huecas entre el alambre de platino y el tubo cerámico también fueron selladas con cemento refractario, dándole un tratamiento similar que al electrodo de trabajo. En el otro extremo del tubo se dejó una extensión de alambre que se conectó al equipo correspondiente. Las celdas electroquímicas fueron arreglos de tres electrodos [1-3,5-7,13,16,18,23,24] que se formaron con la unión mediante una abrazadera, de los tubos cerámicos que contenían en su interior a los tres electrodos.

III.3.2) Pruebas Electroquímicas.

En la realización de las pruebas electroquímicas se utilizó un horno eléctrico vertical con capacidad de hasta 1100°C, un potencióstato ACM Instruments Auto DC, además de una computadora personal que se utilizó como interfase y registrador de datos. El procedimiento en las pruebas fue el siguiente:

- 1.- Un crisol de cerámica de 20 ml que contenía la mezcla de sales corrosivas se colocaba sobre una base cerámica previamente puesta dentro de un horno eléctrico vertical.
- 2.- El horno se encendía y se llevaba a la temperatura de trabajo con una precisión de $\pm 4^\circ\text{C}$, la cual era monitoreada por medio de un termopar tipo K.
- 3.- Posteriormente, la celda electroquímica se introducía en el crisol con la sal fundida.
- 4.- Después de introducir la celda, se tomaba un tiempo más para que la temperatura volviera a estabilizarse. El hueco de la entrada del horno se tapaba con ladrillos refractarios dejando libres los extremos superiores de los electrodos que se conectaban al potencióstato; el cual a su vez estaba conectado a la computadora personal, medio por el que se proporcionaban los parámetros y se controlaba la prueba.

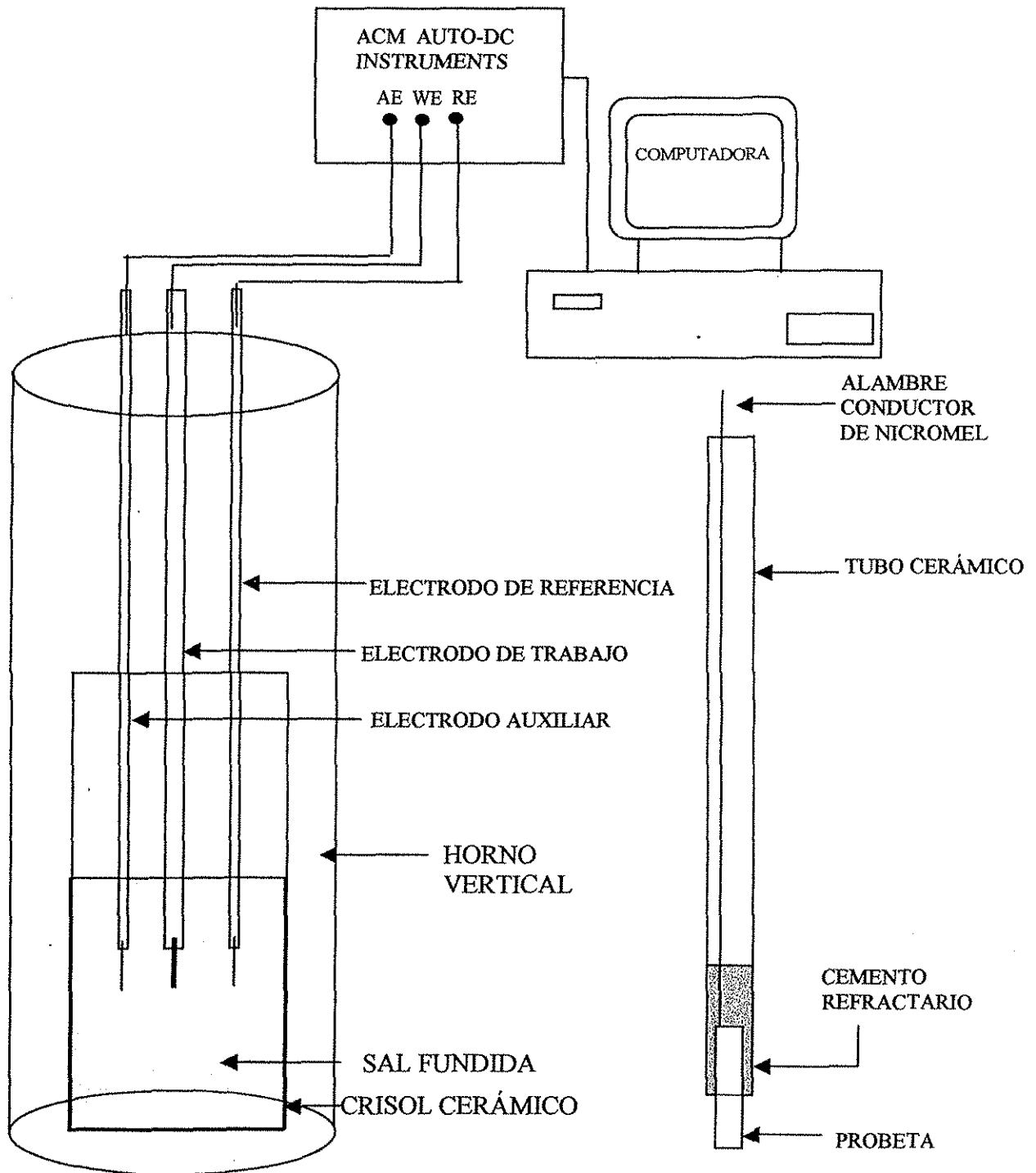


Figura III.3. Diagrama experimental de la celda electroquímica de tres electrodos para las técnicas electroquímicas de CP y Rpl.

Las pruebas de resistencia a la polarización lineal se realizaron bajo las siguientes condiciones: perturbación de ± 10 mV respecto al potencial libre de corrosión, velocidad de barrido de 1 mV/s [5,23], pruebas largas de 10 días, con toma de datos de Rpl cada 30 minutos. La temperatura y el potencial de corrosión requerían de alrededor de 40 minutos para mantenerse constantes antes del inicio de las pruebas. Esta prueba puede considerarse no perturbativa ya que se considera que el voltaje aplicado es pequeño, y que el sistema vuelve al equilibrio en un tiempo menor al tiempo entre cada toma de datos.

Para la obtención de las curvas de polarización, se aplicó un sobrepotencial al electrodo de trabajo en forma potenciodinámica, aplicando una rampa de potencial de ± 200 mV, a una velocidad de barrido de 1 mV/s. Esta velocidad de barrido fue seleccionada con base en recomendaciones hechas en varias referencias [1,2,5,13,16,23,24]. Las pruebas se iniciaban después de aproximadamente 40 minutos de introducir la probeta en las sales fundidas.

Una vez concluidas las pruebas, la celda electroquímica era retirada del horno y la probeta se separaba del alambre de nicromel. En algunos casos como en los siguientes: HK-40m a 900°C expuesto en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 , y HK-40m a 700°C, Incoloy-800 a 700 y 900°C, todos ellos expuestos en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 , no fue posible obtener cinéticas a los 10 días, ya que las probetas se corroyeron totalmente antes de este tiempo.

III.3.3) Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Se realizaron análisis de Microscopía Electrónica de Barrido de las probetas corroídas con el fin de estudiar la morfología y estructura de las secciones transversales. Se trata de analizar las costras de los productos de corrosión desarrolladas durante el proceso de corrosión. Para este análisis las probetas se encapsularon en resina epóxica y se pulieron a espejo por técnicas metalográficas convencionales. La preparación metalográfica consistió en el pulido con lijas de carburo de silicio grado 120 hasta 1200, y posteriormente con una suspensión de alúmina acuosa de 1.0 y 0.5 micras. Al final del procedimiento metalográfico las probetas se limpiaron con acetona y se secaron con aire caliente. Como tratamiento final, se recubrieron con grafito ó con oro-paladio, con el propósito de propiciar la conducción eléctrica. Este análisis se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido Zeiss DSM 960. Las micrografías y mapeos obtenidos fueron analizados con el fin de caracterizar el proceso de corrosión por depósitos de cenizas, documentar la estructura de la costra de productos de corrosión-oxidación, el deterioro interno que sufrieron las probetas, y la distribución de los elementos del sistema.

III.4) ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

III.4.1) Curvas de Polarización Potenciodinámicas.

La Figura III.4 muestra las curvas de polarización de los dos materiales en estudio, Incoloy-800 y HK-40m expuestos en la sal corrosiva 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700 y 900°C; mientras que la Figura III.5 presenta las curvas de polarización de los mismos materiales expuestos en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 700 y 900°C para el caso del Incoloy-800 y a 600 y 700°C para el caso del HK-40m. Aplicando el método de extrapolación Tafel a cada de una de las

curvas se obtuvieron datos del potencial de corrosión E_{corr} y de la densidad de corriente i_{corr} , los cuales se presentan en las tablas III.1. y III.2.

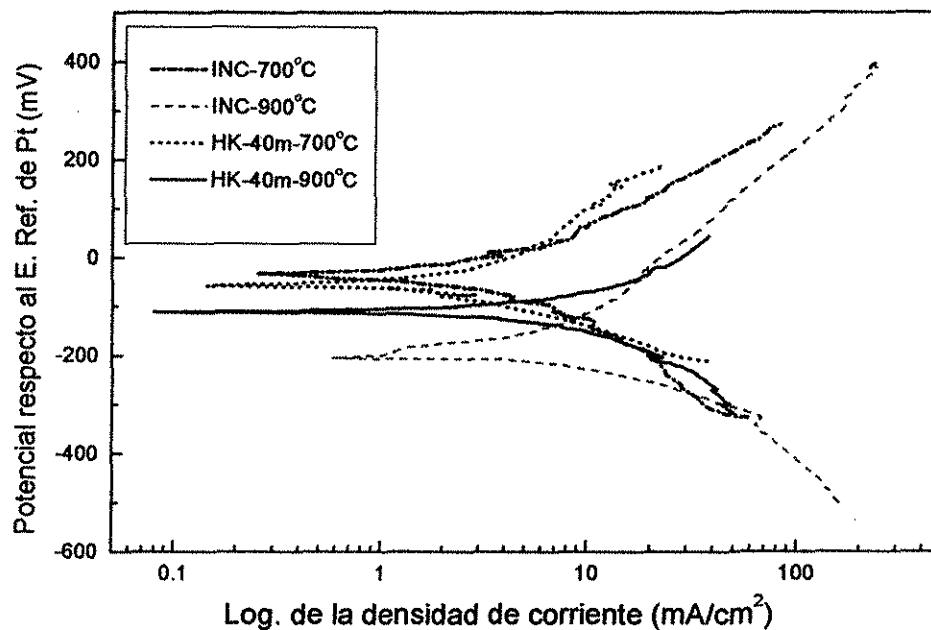


Figura III.4. Curvas de polarización potenciodinámica de los materiales en estudio evaluados en la mezcla 80%mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 .

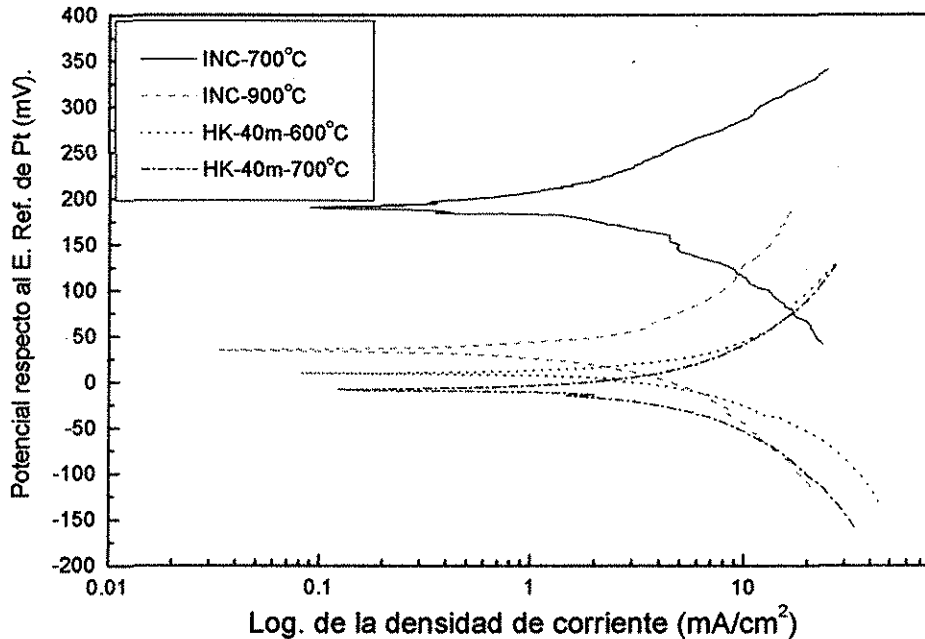


Figura III.5. Curvas de polarización potenciodinámica de los materiales en estudio evaluados en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 .

Temperatura (°C) y Material	Potencial de Corrosión (mV)	Densidad de corriente (mA/cm^2)
700 – Incoloy-800	- 32	3.6
900 – Incoloy-800	-180	7.0
700 – HK-40m	- 55	1.0
900 – HK-40m	- 105	2.2

Tabla III.1. Potencial de corrosión y densidad de corriente de cada caso en estudio con la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 .

Estos valores muestran que los potenciales de corrosión son más negativos (más activos) para el Incoloy-800 que para el HK-40m, así mismo en cada material se observa que los potenciales de corrosión son más activos a la mayor temperatura. La densidad de corriente es mayor para el Incoloy-800 que para el HK-40m, y de igual manera es mayor al incrementarse la temperatura.

Temperatura (°C) y material	Potencial de Corrosión (mV)	Densidad de Corriente (mA/cm^2)
700 Incoloy-800	+187	1.7
900 Incoloy-800	+ 34	1.9
600 HK-40m	+ 10	2.15
700 HK-40m	- 8	2.7

Tabla III.2. Potencial de corrosión y densidad de corriente de cada caso en estudio con la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 .

En el caso de la mezcla alta en vanadio los potenciales de corrosión del Incoloy-800 resultaron positivos, pero nuevamente el potencial más activo es el de mayor temperatura. Para el HK-40m el potencial a 600°C fue positivo, mientras que el de 700°C fue negativo, probablemente por el cambio de fase que sufre la mezcla corrosiva, ya que su punto de fusión es de 645°C. Sin embargo nuevamente el potencial de corrosión es más activo a la más alta temperatura. Respecto a la densidad de corriente, la del Incoloy-800 resulta más pequeña que la del HK-40m, probablemente a este tiempo el HK-40m aún no ha desarrollado una capa protectora que lo proteja de manera efectiva. Observando nuevamente que la densidad de corriente es mayor a la más alta temperatura.

En este proyecto de investigación, los datos de interés en la obtención de las curvas de polarización potenciodinámicas son las pendientes Tafel anódicas y catódicas, las cuales se obtuvieron mediante las curvas correspondientes. En las Tablas III.3 y III.4 se presentan los valores de las pendientes para cada caso en estudio, la primera corresponde a la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 y la segunda a la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 . También se han agregado los valores de la constante B, la cual se define con base en las pendientes Tafel, según ecuación III.12. En general se observó que las pendientes anódicas y catódicas fueron mayores a las más altas temperaturas, mostrando algunos valores menores a 100 mV/década, que son típicos de sistemas controlados por activación. Las pendientes Tafel mayores a 100 son típicas de sistemas mixtos, es decir aquéllos que no son controlados puramente por difusión o puramente por transporte de carga. Este comportamiento fue comprobado mediante los resultados de la técnica de impedancia electroquímica que son presentados en el capítulo siguiente, a excepción del caso Incoloy-800 expuesto en la mezcla alta en vanadio. Los valores de B variaron de sistema a sistema, tal como lo comprobó también Rahmel [14] en estudios con sales fundidas que contenían sulfatos.

Temperatura (°C) y material	b_a (mV/década)	b_c (mV/década)	B (mV/década)
700 - Incoloy-800	98.5	73.9	18.33
900 - Incoloy-800	186.55	83.58	25.06
700 - HK-40m	147.10	99.42	25.75
900 - HK-40m	92.8	91.0	19.94

Tabla III.3. Pendientes Tafel obtenidas mediante las curvas anódicas y catódicas de cada caso en estudio con la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 .

Temperatura (°C) y Material	b_a (mV/década)	b_c (mV/década)	B (mV/década)
700 Incoloy-800	118.35	125.08	26.40
900 Incoloy-800	320.57	245.44	60.36
600-HK-40m	46.94	51.08	10.62
700-HK-40m	76.75	67.81	15.63

Tabla III.4. Pendientes Tafel obtenidas mediante las curvas anódicas y catódicas de cada caso en estudio con la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4

III.4.2) Técnica de Rpl.

III.4.2.1) Velocidades de Corrosión Instantáneas.

Las Figuras III.6, III.7, III.8 muestran las velocidades de corrosión instantáneas obtenidas cada 30 minutos durante el tiempo máximo que duraron las pruebas, expresada en $\text{gr/cm}^2\text{min}$ para las dos temperaturas y las dos sales corrosivas. Como ya se indicó anteriormente, en estas gráficas puede observarse que no en todos los casos fue posible obtener cinéticas a 10 días, ya que hubo disolución total de las probetas antes de cumplir los 10 días de experimentación, estos casos fueron: con la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 : el HK-40m a 900°C (9 días); con la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 : el HK-40m a 700°C (8 días), el Incoloy-800 a 700°C (6 días) y a 900°C (4 días). Estos datos se determinaron directamente de los resultados experimentales obtenidos mediante la técnica electroquímica Rpl, aplicando la ecuación de Stern-Geary, que relaciona la corriente de corrosión I_{corr} con la resistencia a la polarización lineal Rpl de acuerdo con la ecuación III.11. Posteriormente la corriente de corrosión I_{corr} se convirtió a unidades de velocidad de corrosión en ($\text{gr/cm}^2\text{min}$) al aplicar la Ley de Faraday (ecuación III.13 descrita más adelante), la cual relaciona la masa disuelta del electrodo de trabajo (especimen en prueba) con la cantidad de corriente generada en los procesos electroquímicos [10,22]. Es importante notar que las pendientes utilizadas en el cálculo de la velocidad de corrosión mediante Rpl durante el tiempo logrado de experimentación, fueron las calculadas a un tiempo aproximado de 40 minutos de exposición, por tanto seguramente hubieran cambiado con el tiempo, y un error podría estar involucrado en los cálculos de la velocidad de corrosión.

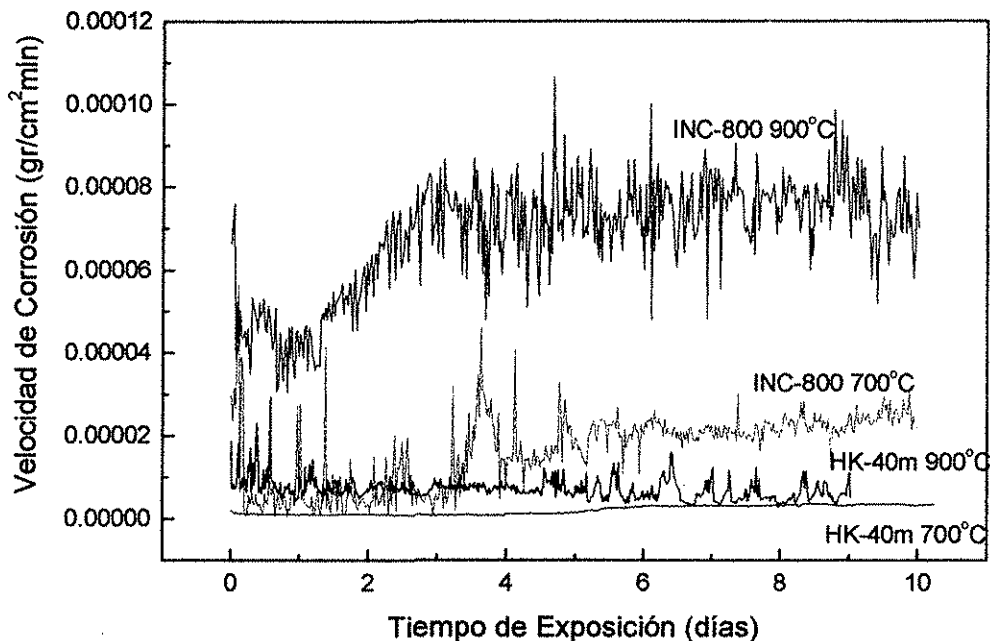


Figura III.6. Velocidad de corrosión instantánea de los materiales en estudio expuestos en la mezcla 80%mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 .

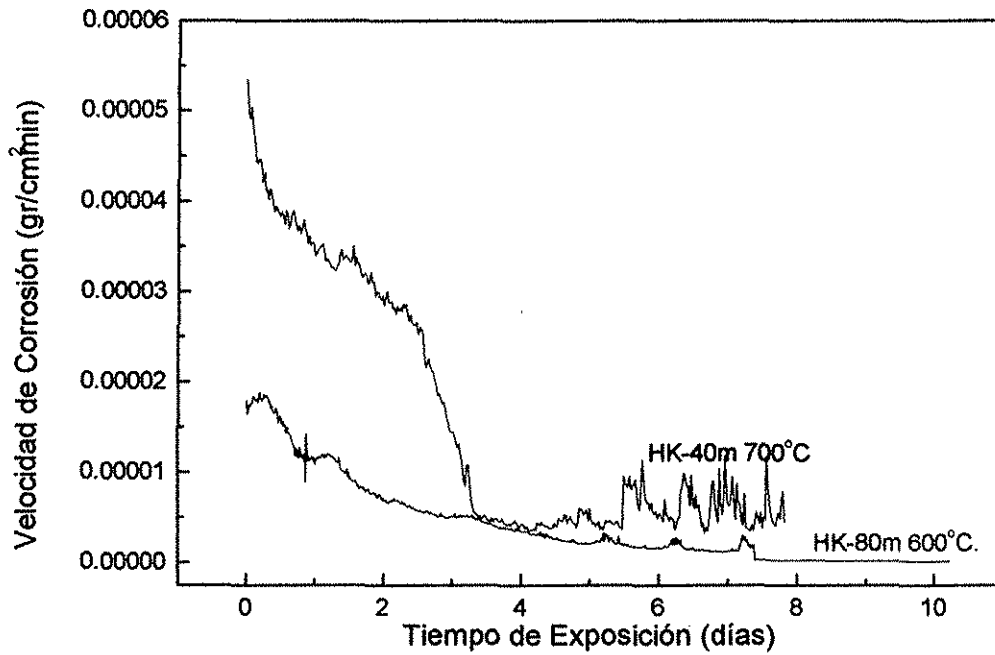


Figura III.7. Velocidad de corrosión instantánea del HK-40m expuesto en la mezcla 80%mol V_2O_5 - 20 Na_2SO_4 .

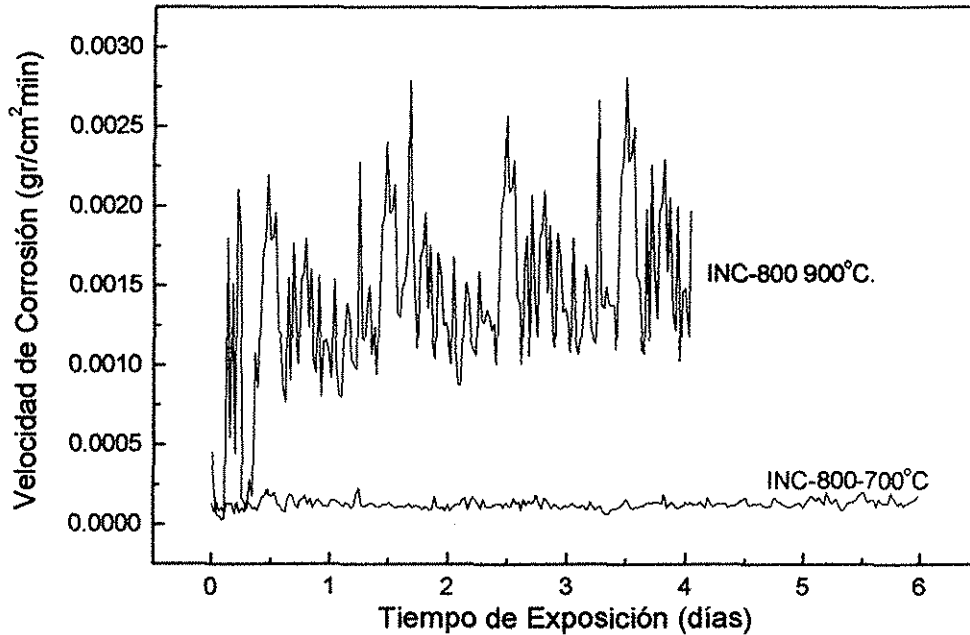


Figura III.8. Velocidad de corrosión instantánea del Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80% mol V_2O_5 - 20 Na_2SO_4 .

La ley de Faraday se define de la siguiente manera [10,22]:

$$MR = K I_{corr} EW \quad (III.13)$$

Donde EW es el peso equivalente:

$$EW = \frac{1}{\sum \frac{n_i f_i}{AW_i}} \quad (III.14)$$

La variable EW está en función de n , que es el número de electrones transferidos o perdidos durante la oxidación del elemento i de la aleación durante los procesos de corrosión. Normalmente el valor de n es la valencia estable de los elementos oxidados con la cual éstos reaccionan con el oxígeno para formar sus óxidos protectores; f es el porcentaje en peso del elemento i de la aleación, y AW es el peso molecular del elemento i . Con base en los análisis por difracción de rayos X cuyos resultados se presentaron en el capítulo II, sección 3.2, los elementos principales de las dos aleaciones que fueron el hierro, cromo y níquel, formaron los siguientes óxidos: NiO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, y NiFe₂O₄, por tanto las valencias de los elementos fueron: 2 para el níquel, y 3 para el cromo y el hierro. Los resultados que se mostraron en las Figuras III.6, III.7 y III.8, se integraron mediante la ecuación III.15, para obtener la velocidad de corrosión acumulada diaria durante el tiempo que duraron las pruebas, datos que servirán para compararlos con los resultados obtenidos con la técnica de pérdida de peso. Debido a que los datos fueron tomados cada 30 minutos, se tiene un total de 48 datos por día, por tanto la integración bajo la curva es la sumatoria de cada uno de los datos multiplicado por el intervalo de tiempo entre toma de datos, en este cálculo se hace la suposición de que durante los 30 minutos la velocidad de corrosión instantánea es constante.

$$V_{corj} = \sum_{i=1}^{48j} MR \Delta t \quad (III.15)$$

donde i representa el número de datos tomados experimentalmente, y j el número de día para el cual se está calculando la velocidad de corrosión acumulada, por tanto puede tomar valores del 1 al 10 según sea el caso.

III.4.2.2) Pérdida de Masa y Velocidades de Corrosión Diarias.

La Figura III.9 muestra los resultados de la pérdida de masa en gr/cm^2 de los 4 casos en estudio, determinados a partir de los datos obtenidos mediante la técnica electroquímica de Rpl en una mezcla corrosiva 80% mol Na₂SO₄-20V₂O₅. Estos resultados son los valores acumulados a lo largo de los días de exposición; por ello el comportamiento es semejante en todos los casos, es decir, su tendencia es a incrementarse con el tiempo. En el caso del HK-40m a 900°C, solo se

obtuvieron datos a 9 días, ya que la probeta se desoldó del alambre conductor antes de concluir la prueba.

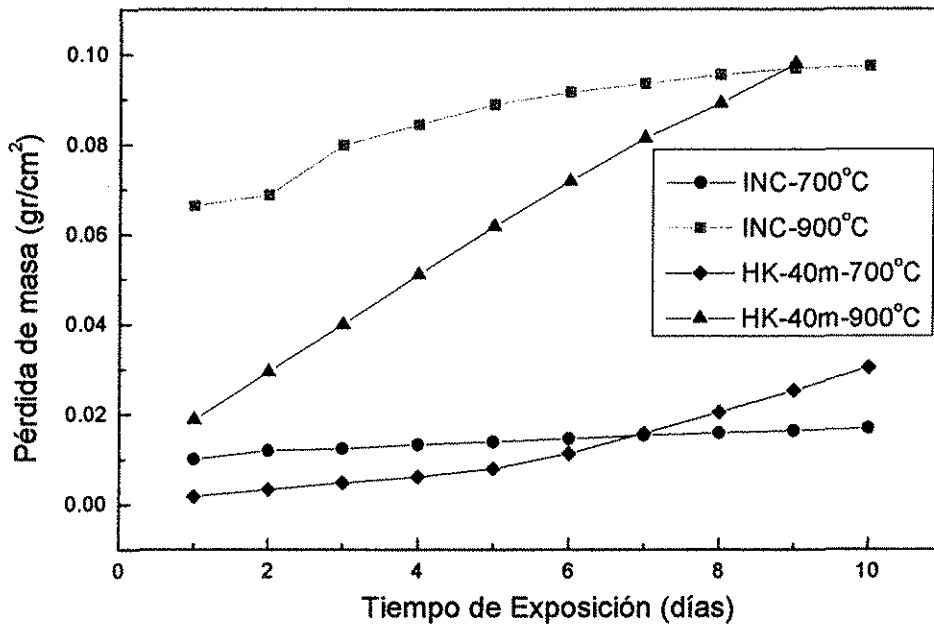


Figura III.9. Pérdida de masa de los materiales en estudio expuestos en la Mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 , obtenida mediante Rpl.

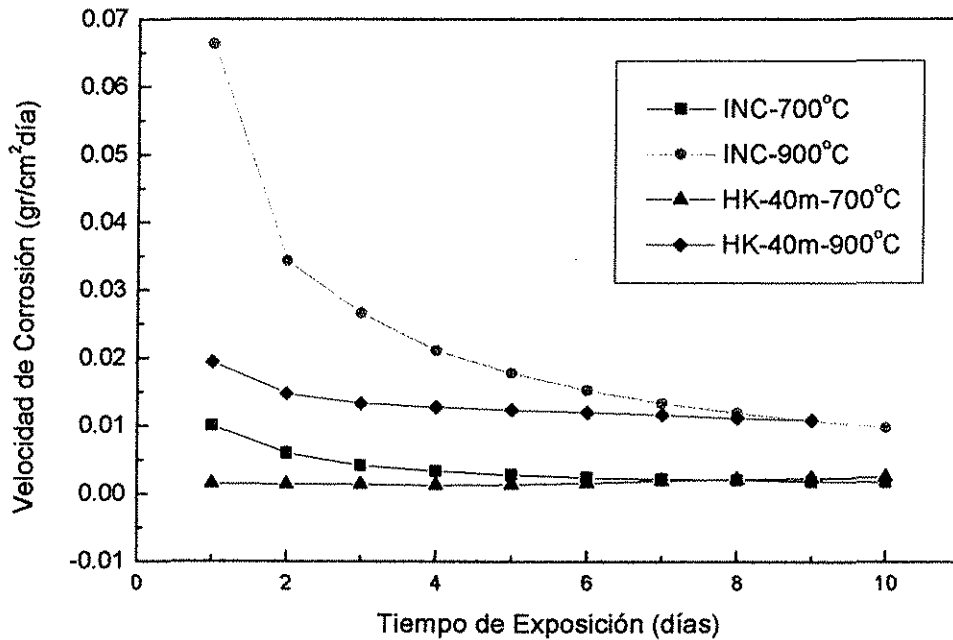


Figura III.10. Velocidad de corrosión de los materiales en estudio expuestos en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 obtenida mediante Rpl.

La Figura III.10 muestra los resultados de velocidad de corrosión en $\text{gr/cm}^2\text{día}$ obtenidos aplicando la técnica de Rpl a los 4 casos en estudio con la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 , los cuales fueron determinados al dividir la pérdida de masa (presentada en la Figura III.9) entre el número de día correspondiente, resultando un valor promedio diario de la velocidad de corrosión. El comportamiento cualitativo de las velocidades de corrosión fue en sentido descendente para todos los casos; una comparación de resultados obtenidos con la técnica de PP (Figura II.3) y los obtenidos con Rpl, muestra que las tendencias coinciden, en el sentido de que en ambos casos las velocidades de corrosión disminuyen con el tiempo. Las velocidades de corrosión del HK-40m son menores respecto a las del Incoloy-800 a sus respectivas temperaturas, de tal modo que el material más resistente a la corrosión bajo las condiciones en estudio es el HK-40m, lo cual fue debido al mayor contenido de cromo que posee el HK-40m, cuyos óxidos o espinelas poseen una excelente resistencia a la corrosión por sales fundidas. Los dos casos a 900°C deben su comportamiento tendiente a disminuir continuamente durante todo el tiempo de experimentación, a la mayor disociación del Na_2SO_4 a esta temperatura, donde se forma una especie básica Na_2O y una especie ácida SO_3 , produciendo una disminución de Na_2SO_4 y de SO_3 , este último es un agente corrosivo muy poderoso que tiende a volatilizarse; por tanto la mezcla corrosiva se transforma en una mezcla más básica y menos corrosiva de acuerdo con la teoría de disolución ácido-básica mencionada por Chong et al. y Rapp [8,25]. A 900°C, la velocidad de corrosión también puede disminuir por la formación de costras protectoras.

Con los resultados obtenidos con Rpl se confirma que a mayor temperatura mayor es la velocidad de corrosión para ambos materiales, mostrando que el proceso de corrosión es activado térmicamente. Este comportamiento también fue observado en los resultados de la técnica de PP (Figura II.3). Debido a que los resultados de Rpl y PP son semejantes en cuanto a su comportamiento cualitativo, el análisis de los resultados presentados en este capítulo es semejante al descrito en el capítulo II para la técnica de pérdida de peso. Se hace notar que el análisis se hizo basándose en la composición química de las dos aleaciones, resaltando el mayor contenido de Cr y Si del HK-40m y el mayor contenido de Ni del Incoloy-800. El análisis también se basó en las características físicas y químicas de las mezclas corrosivas, donde la mezcla alta en vanadio posee mayor capacidad de absorción de O_2 , el cual por ser una especie oxidante de gran participación en los procesos de reducción, acelera la velocidad de corrosión [26]. Por otra parte la diferencia en la temperatura de fusión de ambas mezclas: 645° C para la mezcla alta en vanadio y 788°C para la mezcla alta en sodio, promueve la mayor velocidad de corrosión en sales altas en vanadio, ya que a las dos temperaturas en estudio la mezcla alta en vanadio está completamente fundida.

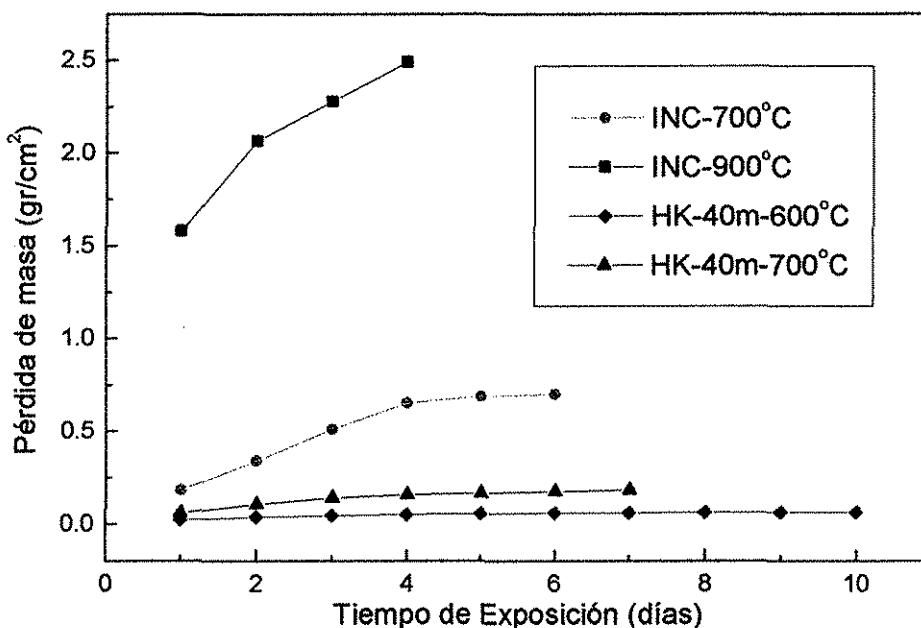


Figura III.11. Pérdida de masa de los materiales en estudio expuestos en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 obtenida mediante Rpl.

La Figura III.11 presenta la pérdida de masa de los dos materiales en estudio expuestos en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 obtenidos con la técnica de Rpl. En este caso puede observarse que no se lograron obtener datos hasta los diez días, a excepción del HK-40m a 600°C, esto fue debido a que la sal alta en vanadio es la más corrosiva de las mezclas V_2O_5 - Na_2SO_4 [26], y su corrosividad se incrementa en forma exponencial con la temperatura [27]. Por tal motivo solo se lograron cuatro días de resultados para el Incoloy-800 a 900°C y seis días para el mismo material a 700°C. Como puede observarse, la mayor pérdida de masa se presenta para el Incoloy-800 a 900°C seguida del mismo a 700°C. El HK-40m obtuvo la mayor pérdida de masa a los 700°C. Con estos resultados nuevamente se vuelve a corroborar que la aleación HK-40m es más resistente que la aleación Incoloy-800. Es importante hacer notar que en estos resultados se presentó una significativa discrepancia en la pérdida de masa del Incoloy-800 a 900°C, ya que ésta resultó mucho mayor que la esperada al considerar la masa inicial expuesta. Para responder a esta discrepancia se hizo un análisis de la masa inicial de la probeta antes de la exposición y la masa perdida resultante de las mediciones con Rpl. A continuación se presentan las posibles razones por las que se presentó esta discrepancia.

Las probetas sometidas a las pruebas de Rpl tuvieron áreas muy parecidas. Para los casos del Incoloy-800 fueron de 2.68 cm^2 y 3.06 cm^2 a 700 y 900°C respectivamente; para los casos del HK-40m fueron de 2.3 a 600°C y 2.55 cm^2 a 700°C. Las áreas del HK-40m fueron un poco menores, esto se debió a que al hacer las pruebas para la obtención de las curvas de polarización, el HK-40m mostró mayor resistencia respecto al Incoloy-800.

Los experimentos con la mezcla alta en vanadio fueron verdaderamente complicados y difíciles. Primero se hicieron las pruebas con el Incoloy-800 a 700 y 900°C, a estas temperaturas cuando la mezcla estaba totalmente fundida los experimentos se lograron después de numerosos intentos, debido a que la probeta se desoldaba del alambre conductor durante el primero o segundo día de experimentación. Esto se resolvió en parte al utilizar probetas más largas (3-4 cms), de tal modo que cierta longitud de la probeta se introducía al tubo cerámico y se pegaba con un cemento refractario. Con el electrodo de trabajo tratado de esta manera se lograba que la prueba tuviera mayor duración.

Al ver los inconvenientes en la realización de las pruebas del Incoloy-800 se decidió disminuir las temperaturas de prueba para el HK-40m a 600 y 700°C. A la primera temperatura la mezcla aún no estaba fundida, lo que propició que la prueba llegara a su fin a 600°C y que la pérdida de masa resultara muy pequeña.

Se determinó la masa inicial de las probetas haciendo uso de la área y volumen iniciales, y de la densidad de la aleación. El HK-40m a 600°C tuvo una masa inicial de 0.66 gr/cm², mientras que la masa perdida a los 10 días de exposición obtenida mediante Rpl fue de 0.04 gr/cm², como se ha indicado en los análisis de MEB, la probeta recuperada se trató metalográficamente para su análisis. A 700°C la masa inicial de la probeta fue de 0.64 gr/cm², y la obtenida con Rpl fue de 0.18 gr/cm²; en este caso la probeta se desoldó y no fue posible su recuperación. La masa inicial del Incoloy-800 a 700°C fue de 0.6632 gr/cm², la masa medida mediante Rpl hasta antes de que se detuviera la prueba fue de 0.65 gr/cm², en este caso la probeta se disolvió completamente antes de que la prueba se detuviera por la detección de un pico anormal en las mediciones. La masa inicial del Incoloy-800 a 900°C fue de 0.7125 gr/cm², observando una gran incertidumbre en los resultados obtenidos mediante Rpl, ya que la masa medida fue de 2.5 gr/cm², es decir, 3.5 veces más que la inicial. Existen varias razones para explicar la sobreestimación de este resultado:

- 1) La sección de la probeta que se había introducido dentro del tubo cerámico también se corroyó, al igual que una parte del alambre conductor. De tal modo que la área de la probeta introducida en el tubo cerámico y la del alambre conductor no se consideró en la área inicial que se da como parámetro; por tanto, se detectó mayor pérdida de masa, la cual se correlacionó con un valor de área menor a la real, resultando mayor la pérdida de masa total.
- 2) La mezcla alta en vanadio posee características semiconductoras [28,29], comportamiento que tiene mayor efecto a altas temperaturas sobre la incertidumbre de utilizar una técnica electroquímica en un sistema que no es iónico o que es parcialmente iónico y semi-conductor, efecto que no se observa en el Na₂SO₄ que se comporta en forma totalmente iónica. Wilson [29] también hizo notar que al aplicar técnicas electroquímicas es posible medir un potencial de corrosión entre dos electrodos inmersos en sales fundidas, sin embargo, es posible que este potencial sea la suma de un potencial derivado del comportamiento iónico de la sal y otro potencial termoelectrónico derivado del V₂O₅ semi-conductor. A este respecto, Ferrell et al. [3] también han puntualizado el hecho de que durante la disolución de los óxidos metálicos y el metal, las sales fundidas inicialmente iónicas pueden sufrir un cambio a electrónicas por efecto de la presencia de

los óxidos o del metal disueltos en la sal fundida. Tal proceso representa un problema para las técnicas electroquímicas, ya que bajo estas condiciones, las mediciones electroquímicas ya no son posibles.

- 3) A las más altas temperaturas la resistencia de la solución R_s tiene un valor muy cercano a cero [16], resultado que también se comprobó en esta investigación mediante la aplicación de impedancia electroquímica. Por tanto no hay una adición importante de la resistencia de la solución a la resistencia a la polarización. Sin una adición a R_{pl} , I_{corr} resulta más grande que si hubiera tenido adicionado cierto valor de R_s , como probablemente sucedió en los casos a 700 y 600°C.
- 4) Es evidente que el proceso de corrosión del incoloy-800 a 900°C sufrió un ataque corrosivo catastrófico, donde las especies de vanadio invadieron no solo el óxido metálico sino también al sustrato. Por ello, la formación de especies por interacción entre los óxidos y/o el metal con el vanadio es altamente probable [27]. De acuerdo con Scully [10], algunas especies electroactivas pueden sufrir una reacción de oxidación, donde los electrones liberados podrían estar considerados en las mediciones electroquímicas.

La Figura III.12 muestra la velocidad de corrosión de los cuatro casos en estudio con la sal 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 , puede observarse que todos los casos tienen una tendencia a disminuir con el tiempo. Este comportamiento puede deberse a que el óxido protector principalmente formado por Cr_2O_3 está funcionando en esta mezcla de manera más efectiva, aunque no se debe perder de vista que las velocidades de corrosión son mucho mayores en esta mezcla que en la mezcla alta en sulfato. Las velocidades de corrosión vuelven a ser mayores a las más altas temperaturas para ambas aleaciones, comportamiento que también fue obtenido con la técnica de pérdida de peso.

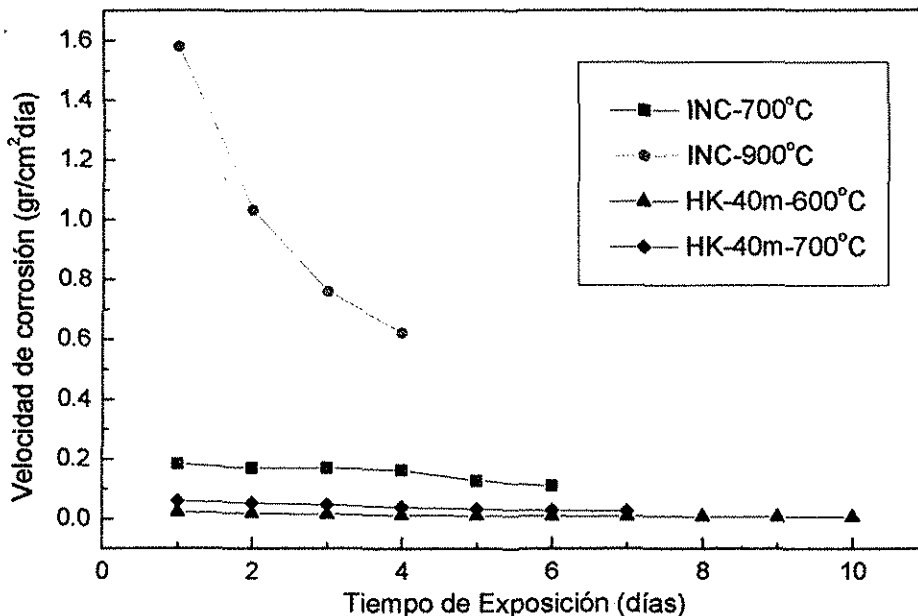


Figura III.12. Velocidad de corrosión de los materiales en estudio expuestos en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 obtenida mediante Rpl.

III.4.2.3) Comparación de Velocidades entre PP y Rpl.

La Figura III.13 presenta los resultados de las dos aleaciones expuestas en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700°C . Bajo estas condiciones las velocidades más grandes corresponden al Incoloy-800. También puede notarse que las magnitudes obtenidas con Rpl para el Incoloy-800 son menores que las obtenidas con la técnica de pérdida de peso, lo cual puede deberse a que en este caso el paso controlante fue por difusión (resultado obtenido mediante IE). En el caso del HK-40m las velocidades de corrosión hasta los primeros 5 días fueron mayores con Rpl, y posteriormente sus magnitudes fueron casi iguales. Es posible que este resultado sea atribuido a su mayor contenido de cromo y silicio respecto al del Incoloy-800, ya que como lo indica Wong [27], el cromo y el silicio son elementos que contribuyen a la resistencia a la corrosión tanto para mezclas con alto contenido de vanadio como de sulfatos alcalinos. Por otra parte, el incoloy-800 posee un mayor contenido de níquel respecto al HK-40m, lo cual parece incrementar su velocidad de corrosión [8].

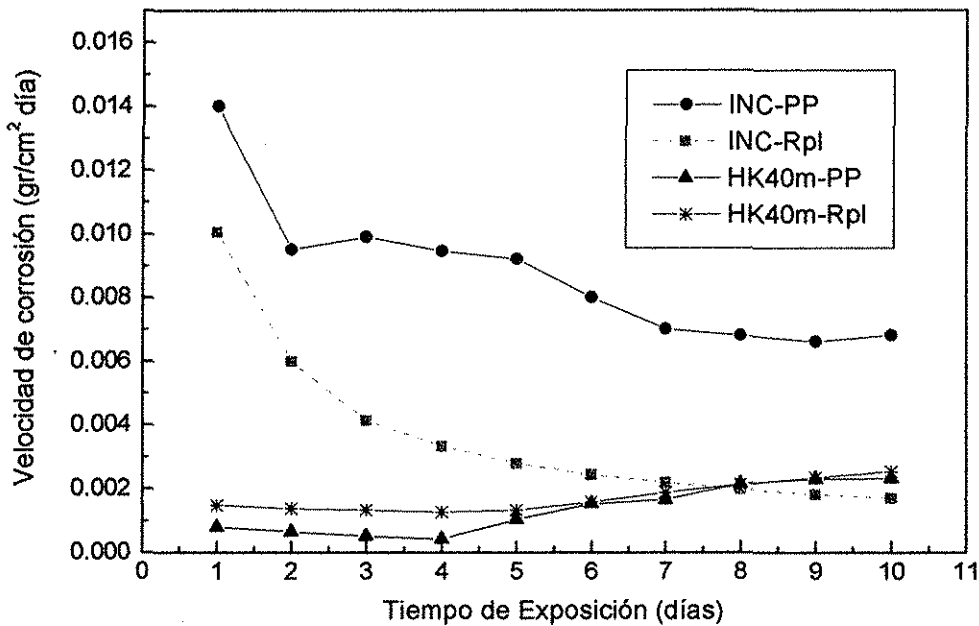


Figura III.13. Comparación de la velocidad de corrosión de los materiales en estudio expuestos en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 - V_2O_5 a 700°C .

El comportamiento de las curvas del Incoloy-800 fue muy parecida observando en general una disminución con respecto al tiempo en las dos técnicas. En el caso del HK-40m donde hasta el cuarto día fue disminuyendo y posteriormente aumentando con ambas técnicas, la similitud es buena tanto en magnitud como en comportamiento.

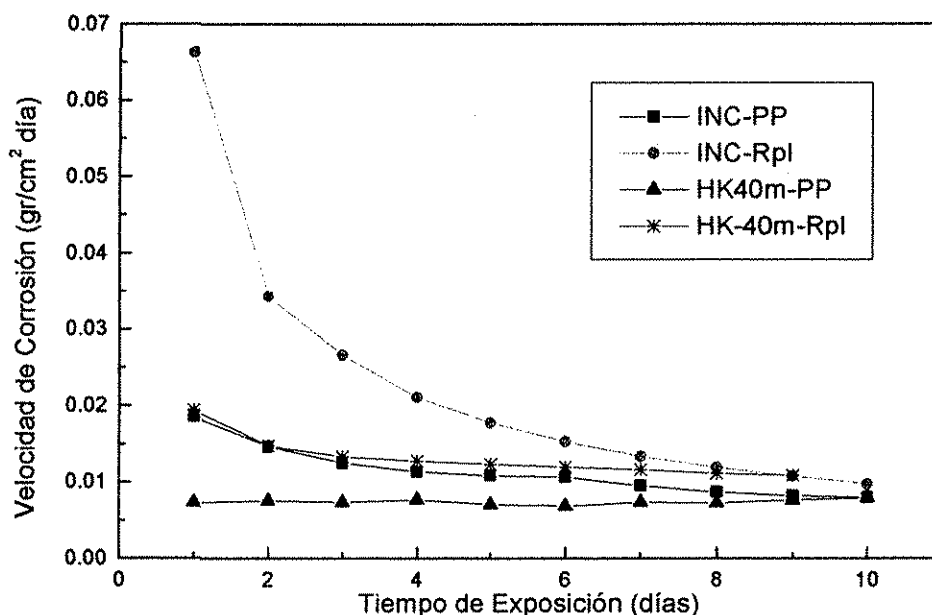


Figura III.14. Comparación de la velocidad de corrosión de los materiales en estudio expuestos en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 - 20 V_2O_5 a 900°C.

La Figura III.14 presenta la velocidad de corrosión del Incoloy-800 y HK-40m expuestos en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 900°C. Aquí se observa que los resultados con Rpl son mayores que los obtenidos con la técnica de pérdida de peso; así mismo, las diferencias entre los resultados obtenidos con las dos técnicas para el caso del Incoloy-800 son más importantes que para el HK-40m. Es importante notar que a 700°C las velocidades de corrosión del Incoloy-800 obtenidas por la técnica de Rpl fueron más bajas que las obtenidas con PP, mientras que a 900°C ocurrió lo contrario. Esta diferencia puede ser debida al paso controlante (obtenido mediante IE) que se presentó a 700 y a 900°C, siendo por difusión a 700 y en forma mixta a 900°C. El HK-40m nuevamente muestra mayor desempeño en su resistencia a la corrosión y por tanto mayor estabilidad de sus óxidos protectores.

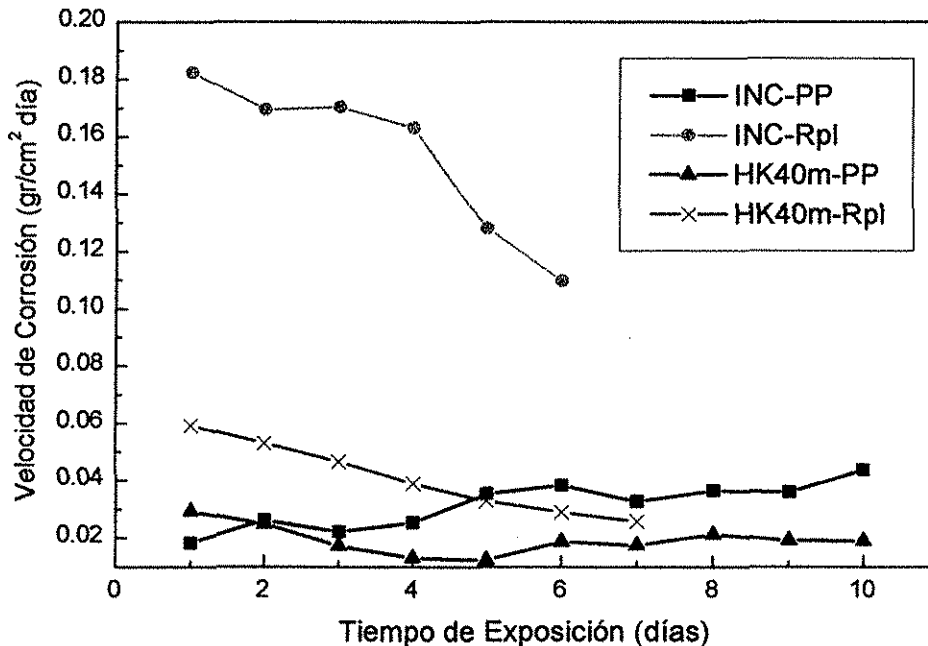


Figura III.15. Comparación de la velocidad de corrosión de los materiales en estudio expuestos en la mezcla 80% mol V_2O_5 - 20 Na_2SO_4 a 700°C.

La Figura III.15 muestra las comparaciones de la velocidad de corrosión a 700°C con la mezcla corrosiva 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 . Similarmente a lo encontrado con la mezcla alta en sulfato, las diferencias de las velocidades de corrosión con las dos técnicas son más notorias para el Incoloy-800. Los resultados para el Incoloy-800 con Rpl tienden a disminuir, mientras que con PP tienden a incrementarse suavemente. El HK-40m presenta diferencias pequeñas y su comportamiento es parecido con ambas técnicas. La razón por la que el HK-40m presenta menores diferencias entre los resultados por ambas técnicas, parece estar relacionada con la mayor resistencia a la corrosión que presentó esta aleación. La técnica de Rpl aplica pequeños sobrepotenciales, sin embargo, es posible que estos pequeños sobrepotenciales aplicados a intervalos cortos de tiempo, a sistemas muy complejos a alta temperatura, produzcan un pequeño incremento en las velocidades de corrosión; y puesto que el Incoloy-800 presentó mayores velocidades de corrosión, el incremento en las velocidades debido al sobrepotencial debe ser mayor.

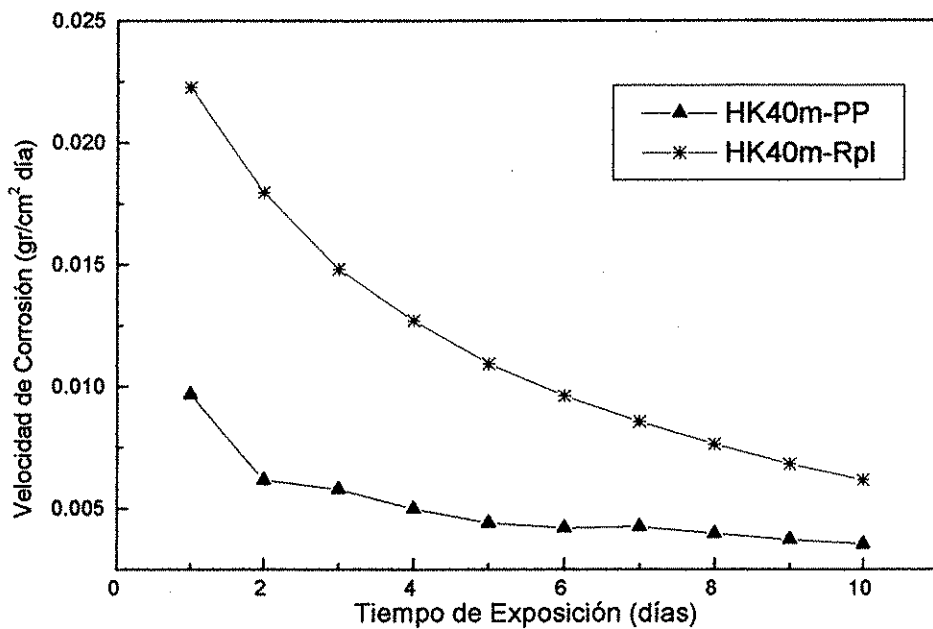


Figura III.16. Comparación de la velocidad de corrosión del HK-40m expuesto en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 600°C.

La Figura III.16 presenta las curvas del HK-40m a 600°C expuesto en la sal 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 , estos resultados muestran la misma tendencia a disminuir, sin embargo la diferencia en sus valores es notable.

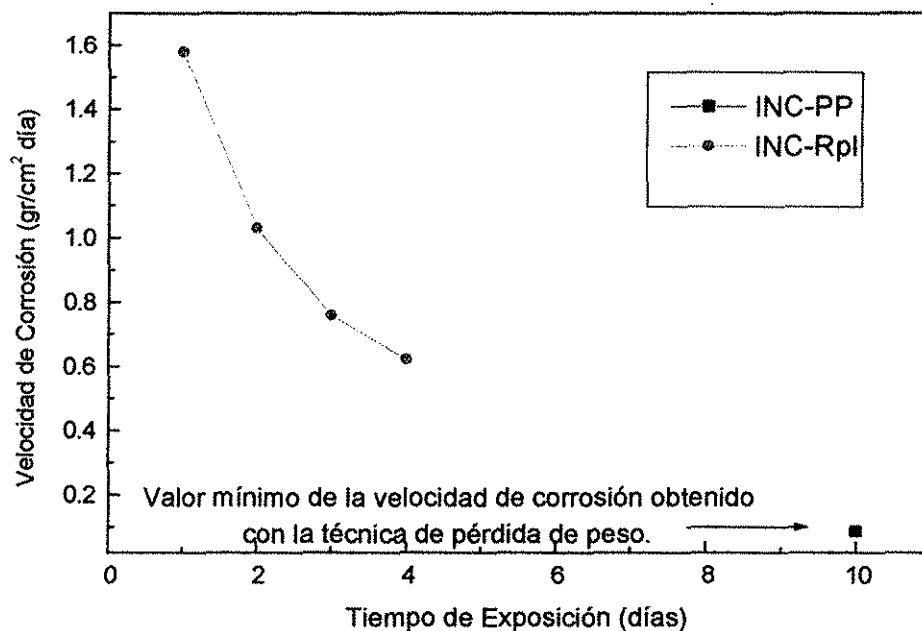


Figura III.17. Comparación de la velocidad de corrosión del Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80% mol V_2O_5 - $20Na_2SO_4$ a $900^\circ C$.

La Figura III.17 presenta datos del Incoloy-800 a $900^\circ C$ expuesto en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 . En este caso solo fue posible graficar un punto obtenido a los diez días de inmersión con la técnica de pérdida de peso, ya que hubo disolución total de todas las probetas. Aún así puede verse que a los 10 días la velocidad de corrosión es menor con la técnica de pérdida de peso, y que los datos obtenidos con Rpl tienen una tendencia descendente durante el tiempo que duró la prueba, la cual fue solo de 4 días, debido también a la disolución total de la probeta.

Con base en las Figuras de la III.13 a la III.17, se ha podido determinar que la aleación HK-40m tiene un mejor desempeño respecto al Incoloy-800 al ser expuestas en sales fundidas a alta temperatura, lo cual se debe al mayor contenido de silicio y cromo del HK-40m, y a su menor contenido de níquel. El Incoloy-800 ha sido aprobado como material de construcción para calderas y recipientes a presión por el Código de la American Society of Mechanical Engineers en sus secciones I (Calderas de potencia), III (vasijas nucleares) y VIII (recipientes a presión) [27], por tanto es factible recomendar al HK-40m como un mejor sustituto del Incoloy-800.

Los factores más importantes que pudieron provocar las diferencias encontradas entre las dos técnicas son los siguientes:

- Las pendientes Tafel pueden tener un error debido a la resistencia de la solución.
- La incertidumbre al aplicar una técnica electroquímica en un sistema que es predominantemente semi-conductor, como fue el caso de la mezcla alta en vanadio.

- Las pendientes Tafel que se usaron en el cálculo de la velocidad de corrosión mediante Rpl, fueron obtenidas a 40 minutos de iniciada la exposición, mientras que las pruebas de Rpl tuvieron una duración máxima de 10 días.
- Presencia de valencias variables en los procesos electroquímicos de oxidación del metal, o más aún, oxidación de algunas otras especies electroactivas además de las provenientes del metal [10]. En esta investigación, se realizaron análisis mediante DRX de los productos de corrosión más cercanos a la superficie metálica, con la hipótesis de que en esa región se encontrarían las especies producto del proceso de oxidación, sin embargo, las valencias de oxidación de las especies encontradas no aportaron resultados satisfactorios de la velocidad de corrosión.
- Para poder aplicar la técnica electroquímica de Rpl en el estudio de la corrosión de cualquier sistema, es necesario que el mecanismo controlante sea por transferencia de carga, ya que la ecuación de Stern y Geary fue derivada para reacciones cinéticas controladas por activación [10], debido a que en algunos casos no se cumplió con esta condición, se espera un error asociado.
- En la conversión de la densidad de corriente obtenida mediante Rpl a pérdida de masa, se aplica la ley de Faraday, esta ley asume que todos los componentes de la aleación se oxidan a la misma velocidad, lo cual en sistemas por sales fundidas alta temperatura es muy difícil de observar.
- En la realización de las pruebas electroquímicas fue necesario agregar una mayor cantidad de agente corrosivo respecto al utilizado en las pruebas de pérdida de peso (aproximadamente 30%), lo que hace suponer que las aleaciones sufrieron mayor disolución.

III.5) RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS MEDIANTE MEB.

En esta sección se presentan los resultados de los análisis hechos a las probetas corroídas mediante el Microscopio Electrónico de Barrido. Se analizaron las secciones transversales de las probetas de las pruebas electroquímicas de Rpl. Como ya se indicó anteriormente, en algunas de las pruebas se determinó la velocidad de corrosión a un período menor al deseado (menor a diez días), debido a que éstas se corroyeron totalmente; por esta misma razón no fue posible obtener una probeta en condiciones adecuadas para su análisis.

III.5.1) Incoloy-800.

En la Figura III.18 se presenta una micrografía del Incoloy-800 a 200x, obtenida mediante un estudio metalográfico realizado a la aleación antes de ser expuesta al medio corrosivo. De acuerdo con la micrografía, la microestructura es tipo austenítica, la cual se caracteriza por poseer una estructura cristalina cúbica con cara centrada, típica de aleaciones base hierro resistentes a la alta temperatura, con alto contenido de níquel que le confiere una estructura estable [30]. Esta aleación es una solución sólida FeNiCr con buena resistencia mecánica a altas temperaturas, y buena resistencia a medio ambientes carburizantes; posee un contenido de cromo que le proporciona resistencia a la oxidación, a sulfidación y a la corrosión, y con un contenido de hierro que le permite poseer mayor resistencia a la oxidación por vapor de agua a alta temperatura [27]. El análisis metalográfico indica que la microestructura es muy heterogénea,

donde el tamaño de grano oscila entre 14 y 140 μm . Existen maclas, y se observan precipitados tanto en las fronteras de grano como en el interior de los granos. A través de la observación en el microscopio óptico, se pudieron apreciar precipitados en forma de nitruros (titanio o cromo), los cuales se distinguieron por su forma regular (cuadrada-rectangular) y su color amarillo-anaranjado. Los nitruros de superaleaciones tales como el Incoloy-800 generalmente poseen cierta solubilidad con el carbón [30], debido a ello, estos precipitados poseen una pequeña película oscura a su alrededor (que se observa claramente en la micrografía), la cual debe contener una apreciable cantidad de carbón. También se observaron precipitados del tipo carburos, los cuales se caracterizaron por la presencia de partículas globulares alargadas en forma irregular, de color gris con algunos tonos en verde claro. Estos carburos deben ser más frecuentemente carburos de titanio, aunque no se descarta la presencia de carburos de cromo [27,30]. Tanto los carburos como los nitruros, se presentaron en las fronteras de grano y en el interior de la matriz.



Figura III.18. Microestructura inicial del Incoloy-800 a 200x.

III.5.1.1) Mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700 y 900°C.

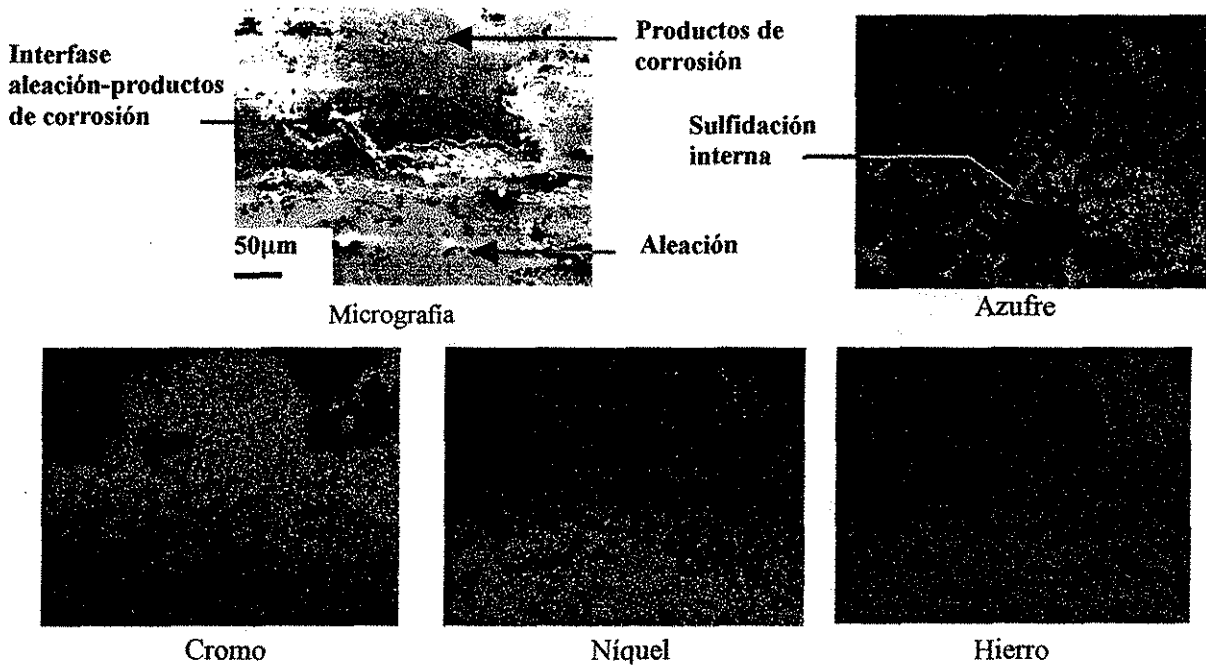


Figura III.19. Micrografía del Incoloy-800 después de 10 días de exposición en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700°C, y mapeos de rayos X de S, Cr, Ni, y Fe. 200x.

La Figura III.19 muestra una micrografía del Incoloy-800 después de 10 días de exposición en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700°C y mapeos de rayos X de los principales elementos que componen al sistema. En esta figura se observa una capa rica en óxido de cromo de manera dispersa en la interfase metal/costra, como consecuencia hay un empobrecimiento de este elemento en la matriz, donde hay gran concentración de níquel. De acuerdo con los mapeos de Cr y S, en la capa de óxido de cromo existen sulfuros dispersos, aunque en poca concentración. Debajo de la interfase metal/costra se presenta sulfidación interna, proceso que está relacionado con el cromo y el níquel, y que ha provocado una gran oxidación, dada la disminución de estos elementos en la matriz y debido a la presencia de las sales fundidas. De acuerdo con los mapeos de cromo, hierro y níquel, estos elementos aparecen dispersos en la zona de productos de corrosión (el níquel en menor proporción), como una evidencia de la disolución de sus óxidos en las sales fundidas.

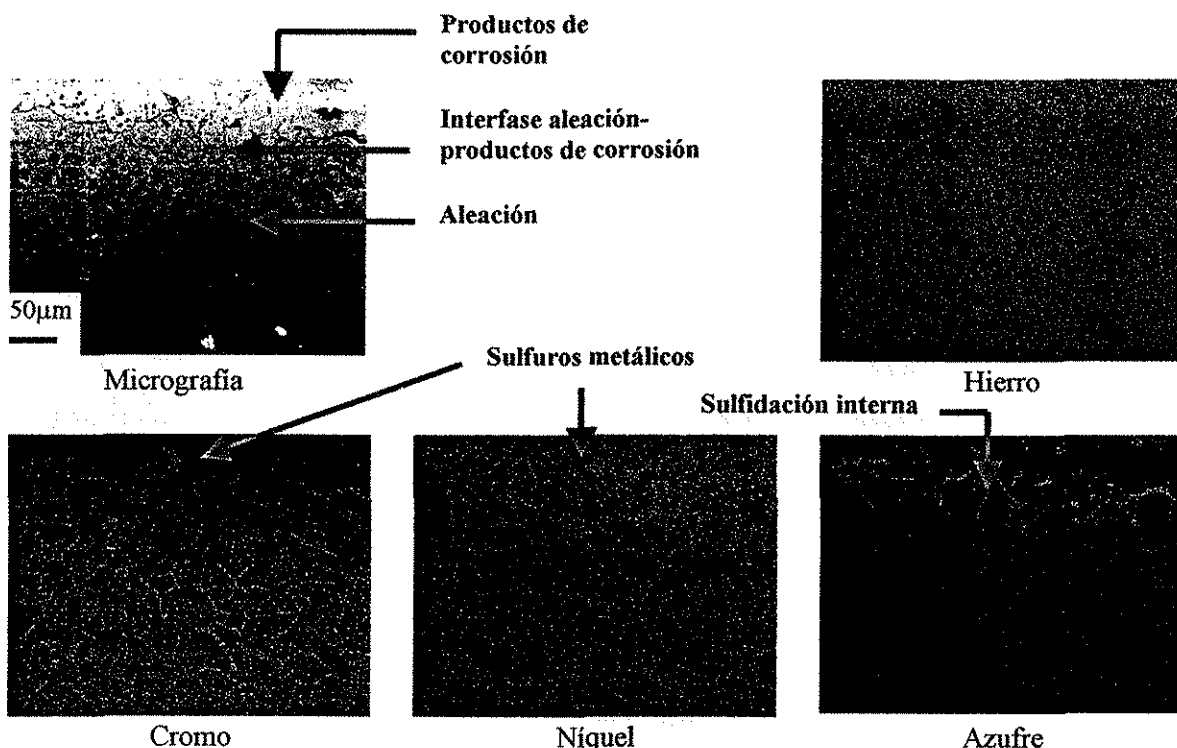


Figura III.20. Micrografía del Incoloy-800 después de 10 días de exposición en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700°C, y mapeos de rayos X de Fe, Cr, Ni, y S. 200x.

La Figura III.20 muestra una micrografía del mismo espécimen, donde la sulfidación interna en forma intergranular se aprecia claramente en la aleación por debajo de la interfase aleación-costra, además de una gran cantidad de poros. En la región donde se presenta la sulfidación (ver mapeos de S, Cr y Ni) aparecen dos capas no continuas, una superior que está relacionada con el cromo (sulfuros de cromo) y otra debajo de esta que está relacionada con el níquel (sulfuros de níquel). Estos resultados son semejantes a los encontrados por Wong [27] y Brooks et al. [31] en lo que se refiere a la formación de sulfuros de cromo en esta aleación y agotamiento de cromo en la matriz. En lo que respecta a los sulfuros de níquel, Grant [18] comprobó su presencia en el estudio de la aleación IN-738 (Cr-Co-Ni) expuesta en sulfatos alcalinos a 827°C, cuyos análisis mediante MEB revelaron la presencia del eutéctico Ni-Ni₃S₂ (p.f.= 645°C), a este respecto Hancock [32] ha sugerido la formación del mismo eutéctico, el cual ha reconocido como el responsable de la corrosión por sales altas en sulfato de sodio y SO₂, mientras que Wong [27] encontró la presencia del eutéctico Na₂SO₄-NiSO₄ (p.f. = 671°C), el cual menciona contribuyó al proceso de disolución de los óxidos por sales fundidas; en el trabajo que se reporta en esta tesis se tuvieron evidencias a través de los mapeos de la presencia de sulfuros de níquel y cromo, por ello es posible que se hubiera formado alguno de los eutécticos que reportan Grant, Hancock y Wong, sin embargo, no fue posible confirmar el tipo de eutécticos. Los sulfuros de metal en la aleación pueden oxidarse tomando el oxígeno que se difunde a través de los límites de grano,

durante este proceso el azufre es liberado, a este mecanismo se le ha llamado oxidación/sulfidación y ha sido propuesto por Spengler [33]. En una parte más profunda de la aleación, hay precipitados ricos en cromo a lo largo de las fronteras de grano que no están asociadas con el azufre, por tanto es muy probable que sean óxidos de cromo. Haciendo un resumen de este proceso, pudo confirmarse que al inicio hubo formación de una capa de óxido de cromo sobre la superficie metálica, lo cual provocó agotamiento de este elemento en la matriz, lo que a su vez indujo un proceso de sulfidación interna. Si el nivel de cromo en la aleación está por debajo del 10%, como seguramente ocurrió, según evidencia del mapeo de cromo (Figura III.19), ocurre la precipitación de óxidos internos de cromo [34]. Por lo anteriormente expuesto, el mecanismo global de corrosión involucró procesos de oxidación y sulfidación, tal como se ha comprobado en mezclas con contenido alto y medio de Na_2SO_4 a temperaturas entre 700-750°C en aleaciones Ni-Cr-Fe [27,31], además de disolución de los óxidos de cromo y hierro, aunque este proceso parece haber tenido un papel secundario.

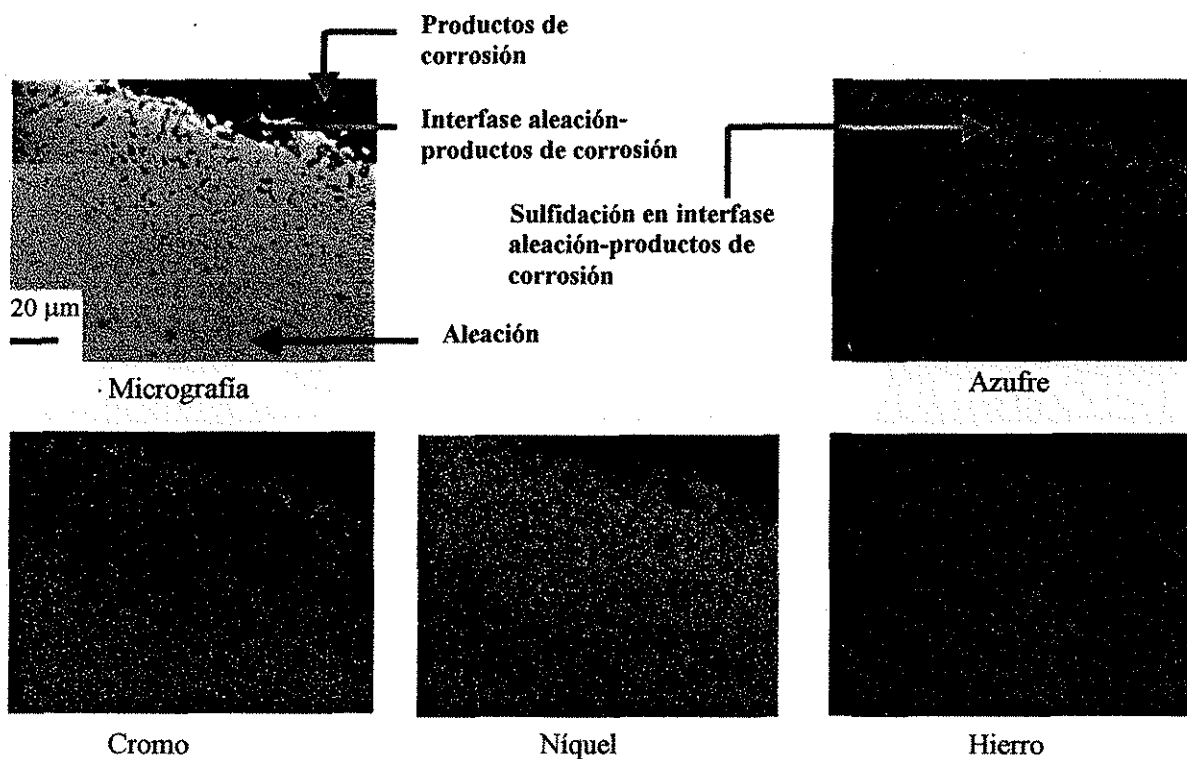


Figura III.21. Micrografía del Incoloy-800 después de 10 días de exposición en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 900°C, y mapeos de rayos X de S, Cr, Ni, y Fe. 500x.

La Figura III.21 muestra una micrografía del mismo material a 900°C después de 10 días de exposición en la mezcla corrosiva alta en sulfato. Se observa la existencia de cromo en forma dispersa, el cual está asociado con el azufre en la interfase aleación-costra. De acuerdo con lo que se observa en el mapeo de cromo, al inicio de la corrosión, este elemento reaccionó con el oxígeno para formar el Cr_2O_3 , (confirmado mediante los análisis de DRX a los productos de corrosión) dejando una región de la aleación agotada de cromo, la cual ha sido ocupada por el níquel mediante su difusión desde la matriz; el óxido de cromo, conforme sufría de disolución se convertía en un óxido poroso. El níquel aparece en la interfase metal-óxido como una gruesa capa, la cual se observa porosa y asociada con el azufre. En cuanto al hierro, su distribución en la matriz parece sin cambios apreciables. Por lo que se observa en los mapeos, el proceso de degradación de la aleación se llevó a cabo por una continua oxidación-sulfidación.

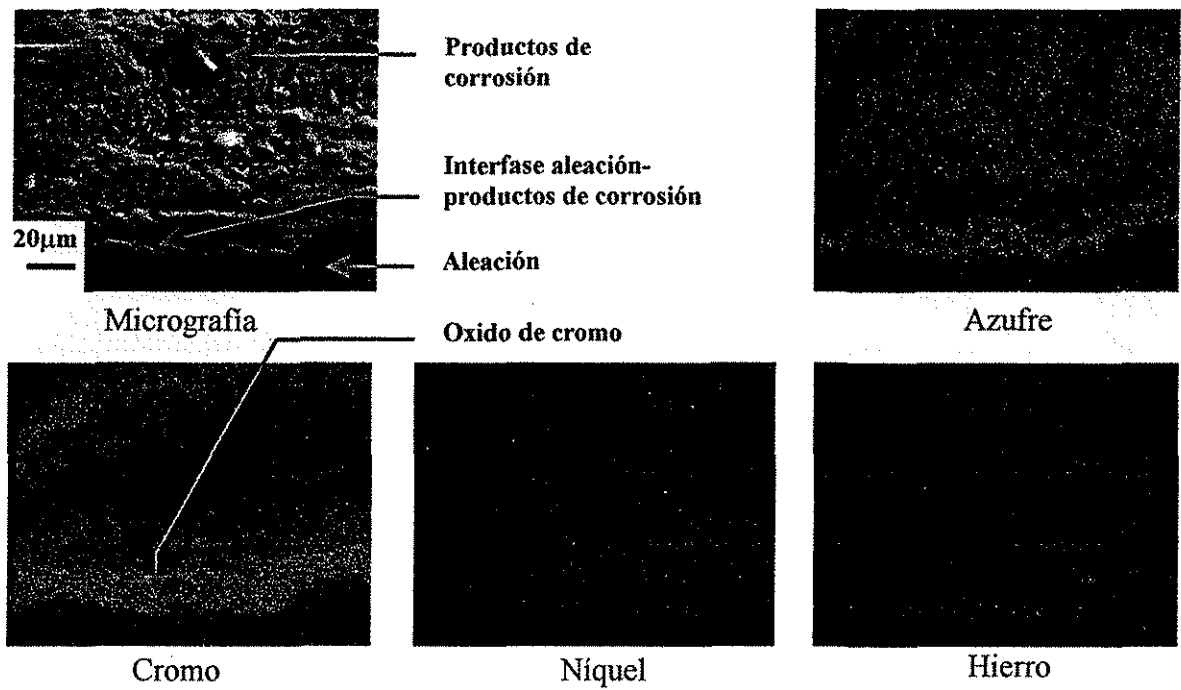


Figura III.22. Micrografía del Incoloy-800 después de 10 días de exposición en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 900°C, y mapeos de rayos X de S, Cr, Ni, y Fe. 500x.

La micrografía de la Figura III.21 a 900°C, presenta menor deterioro interno que la micrografía a 700°C (Figuras III.19 y 20). Estos resultados pueden ser explicados haciendo referencia a la Figura III.22, la cual muestra una micrografía de una sección de los productos de corrosión de la misma probeta de la figura III.21. El Na_2SO_4 se descompone a temperaturas mayores a 880°C produciendo Na_2O (especie básica) y SO_3 (especie ácida). El SO_3 tiende a volatilizarse al menos en parte, permaneciendo alguna cantidad en el medio, según se evidencia mediante el mapeo de azufre, sin embargo a esta temperatura la cinética de oxidación es muy grande, y se forma una película de Cr_2O_3 gruesa, compacta y adherente (ver mapeo de cromo), impidiendo la difusión hacia la matriz de especies de azufre. Esta debe ser la razón por la que la probeta expuesta a 900°C se observa menos deteriorada internamente.

III.5.1.2) Mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 700 y 900°C.

Los experimentos llevados a cabo con la mezcla alta en vanadio tuvieron una duración de 6 y 4 días a 700 y 900°C respectivamente, por tanto no fue posible obtener probetas para su análisis mediante MEB, ya que éstas se corroyeron totalmente.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

III.5.2) HK-40m.

La Figura III.23 muestra una micrografía de la aleación HK-40m, misma que se obtuvo mediante un estudio metalográfico de la aleación en su condición inicial. En esta metalografía se observa una estructura austenítica, típica de este tipo de aleaciones. Con base en un microanálisis preliminar realizado mediante MEB a esta aleación [35], se determinó que este material en su condición de nuevo contiene básicamente tres fases: la austenita (Fe,C) y los carburos Cr_7C_3 y $Cr_{23}C_6$, los cuales fueron localizados en los límites de grano. En cuanto a la composición química de estas fases, el análisis reportado en la mencionada referencia, indica que la matriz contiene principalmente cromo, hierro, níquel, silicio y manganeso. En este tipo de aleaciones, los carburos existen en forma de cadenas de partículas que bordean el límite de grano austenítico [30], lo cual también fue observado por Haro [35].

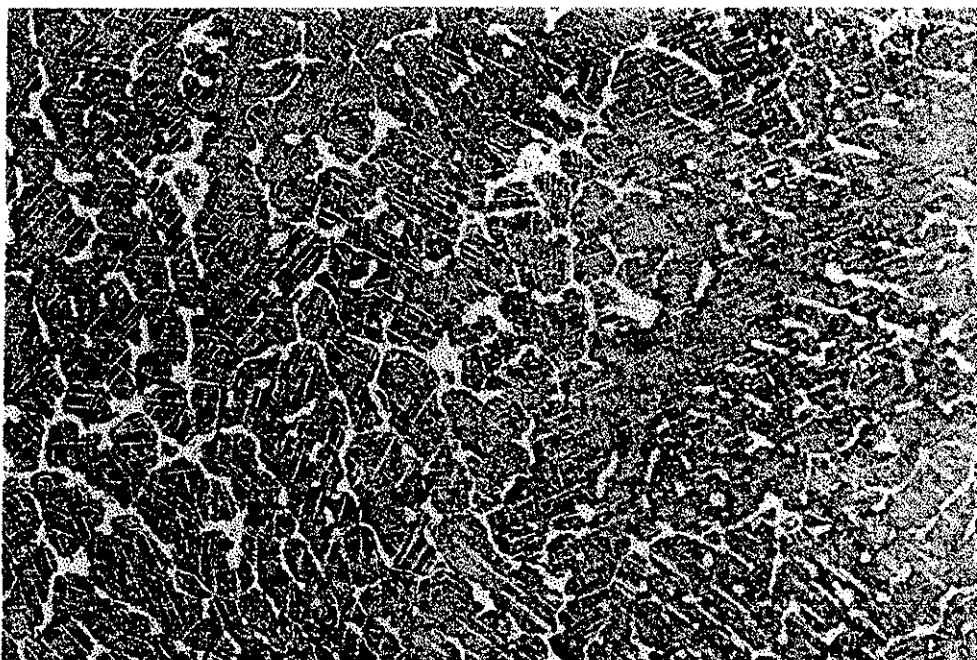


Figura III.23. Microestructura inicial del HK-40m a 100x.

III.5.2.1) Mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700 y 900°C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

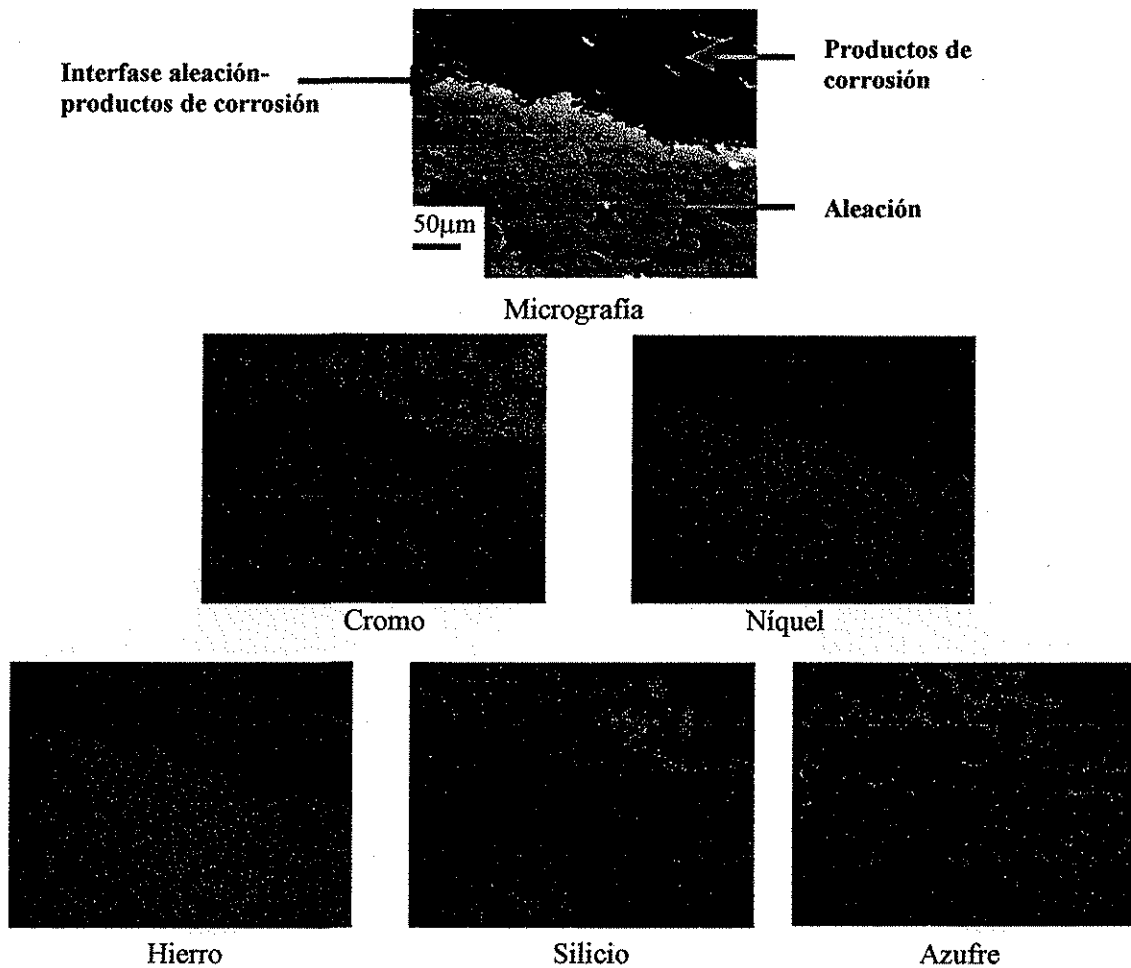


Figura III.24. Micrografía del HK-40m después de 10 días de exposición en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700°C, y mapeos de rayos X de Cr, Ni, Fe, Si y S. 200x.

La Figura III.24 muestra una micrografía y mapeos de rayos X de los principales elementos que componen al sistema formado por el HK-40m expuesto diez días en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700°C. En la micrografía se puede observar la interfase metal-productos de corrosión. Los mapeos de cromo y silicio muestran la presencia de estos elementos sobre la superficie del metal y disolución de los mismos en la región de los productos de corrosión. El HK-40m contiene un 2% de silicio, este elemento al igual que el cromo debieron haber formado una capa de óxido protector que con el tiempo de exposición se fue disolviendo en las sales corrosivas. Los óxidos de silicio son más resistentes a la corrosión inducida por Na_2SO_4 , debido a que su

solubilidad es independiente de la basicidad de esta sal [36], por ello en este sistema, el Si ha formado un óxido sobre la superficie metálica, no de manera continua (según se aprecia en el mapeo) debido al bajo contenido de este elemento en la aleación; por tanto el cromo y el silicio le confirieron al HK-40m una buena resistencia a la corrosión. Con respecto a la formación del óxido de silicio, Wong [27] y Brooks et al. [31] mencionan que las aleaciones Fe-Cr-Ni, cuyas costras contienen silicio son más resistentes a la corrosión inducida por Na_2SO_4 , lo cual es una razón por la que el HK-40m presenta muy bajas velocidades de corrosión con la mezcla alta en sulfato respecto a las obtenidas con la mezcla alta en vanadio, según resultados de las pruebas de PP y Rpl. En los mapeos de níquel y hierro pueden apreciarse cantidades de estos elementos en la región de los productos de corrosión, el hierro en mayor cantidad, seguramente en forma de solutos formados por efecto de la disolución de los óxidos por el medio corrosivo. El mapeo del azufre muestra en las fronteras de grano una mediana cantidad de este elemento disperso en la matriz, apreciándose algunos indicios de los límites de grano formados por el azufre, en estas regiones el azufre parece estar relacionado con el cromo (en baja concentración), ya que en esta región la concentración de cromo ha disminuido por efecto de la formación de Cr_2O_3 sobre la superficie metálica; en el estudio de aleaciones Ni-Cr-Fe Brooks et al. [31] también observaron sulfuros de cromo en la zona de la aleación empobrecida de Cr. El mapeo de azufre también indica la existencia de sulfuros en la capa de óxidos metálicos. Por tanto, de acuerdo con el análisis de los resultados mediante MEB, la exposición de la aleación HK-40m en la mezcla corrosiva alta en sulfato produce degradación interna con mediano grado de sulfidación intergranular paralelamente a un proceso de oxidación, presentándose la disolución metálica como un proceso secundario.

Aunque se logró medir la velocidad de corrosión del HK-40m mediante Rpl hasta el término de 10 días en el caso de la mezcla alta en sulfato a 900°C , la probeta resultante quedó demasiado destruida, y no fue posible prepararla metalográficamente para su análisis mediante MEB.

III.5.2.2) Mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 600 y 700°C.

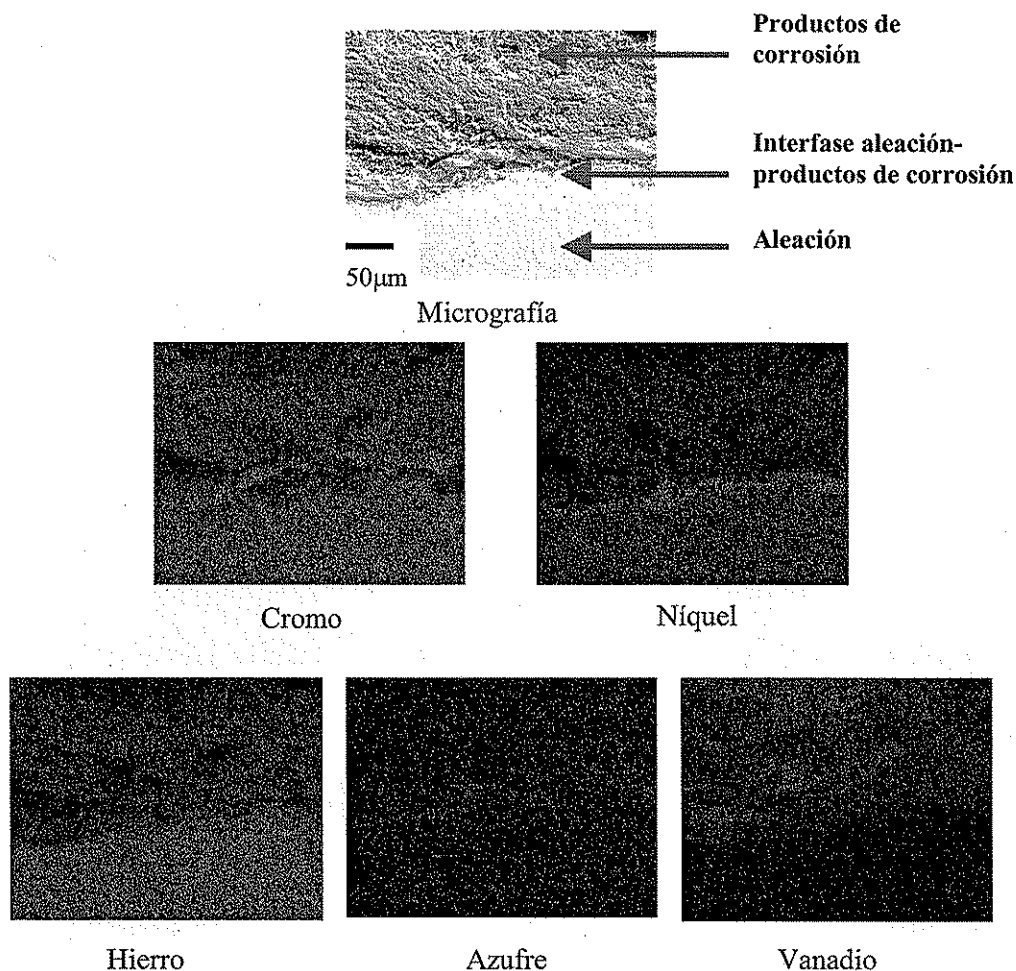


Figura III.25. Micrografía del HK-40m después de 10 días de exposición en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 600°C, y mapeos de rayos X de Cr, Ni, Fe, S y V. 200x.

La Figura III.25 muestra una micrografía y mapeos de rayos X de cromo, níquel, hierro, azufre y vanadio del HK-40m expuesto durante diez días en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 600°C. Como en el caso en alto sulfato a 700°C, el cromo está disperso en la capa de los productos de corrosión. Al inicio de la exposición se formó un óxido protector de Cr_2O_3 , (confirmado mediante DRX) el cual con el tiempo fue reaccionando con los compuestos de las sales, siendo este un proceso de disolución de los óxidos metálicos por el fundido. El níquel ha formado una capa uniforme y continua de mediana concentración en la interfase metal-óxido, tomando el lugar del inicialmente formado óxido de cromo, por tanto el níquel ha difundido desde la matriz

hacia la interfase, quedando ésta con una menor concentración tanto de cromo como de níquel, debido al proceso de oxidación acelerada inducida por compuestos de vanadio. El hierro se observa disperso en la región de productos de corrosión, por efecto de la oxidación y del proceso de disolución por compuestos de vanadio. El mapeo de azufre da una idea de la baja concentración de este elemento en la mezcla corrosiva, no propiciando ningún tipo de degradación interna por sulfidación. La mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 al ser sometida a 600°C reacciona y forma vanadatos de sodio del tipo NV_6 y NV_3 como: $Na_2O.V_2O_4.5V_2O_5$, $5Na_2O.V_2O_4.11V_2O_5$, y $Na_8V_{24}O_{63}$, los cuales se detectaron en los productos de corrosión que fueron analizados mediante DRX. Estos compuestos indujeron un proceso de corrosión acelerada con disolución de los óxidos metálicos, tal como se comprueba con los mapeos de los principales elementos de la aleación, donde se observa la existencia de Cr, Fe y Ni en la zona de productos de corrosión, donde también se presenta una gran concentración de vanadio. La formación de este tipo de compuestos depende de la relación V_2O_5 - Na_2SO_4 y de la temperatura. Compuestos de este tipo también fueron detectados por Porcayo [13] en una mezcla de composición muy parecida (75.75%mol V_2O_5 -24.25 Na_2SO_4) tratada térmicamente a 600°C, y por Wong et al. [37], quienes analizaron las cenizas generadas a alta temperatura en calderas mexicanas, encontrando también compuestos del tipo NV_3 y NV_6 . A diferencia de lo encontrado cuando el HK-40m fue expuesto a la mezcla alta en sulfato a 700°C, donde la aleación formó una capa de óxido de silicio, en el caso de la exposición en la mezcla alta en vanadio a 600°C la aleación desarrolló una capa de óxido de níquel de mediana concentración, además de la capa de Cr_2O_3 en ambos casos.

Aunque fue posible obtener velocidades de corrosión a 700°C hasta los diez días de exposición, la probeta se corroyó totalmente, y no fue posible realizar su análisis mediante MEB.

III.6) MECANISMOS DE CORROSION PROPUESTOS.

Con base en los análisis mediante el microscopio electrónico de barrido y en los análisis por difracción de rayos X (resultados reportados en el Capítulo II), además de los resultados de la velocidad de corrosión obtenidos mediante las técnicas de PP y Rpl, se proponen mecanismos de corrosión para algunos de los sistemas que se estudiaron. Se ha hecho énfasis en las diferencias entre los mecanismos propuestos para cada una de las mezclas corrosivas en estudio y para cada material bajo las distintas condiciones de prueba. Los diagramas de los mecanismos aquí propuestos están basados en el diagrama presentado por Wilson [29], mismo que aparece en la Figura III.26, donde la sal fundida es una mezcla de vanadatos líquidos, y las modificaciones del diagrama de Wilson propuestas por Wong [27], mismas que se presentan en la Figura III.27.

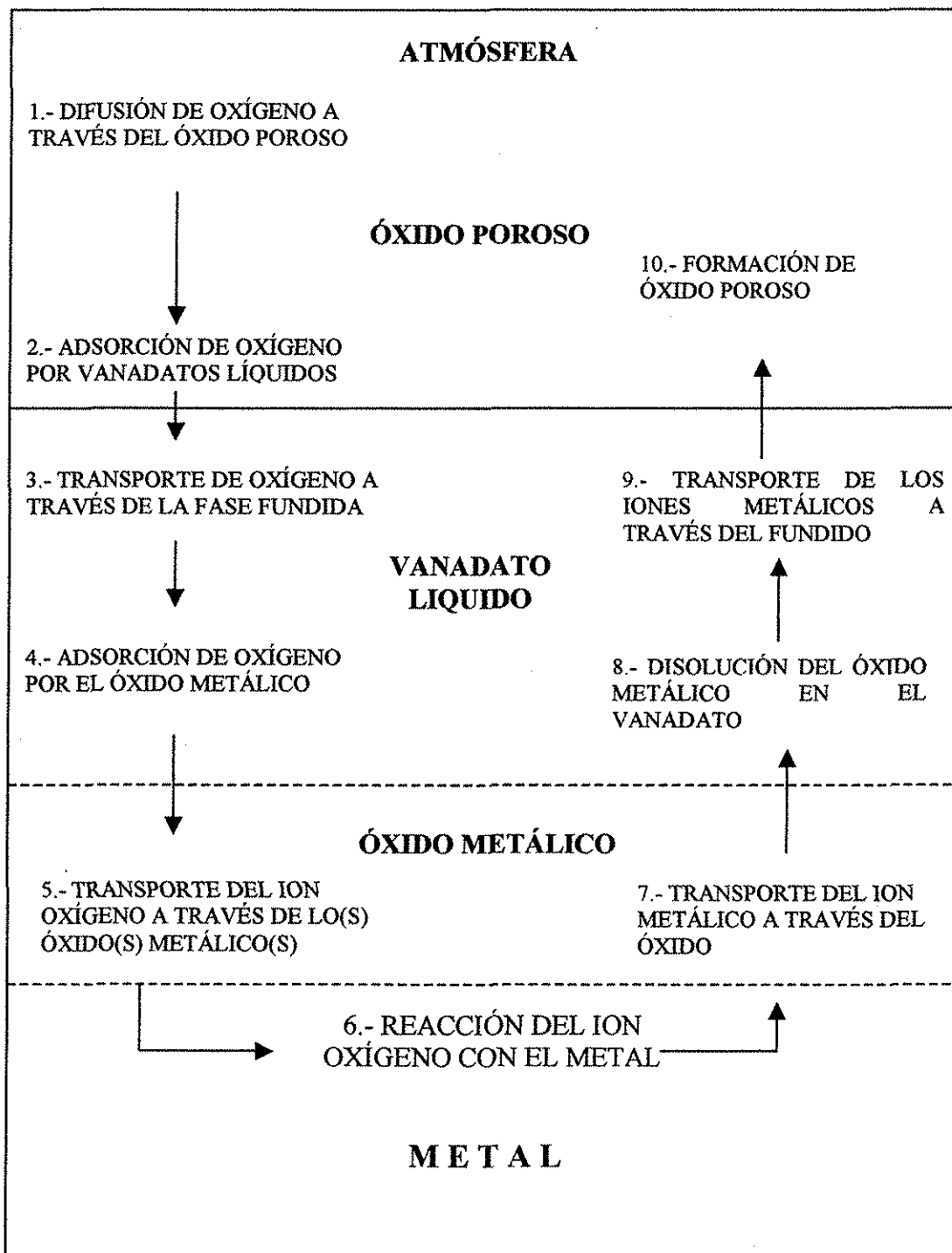


Figura III.26. Modelo propuesto por Wilson para explicar el mecanismo de corrosión global por vanadatos líquidos ^[29].

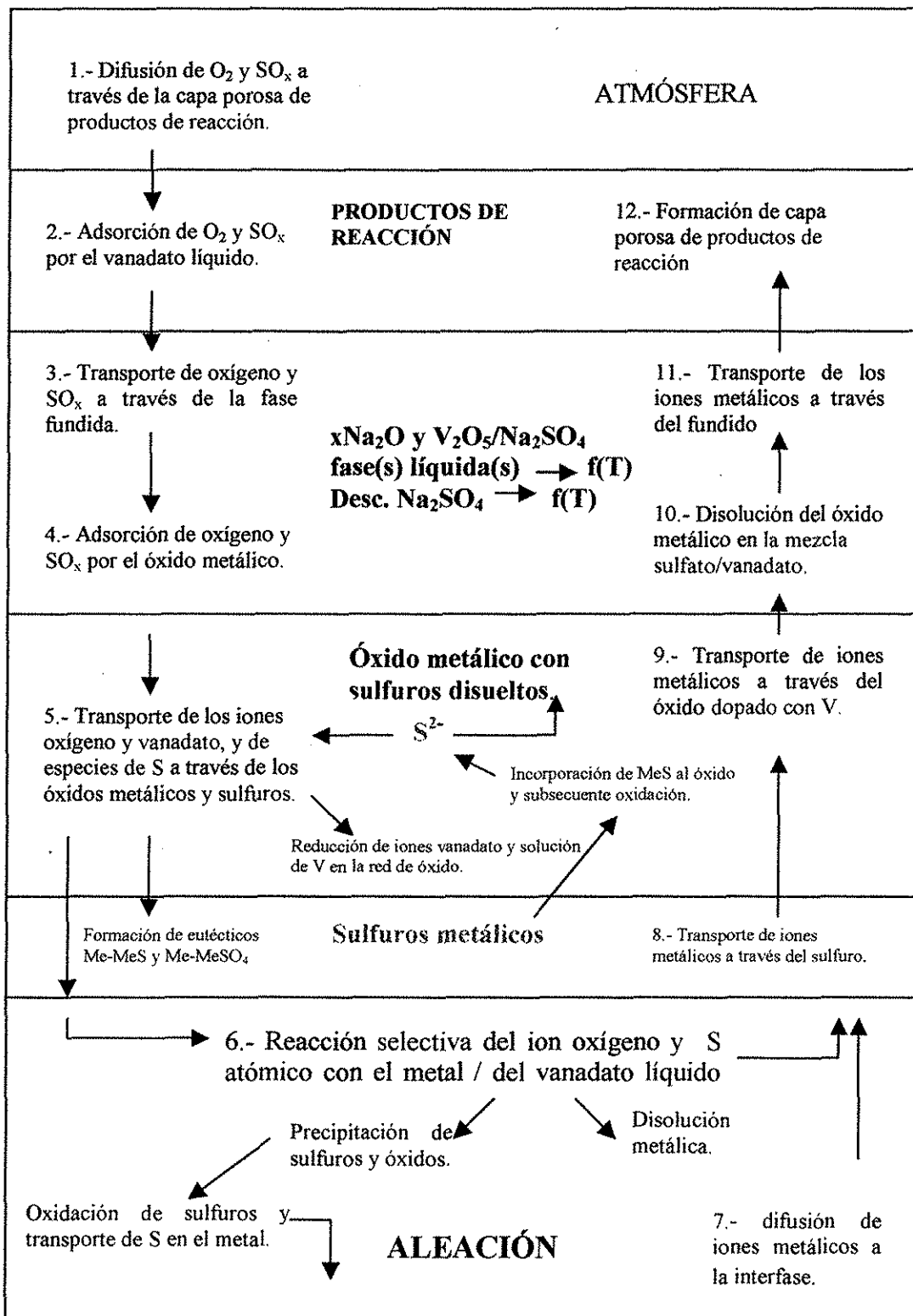


Figura III.27. Modificaciones propuestas por A. Wong al modelo de Wilson derivadas de los procesos de deterioro metálico [27].

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Dichas modificaciones se derivaron de la consideración de un fundido compuesto por vanadatos de sodio, pentóxido de vanadio y sulfato de sodio, y no solo de vanadatos líquidos como lo propuso Wilson, por ello, la presencia del azufre juega un papel importante en la formación de una capa de sulfuros metálicos en la aleación, debajo de la capa de los óxidos metálicos desarrollados. Además Wong contempla la presencia de especies SO_x en la atmósfera de gases, tal como se presenta en las calderas que queman combustóleo (no obstante que sus pruebas por inmersión fueron realizadas en aire estático), de tal modo que esta atmósfera no solo provee O_2 (como el modelo de Wilson) sino también especies SO_x , mismas que son adsorbidas y transportadas a través de las distintas capas formadas en el sistema, hasta penetrar en la aleación. Debido a la presencia de las especies SO_x , Wong documentó con base en los microanálisis que realizó, la presencia de eutécticos del tipo Me-MeS/Me-MeSO₄, donde Me se refiere a un elemento metálico y S a sulfuros, los cuales contribuyeron al proceso de disolución de los óxidos y al proceso de sulfidación. El proceso de sulfidación condujo a la formación de una capa de sulfuros metálicos, debido a la penetración de especies de S en la aleación, donde tales especies junto con el oxígeno y el vanadato líquido presentaron reacciones selectivas con el metal. Además, en este mecanismo se propone la precipitación de óxidos y sulfuros dentro de la matriz, donde los sulfuros sufren de oxidación, generando especies de azufre que se transportan a mayores profundidades del metal. En este modelo también se reporta la evidencia de disolución de los óxidos metálicos y del metal mismo, este último caso se presenta cuando los vanadatos de sodio alcanzan su punto de fusión, y la aleación aún no ha desarrollado una capa de óxido de espesor tal que la proteja del fundido. Finalmente, propuso que los sulfuros metálicos formados debajo de la capa de óxido se incorporan a la costra metálica, donde se oxidan y forman especies S^{2-} , las cuales al igual que el vanadio se mantienen en el óxido metálico. El vanadio está presente por efecto de su difusión desde la capa de sales fundidas hacia el óxido y hacia el metal, donde se produce la disolución metálica.

El mecanismo propuesto por Wong engloba todos los procesos que evidenció de los diversos análisis que realizó a las múltiples aleaciones corroídas, las cuales se expusieron a una gran variedad de mezclas fundidas cuya relación molar $V/(Na+S)$ varió desde 0.55 hasta 55.5. Con toda la información recopilada del extenso trabajo que realizó, fue posible contar con suficiente información cualitativa y cuantitativa que correlacionó para poder proponer un solo mecanismo de corrosión, que conjunta los procesos de corrosión – oxidación – sulfidación. Entre los análisis que realizó tanto a las probetas corroídas como a los productos de corrosión se mencionan los siguientes: microanálisis por espectrometría de rayos X de los perfiles de concentración de los principales elementos que forman al sistema a lo largo de la sección transversal de las probetas, análisis cualitativos y cuantitativos mediante MEB para determinar la morfología, estructura y composición de la costra de los productos de corrosión, análisis mediante DRX de los productos de corrosión, y análisis de las capas de óxido que formaron las probetas al ser sometidas a pruebas de oxidación a las mismas temperaturas que las pruebas de corrosión.

Los mecanismos de corrosión propuestos en la presente tesis estuvieron enfocados a casos muy particulares, donde la mezcla corrosiva tiene predominancia en uno de los dos compuestos que la componen (V_2O_5 ó Na_2SO_4). Estos compuestos poseen características de difusión muy diferentes por comportarse el primero como semi-conductor y el segundo como iónico; esperando por tanto un mecanismo de corrosión diferente, y con cierta predominancia en alguno o algunos de los tres

procesos típicos de los sistemas sulfato-vanadatos que fueron mencionados en el párrafo anterior. En cuanto a los materiales estudiados (Incoloy-800 y HK-40m), ambos son aleaciones Ni-Cr-Fe pero con distintas concentraciones, con la particularidad de que el HK-40m posee una pequeña concentración de silicio, elemento que ayuda a mejorar la resistencia a la corrosión. Por otra parte, en este trabajo, los análisis realizados a las probetas corroídas y a los productos de corrosión quedaron limitados a dos tipos: análisis cualitativos mediante MEB para las probetas corroídas, con lo cual se determinó su morfología (micrografías y mapeos) y análisis mediante DRX de los productos de corrosión. Los resultados de MEB y DRX, junto con los resultados de las técnicas de Rpl, impedancia electroquímica y PP se utilizaron en la propuesta de los mecanismos de corrosión. Debido a que el objetivo principal de esta tesis fue la validación de la técnica electroquímica Rpl con la técnica de pérdida de peso, el interés primordial en la aplicación de los análisis de DRX fue determinar los óxidos metálicos que desarrollaron las aleaciones, por ello se analizaron las costras internas (capa delgada adherida al metal), por lo cual seguramente se perdió parte de la información que evidenciaría la existencia de productos de disolución que pudieran ayudar en la propuesta de los mecanismos. Otros estudios que hubieran sido elementos importantes en la propuesta de mecanismos de corrosión son los siguientes: microanálisis por espectrometría de rayos X de los perfiles de concentración de los elementos que forman al sistema a lo largo de la sección transversal de las probetas, análisis cuantitativos mediante MEB para determinar la composición de la costra de los productos de corrosión, análisis mediante DRX de los productos de corrosión de las capas externas de las probetas, estudios de oxidación de las aleaciones a las mismas temperaturas de prueba que las pruebas de corrosión, análisis cualitativo y cuantitativo de las capas de óxido formadas sobre las superficies, y la determinación experimental de la basicidad de las mezclas fundidas.

En la investigación presentada en este trabajo, fue posible corroborar la mayoría de los procesos que reportaron tanto Wilson como Wong en los mecanismos de corrosión propuestos. Las principales contribuciones en la propuesta de los mecanismos de corrosión plasmados en esta tesis respecto a lo reportado por Wilson y Wong son las siguientes:

- Los mecanismos de corrosión se plantearon para casos particulares, donde el tipo de aleación y la composición de las mezclas corrosivas dieron lugar a procesos muy particulares, que permitieron predecir cual de las dos aleaciones fue más resistente a la corrosión. Por ejemplo, las dos aleaciones presentaron distinto grado de sulfidación, observando que el HK-40m es más resistente, por ello, la presencia de aleantes específicos como el Si en el HK-40m, o la diferencia en la concentración de un mismo aleante, como por ejemplo el cromo o el níquel, puede producir cambios en el mecanismo propuesto. A este respecto, se menciona que la sulfidación del HK-40m estuvo asociada solamente con el cromo, mientras que en el caso del Incoloy-800 también con el níquel.
- Los mecanismos de corrosión propuestos en esta tesis se apoyaron de los resultados obtenidos mediante la aplicación de dos técnicas electroquímicas Rpl e impedancia electroquímica y la técnica convencional de PP.
- Se propusieron las reacciones electroquímicas y químicas en forma secuencial e interdependiente de los procesos de corrosión que se observaron en los casos en estudio, lo cual se hizo de acuerdo con lo documentado por varios autores. Las reacciones electroquímicas de oxidación se propusieron con base en el comportamiento protector

que desarrollaron cada una de las aleaciones, según lo documentado con los resultados de MEB y DRX. Las reacciones de reducción se propusieron tomando en consideración la composición del fundido, ya que las especies oxidantes varían de acuerdo con la concentración de Na_2SO_4 y V_2O_5 , y de la capacidad de absorción de oxígeno de cada una de las mezclas estudiadas.

- Se propusieron reacciones de disolución de los óxidos metálicos tomando en consideración la química de las sales fundidas. Para ello se hizo un análisis sobre la basicidad y la acidez de las probables especies presentes, considerando la condición inicial del medio corrosivo y los productos originados de las reacciones propuestas.
- Se demostraron las diferencias en cuanto a los procesos que se llevaron a cabo cuando las aleaciones son expuestas en una mezcla alta en Na_2SO_4 , donde la sulfidación interna fue predominante (proponiendo las reacciones en la formación de sulfuros metálicos); y cuando las aleaciones son expuestas en alto vanadio, en cuyo mecanismo se presentó la oxidación y la disolución de óxidos como los principales procesos de corrosión, no presentándose ninguna evidencia de sulfidación.
- Se propusieron las reacciones en la formación del óxido metálico. En tales reacciones, los cationes metálicos se generaron de las reacciones de oxidación propuestas, mientras que los iones oxígeno se sugirieron provenir de distintas fuentes según la naturaleza de la mezcla corrosiva y de su capacidad para absorber oxígeno del medio ambiente gaseoso.
- Los mecanismos propuestos en esta tesis fueron a dos temperaturas: 600 y 700°C. Y se pudo observar que esta variable es determinante en los procesos de corrosión propuestos. La temperatura determina la fusión de las sales corrosivas, y esto a su vez el grado de corrosividad de las mezclas altas en V_2O_5 y el grado de disociación de mezclas altas en Na_2SO_4 , lo cual claramente modificaría los procesos de oxidación y disolución de los óxidos en el primer caso y el grado de sulfidación en el segundo caso. En tales procesos, los elementos de la aleación juegan un papel significativo en la resistencia a la corrosión y/o sulfidación, y a la vez hacen susceptible al mecanismo de corrosión propuesto.
- Los mecanismos de corrosión propuestos aquí hacen uso de los amplios estudios realizados por Rapp y colaboradores sobre la disolución ácido-básica de los óxidos metálicos, así como también de las reacciones de reducción que ha propuesto.

Los procesos como la oxidación o la sulfidación intergranular, que son procesos muy particulares, se pueden presentar según los elementos de la aleación, la composición del medio corrosivo y la temperatura, por ello, es difícil generalizar un mecanismo de corrosión, ya que un cambio en alguna de las variables del sistema es susceptible a modificar los mecanismos de corrosión. Tales modificaciones pueden observarse principalmente en el tipo de óxidos metálicos formados, en el tipo de reacciones de oxidación y reducción, lo cual le conferirá necesariamente diferencias en el grado de intensidad en el que se lleven a cabo los procesos de corrosión y por tanto en la resistencia de un material. Los nuevos productos de reacción derivados de cambios en estas reacciones pueden desencadenar reacciones secundarias de diversos tipos que modifiquen la química del fundido y por tanto procesos de disolución muy diferentes, que den lugar a velocidades de corrosión muy distintas. Por lo anteriormente expuesto, se considera una contribución importante, la propuesta de mecanismos particulares para algunos de los casos en estudio, a través de los cuales fue posible observar diferencias interesantes, que determinaron la susceptibilidad a la corrosión de las aleaciones en estudio.

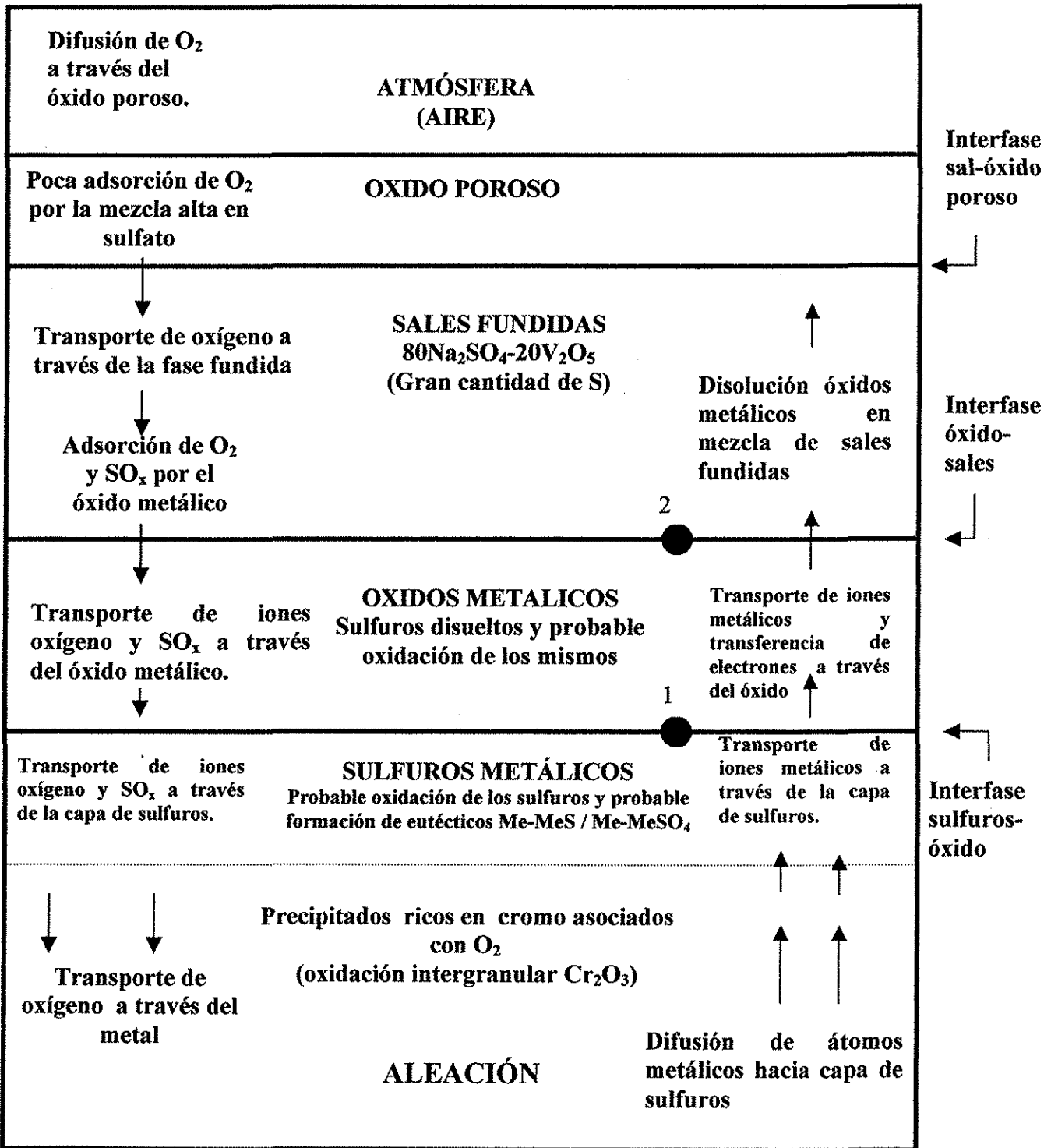


Figura III.28. Mecanismo de corrosión particular propuesto para el Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80% mol $Na_2SO_4-20V_2O_5$ a $700^\circ C$ durante 10 días.

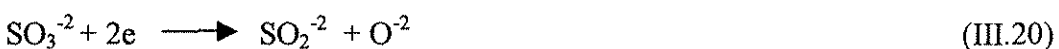
Este mecanismo está basada en la difusión de oxígeno del medio ambiente gaseoso y especies oxidantes (principalmente de azufre) derivadas de la mezcla corrosiva hacia la interfase metal-óxido, y la difusión de cationes metálicos y transferencia de electrones de la superficie metálica (derivados de las reacciones de oxidación) a través de la capa de productos de corrosión, con la subsecuente formación del óxido metálico sobre la superficie de la aleación como primera etapa en el proceso de corrosión (oxidación). En este caso particular donde la mezcla corrosiva es alta en Na_2SO_4 , se considera de acuerdo con los estudios de Cunningham et al. [26] que la capacidad de absorción de oxígeno definitivamente ha disminuido en relación a mezclas corrosivas altas en pentóxido de vanadio, condición que afectó la magnitud en la velocidad de corrosión respecto a aquélla obtenida con la mezcla alta en pentóxido de vanadio, la cual de acuerdo con Wilson [29] es capaz de absorber oxígeno rápidamente en la interfase fundido-gas y desorberlo con la misma rapidez en la interfase fundido-metal, confiriéndole un gran potencial corrosivo. Debido a la poca absorción de oxígeno por la mezcla alta en sulfato, las especies oxidantes principales serán especies de azufre, las cuales son transportadas a través del fundido y la capa de productos de corrosión (donde también aparecen como sulfuros disueltos) hasta la superficie metálica, donde han penetrado a las fronteras de grano, tal como se evidenció mediante los análisis de MEB. La penetración de especies de azufre provoca la precipitación de sulfuros internos -sulfidación intergranular - siendo este el principal proceso de degradación interna de la aleación. El paso de especies de azufre hacia el interior del sustrato ha sido facilitado principalmente por la oxidación del cromo, misma que se acelera por la presencia de las especies corrosivas, y por la disolución sufrida de la costra semi-protectora por efecto de las mismas sales fundidas. De acuerdo con Wong [27], el proceso de sulfidación de las aleaciones es esencialmente similar al proceso de oxidación, aunque existen algunas diferencias marcadas, siendo la principal el hecho de que la velocidad en el proceso de sulfidación es varias órdenes de magnitud mayor que el de la oxidación.

Por lo anteriormente expuesto, el mecanismo de corrosión propuesto en el diagrama III.28 se caracteriza por la ocurrencia secuencial e interdependiente de procesos de oxidación-sulfidación con reacciones del oxígeno y el azufre con el cromo y el níquel, además de la disolución de los óxidos de Cr y Fe principalmente, aunque como ya se indicó, este último proceso debió haber tenido un papel secundario, según se observa en los mapeos correspondientes. Como se ha mencionado con anterioridad, la mezcla alta en sulfato de sodio, se considera predominantemente iónica, por tanto el proceso es electroquímico por naturaleza, y los puntos 1 y 2 del diagrama indican los sitios donde se llevaron a cabo las reacciones de oxidación y reducción respectivamente. Las reacciones de oxidación se presentan en la interfase metal-óxido, y con base en los resultados obtenidos mediante DRX y soportados por los resultados mediante MEB, se evidencia que las reacciones de oxidación fueron las siguientes:



Los iones metálicos junto con los electrones se difunden a través de la capa de óxido hacia la interfase óxido-sal fundida, donde se llevan a cabo las reacciones de reducción de las especies de

azufre provenientes de la sal fundida, las cuales generan iones oxígeno que reaccionan con los iones metálicos para formar los óxidos metálicos. Según Rapp et al. [38,39] las reacciones de reducción de las especies oxidantes, pueden llevarse a cabo en la interfase óxido-sal o sal-gas; este último caso se presenta siempre que el transporte de cargas electrónicas se da a través de la capa de sales fundidas, lo cual puede suceder por contra-difusión de dos cargas distintas de iones metálicos en transición o por conducción electrónica. Esta sal fundida formada principalmente por Na₂SO₄ (especies iónicas), y en menor cantidad por el V₂O₅ (semi-conductor), no parece poseer suficientes iones metálicos en transición que puedan transportar cargas, ya que el V₂O₅ solo generaría la especie V⁺⁵, y en poca cantidad. Por otra parte la sal Na₂SO₄ es un conductor completamente iónico, por ello la conducción electrónica hacia la interfase sal-gas sería francamente difícil; en este caso se está considerando que la alta concentración del sulfato de sodio predomina grandemente, y que el mecanismo de corrosión prácticamente se presenta como el caso del Na₂SO₄ puro, que ha sido ampliamente estudiado. Por lo anteriormente dicho, las reacciones de reducción se proponen en la interfase óxido-sal. En varios estudios electroquímicos de Rapp et al. [8,25,36], donde han estudiado la sal Na₂SO₄ a 900°C en un medio ambiente oxidante generado por la adición de una mezcla SO₃-SO₂-O₂ con un electrodo de trabajo de platino, se ha demostrado que la presencia del medio oxidante gaseoso que interactúa con el fundido, produce un fundido ácido, y que el SO₃ gaseoso reacciona con el SO₄²⁻ (proveniente del Na₂SO₄) para formar el ion S₂O₇²⁻, el cual representa la especie oxidante dominante en un medio ácido, mientras que en ausencia del SO₃, el Na₂SO₄ dopado con solo un 5% mol de Na₂O₂ se estabiliza a un fundido muy básico, donde la especie oxidante es el ion O₂²⁻. La experimentación llevada a cabo en este proyecto de tesis, se realizó en aire estático, donde la acidez inicial del fundido no se puede mantener. Además, considerando que el Na₂SO₄ a esta temperatura genera muy poco SO₃ por disociación, que el ion SO₄²⁻ se va agotando por efecto de las reacciones de reducción, y que las especies de S reaccionan con la aleación en los procesos de sulfidación, el fundido se va convirtiendo en más básico. La determinación de la condición de basicidad del fundido se hace mediante un análisis cualitativo de las especies existentes y el consumo de éstas durante el proceso de corrosión (basándose en los resultados de MEB), ya que no fue posible determinar la actividad del Na₂O. Esta consideración también está soportada por el hecho de que la especie V₂O₅ (ácida) por su baja concentración no parece haber participado de manera importante como especie activa en los procesos de corrosión, lo cual también fue encontrado por Wong [27] en estudios realizados con una mezcla cuya relación molar V/(Na+S) fue de 0.55; en el caso de la mezcla aquí utilizada esta relación es aún más baja (0.3264). Las reacciones de reducción que han propuesto algunos autores y que se favorecen en películas gruesas de sales fundidas son las siguientes [38,40]:





Tal como lo indica Rapp y Goto [38], la reducción de iones sulfato pueden producir sitios de alta concentración de azufre, el cual puede formar sulfuros metálicos, proceso que se presentó en este caso y que coincide con lo observado por Wong [27]. Rapp y Zhang [36], también propusieron algunas reacciones para fundidos básicos, las cuales inician con una reacción química en equilibrio y posteriormente dos reacciones de reducción:



Las reacciones químicas en la formación de los óxidos metálicos se presentan mediante el acomplejamiento de los cationes metálicos generados en las reacciones de oxidación y los iones oxígeno generados en las reacciones de reducción, y en menor grado por el proveniente de la poca absorción de este elemento por la sal fundida.



A excepción del cromo, cuyos cristales de Cr_2O_3 crecen por difusión externa del ion Cr^{+3} y la difusión interna de los aniones O^{2-} , los óxidos de hierro y níquel se forman por migración de sus cationes hacia el exterior [41].

La disolución de los óxidos puede ser ácida o básica dependiendo de la actividad del Na_2O en el fundido. En la determinación de la basicidad del fundido en la sal Na_2SO_4 a 927°C Zhang y Rapp et al. [42-44] realizaron mediciones electroquímicas para determinar las solubilidades de los principales óxidos metálicos en función de la basicidad del fundido, obteniendo la concentración de especies Na_2O , (con la cual determina la basicidad del fundido). La basicidad del fundido en los casos que aquí conciernen no se determinó, pero se espera que en la mezcla corrosiva alta en sulfato, las especies a reaccionar con los óxidos sean Na_2O y SO_3 y no las especies de vanadio. Las reacciones de disolución básica propuestas por Zhang y Rapp et al. [42-44] son las siguientes:



Se ha reportado [27] que a 700°C en el régimen de corrosión en caliente a baja temperatura, la causa de ataque es la disolución ácida de los óxidos metálicos por el SO₃, mientras que a 900°C la disolución es básica mediante la especie Na₂O (ecuaciones III.32-III.34). Las reacciones de disolución ácida propuestas por Zhang y Rapp et al. [42-44] son las siguientes:



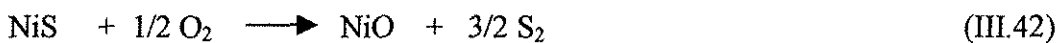
Se tienen datos sobre el NiO [45] que muestran su tendencia a disolverse fácilmente en forma de sulfato cuando la exposición es en sales fundidas con alta concentración de sulfato de sodio. La reacción se lleva a cabo cuando el óxido de níquel reacciona con el Na₂SO₄ y forma el sulfato de níquel, generándose también el óxido de sodio; esta reacción es estable a 650°C, y válida para todas las temperaturas arriba de ésta.

Aunque en esta investigación, no fue posible determinar la presencia de una capa de óxido poroso sobre la capa del fundido, se está agregando en este mecanismo de corrosión y en los siguientes con el propósito de completar el proceso de corrosión, ya que ésta fue observada tanto por Wilson como por Wong.

Como ya fue indicado, se esperaría que la absorción de oxígeno por una mezcla 80%mol Na₂SO₄-20V₂O₅ sea definitivamente irrelevante, ya que en mezclas Na₂SO₄-V₂O₅ a medida que se incrementa la proporción de sulfato de sodio, la mezcla va perdiendo la capacidad de absorber oxígeno del medio ambiente. El mayor suministro del ion oxígeno debe ser el que se origina mediante las reacciones de reducción del SO₄. Por otra parte, los iones S⁻² son generados por una de las reacciones secuenciales de reducción del SO₄, y éstos son involucrados en la formación de los sulfuros metálicos presentes en el sistema en cuestión:



Como ya se indicó en el análisis de las micrografías correspondientes a este caso, los sulfuros metálicos pueden sufrir un proceso de oxidación, cuyas reacciones pueden expresarse tal como lo indica Wong [27] y Gurruppa [40]:



Estas reacciones involucran la liberación de azufre, el cual puede participar en el proceso de sulfidación intergranular, mientras que los nuevos óxidos formados pueden difundir hacia zonas más profundas de la matriz a través de los límites de grano, contribuyendo al proceso de oxidación interno que se observó en este caso. Para concluir este mecanismo de corrosión, cabe mencionar que como parte de la oxidación sufrida por el Incoloy-800 expuesto en la mezcla alta en sulfato, es posible que se haya presentado oxidación intergranular en forma de Cr_2O_3 en una región más profunda de donde se presentó la sulfidación, esto como resultado de reacciones selectivas del ion oxígeno que ha penetrado a través de las fronteras de grano de la aleación con el cromo. Wong [27] indica que en depósitos que son principalmente una mezcla de sulfatos/vanadatos de sodio, el óxido de cromo puede precipitar como óxido interno preferentemente en límites de grano, siempre que no se encuentre ya precipitado en forma de sulfuros, donde se propiciaría la formación de óxidos de otros aleantes, sin embargo, el mapeo de cromo (Figura III.20) en este caso, muestra claramente la presencia de cromo en los límites de grano. Este mecanismo no pudo ser comprobado con precisión, ya que con los mapeos no fue posible confirmar este proceso.

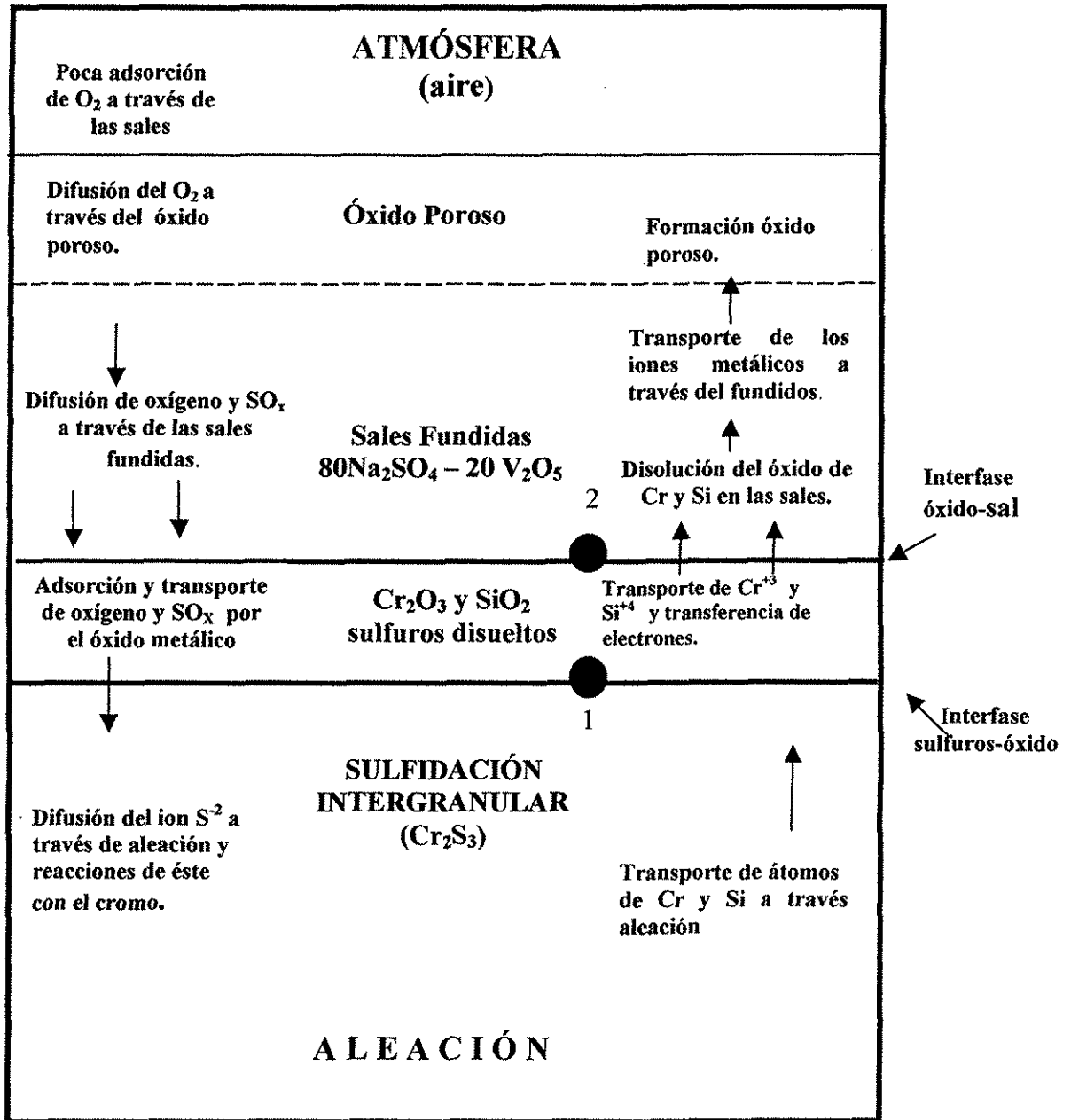


Figura III.29. Mecanismo de corrosión particular propuesto para el HK-40m expuesto en la mezcla 80% mol $Na_2SO_4-20V_2O_5$ a $700^\circ C$ durante 10 días.

El mecanismo de corrosión propuesto en el diagrama de la Figura III.29 se caracteriza por presentar un cierto grado (menor que el caso del Incoloy-800 bajo las mismas condiciones) de sulfidación interna y oxidación selectiva del cromo y silicio, así como disolución de óxidos metálicos como proceso secundario. Existen algunas diferencias con respecto al mecanismo del Incoloy-800 presentado en la Figura III.28:

- La sulfidación interna sufrida por el HK-40m está asociada solamente con el Cr, a diferencia del Incoloy-800, donde el azufre está asociado con el cromo y también con el Ni, probablemente esta conducta ha sido favorecida porque el HK-40m posee 7% más de Cr respecto al Incoloy-800 y éste posee 12.5% más de Ni respecto al HK-40m.

- Hasta donde es posible observar en los mapeos correspondientes del HK-40m las reacciones de oxidación se presentan principalmente con el Cr y el Si (aunque no significa que el Ni y el Fe no sufran de oxidación), mientras que en el Incoloy-800 con el Cr, Ni y Fe, en menor grado con los dos últimos elementos.

- El HK-40m presentó un menor grado de sulfidación intergranular respecto al Incoloy-800, con lo cual se confirma la mayor resistencia a la corrosión del HK-40m respecto al Incoloy-800, resultado que se reflejó en las velocidades de corrosión obtenidas mediante PP y Rpl. Por otra parte, el Incoloy-800 presenta oxidación intergranular relacionada con el cromo, mientras que el HK-40m no presenta ninguna evidencia de este proceso.

Reacciones de oxidación (punto 1 del diagrama): debido a que en los análisis mediante MEB se presentaron solo óxidos de cromo y silicio en la capa de óxidos protectores, se proponen solo dos reacciones de oxidación.



Al igual que el mecanismo de la Figura III.28, se propone que las reacciones de reducción sean las mismas, llevándose a cabo en la interfase óxido-sal (ecuaciones III.19-III.25).

Las reacciones químicas en la formación del óxido metálico se llevan a cabo con los cationes metálicos generados en las reacciones de oxidación y los aniones oxígeno generados en las reacciones de reducción, siendo éstas las siguientes:



Respecto a las reacciones de disolución se hacen las mismas consideraciones que se hicieron para la figura III.28. La disolución del Cr_2O_3 es de manera similar que la de las ecuaciones III.32 y III.35. En el caso del óxido de silicio Rapp et al. [36] no encontraron ninguna disolución química con las especies SO_3 y Na_2O , solo disolución física.

De acuerdo con los dos mecanismos propuestos para el Incoloy-800 y el HK-40m expuestos en la mezcla alta en sulfato de sodio a 700°C, puede destacarse que ambos mecanismos fueron similares, ya que se presentó un proceso de oxidación-sulfidación, involucrando reacciones electroquímicas de oxidación y reducción, y reacciones químicas en la formación del óxido metálico y la disolución del mismo por efecto de las especies corrosivas de la mezcla. El mayor grado de corrosión mostrado por ambas aleaciones dependió de su contenido de cromo y níquel, y respecto al HK-40 también de su contenido de silicio, determinando que el HK-40m es más resistente a la sulfidación y a la oxidación, resultado que se reflejó en las magnitudes de la velocidad de corrosión obtenidas mediante PP y Rpl. Una de las diferencias más importantes fue que la aleación Incoloy-800 presentó una capa de óxido de cromo y debajo de ella una capa de óxido de níquel, mientras que el HK-40m presentó debajo de la capa de óxido de cromo una capa de óxido de silicio y no de níquel, de tal modo la constitución de la capa protectora depende de las características protectoras de los aleantes, mostrando que el silicio puede ser más benéfico que el níquel en la resistencia de los materiales expuestos en mezclas fundidas altas en sulfato.

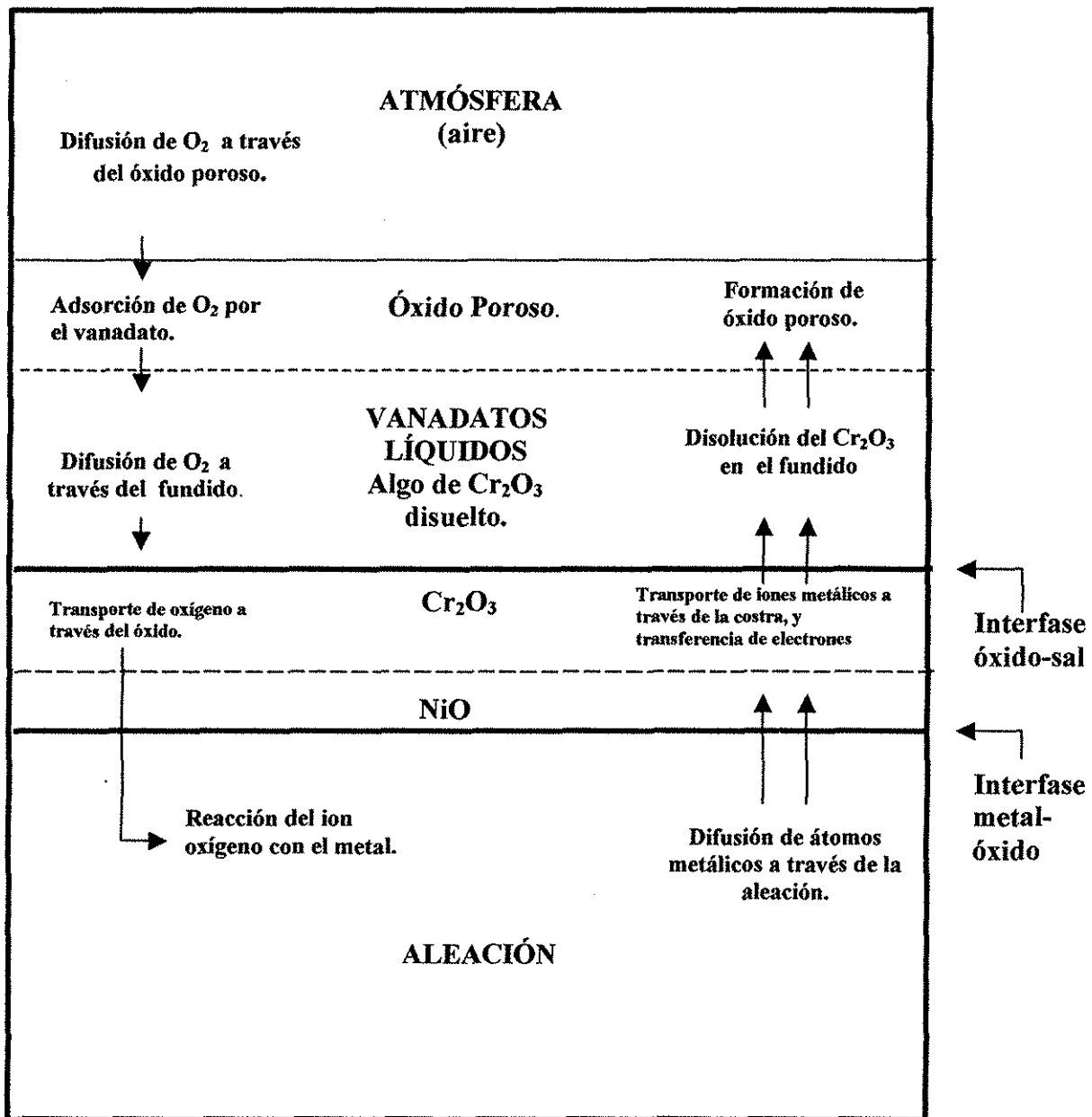


Figura III.30. Mecanismo de corrosión particular propuesto para el HK-40m expuesto en la mezcla 80% mol V_2O_5 - 20% mol Na_2SO_4 a 600°C durante 10 días.

Pantony y Vasu [28,46] realizaron algunos estudios para determinar el comportamiento de depósitos formados con mayor proporción de V_2O_5 , a este tipo de corrosión le denominaron "Corrosión Vanádica". Sus estudios fueron realizados para metales puros como el hierro, níquel, cromo, y molibdeno entre otros. Ellos indicaron que el mecanismo de corrosión en el caso del V_2O_5 casi puro involucra difusión del O_2 y otros agentes oxidantes (derivados del V_2O_5) hacia el metal atravesando el fundido corrosivo y/o la capa de óxidos metálicos, y la difusión de los productos de corrosión hacia el fundido, siendo estos procesos secuenciales e interdependientes. Además determinaron que el problema de la corrosión vanádica era debido principalmente a la capacidad oxidante y semiconductora del pentóxido de vanadio, por tanto su difusividad no puede disminuirse, a menos que su punto de fusión sea incrementado por el efecto de los productos de corrosión o por el uso de aditivos. El modelo de Wilson fue propuesto para vanadatos líquidos, lo cual lo asemeja bastante al tipo de mezcla que se puede tener cuando el V_2O_5 en alta concentración tiene adicionado solo un 20% mol de Na_2SO_4 , cuyas reacciones entre sí se presentan mediante las ecuaciones III.47-III.52. Esta mezcla en estado fundido posee alta capacidad para ganar oxígeno del medio ambiente gaseoso y transportarlo a través de ella hasta la superficie metálica, donde se produce la oxidación acelerada. Además su acción para disolver el óxido metálico también provee una ruta fácil para el transporte de oxígeno. Estas cualidades hacen a la mezcla alta en vanadio excepcionalmente corrosiva, como fue mostrado por los resultados de la velocidad de corrosión obtenida mediante las técnicas de Rpl y PP, donde inclusive a $900^\circ C$ se observó corrosión catastrófica para el Incoloy-800.

Wilson [29] ha indicado que el transporte de oxígeno a través del fundido puede ser iónico en un fundido iónico con alto contenido de Na_2O (especie básica), pero más comúnmente y debido a la gran variedad de mezclas existentes en los depósitos de cenizas, el transporte de oxidantes podría llevarse a cabo mediante un mecanismo más complejo que también involucre el transporte de electrones en un fundido semi-conductor. Como ha sido indicado en la sección III.4.2.2 de este capítulo, la sal fundida alta en pentóxido de vanadio, es considerada una mezcla predominantemente semi-conductora, por tanto el transporte de oxidantes será mayormente por transferencia de carga. A este respecto, en investigaciones más recientes, Zheng y Rapp [47], realizaron estudios de impedancia electroquímica con una mezcla Na_2SO_4 -10% mol $NaVO_3$ en un intervalo de temperaturas de 877 - $927^\circ C$, uno de los aspectos estudiados fue el efecto de la basicidad en la mezcla al agregar V_2O_5 (especie muy ácida), sus resultados mostraron que la impedancia del sistema disminuyó por la adición del pentóxido de vanadio, debido a un incremento en la concentración del oxidante activo derivado del V_2O_5 . Mediante el análisis de las impedancias determinaron que la transferencia de carga a través del fundido vía iones metálicos en transición es por contradifusión de iones con diferentes valencias (p.e. V^{5+} derivado del V_2O_5 y V^{4+} derivado del V_2O_4), mostraron que el oxidante activo es un soluto del V_2O_5 (oxianion que contiene V^{5+}) y no el VO_3^- . Estos resultados concuerdan con lo establecido por Wilson sobre el transporte del oxígeno a través de fundidos semi-conductores, siendo la contradifusión de iones V^{5+} y V^{4+} parte del mecanismo que involucra el transporte de oxígeno por medio de vacancias; mientras que la especie VO_3^- (derivada de vanadatos complejos) participaría en el transporte de oxígeno con difusión de masa en fundidos iónicos. Estas reacciones de intercambio de electrones propias de un fundido semi-conductor proveen más rápidamente la llegada de oxidantes al sitio donde se lleva a cabo la reacción electroquímica de reducción, siendo esta una de las razones por las que un fundido semi-conductor se considera

más corrosivo que aquéllos que se comportan como iónicos. Por tanto, tal como lo indica Wong [27], los fundidos semiconductores corroen los metales debido a que el transporte de oxígeno se realiza por vacancias de oxígeno y en este caso no necesita estar involucrada la transferencia de masa, como en el caso de fundidos iónicos donde el oxígeno difunde principalmente como vanadatos complejos, haciendo la transferencia de oxígeno mucho más lenta. La mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 , posee también las especies Na^+ y SO_4^{2-} , pero no deben ser los oxidantes activos principales, por tanto no hacen contribuciones significativas a las reacciones de reducción; el oxidante que predomina será entonces un soluto del V_2O_5 que es más fácilmente reducido que el $S_2O_7^{2-}$, oxidante activo en mezclas con alta concentración en Na_2SO_4 . Por lo anteriormente dicho, en mezcla sulfato-vanadato la corrosión dependerá de la basicidad y de la actividad del oxígeno en la sal fundida, una sal menos básica con alta concentración de V_2O_5 (como es el caso aquí estudiado) es más corrosivo que uno moderadamente básico; y las solubilidades de todos los óxidos en fundidos con adición de vanadatos son mucho más grandes que las del sulfato de sodio puro, y esta incrementada solubilidad es otra razón por la que la corrosión por sales fundidas con mayor concentración de vanadatos es muy severa.

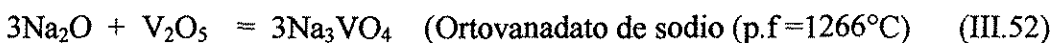
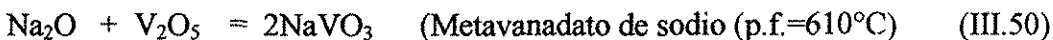
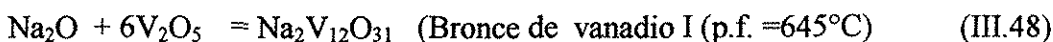
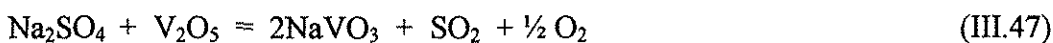
El mecanismo de corrosión para el HK-40m expuesto en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 600°C por 10 días, es presentado en la Figura III.30. Las características de este mecanismo son las siguientes:

- En las primeras etapas de la corrosión se formó una capa protectora de Cr_2O_3 , la cual con el tiempo se disolvió en las sales altas en vanadio. El níquel también protegió al metal formando una capa de NiO en la interfase metal-óxido, justo debajo del óxido de cromo. Después de 10 días de exposición el mapeo de níquel todavía muestra una delgada y bien definida capa de NiO, con poca disolución en los productos de corrosión. En el caso de la mezcla alta en pentóxido de vanadio, la mayor fuente de oxígeno en las reacciones de formación del óxido metálico proviene de la gran capacidad de absorción que posee esta mezcla, y que es suministrado del medio ambiente gaseoso.
- Las sales fundidas están compuestas principalmente de vanadio, con incipiente cantidad de azufre y de sodio, con reacciones entre el sulfato de sodio y el pentóxido de vanadio produciendo vanadatos de sodio del tipo NV_6 y NV_3 [13,37] aún a la temperatura de 600°C; por ello aunque la temperatura de fusión de la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 sea de 645°C, a la temperatura de prueba si se observó un proceso de corrosión por sales fundidas, aunque éste desarrolló velocidades de corrosión muy bajas (según pruebas de PP y Rpl). Las especies NV_6 y NV_3 también fueron encontrados en la presente investigación al analizar los productos de corrosión mediante DRX (ver capítulo II).
- No se presentó corrosión catastrófica, lo cual se confirmó con los resultados mediante MEB y con los resultados de las técnicas electroquímicas de Rpl y PP. Wong [27] reportó disolución metálica pero a temperaturas mayores a 700°C.
- Con base en el mapeo de hierro, es evidente que hubo oxidación y posterior disolución de éste por los vanadatos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- Con base en los resultados experimentales, pudo determinarse que este mecanismo de corrosión es muy distinto al encontrado con la mezcla alta en sulfato de sodio. La característica más importante del mecanismo con la mezcla alta en vanadio fue el proceso de oxidación de la aleación con la consecuente disolución del óxido metálico por efecto de la presencia de los vanadatos fundidos. Tal oxidación no se observó en un grado muy importante porque la temperatura fue relativamente baja, sin embargo a juzgar por los resultados de la velocidad de corrosión mediante las técnicas de Rpl y PP, el proceso es activado con la temperatura, donde se anticipa que debido a la gran degradación sufrida por los óxidos protectores, la difusión de oxígeno a través de ellos es relativamente fácil, creando rutas para el transporte del fundido, que al llegar a la superficie metálica provoca disolución directa de la aleación.

Las reacciones de oxidación son similares a las de las ecuaciones III.16-III.18. Algunas especies corrosivas han sido encontrados como productos de las reacciones entre los compuestos de la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 , cuyos puntos de fusión en algunos casos son muy cercanos e incluso menores al de la mezcla inicial. Algunas reacciones propuestas son las siguientes [48-50].



Cuyos productos son progresivamente de naturaleza menos ácida a partir de la segunda reacción. En mezclas V_2O_5 - Na_2SO_4 , donde el V_2O_5 es un óxido ácido fuerte, y considerando que la especie $NaVO_3$ es la especie estable [9,48-51], las reacciones de reducción propuestas por Rapp et al. [9,51] son las siguientes:



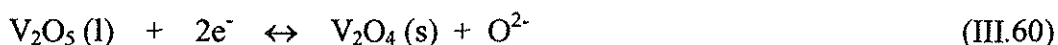
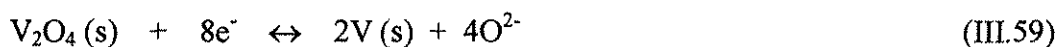
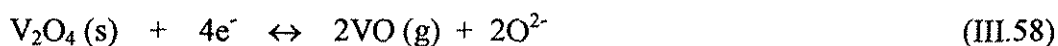
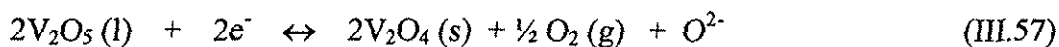
Zhang y Rapp [9,52] están de acuerdo en que la especie electroactiva en este tipo de mezclas es el VO_3^- . La primera reacción de reducción es seguida de una reacción química:



Con la subsecuente descomposición del oxianion:



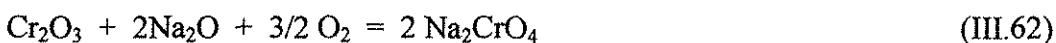
Una reacción de reducción para formar iones de azufre es muy improbable en esta mezcla, ya que las especies de vanadio son más activas que el Na_2O y el SO_3 , a este respecto Otzuka y Rapp [53] encontraron que la adición de vanadatos (p.e. NaVO_3 y V_2O_5) al Na_2SO_4 elimina progresivamente el proceso de sulfidación, tal como se comprobó aquí en los análisis mediante MEB. Otero et al. [23] han propuesto algunas otras reacciones de reducción en fundidos con alta concentración de V_2O_5 , donde intervienen especies que contienen vanadio con sus valencias en transición +5 y +4:



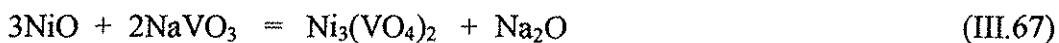
La presencia de V_2O_4 es posible en estas sales, ya que algunos elementos de la aleación, tal como el hierro y el níquel son capaces de reducir el V_2O_5 a V_2O_4 en la superficie metálica a través de la siguiente reacción [29]:



La disolución básica y ácida del óxido de cromo es descrita mediante las siguientes reacciones, según Hwang y Rapp [50], donde intervienen las especies Na_2O y NaVO_3 :



Pantony y Vasu [28,46] han indicado que el hierro, el cromo y el níquel son óxidos que pueden ser disueltos como vanadatos, cuando están expuestos en sales fundidas con altas concentraciones de vanadio. A continuación se presentan de manera similar las reacciones de disolución de los óxidos de hierro y níquel:



De las cuales las reacciones de disolución más probables son aquéllas donde interviene la especie NaVO_3 , ya que la presencia de una concentración muy alta de vanadio convierte al fundido en una mezcla muy ácida, produciendo durante la disolución solutos ácidos. El comportamiento del níquel expuesto a diferentes concentraciones de mezclas de $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$, y su disolución química fue explicado por Bornstein et al. [54,55], de tal modo que el NiO reacciona con el V_2O_5 para producir el compuesto $\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$, con un punto de fusión de 1210°C , por lo que se dice ser un compuesto protector, lo cual debió ayudar en la obtención de las bajas velocidades de corrosión que se determinaron mediante Rpl y PP para este caso, la reacción propuesta es la siguiente:



Otras reacciones de disolución de los óxidos metálicos recientemente propuestas donde interviene directamente el V_2O_5 [56] y que tienen la misma estructura que la propuesta por Bornstein et al. son las siguientes:



Adicionalmente y siguiendo el criterio propuesto por Rapp et al. [38] basado en un gradiente de solubilidad negativo en la sal fundida, donde la precipitación de óxidos metálicos se presenta en la región externa de la capa del fundido, en el diagrama propuesto para este mecanismo, se ha agregado una capa de óxido poroso precipitado, cuyos compuestos no pudieron ser identificados en esta investigación por razones antes expuestas, sin embargo, en estudios similares tales como los de Wong et al. [27,56], donde se realizaron análisis más amplios mediante MEB de las probetas corroídas, se pudieron determinar algunos compuestos producto de la precipitación en forma de óxidos metálicos y vanadatos metálicos.

III.7) VALIDEZ DE LA TÉCNICA ELECTROQUÍMICA DE Rpl.

III.7.1) Características iónicas y semi-conductoras de mezclas $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$.

La técnica electroquímica de Rpl ha sido ampliamente usada como una herramienta útil y práctica en el estudio de la corrosión en medios acuosos donde se encuentran presentes especies iónicas [10,57]. Las ventajas potenciales del uso de técnicas electroquímicas para el estudio del proceso de corrosión en sales fundidas a alta temperatura han motivado en los últimos años a tratar de extender la aplicación de estas técnicas para la investigación de la corrosión en calderas. Se ha considerado que las sales fundidas compuestas principalmente por Na_2SO_4 y V_2O_5 se comportan como electrólitos, siendo por tanto el proceso de corrosión de naturaleza electroquímica, condición indispensable para la aplicación de técnicas electroquímicas. Sin embargo, desde los años sesentas y setentas se tenía información sobre el comportamiento semi-conductor del pentóxido de vanadio [28,29,46], no así el Na_2SO_4 que se comporta en forma totalmente iónica. Por lo anterior, las mezclas de estas dos especies pueden comportarse predominantemente iónicas o predominantemente semi-conductoras según la concentración

relativa de ambas. Siendo una condición necesaria que la solución corrosiva se comporte como electrólito, se espera que en mezclas con alta concentración de sulfato de sodio los resultados en la aplicación de técnicas electroquímicas sean más confiables que en los casos donde la concentración de pentóxido de vanadio es alta.

El V_2O_5 está clasificado como un óxido semi-conductor tipo n que posee electrones libres cargados negativamente como principales portadores de carga, y tiene un exceso de cationes o deficiencia de aniones [41]. Por esta razón, es evidente que en fundidos predominantemente semi-conductores, el proceso difusivo involucre transporte de electrones más que transporte de iones cargados. Tal como lo confirma Wilson [29], los sistemas de sales fundidas a alta temperatura compuestos por vanadatos, poseen un mecanismo muy complejo, donde seguramente los procesos de difusión involucran un medio parcialmente iónico en un fundido semi-conductor, en el cual también se presenta el transporte de electrones, siendo la contribución electrolítica de poca contribución.

Las razones anteriormente expuestas no son las únicas que podrían afectar el uso de la técnica electroquímica de Rpl en sales fundidas, también existen otros factores que pueden encaminar a la obtención de resultados con cierta incertidumbre, tales como los que se han mencionado en la sección III.4.2.3. Algunos de los más importantes serán tratados de manera más amplia en esta sección.

III.7.2) Antecedentes en la comparación de resultados obtenidos con Rpl y PP.

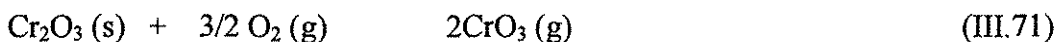
Las técnicas electroquímicas de polarización potenciodinámica, como curvas de polarización y resistencia a la polarización lineal han sido aplicadas durante las dos últimas décadas en la determinación de la velocidad de corrosión de materiales para uso en calderas. Hasta hoy no se han presentado evidencias claras de su aplicación para sustituirlas con confiabilidad por la técnica de pérdida de peso. Se han realizado pocos trabajos de investigación con este propósito, por ejemplo el trabajo de Otero et al. [23] y el de Nishikata y Haruyama [19], quienes no encontraron una correlación de resultados del todo satisfactoria. Actualmente, la técnica convencional de pérdida de peso sigue siendo utilizada con mayor confiabilidad para evaluación y selección de materiales, a pesar de tener algunas desventajas, como tiempos largos de exposición, obtención de velocidades promedios y no de velocidades instantáneas, procedimientos muy laboriosos y utilización de mayores cantidades de materiales metálicos respecto a los utilizados en las técnicas electroquímicas.

III.7.3) Ajuste de los resultados obtenidos mediante Rpl.

Con base en el análisis de las variables y parámetros involucrados en la determinación de las velocidades de corrosión mediante la técnica Rpl, se concluyó que era posible realizar un ajuste a los resultados obtenidos con esta técnicas. La variable factible de modificarse fue la valencia de oxidación de los elementos de la aleación. El análisis matemático de la ecuación de Stern-Geary y de la Ley de Faraday indicó que la pérdida de masa obtenida con Rpl podía acercarse a los valores obtenidos mediante la técnica de PP al incrementar las valencias de oxidación de los principales elementos que forman la aleación. El fierro y el silicio se oxidaron con su mayor valencia (+3) y (+4), de tal modo que para el ajuste no había otra posibilidad. El cromo y el

níquel que se habían oxidado con valencias +3 y +2 respectivamente (según análisis de DRX), se consideraron oxidados con las valencias +6 y +3 para el ajuste.

De acuerdo con lo observado hasta ahora, los óxidos CrO_3 y Ni_2O_3 no son los óxidos más comúnmente encontrados en las costras. La oxidación del cromo puro es un proceso donde solo se forma el Cr_2O_3 , el cual es termodinámicamente estable a altas temperaturas. Una de las características más importantes que presenta el cromo es el adelgazamiento de la costra por evaporación de CrO_3 a altas temperaturas (1200-1400°C), siendo ésta la especie más volátil del cromo. La formación del CrO_3 está dada por la siguiente reacción [41]:



La temperatura máxima de prueba de los sistemas estudiados en esta tesis fue de 900°C, por tanto la volatilización de este óxido no debe ser tan importante, siendo posible considerar su existencia. Por otra parte, el níquel solamente forma el NiO , sin embargo un esquema de este óxido desde el punto de vista atómico, muestra que existen algunos sitios de Ni^{+3} entre sitios de Ni^{+2} , además de algunas vacancias, lo cual indica que la oxidación del níquel con valencia +3 eventualmente se presenta.

Lo anteriormente expuesto respecto a la formación de los óxidos de cromo y níquel ha sido planteado con metales puros en atmósferas de oxígeno, sin embargo cuando también existe una capa de sales fundidas, el proceso de oxidación puede ser mucho más complejo. Las sales fundidas pueden inducir la formación de espinelas o la presencia de otros productos de corrosión formados por interacción química entre los óxidos de la costra y las especies de las sales fundidas, por ejemplo el vanadio y el azufre. Las valencias del vanadio con las que forman las especies más estables a alta temperatura son +4 y +5, mientras que el azufre posee valencias tan altas como de +4 y +6, siendo posible la formación de iones de estos elementos por efecto de reacciones de oxidación adicionales a las del metal. Estos iones no se consideraron para efecto del ajuste, debido a la falta de información del tipo de especies y su concentración dentro de la costra, sin embargo, podrían tener un efecto importante en la medición de datos electroquímicos.

La presencia de valencias variables en los procesos electroquímicos de oxidación del metal, o más aún, la oxidación de algunas otras especies electroactivas además de las provenientes del metal (especies de vanadio o azufre en la costra), ha sido apoyada por Scully [10] como una de las principales razones por las que la técnica de Rpl puede introducir un error.

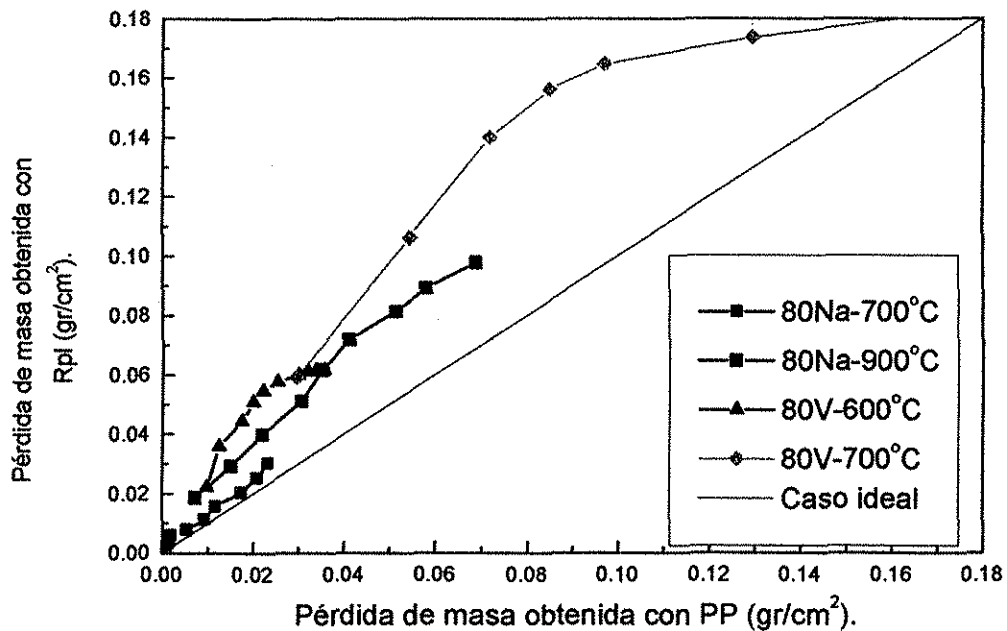


Figura III.31. Pérdida de masa obtenida mediante PP contra la pérdida de masa obtenida con Rpl del HK-40m .

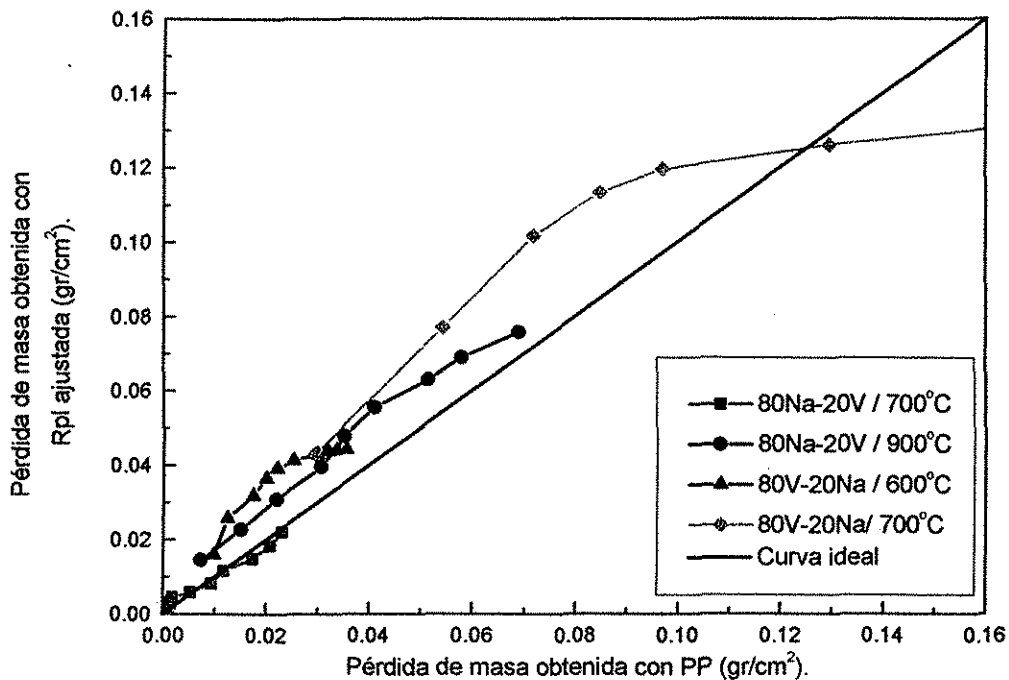


Figura III.32. Pérdida de masa obtenida mediante PP contra la pérdida de masa obtenida con Rpl del HK-40m ajustada.

III.7.4) Análisis Comparativo.

La Figura III.31 muestra una gráfica de la pérdida de masa obtenida mediante la técnica de PP contra la pérdida de masa obtenida mediante Rpl. Como ya ha sido mencionado en la sección III.4.2.3., los resultados mediante Rpl fueron mayores que los resultados mediante PP. Los casos expuestos en la mezcla alta en V_2O_5 bajo las dos temperaturas en estudio tienen mayores diferencias respecto a los casos expuestos en la mezcla alta en Na_2SO_4 . Así mismo, los casos a las más altas temperaturas muestran mayores diferencias respecto a los de menor temperatura, esto se debe a que el proceso de oxidación y la disolución de los óxidos se acelera con la temperatura. La Figura III.32 presenta los resultados del ajuste para el HK-40m, para lo cual como ya se explicó se consideró que los elementos de la aleación cromo y níquel se oxidaron con valencias de mayor magnitud. En esta Figura se observa que todos los casos se acercaron de manera importante a la curva ideal, siendo el caso expuesto en la mezcla alta en sulfato a $700^\circ C$ el que se ajusta bastante bien a la idealidad, seguida del caso con esta misma mezcla a $900^\circ C$, y posteriormente los casos en alto vanadio.

Los casos expuestos en alto vanadio presentan mayores diferencias debido a que se trata de una mezcla predominantemente semi-conductora, mientras que los casos expuestos en la mezcla alta en sulfato poseen diferencias marcadamente menores por tratarse de una mezcla predominantemente iónica. Sin embargo, esta no es la única razón por la que se siguen presentando diferencias. Los valores de la pendiente Tafel pueden introducir un error debido a la resistencia de la solución que tienen adicionada (aunque ésta es pequeña), pero principalmente al uso de un solo valor a lo largo de los 10 días de prueba. Otro factor que puede dar lugar a un error, es el paso controlante en los procesos de corrosión. Como una investigación adicional, se aplicó la técnica de impedancia electroquímica, con la cual se determinó el paso controlante en los procesos de corrosión. Los casos expuestos en alto sulfato fueron controlados en forma mixta (activación-difusión), mientras que los expuestos en alto vanadio fueron controlados por activación; en este sentido, se esperaría que los casos con alto sulfato sufrieran mayores desviaciones en sus resultados. Otro factor importante es la aplicación de la ley de Faraday, la cual asume que todos los componentes de la aleación se oxidan a la misma velocidad, proceso que difícilmente puede ser cierto en sistemas complejos por sales fundidas a alta temperatura.

Desafortunadamente otro ajuste por alguno de estos factores no es posible, ya que la naturaleza de estos sistemas es muy distinta respecto a los sistemas acuosos para los que las técnicas electroquímicas fueron desarrolladas. Quizás la característica más significativa sea el comportamiento mixto de las mezclas $Na_2SO_4-V_2O_5$, en el sentido de que no se comportan totalmente iónicas, adicionalmente al hecho de que la existencia de una película líquida y la costra de óxidos en estado sólido originan que el sistema sea controlado parcialmente por difusión. Con base en el análisis del ajuste realizado a los datos de la pérdida de masa obtenida con Rpl, nuevamente se confirma que esta técnica no puede reemplazar a la técnica de pérdida de peso de manera confiable. La aplicación de la técnica de Rpl debe considerar los principales factores que inducen discrepancias en los resultados. En los casos donde la solución corrosiva se comporta en forma iónica y el paso controlante en el proceso de corrosión es por activación, la aplicación de Rpl puede ser factible en sales fundidas a alta temperatura, aunque deberán tomarse en cuenta los demás factores que inducen errores en las mediciones.

III.8) ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LOS SISTEMAS DE SALES FUNDIDAS.

Con base en datos termodinámicos sobre las energías estándar de formación de Gibbs de los componentes más importantes que se pueden formar en diversos sistemas de sales fundidas, se han derivado varios diagramas de estabilidad de fases isotérmicos, los cuales muestran las especies que serán más estables para un grupo de condiciones dadas. La relativa estabilidad de los compuestos de reacciones metal-gas son generalmente mostrados en diagramas de energía de formación de Gibbs vs. la temperatura, llamados diagramas de estabilidad de Ellingham. Sin embargo cuando el sistema es más complejo y también está constituido por sales fundidas, los diagramas de estabilidad de fases se grafican mediante algunos parámetros que han sido seleccionados con base en las características químicas de acidez y basicidad de las sales. Tales parámetros son la actividad de óxido de sodio $-\log a_{\text{Na}_2\text{O}}$, (que define la basicidad del fundido) en función de la presión parcial de oxígeno o actividad del oxígeno $\log P_{\text{O}_2}$, y/o la presión parcial del trióxido de azufre $\log P_{\text{SO}_3}$, según sea el caso, este último definiendo la acidez de la sal. La función P_{O_2} es equivalente al pH en soluciones acuosas y mientras más grande sea mayor corrosión se espera. Los gráficos de E vs. P_{O_2} y/o $-\log a_{\text{Na}_2\text{O}}$, donde E es el potencial de electrodo, frecuentemente son usados en forma equivalente a los diagramas de Pourbaix en corrosión por soluciones acuosas, los cuales se presentan graficando E vs. pH.

Los diagramas de estabilidad de fases podrían utilizarse en el entendimiento e interpretación de las reacciones de corrosión químicas y electroquímicas, y por tanto en la propuesta de mecanismos de corrosión. A continuación se listan algunos sistemas para los cuales ha sido posible construir diagramas de estabilidad de fases, y se agrega la referencia que se puede consultar:

- Na-O-S a 900°C [58]
- Na-Cr-S-O a 927°C [38,44]
- Na-Al-S-O a 927°C [38]
- Na-Ni-S-O a 927°C [59]
- Na-Fe-S-O a 927°C [25,44]
- Na-V-O a 927°C [47]
- Na-V-S-O a 900°C [50]
- Na-V-S-O a 600, 700, 800 y 1000°C [13]

En la última referencia se presenta un análisis termodinámico de las soluciones sulfato-vanadato y la determinación y construcción de los diagramas de estabilidad de fases y diagramas de concentración de equilibrio del sistema Na-V-S-O, en ella podrá encontrarse en detalle el procedimiento y las consideraciones hechas en la determinación de estos diagramas. En 1976 Wilson [29] indicó que la información disponible sobre diagramas de fases para sistemas de vanadatos era muy limitada, y que mucha de esta información no concordaba con sus observaciones; a este respecto, recientemente Porcayo [13] indicó que no había sido posible dibujar las fronteras en los diagramas de fases para las especies complejas $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ y $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 11\text{V}_2\text{O}_5$, (encontradas frecuentemente en los productos de corrosión) debido también a la falta de datos termodinámicos. Durante los años ochentas y noventas, Rapp y sus colaboradores dieron un gran paso en el avance relacionado con los diagramas de estabilidad de

fases, principalmente en lo que se refiere a sistemas con Na_2SO_4 puro. Sin embargo, las condiciones bajo las cuales se han construido estos diagramas están muy limitadas, siendo por tanto, imposible utilizarlos bajo otras condiciones, aún en el caso de que estuvieran disponibles los datos de basicidad y presión parcial de oxígeno de los sistemas en estudio, parámetros que ciertamente van cambiando con el tiempo durante la experimentación.

El objetivo fundamental de esta tesis se planteó desde el punto de vista cinético, con la aplicación de técnicas electroquímicas y la aplicación de la técnica convencional de pérdida de peso a sistemas de sales fundidas a alta temperatura. La determinación de velocidades de corrosión a través de la técnica electroquímica de Rpl y la convencional, así como una comparación de las mismas proporcionaron información para la validación de la primera en su aplicación a sales fundidas del tipo $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ a alta temperatura. Las mezclas corrosivas estudiadas tuvieron concentraciones opuestas de ambos compuestos, generando características diferentes en el sentido de que una fue predominantemente iónica (alta en sulfato) y la otra predominantemente semi-conductora (alta en pentóxido de vanadio). Si bien es cierto que los estudios termodinámicos son de interés particular en el conocimiento de los mecanismos de corrosión a alta temperatura, también es cierto que éstos están muy limitados, ya que frecuentemente las condiciones para las cuales los diagramas de estabilidad de fases son construidos difieren de las condiciones reales de caldera, las cuales se toman en cuenta para el planteamiento de proyectos en esta área. Existen algunos diagramas de estabilidad de fases para sistemas Na-V-S-O a temperaturas entre 500 y 1000°C, los cuales como ya se ha indicado presentan las especies más estables desde el punto termodinámico. Tales diagramas se presentan en un gráfico $-\log a_{\text{Na}_2\text{O}}$ vs. $\log P_{\text{O}_2}$, de tal modo que para su utilización se hace necesario conocer los valores de estos parámetros durante la realización de las pruebas. Respecto a la presión parcial de oxígeno es posible suponer un valor de 0.2 atm., valor típico para condiciones normales de caldera, sin embargo la determinación de la basicidad del fundido requiere de pruebas electroquímicas específicas, donde es necesario contar con electrodos de referencia que todavía no pueden ser conseguidos comercialmente.

Los diagramas de estabilidad de fases termodinámicos también son importante porque pueden ser usados para interpretar la dependencia de la basicidad de la sal corrosiva con la solubilidad de los óxidos metálicos, debiendo ser los datos de la solubilidad de los óxidos consistentes con los diagramas de estabilidad de fases. El conocimiento de la solubilidad de los principales óxidos en sales fundidas compuestas por sulfato de sodio y pentóxido de vanadio, y la dependencia de ésta sobre el comportamiento ácido-base de las sales ayuda a evaluar el mecanismo de disolución de los óxidos. Por otra parte, el proceso de disolución de los óxidos metálicos es importante para elucidar mecanismos químicos y electroquímicos durante el fenómeno de corrosión.

III.9) CONCLUSIONES.

Se obtuvieron las pendientes Tafel a través de las curvas de polarización potenciodinámicas para cada uno de los sistemas en estudio. En general se observó que las pendientes anódicas y catódicas fueron mayores a las más altas temperaturas, mostrando algunos valores menores a 100 mV/década, que son típicos de sistemas controlados por activación. De acuerdo con Skinner [60], las pendientes Tafel mayores a 100 son típicas de sistemas mixtos, es decir aquéllos que no

son controlados puramente por difusión o puramente por transporte de carga. Este comportamiento fue comprobado mediante los resultados de la técnica de impedancia electroquímica que son presentados en el capítulo siguiente, a excepción del caso Incoloy-800 expuesto a la mezcla alta en vanadio. Una limitante que tienen las técnicas electroquímicas de polarización es la presencia de la resistencia de la solución no compensada (R_s), la cual se adiciona mediante el término $I \cdot R_s$ a las curvas potencial $E - \log I$ [57], agregando un error en los valores de las pendientes Tafel; aunque la magnitud de R_s resultó pequeña, a excepción del caso HK-40m expuesto en alto vanadio a 600°C (resultado obtenido mediante la técnica de impedancia electroquímica).

Se presentó una comparación de la velocidad de corrosión mediante la técnica electroquímica de R_{pl} y la técnica convencional de pérdida de peso de los ocho sistemas en estudio. La característica más notoria que mostró esta comparación es que las velocidades de corrosión obtenidas mediante R_{pl} son mayores que las obtenidas con PP, a excepción del caso Incoloy-800 a 700°C expuesto en la mezcla alta en sulfato, donde se presentó un comportamiento contrario. Esta diferencia puede deberse a que el proceso de corrosión fue controlado puramente por difusión, (comportamiento que solo fue observado en este caso) resultado que se determinó mediante la técnica de impedancia electroquímica. Cuando el mecanismo controlante es por difusión de especies oxidantes, la resistencia de la solución se espera grande, ésta al ser adicionada a la resistencia a la polarización lineal, implica una R_{pl} más grande, originando que la densidad de corriente de corrosión aparezca más pequeña. Se hace notar que cuatro de los casos en estudio presentaron velocidades de corrosión dentro de un mismo orden de magnitud, y los otros cuatro un orden de magnitud mayor, en general los casos expuestos en alto vanadio.

La técnica electroquímica de R_{pl} presenta ciertas limitaciones que fueron consideradas en el análisis de los resultados. Algunos factores que pueden complicar su aplicación son los siguientes:

- Las pendientes Tafel pueden tener un error debido a la resistencia de la solución, que no fue posible compensar por no contar con el equipo y la técnica.
- Por otra parte, las pendientes Tafel que se usaron en el cálculo de la velocidad de corrosión mediante R_{pl} , fueron obtenidas a 40 minutos de iniciada la exposición, mientras que las pruebas de R_{pl} tuvieron una duración máxima de 10 días, es altamente probable que estas pendientes cambiaran con el tiempo, modificando el valor de B en la ecuación de Stern-Geary.
- Presencia de valencias variables en los procesos electroquímicos de oxidación del metal, o más aún, oxidación de algunas otras especies electroactivas además de las provenientes del metal [10]. En esta investigación, se realizaron análisis mediante DRX de los productos de corrosión más cercanos a la superficie metálica, con la hipótesis de que en esa región se encontrarían las especies producto del proceso de oxidación, sin embargo, las valencias de oxidación de las especies encontradas no aportaron resultados satisfactorios de la velocidad de corrosión.
- Para poder aplicar la técnica electroquímica de R_{pl} en el estudio de la corrosión de cualquier sistema, es necesario que el mecanismo controlante sea por transferencia de carga, ya que la ecuación de Stern y Geary fue derivada para reacciones cinéticas

controladas por activación, de otro modo, esto puede ser una fuente de error [10]. Como ya se mencionó, se realizaron pruebas de impedancia electroquímica, cuyos resultados mostraron que todos los casos expuestos en la mezcla alta en vanadio fueron controlados por transferencia de carga (al menos durante 24, tiempo que duraron las pruebas de IE), por tanto hay confiabilidad de resultados en estos sistemas. En cuanto a los casos expuestos en la mezcla alta en sulfato, se observó control mixto, a excepción del caso Incoloy-800 a 700°C, el cual presentó control por difusión. En los casos donde los procesos fueron controlados en forma mixta, se espera un cierto error, mientras que aquél controlado por difusión, debe tener asociado un error más grande.

- En la conversión de la densidad de corriente obtenida mediante Rpl a pérdida de masa, se aplicó la ley de Faraday, esta ley asume que todos los componentes de la aleación se oxidan cuando la aleación se corroe, y que además todos los elementos se oxidan a la misma velocidad. En los casos aquí estudiados, y basándose en los análisis de DRX a los productos de corrosión, se determinó que las cantidades relativas de los óxidos determinados no fueron similares, por tanto hay evidencias de que esta suposición no es válida en estos sistemas, arrastrando un error en el cálculo.
- En la realización de las pruebas electroquímicas fue necesario agregar una mayor cantidad de agente corrosivo respecto al utilizado en las pruebas de pérdida de peso (aproximadamente 30% más), lo que hace suponer que las aleaciones sufrieron mayor disolución, tal como lo comprobó Paul y Daniel [61], al comparar resultados de ambas técnicas.
- La técnica de Rpl se basa en la suposición de linealidad en una curva densidad de corriente vs. potencial cuando se aplican sobrepotenciales del orden de $\pm(10-30)$ mV. En los sistemas estudiados en esta investigación se cumplió con esta condición hasta un período aproximado de 7 días, posteriormente aparecieron algunas deformaciones en la linealidad, lo cual seguramente se debió a los grandes cambios sufridos en el sistema.
- Quizás uno de los inconvenientes mayores en la aplicación de la técnica electroquímica de Rpl en el estudio de la corrosión por sales fundidas altas en pentóxido de vanadio sea el hecho de que éste es semi-conductor y no iónico, y aunque posee una concentración del 20% mol de Na_2SO_4 (totalmente iónico), la alta concentración del V_2O_5 definitivamente debe afectar el comportamiento de la mezcla en el sentido de que no exhibe un puramente mecanismo electroquímico, como es esperado al aplicar una técnica electroquímica.

De acuerdo con la referencia ASTM G59 la técnica electroquímica de Rpl podría resultar no siempre apropiada para mediciones de la resistencia a la polarización lineal de todos los sistemas. La comparación de las velocidades de corrosión entre los resultados obtenidos mediante PP y Rpl, mostraron que en general para los casos expuestos en alto sulfato los valores estuvieron dentro del mismo orden de magnitud; mientras que en general para los casos expuestos en alto vanadio las diferencias fueron de un orden de magnitud. Algunas sugerencias en las acciones a tomar para que la técnica electroquímica de Rpl pueda aplicarse con mayor confiabilidad, son las siguientes:

- Sustraer la resistencia derivada de la solución y/o del óxido metálico, lo cual puede hacerse al aplicar la técnica de impedancia electroquímica durante el período en el que se aplica la técnica de Rpl. Existen otras técnicas comerciales, las cuales pueden consultarse en la referencia [57].
- Obtener varias curvas de polarización (por separado) a lo largo del tiempo de pruebas con Rpl, con el propósito de obtener un mayor número de pendientes Tafel que puedan usarse en el cálculo de la velocidad de corrosión mediante Rpl.
- Se sugiere un análisis más amplio de los productos de corrosión, donde se analicen por separado varias secciones de la costra, con la finalidad de encontrar más especies oxidantes que expliquen el comportamiento de la velocidad de corrosión obtenida con Rpl. Mediante este análisis también se podrá determinar con mayor precisión las concentraciones relativas de los óxidos desarrollados por la aleación, y probablemente confirmar que la oxidación de los distintos elementos no es uniforme.
- Es importante intentar utilizar una cantidad de agente corrosivo similar en ambas pruebas, lo cual puede lograrse si se planean tiempos más cortos de prueba.

Aunque los resultados cuantitativos mostraron diferencias notorias, la comparación de resultados entre las dos técnicas mostraron algunos aspectos cualitativos donde se observó similitud:

- A través de las dos técnicas se determinó que las mayores velocidades de corrosión se obtuvieron con la mezcla alta en vanadio, así mismo se determinó que el proceso de corrosión para las dos mezclas corrosivas fue activado con la temperatura.
- En general las mayores diferencias en los resultados con las dos técnicas fueron observadas en los casos expuestos en alto vanadio.
- En ambas técnicas, las mayores diferencias se obtuvieron para la aleación Incoloy-800, la cual resultó menos resistente.
- El comportamiento cualitativo de las velocidades de corrosión con respecto al tiempo, fue semejante mediante las dos técnicas.

Por lo anteriormente expuesto, puede inferirse que los resultados de la velocidad de corrosión obtenidos mediante la técnica electroquímica de Rpl fueron confiables de manera cualitativa, concluyéndose que la técnica de Rpl puede ser una herramienta útil en la determinación de los siguientes aspectos:

- Comportamiento de la velocidad de corrosión
- El efecto de la temperatura en la velocidad de corrosión
- Posibilidad de hacer comparaciones de las velocidades de corrosión entre dos aleaciones, respecto a cual de ellas es la más resistente.

Estas conclusiones están acotadas al estudio de dos aleaciones, es posible que se requiera de una muestra más grande para confirmar estos resultados.

Por lo anteriormente expuesto, puede concluirse que no es posible reemplazar confiablemente a la técnica de pérdida de peso por la técnica electroquímica de Rpl, a menos que la información

requerida sea a nivel cualitativo. La técnica de pérdida de peso sigue siendo la más precisa en la obtención de resultados cuantitativos de la velocidad de corrosión de aleaciones metálicas, con lo cual se puede determinar la resistencia de los materiales y su selección en equipos de calderas que queman combustibles residuales. Resultados confiables de Rpl deben obtenerse al corregirse las limitaciones que presenta esta técnica, y que han sido señalados en los párrafos anteriores.

El análisis de resultados de las micrografías y mapeos de las probetas corroídas junto con los resultados de los análisis de DRX, ayudaron a determinar mecanismos de corrosión de algunos de los sistemas que se estudiaron. Los diagramas de estos mecanismos se estructuraron de acuerdo a lo reportado por Wilson [29] y Wong [27], en donde el primero propone un mecanismo cuyas sales fundidas están compuestas por vanadatos líquidos, y el segundo por una mezcla de $V_2O_5-Na_2SO_4-xNa_2O$, en cuyo medio se observó que la diferencia más importante en los mecanismos de corrosión fue la presencia de un proceso de sulfidación, por el cual se derivaron otros sub-procesos que involucraron especies de azufre.

Los mecanismos propuestos en esta tesis para los casos en alto sulfato mostraron que el proceso de corrosión fue debido principalmente a procesos simultáneos de oxidación-sulfidación, y como proceso secundario la disolución de los óxidos metálicos. Las dos aleaciones desarrollaron principalmente un óxido de cromo como costra protectora, además la aleación HK-40m desarrolló una capa de óxido de silicio, aunque ésta no fue continua. En la capa de óxidos se observaron sulfuros disueltos. Las dos aleaciones presentaron sulfidación interna, el Incoloy-800 presentó una asociación del azufre con el níquel y con cromo, a pesar de que la concentración de cromo había sido disminuida por el proceso de oxidación, lo cual probablemente fue posible por su alta concentración de cromo; el HK-40m presentó sulfidación interna solamente asociada con el cromo. El Incoloy-800 a $700^\circ C$ sufrió un mayor grado de sulfidación interna que a $900^\circ C$, lo cual fue debido a la descomposición del Na_2SO_4 a temperaturas mayores a $880^\circ C$, donde el SO_3 tiende a volatilizarse, lo cual convierte a la sal en más básica y por tanto menos corrosiva, además como la especie SO_3 se pierde, hay menos cantidad de azufre, el cual produce la sulfidación. Es probable que en estos sistemas se formen eutécticos del tipo Ni-Ni₃S₂ o Na₂SO₄-NiSO₄ tal como los reporta Wong y Hancock [27,32], sin embargo, por la falta de microanálisis en la región metal-costra, no fue posible demostrar su existencia. La disolución de los óxidos metálicos se demostró con la presencia de Cr, Ni, y Fe en los productos de corrosión, donde el azufre y el sodio también estaban presentes.

Aunque solo se analizó una probeta corroída del HK-40m expuesta en la mezcla alta en vanadio a $600^\circ C$, fue posible determinar los mecanismos de corrosión que imperan bajo estas condiciones. En cuanto a la costra protectora hubo evidencia de que estuvo formada principalmente por óxidos de cromo y níquel, y no de SiO₂ como se observó en la exposición con la mezcla alta en sulfato. Lo cual muestra que esta aleación se protege de diferente manera en presencia de mezclas corrosivas con concentraciones opuestas de Na₂SO₄ y V₂O₅. En el análisis de los productos de corrosión realizados mediante DRX, se confirmó la presencia de compuestos tipo NV₃ y NV₆, los cuales indujeron un proceso de oxidación acelerada y disolución de los óxidos metálicos. No hubo evidencia de sulfidación.

REFERENCIAS:

- 1.- H. J. Ratzel Scheibe, "Electrochemical Studies of Uncoated and Coated Ni-Base Superalloys in Molten Sulphate", 4th International Symposium on high temperature corrosion and protection of materials, mayo 20-24, France, pp. 1-8, (1996).
- 2.- G. Gao, F.H. Stott, J.L. Dawson, and D. M. Farrel. "Electrochemical Monitoring of High-Temperature Molten Salt Corrosion", Oxidation of Metals, Vol. 33 num. 1/2, pp. 79-94, (1990).
- 3.- D.M. Farrell, F. H. Stott, G. Rocchini, A. Colombo, "Electrochemical aspects of high temperature corrosion reactions in combustion systems", U.K. Corrosion 91, Vol. 2, pp. 1-14, (1991).
- 4.- K. Hladky, L.M. Callow and J.L. Dawson, "Corrosion rates from impedance measurements: an introduction", Br. Corrosion Journal, Vol. 15, num. 1, pp.20-25, (1980).
- 5.- E. Otero, A. Pardo, J. Hernández 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 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ ", Rev. Metal. Madrid, 26(1), pp.26-30, (1990).
- 6.- A. Pardo, E. Otero, F.J. Pérez, J.F. Alvarez y M.V. Utrilla, "Estudio de la cinética de corrosi3n a alta temperatura de las superaleaciones In-657 y HK-40 en presencia de la mezcla eutética fundida $82\%\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{-}18\%\text{V}_2\text{O}_5$ ", Rev. Metal. Madrid 29(5), pp.300-306, (1993).
- 7.- D.M. Farrell, W.M. Cox, F.H. Stott, D. A. Eden, J.L. Dawson and G. C. Wood, "Electrochemical monitoring of high temperature corrosion processes", High Temperature Technology, pp.15-21, (1985).
- 8.- Chong O. Park and Robert A. Rapp, "Electrochemical reactions in molten Na_2SO_4 at 900°C " J. Electrochemical Soc., Vol. 133, No. 8, pp.1636-1641, (1986).
- 9.- Robert Rapp, "Electrochemistry of hot corrosion", Proceedings of the Third JIM International Symposium on High-Temperature Corrosion, November 17-20, USA, (1982).
- 10.- John R. Scully, "Electrochemical", Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation, Robert Baboian (ed.), ASTM Manual Series: MNL 20, chapter 7, pp. 75-90, (1995).
- 11.- ASTM Standard G59, Standard Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, (1991).
- 12.- Zoltan Nagy, " DC electrochemical Techniques for the Measurement of Corrosion Rates", Modern Aspects of Electrochemistry, No. 25, edited by John O.M. Bockris et al., Plenum Press, New York, pp. 135-186, (1993).
- 13.- Jesús Porcayo Calder3n, Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas-UNAM, "Protecci3n contra corrosi3n a alta temperatura por medio de recubrimientos base silicio aplicados por proyecci3n térmica", (1998).
- 14.- A. Rahmel, "Electrochemical Aspects of Molten-Salt-enhanced Corrosion", Materials Science and Engineering Vol 87, pp 345-352, (1987).
- 15.- Sheldon W. Dean, Jr. "Electrochemical methods of corrosion testing", CORROSION/76 (NACE-International), paper 113, pp. 113/1-113/15, (1976).
- 16.- Facundo Almeraya Calder3n, "Evaluaci3n electroquímica de los aceros SA213-T22 Y SA213-TP347H en presencia de sales fundidas $80\%\text{V}_2\text{O}_5\text{-}20\%\text{Na}_2\text{SO}_4$ ", Tesis de Maestra, UNAM-Facultad de Química, México, (1997).

- 17.- A. J. B. Cutler and C. J. Grant. "Corrosion of iron and nickel base alloys in alkali sulphate melts", Proceedings of the international symposium on metal slag gas reactions and processes. Pub. the electrochemical society, Toronto Canada, pp.591-607, (1975).
- 18.- C. J. Grant. "Electrochemical corrosion measurements on In 738 and FSX 414 gas turbine alloys in molten sulphates", Corrosion Journal, Vol. 14, num. 1, pp.26-32, (1979).
- 19.- A. Nishikata and S. Haruyama, "Electrochemical monitoring of the corrosion of Ni, Fe, and their alloys in molten salts", Corrosion-Nace, Vol. 42, Num. 10, pp. 576-584, (1986).
- 20.- Cheng Xiang WU, Atsushi Nishikata and Tooru Tsuru, "AC impedance and electrochemical techniques for evaluating hot corrosion resistance", High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Protective Coatings", Y. Saito, B. Onay and T. Maruyama (editors), pp. 221-225, (1992).
- 21.- J. Genescá Ll. "Determinación de la velocidad de corrosión por el método de medida de la resistencia de polarización", Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica, Facultad de Química-UNAM, (1983).
- 22.- ASTM Standard G102: Practice for calculation of corrosion rates and related information from Electrochemical Measurements, (1994).
- 23.- E. Otero, A. Pardo, J. Hernández and F.J. Pérez, "The corrosion of some superalloys (at 1000K) in molten eutectic mixture 60% V₂O₅-40% Na₂SO₄. The influence of the oxygen and carbon residues", Corrosion Science, Vol. 33, No. 11, pp. 1747-1757, (1992).
- 24.- M.G. Amaya Malpica, "Propiedades Mecánicas y Electroquímicas de Aleaciones Intermetálicas FeAl a altas Temperaturas", Tesis de Doctorado, Facultad de Química – UNAM, (1999).
- 25.- Robert A. Rapp, "Chemistry and electrochemistry of hot corrosion of metals", Materials Science and Engineering, pp. 319-327, (1987).
- 26.- W. Cunningham and Anton deS. Brasunas, "The effects of contamination by vanadium and sodium compounds on the air-corrosion of stainless steel", Corrosion- National Association of Corrosion Engineers, Vol. 12, pp. 389t-405t, (1956).
- 27.- Wong-Moreno Adriana del C., "Corrosión de aleaciones resistentes a altas temperaturas expuestas a ceniza de combustóleo pesado", Tesis Doctoral, Facultad de Química-UNAM, (1998).
- 28.- D.A. Pantony and K.I. Vasu, "Studies in the corrosion of metals Under Melts - III. Kinetics of the corrosion of pure metals under molten vanadium pentoxide", Journal Inorganic Nuclear Chemistry, Vol. 30, pp. 755-779, (1967).
- 29.- J.R. Wilson, "Understanding and preventing fuel ash corrosion", CORROSION/76 (NACE International), Paper 12., pp. 12/1-12/23, (1976).
- 30.- George F. Vander Voort and Hughston M. James, ASM Handbook, Vol. 9. "Metallography and Microstructures", Wrought Heat-Resistant Alloys, pp. 305-334.
- 31.- S. Brooks, J.M. Ferguson, D.B. Meadowcroft and C. G. Stevens, "Corrosion above 700°C in oil fired combustion gases", Materials and Coatings to Resist High Temperature Corrosion, D. R. Holmes and A. Rahmel, (eds.) Applied Science Publishers LTD, London, pp 121-138, (1978).
- 32.- P. Hancock, "Corrosion of alloys at high temperatures in atmospheres consisting of fuel combustion products and associated impurities, a critical review", Ministry of Techlonogy, Ministry of Defence (Navy Department), Ministry of Defense (Army Dept.) Inter-Service Metallurgical research council, her majesty's Stationary Office, London (1968). Citado por A. Wong Ref. 27.

- 33.- C. J. Spengler, R. Viswanathan, "Effect of sequential sulfidation and oxidation on the propagation of sulfur in an 85Ni-15Cr alloy", *Metall. Trans.* Vol. 3, No. 1, pp. 161-166, (1972). Citado por A.Wong, Ref. 27.
- 34.- F. H. Stott, "Influence of alloy additions in oxidation, *Material. Sci. and Technology*, Vol. 5, pp. 734-740, (1989). Citado por A. Wong, Ref. 27.
- 35.- S. Haro Rodríguez, "Factores microestructurales que dificultan la soldabilidad del HK-40 mejorado", Tesis Doctoral-UAEM, (2000).
- 36.- R. A. Rapp and Y. S. Zhang, "Hot Corrosion of Materials – Fundamental Aspects", *Trans. Technological Publications, Molten Salt Forum*, Vols. 5-6, pp 25-38, (1998).
- 37.- A. Wong-Moreno, R.I. Marchán Salgado, L. Martínez, "Molten salt corrosion of heat resisting alloys", *CORROSION/95 (NACE International)*, Paper 465, pp. 465/1-465/16, (1995).
- 38.- Robert Rapp, K.S. Goto, "The hot corrosion of metals by molten salts". *Conference Proceedings 2nd. International Symposium on Molten Salts*, New Jersey, USA, *Electrochemical Society*, pp. 159-177, (1981)
- 39.- Robert A. Rapp, "Chemistry and Electrochemistry of the Hot Corrosion of Metals", *CORROSION-NACE*, Vol. 42, No. 10, pp. 568-577, (1986).
- 40.- I. Gurrappa, "Identification of hot corrosion resistant MCrAlY based bond coatings for gas turbine engine applications", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 139, pp. 272-283, (2001).
- 41.- R. Sánchez, "Efecto de las sales de vanadio sobre la velocidad de degradación de Fe, Cr y Ni", Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería – UAEM, (1999).
- 42.- Y. S. Zhang, "Solubilities of Cr_2O_3 in fused Na_2SO_4 at 1200 K" *J. Electrochemical*, Vol. 133, No. 3, pp. 655-657, (1986).
- 43.- Dilip K., Gupta and Robert A. Rapp, "The solubilities of NiO, Co_3O_4 , and ternary oxides in fused Na_2SO_4 at 1200°K", *J. Electrochemistry Soc.: Solid-state science and technology*, Vol. 127, No. 10, pp. 2194-2202, (1980).
- 44.- Y. S. Zhang and Robert A. Rapp, "Solubilities of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 in fused Na_2SO_4 at 1200 K", *J. Electrochemistry Soc. Solid State Science and Technology*, Vol. 132, No. 10, pp. 2498-2501, (1985).
- 45.- A.J.B. Cutler, W.D. Halstead, A.B. Hart, J.W. Laxton and C.G. Stevens "An approach to the mechanism of the corrosion of steels in oil-fired boilers" *Central Electricity Research Laboratories, Report RD/L/N 194/70*, (1970).
- 46.- D.A. Pantony and K.I. Vasu, "Studies in the corrosion of metals Under Melts - I. Theoretical survey of fire-side corrosion of boilers and gas-turbines in the presence of vanadium pentoxide", *Journal Inorganic Nuclear Chemistry*, Vol. 30, pp. 423-432, (1967).
- 47.- Xuejin Zheng and Robert A. Rapp, "Electrochemical impedance study of platinum electrode in fused Na_2SO_4 -10 mole percent NaVO_3 melts", *J. Electrochemical Soc.*, Vol 142, No. 1, pp. 142-148, (1995).
- 48.- 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, pp. 353-360, (1978).
- 49.- P.A. Alexander and R.A. Marsden. "Corrosion of superheater materials by residual oil ash", *International Conference on the mechanism of corrosion by fuel impurities*, L.M. Wyatt and G.J. Evans (eds). Butterworths, Marchwood, pp. 542-555, (1963).
- 50.- Y.S. Hwang and R.A. Rapp. "Thermochemistry and solubilities of oxides in sodium sulphate-vanadate solutions", *Corrosion - Vol. 45*, num. 11, pp. 933-937, (1989).

- 51.- D.Z. Shi, J.C. Nava, R.A. Rapp, "Electrochemical reactions by NaVO_3 and Na_2CrO_4 solutes in fused Na_2SO_4 " Conference High Temperature materials Chemistry IV, Electrochemical Society, USA, pp. 1-25, (1987).
- 53.- Y. S. Zhang and Robert A. Rapp, "Solubility of CeO_2 in molten Na_2SO_4 -10% mole NaVO_3 salt solution at 900°C ", Proceedings of the Ninth International Symposium on Molten Salts" Electrochemical Society, s/p, (1994).
- 53.- N. Otsuka and R. A. Rapp, J. Electrochemical Soc, 137, pp. 53, (1990). Citado por Y.S. Zhang and Robert A. Rapp, Ref. 52.
- 54.- N. S. Bornstein, M. A. DeCrescente and H. A. Roth, in A. B. Hart and A. J. B. Cutler (Eds.), Deposition and Corrosion in Gas Turbines, Wiley, New York pp. 70 (1973). Citado por R. L. Jones et al., Ref. 48.
- 55.- N.S. Bornstein and M. A. DeCrescente, in Z. A. Foroulis and F. S. Pettit (eds.), Proceedings Symposium on the Properties of High Temperature Alloys, Vol. 77-1, Electrochemical Society, Princeton, NJ, pp. 626, (1976). Citado por R. L. Jones et al., Ref. 48.
- 56.- A. Wong-Moreno, D. López-López, L. Martínez, "High temperature corrosion mechanisms by combustion products of heavy high sulphur fuel oils: An extension of the Wilson model", por publicarse, (2002).
- 57- F. Mansfeld, "Don't be afraid of electrochemical techniques – but use them with care!", Corrosion, Vol. 44, No. 12, pp. 856-867, (1988).
- 58.- Robert A. Rapp y Y. S. Zhang, "Electrochemical studies of hot corrosion of materials", CORROSION, Proceedings of the First Mexican Symposium on Metallic Corrosion, Paper 12, pp. 90-99, Mexico, (1994).
- 59.- Robert A. Rapp, "Hot corrosion of materials", High temperature Science, Vol. 27, pp.355-367, (1990).
- 60.- K. Skinner, "Influence of experimental inaccuracies on corrosion rates and Tafel slopes determined from electrochemical measurements in different overpotential ranges", Br. Corrosion J., Vol. 22, No. 3, pp. 172-175 (1987).
- 61- 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), Paper 139, pp. 139/1-139/8, (1988).

RESUMEN DEL CAPÍTULO IV

El objetivo en la aplicación de la técnica de impedancia electroquímica (IE) fue determinar el tipo de mecanismo de corrosión controlante para cada caso en estudio, sea por difusión o por transferencia de carga (activación). Los materiales en estudio fueron el Incoloy-800 y el HK-40m, ambos expuestos a dos sales corrosivas: mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700 y 900°C para ambos materiales y mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 700 y 900°C para el Incoloy-800 y a 600 y 700°C para el HK-40m. La técnica de IE proporcionó información sobre la velocidad de corrosión y sobre el mecanismo controlante en el proceso de corrosión de sistemas con sales fundidas a alta temperatura. Los resultados se presentaron mediante diagramas de Nyquist.

- Cuando las dos aleaciones se expusieron en la mezcla alta en sulfato, el proceso controlante fue difusivo y mixto, este comportamiento se debió a que el metal está separado del medio gaseoso por una capa relativamente gruesa de sal fundida (menos corrosiva que la mezcla alta en pentóxido de vanadio), la cual en los casos a 700°C aún no había alcanzado su punto de fusión.

- Los casos en alto vanadio mostraron un proceso controlado por transferencia de carga, lo cual se explica con base en las características de mayor acidez y corrosividad de la mezcla por su mayor concentración de V_2O_5 que incrementa predominantemente las especies oxidantes derivadas del V_2O_4 y del V_2O_5 (V^{4+} y V^{5+}), las cuales son más electroactivas que el $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$. Otra condición que favorece la movilidad de las especies oxidantes es que la mezcla corrosiva se encuentra por encima de su punto de fusión, sobre todo a 900°C, donde rebasa su punto de fusión en 255°C. Por otra parte, y tomando en cuenta los resultados de la velocidad de corrosión con las técnicas de Rpl y PP, la cual fue mucho mayor que la obtenida con la mezcla alta en sulfato, puede esperarse que la costra de óxidos cambie a porosa a medida que se incrementa el tiempo de exposición, por efecto de la mayor disolución, dando lugar a que el transporte de cationes metálicos a través del óxido sea rápido y fácil. Aunque en estos casos la superficie metálica también posee una película de sal fundida, las características de ésta son muy diferentes a la capa de sales fundidas compuestas mayormente por sulfato de sodio, propiciando diferente proceso controlante.

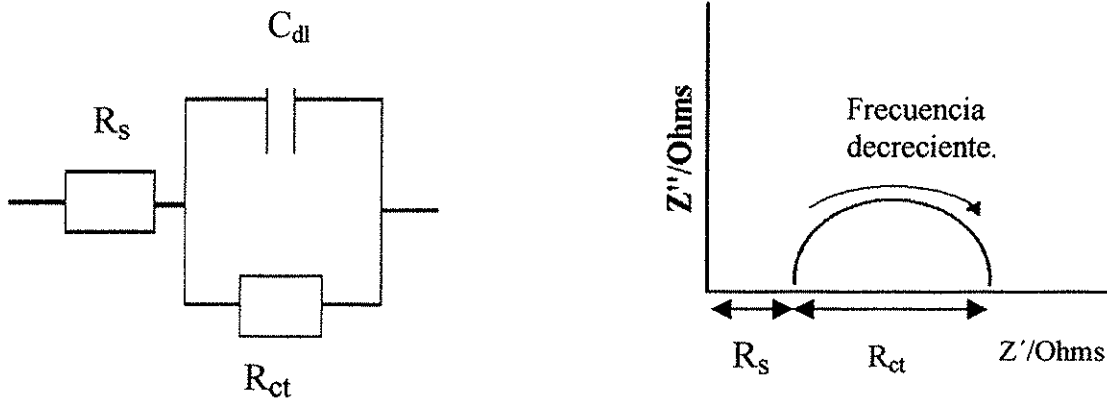
Se hizo una comparación de densidades de corriente de corrosión i_{corr} obtenidos con IE y con Rpl. El análisis de resultados indicó que la resistencia de la solución R_s adicionada a la resistencia a la polarización lineal de Rpl, podría alterar la determinación de i_{corr} si R_s es significativa; en general para los casos aquí estudiados esta variable resultó pequeña. Las diferencias encontradas de i_{corr} entre las dos técnicas, más bien son debidas a la incertidumbre en la aplicación de la técnica de Rpl. Se realizaron análisis mediante MEB de las probetas corroídas, observando que las dos aleaciones desarrollaron capas de Cr_2O_3 y NiO (confirmados por DRX). La exposición en la mezcla alta en sulfato provocó degradación interna en forma de sulfidación relacionada principalmente con el níquel y en menor grado con el cromo. En los casos expuestos en la mezcla alta en vanadio, también se formaron óxidos de cromo, pero sufrieron mayor disolución que en los casos en alto sulfato. Se observó la presencia de NiO formado debajo de la inicialmente presente capa de óxido de cromo. La capa de NiO se observó adherente y compacta, por tanto se deduce que se desempeñó como óxido protector.

CAPÍTULO IV

TÉCNICA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

IV.1) INTRODUCCIÓN.

La técnica de impedancia electroquímica (IE) es una herramienta útil y ampliamente usada para estudiar muchas áreas de la corrosión, ya que su habilidad para diferenciar entre la resistencia de la solución corrosiva y/o la capa de óxido protector y la resistencia a la transferencia de carga la hace idealmente adecuada para sistemas de alta resistencia, incluyendo la corrosión por sales fundidas. Se puede determinar la resistencia a la transferencia de carga R_{ct} , la cual se aplica en la ecuación de Stern-Geary para determinar la velocidad de corrosión (Ec.IV.1). Los resultados más sobresalientes que se pueden obtener con esta técnica son los obtenidos mediante las características en la forma de las curvas de los diagramas de Nyquist, a decir, el mecanismo controlante del proceso de corrosión: transporte de masa (difusión) o transferencia de carga (activación), los valores de R_{ct} y R_s , aunque algunas veces no es posible cuando el efecto difusivo es importante. Otra variable que se puede determinar es la capacitancia de la doble capa electroquímica. Algunos datos teóricos y experimentales sobre esta técnica han sido presentados por Gao, Farrel, Cox, Cheng, Whitlow y Dawson entre otros [1-6], quienes están de acuerdo en que las reacciones de corrosión a alta temperatura pueden considerarse como una combinación de elementos resistivos, capacitivos e inductivos que pueden ser representados por un circuito equivalente simple formado por estos tres componentes. En la corrosión a alta temperatura por sales fundidas la "interfase electroquímica metal /electrólito", está representada por un resistor y un capacitor en paralelo, y un segundo resistor en serie con la interfase. Los dos elementos en paralelo son la "resistencia a la transferencia de carga" R_{ct} , y la "capacitancia de la doble capa electroquímica C_{dl} ", ambos elementos representan la interfase a corroerse, mientras que el elemento en serie con la interfase es la "resistencia del electrólito y/o la resistencia de la capa de óxido" R_s , [3,6,7].



a) Circuito eléctrico equivalente.

b) Diagrama de Nyquist.

Figura IV.1. Diagramas típicos de un proceso de corrosión controlado por transferencia de carga. [6,7]

La superficie del electrodo que se corroe posee un exceso de carga sobre su superficie que es balanceada por una acumulación de iones con carga opuesta situados en la solución corrosiva adyacente a la superficie, por tanto convierte al sistema en un sistema eléctricamente neutro. Este espacio cargado en la interfase metal-electrolito es conocido como la doble capa electroquímica [8-11]. La existencia de esta doble capa hace que el electrodo sea equivalente a un capacitor convencional, y esto es la base del método de impedancia que opera con corriente alterna. La R_{ct} es una medida de la transferencia de electrones de la superficie del electrodo a las especies iónicas cargadas que se encuentran en la solución electrolítica. La Figura IV.1 muestra los diagramas típicos de un circuito eléctrico equivalente (Fig. IV.1.a) y su correspondiente diagrama de Nyquist (Figura IV.1.b). Este circuito equivalente es una simplificación de muchos fenómenos que pueden presentarse en la realidad, y que no se han tomado en cuenta, por ejemplo la impedancia por efectos difusionales, la presencia de especies adsorbidas, o películas en la superficie, sin embargo es un modelo adecuado para propósitos de exploración e investigación [6]. En el tipo de corrosión por sales fundidas, éstas generalmente son conductores iónicos que transportan la corriente por el movimiento de sus iones (cuando la sal fundida tiene gran cantidad de metales y óxidos metálicos disueltos en ella, puede cambiar su comportamiento de iónico a electrónico) [2]. El óxido protector normalmente se comporta como un conductor electrónico. En el caso de corrosión por oxidación/sulfidación gaseosa (no existencia de sal fundida), experimentos han indicado características puramente electrónicas, resultantes de las propiedades electrónicas de la capa de óxido sólida formada sobre el metal [6]. La técnica de impedancia electroquímica está basada en el análisis de la respuesta de la interfase de corrosión cuando se le aplica una perturbación mediante un potencial en forma de onda senoidal en un intervalo de frecuencias "f", típicamente 10 KHz a 0.05 Hz, de tal modo que se pueden realizar mediciones de impedancia Z (ohms.cm^2) de la celda electroquímica [3,5,6,12]. La impedancia puede ser mejor descrita como el equivalente en corriente alterna a la resistencia en corriente directa [3]. Cuando una perturbación de corriente o de voltaje se aplica a un sistema electroquímico, se produce una pequeña variación de la cinética de reacción, lo cual produce las resistencias interfaciales [2]. La señal resultante puede ser analizada usando la Ley de Ohm [1], y la impedancia electroquímica $Z(f)$ es un número complejo que puede ser resuelto en dos componentes, uno real (resistivo) y otro imaginario (capacitivo o inductivo) [2,8]:

$$Z(f) = Z'(f) + jZ''(f)$$

Z' es la parte real (componente resistivo)

jZ'' es la parte imaginaria (componente capacitivo o inductivo)

$$j = (-1)^{1/2}$$

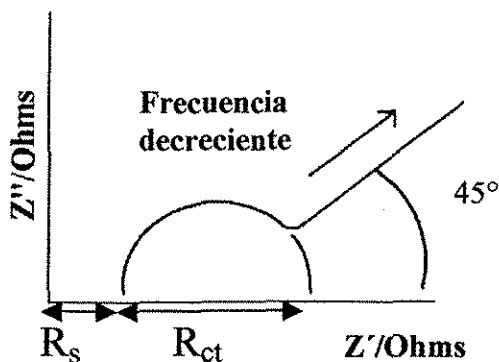
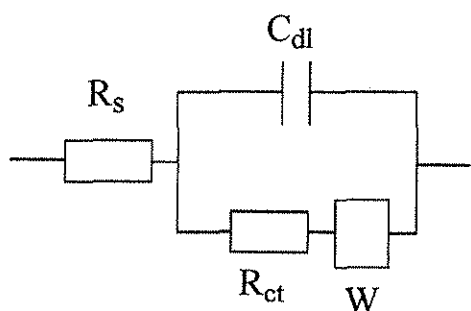
El vector impedancia representa la respuesta de un circuito que contiene elementos reactivos que variarán conforme varíe la frecuencia, y un medio útil de representar esta variación con la frecuencia son los diagramas de Nyquist, que consisten de un grupo de puntos, cada cual representando la magnitud y dirección del vector impedancia a una frecuencia particular. De tal modo que este número complejo puede ser representado como vectores en un plano complejo o diagrama de Nyquist (Figura IV.1.b), en el cual el componente real es graficado en la abscisa Z' y el componente imaginario en la ordenada Z'' , en un intervalo de frecuencias. La magnitud en el eje Z' obtenida por la intersección de la curva con el valor máximo de la frecuencias (intersección del lado izquierdo), proporciona una medida de la resistencia iónica del fundido y/o

una resistencia electrónica de la capa de óxidos R_s , mientras que la intersección de la curva en el valor mínimo de la frecuencia proporciona una estimación de la suma ($R_s + R_{ct}$) (intersección del lado derecho), siendo R_{ct} la resistencia a la transferencia de carga. Mediante la diferencia de las dos lecturas se obtiene R_{ct} , dicho de otra manera la magnitud de R_{ct} es la correspondiente al diámetro del semicírculo, en el caso de un proceso controlado por transferencia de carga. En la práctica este comportamiento, donde la velocidad de corrosión es controlada puramente por activación (transferencia de carga), raramente ocurre, ya que se presentan complicaciones debido a afectos por diferencias de concentración (procesos por difusión) [7]. Las mediciones de impedancia Z (algunas veces presentada como su recíproco $1/Z$, llamada conductancia) se describen análogamente a la resistencia a la polarización lineal R_{pl} obtenida mediante técnicas de corriente directa, ya que la estimación de la velocidad de corrosión se basa en la medición de la resistencia a la transferencia de carga R_{ct} , la cual puede ser usada en una relación del tipo Stern-Geary, para obtener la densidad de corriente de corrosión I_{corr} , y por tanto la velocidad de corrosión [2,3,8].

$$I_{corr} = \frac{B}{R_{ct}} \quad (IV.1)$$

- B = Definida mediante la ecuación (III.12)
- I_{corr} = Densidad de corriente de corrosión (A/m^2)
- R_{ct} = Resistencia a la transferencia de carga ($\text{ohms}\cdot\text{cm}^2$)

En los procesos controlados por "difusión", es necesario incluir un elemento W al circuito, de tal modo que permanezca en serie con la resistencia R_{ct} , como se muestra en la Figura IV.2.a. Este elemento es la impedancia Warburg que describe la resistencia relacionada con los procesos de transferencia de masa que involucran difusión iónica [9]. Esta impedancia está caracterizada por poseer iguales componentes real e imaginario a bajas frecuencias. En el diagrama de Nyquist esta impedancia está representada por una línea recta con pendiente aproximada a 45° según lo muestra la Figura IV.2.b.



a) Circuito eléctrico equivalente.

b) Diagrama de Nyquist

Figura IV. 2. Diagramas típicos de un proceso controlado por difusión. [6,7,10]

Como ya se indicó, la técnica de impedancia electroquímica puede proporcionar amplia información, que ayudará en el entendimiento de los mecanismos de corrosión, por ejemplo se pueden obtener velocidades de corrosión y detectar la propagación de la corrosión acelerada sobre la superficie metálica, puede ser usada para investigar los procesos controlantes de la corrosión, también se puede determinar el rompimiento de la capa de óxido [3,6]. Sin embargo esta técnica no es siempre la apropiada para estudiar algunos tipos de corrosión localizada [1,13].

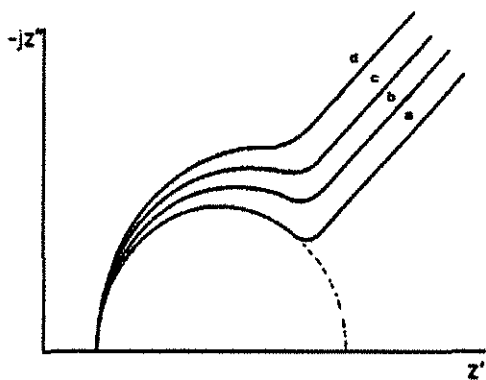
En sistemas controlados por transferencia de carga R_{ct} es la resistencia medida por la técnica de resistencia a la polarización lineal, por tanto R_{ct} es equivalente a R_{pl} [7]. El monitoreo de esta impedancia puede describirse mejor haciéndola análoga a la técnica de R_{pl} usada en técnicas de corriente directa (presentada en el capítulo III). La estimación de la velocidad de corrosión está basada en la medición de R_{pl} (técnica c.d.) o en la resistencia a la transferencia de carga (técnica c.a.) ambos valores pueden usarse en la ecuación de Stern-Geary. Cuando se estudian sistemas con efectos difusivos mediante la técnica de resistencia a la polarización lineal, R_{ct} forma parte del valor de R_{pl} ; también forma parte otro tipo de resistencias debidas a la capa de óxidos y/o a la capa de solución corrosiva R_s , de tal modo que $R_{pl} = R_{ct} + R_s$. Por tanto, en sistemas controlados por difusión de masa o en sistemas mixtos, existe una contribución de R_s en los valores de R_{pl} , provocando que la resistencia total sea mayor a la real. En la técnica de IE, la R_s se separa de R_{ct} , y en los casos típicos controlados por procesos difusivos, la velocidad de corrosión es determinada con mayor precisión, ya que se estima en ausencia de la resistencia de la solución no compensada [14-16].

Un aspecto que debe considerarse es que desde el punto de vista electroquímico, la corrosión por sales fundidas es similar a la corrosión acuosa; sin embargo, la corrosión por sales fundidas es mucho más rápida, y normalmente sobre la superficie metálica se forma una capa de óxido gruesa [11]. Por esta razón, el transporte de iones en la capa de óxido es un proceso que debe tomarse en cuenta en el momento de interpretar los resultados de impedancia electroquímica, además de la difusión de oxidantes y la transferencia de carga a través de la doble capa electroquímica.

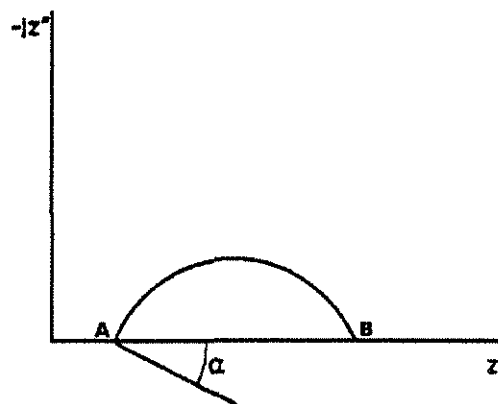
IV.1.1) Interpretación de datos de Impedancia Electroquímica.

Los procesos controlados por difusión distorsionan la región de baja frecuencia del semicírculo, y la magnitud relativa de R_{ct} y C_{dl} determinan la extensión de la distorsión del semicírculo, tal como se aprecia en la Figura IV.3a. En circunstancias favorables tal como las curvas a y b es posible extrapolar la región semicircular al eje real y por tanto determinar R_{ct} ; en casos menos favorables como c y d esto no es posible. Estas situaciones simples pueden complicarse por efectos secundarios como, heterogeneidades en la superficie del electrodo, la adsorción y la difusión de especies. Las heterogeneidades en la superficie del electrodo, producen una depresión del semicírculo, tal como se observa en la Figura IV.3.b, en este caso la resistencia a la transferencia de carga está dada por la línea AB y no por el diámetro del semicírculo. Los efectos por adsorción pueden mostrar la aparición de un segundo semicírculo a bajas frecuencias, (IV.3.c); en tal caso la resistencia a la transferencia de carga está dada por el diámetro del semicírculo de la alta frecuencia. En ocasiones los dos semicírculos se unen para producir un

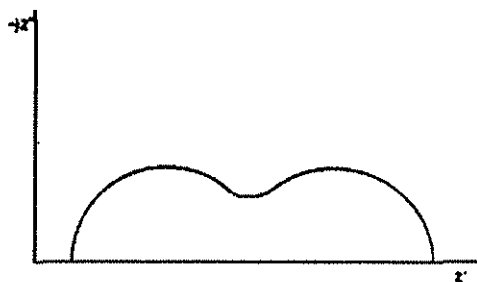
solo semicírculo distorsionado, según se aprecia en la Figura IV.3.d, donde la resistencia a la transferencia de carga será determinada de la misma manera que el caso de la Figura IV.3.c.



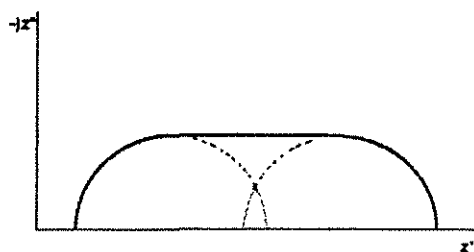
3.a) Variación debido a difusión.



3.b) Depresión del semicírculo.



3.c) Efectos por Adsorción.



3.d) Efectos por Adsorción.

Figura IV.3. Diagramas de Nyquist que muestran diversos tipos de distorsión. [7]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV.1.2) Antecedentes en el Uso de Impedancia Electroquímica en el Monitoreo de la Corrosión en Alta Temperatura.

Antes de los años ochentas no estaban claramente establecidos en su totalidad ni la teoría ni la aplicación de la técnica de impedancia electroquímica. En ese tiempo todavía se estaban desarrollando y definiendo conceptos relacionados con esta técnica de corriente alterna, orientada principalmente al uso en laboratorio para sistemas de corrosión acuosa. Esta técnica se desarrolló bajo la consideración de que el proceso de corrosión es electroquímico por naturaleza. Los procesos de corrosión por sales fundidas han sido considerados de naturaleza electroquímicos, y por tanto han sido investigados mediante técnicas electroquímicas, como la impedancia electroquímica. De acuerdo con Zeng, Wang y Wu en una reciente publicación [11], esta técnica ha sido ampliamente usada en corrosión acuosa, y ha demostrado ser efectiva en el entendimiento de los mecanismos de reacción y en la cinética, y solo un número limitado de investigaciones aplicando la técnica de IE en sales fundidas a alta temperatura han sido reportadas desde 1983 hasta 1995 [1-6,17-24], y más recientemente dos publicaciones de estos autores en los dos últimos años [10,11].

En la mayoría de los trabajos publicados básicamente reportan el proceso que controla el mecanismo de corrosión mediante la presentación de diagramas de Nyquist, con el análisis del mismo, en ocasiones determinan la resistencia a la transferencia de carga y la resistencia de la solución. A partir de las dos últimas décadas ha habido una aplicación importante pero limitada en el uso de esta técnica en sistemas de sales fundidas a alta temperatura, enfocados mayormente al estudio en sulfatos y carbonatos.

Fang y Rapp [17] estudiaron el electrodo de platino inmerso en Na_2SO_4 puro a 900°C en una mezcla gaseosa de $\text{SO}_2\text{-O}_2\text{-SO}_3$, aplicando la técnica de impedancia electroquímica. Mediante diagramas de Nyquist mostraron que a medida que se incrementa la cantidad de SO_2 en el oxígeno adicionado, la velocidad de la reacción de transferencia de carga se incrementa, lo cual fue medido al extender hacia el eje real los semicírculos no completos que obtuvieron experimentalmente para el electrodo de platino bajo las condiciones mencionadas. La técnica de impedancia electroquímica también fue utilizada para determinar la reacción de reducción en el electrodo de platino, con base en sus resultados, propusieron una serie de reacciones químicas y electroquímicas para la reducción de la especie SO_3 . Básicamente estas reacciones consisten en una reacción química entre el SO_3 gaseoso y el SO_4^{2-} proveniente del Na_2SO_4 , con la cual se forma el ión $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ (pirosulfato de sodio), éste se reduce con un electrón y produce los iones SO^{3-} y SO_4^{2-} . Sugieren que el ion SO^{3-} , posteriormente participa en reacciones electroquímicas de reducción, del tipo: $\text{SO}^{3-} + e^- \leftrightarrow \text{SO}_3^{2-}$. Demostraron que el ion $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ es la especie oxidante dominante en Na_2SO_4 cuando está presente una cantidad de SO_3 en el medio ambiente.

Farell et al. [3,6] han estudiado la aleación Nimonic 75 exponiéndola a una mezcla $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-1\% NaCl}$ y Na_2SO_4 puro a dos temperaturas: 750 y 900°C . Estos investigadores mostraron diagramas de Nyquist donde en ambos casos se demuestra que los procesos controlantes son por difusión de masa. También observaron que la resistencia de la solución disminuyó cuando la mezcla corrosiva pasó de 750 a 900°C , observándose un incremento en la fluidez de la sal. Estos autores aseveran que en el tipo de diagramas que obtienen (difusión de masa), no es posible

obtener R_{ct} , pero pueden obtener un valor análogo tomando el módulo de la impedancia, al cual llamaron Z_p (impedancia de polarización) a la frecuencia baja, cuyo valor se puede interpretar como R_{ct} . De esta manera demostraron que a mayor temperatura menor es Z_p , y por tanto mayor es la velocidad de corrosión en ambas sales, explicaron que este decremento es debido al incremento en la movilidad de los iones cargados de la sal fundida. Estos autores indican que el comportamiento difusivo se debe a que el metal está separado del medio gaseoso por una capa relativamente gruesa de sal fundida, la cual limita el suministro de especies oxidantes. Concluyen mencionando que la técnica de impedancia electroquímica es una herramienta de mucho valor en su aplicación a sistemas de sales fundidas a alta temperatura, y que puede proporcionar información sobre el proceso controlante y la cinética de los procesos de corrosión. En la primera referencia también presentan resultados de pruebas de oxidación hechas al acero al carbón a 436 y 600°C, donde el proceso controlante se presentó por transferencia de carga.

Rouquette et al. [18], estudiaron el magnesio metálico en una mezcla 2HF-KF a 80°C, mediante una celda electroquímica de tres electrodos, donde el electrodo auxiliar fue una barra de carbón de 3 mm de diámetro, el electrodo de referencia una barra de cobre de 3 mm de diámetro y el de trabajo un alambre de magnesio. El intervalo de frecuencias utilizado fue de 10^5 a 10^{-2} Hz, y la amplitud de la onda senoidal aplicada fue de 10 mV. Los experimentos de IE, se realizaron de dos maneras: a potencial de circuito abierto, y aplicando algunos sobrepotenciales, cuyas magnitudes fueron de -0.5, 0.3 y 0.8 Volts. Los resultados reportados fueron a través de diagramas de Nyquist, los cuales mostraron que en el caso a circuito abierto, el proceso de corrosión fue controlado por transferencia de carga, mientras los casos donde se aplicaron sobrepotenciales mostraron un control mixto, donde a frecuencias bajas existió un efecto difusivo. Un análisis mediante el microscopio electrónico de barrido del espécimen probado a circuito abierto, reveló la presencia de una capa porosa de MgF_2 , por tal razón el espectro de impedancia mostró un proceso controlado por transferencia de carga. Los casos donde electroquímicamente se formó una capa compacta de fluoruro de magnesio, los resultados de la técnica de impedancia mostraron un proceso controlado por difusión a baja frecuencia. Concluyen que los resultados de los análisis mediante MEB fueron congruentes con los obtenidos mediante la técnica de impedancia electroquímica.

Gao et al. [1] utilizaron esta técnica en el estudio de las aleaciones Ni-1%Co e Incoloy-800 expuestos en una mezcla Na_2SO_4 -1% NaCl y Na_2SO_4 puro a una temperatura de 900°C, encontrando que todos los casos en estudio fueron controlados predominantemente por difusión de masa. Los parámetros que estos autores aplicaron fueron los siguientes: intervalo de frecuencias de 10KHz a 50 mHz, y una amplitud de voltaje senoidal de 20 mV. También realizaron exámenes metalográficos del Incoloy-800 mostrando que la capa de óxido desarrollada sobre la superficie estaba formada principalmente por Cr_2O_3 , el cual se encontraba en gran parte disuelto. Mediante los diagramas de Nyquist determinaron magnitudes de la resistencia de la solución R_s y/o capa de óxido, y la resistencia a la transferencia de carga R_{ct} . Una de sus observaciones interesantes es que al incrementarse la pendiente de las curvas con el tiempo de exposición, la capa de óxido crece y la difusión a través de esta capa se convierte en una velocidad determinante en el proceso.

Farrel et al. [2] aplicaron esta técnica en el estudio de las aleaciones AISI 304H y SA 213-Gd-T22 en dos sales fundidas: Na_2SO_4 -10%NaCl a temperaturas entre 700 y 770°C y $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ -2% NaCl a 500°C en periodos de 1 a 4 horas, en experimentos que comprendieron capas delgadas y capas gruesas de la mezcla de sales. Los resultados para el T22 expuesto 4 horas a la primera sal a 700°C mostraron una conducta capacitiva en la frecuencia alta y difusiva a bajas frecuencias, es decir un comportamiento mixto, de acuerdo con estos autores, este resultado era esperado, ya que una capa gruesa de sal restringe el suministro de O_2 a la superficie del metal. Este mismo material expuesto a la segunda sal pero a 500°C, mostró resultados semejantes en cuanto al comportamiento mixto, a pesar de que en este caso se usó una delgada capa de sal; con la diferencia de que la velocidad de corrosión resultó significativamente menor (como resultado de la menor temperatura de exposición); de la misma manera, la resistencia de la solución corrosiva resultó menor, lo cual refleja el menor espesor de la capa del fundido. Para la aleación 304H expuesta en Na_2SO_4 -10%NaCl a 750°C los resultados fueron distintos, ya que el diagrama de Nyquist presentó una línea casi vertical, lo cual indica que el óxido es eléctricamente conductor. Estos autores concluyen que los depósitos formados por sales fundidas involucran acarreadores iónicos (electrólitos), de tal modo que los resultados de la técnica de impedancia electroquímica muestran componentes resistivos y capacitivos típicos a los encontrados en estudios de corrosión en sistemas acuosos.

Witlow et al. [5] realizaron pruebas de impedancia electroquímica en generadores de vapor durante operaciones normales de planta en un período de 4 a 16 horas, para evaluar la corrosión a alta temperatura causada por cambios en el proceso de combustión. Las regiones estudiadas se concentraron en áreas de los sobrecalentadores y en las secciones radiantes. Observaron que durante una disminución en la temperatura el valor de R_{ct} se incrementaba, lo cual indicaba un decremento en la velocidad de corrosión. Cuando la unidad se ponía fuera de servicio, la temperatura bajaba de 815 a 139°C, al mismo tiempo R_{ct} se incrementaba al máximo, situación típica de un proceso donde la corrosión no existe. Con estas pruebas en línea, demostraron que esta técnica es suficientemente sensible e inmediata para vigilar el proceso corrosivo a alta temperatura, con lo cual se pueden tomar medidas durante la operación en planta, como por ejemplo, limitar parámetros operacionales. También demostraron que es posible investigar los problemas de corrosión, ayudar en la selección de materiales, y proveer continua indicación de la actividad corrosiva, con lo cual se asegura que los límites de operación no se excedan. Aunque no indicaron la composición del combustible que quemaron en la caldera, mencionan que algunos factores que afectaron la magnitud en la velocidad de corrosión fueron: la temperatura del metal, la composición de los gases de combustión, la presencia de depósitos y la variación en su composición.

Liu y Devereux [19] estudiaron al níquel (99.5% de pureza), provista de una capa de espesor uniforme de Ni-Al. La celda utilizada fue de tres electrodos, el contraelectrodo y el electrodo de referencia fueron de platino, el medio corrosivo fue una sal fundida de Na_2CO_3 . Las pruebas se hicieron a 1000°C en una atmósfera de CO_2 . Antes de iniciar las pruebas de impedancia, el electrodo de trabajo se sometió a una corriente de 5 mA durante 20 minutos, con lo cual se formó una capa de óxido de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las pruebas de impedancia se hicieron bajo un intervalo de frecuencias de 65 000 Hz a 0.021 Hz, aplicando una amplitud de voltaje senoidal de 10 mV. Los diagramas de Nyquist típicos para este sistema durante las primeras 25 horas, fueron

caracterizados por un semi-círculo deprimido a alta frecuencia, y un semi-círculo parcial a baja frecuencia. Con el tiempo el semicírculo a alta frecuencia fue desapareciendo, lo cual sucedió a un tiempo mayor a 40 horas de prueba, quedando un semicírculo incompleto. Estos autores explican que el semicírculo a alta frecuencia a tiempos menores a 40 horas fue debido a la presencia de una capa de Al_2O_3 presente sobre la superficie del Ni/Al, mientras que el comportamiento a más de 40 horas de inmersión se debió a la presencia de una capa de óxido poroso que fue disolviéndose con el tiempo. Mediante análisis de DRX, encontraron que la capa de óxido poroso presente a tiempos mayores a 40 horas, se debió a una capa de Ni_2Al .

Wu y Rapp [20] estudiaron al níquel con varios grados de pureza en estado oxidado, exponiéndolo en una sal fundida de Na_2SO_4 en presencia de una mezcla gaseosa $\text{SO}_3\text{-SO}_2\text{-O}_2$ a 927°C . Se usó una celda de tres electrodos: el electrodo auxiliar fue de platino, mientras que el de referencia de $\text{Ag/Ag}_2\text{SO}_4$, se usó una amplitud máxima de 10mV en forma senoidal, y un intervalo de frecuencias de 0.001 a 100 000 Hz. Indican que el espacio entre el electrodo auxiliar y el de trabajo fue de 2.0 mm aproximadamente, de tal modo que consideran que se usó una capa delgada de sal fundida. También determinaron la basicidad del fundido y el potencial de oxígeno mediante un electrodo de Ag inmerso en $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-10\% mol Ag}_2\text{SO}_4$ (sensor de Na_2O) y uno de Zirconia (prueba de oxígeno). El diagrama de Nyquist para el níquel de alta pureza (99.9975%) y con 2 horas de pre-oxidación a 927°C mostró un proceso controlado en forma mixto, presentando difusión Warburg a baja frecuencia (línea recta a 45°) y un control por transferencia de carga a alta frecuencia (pequeño semicírculo). La impedancia difusional observada a baja frecuencia la atribuyeron a alguno de los siguientes procesos: la difusión de los cationes a través del óxido de níquel (NiO) ó al transporte del ión $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ a través del fundido. Para el níquel con una pureza de 99.0% pre-oxidado en aire durante una hora a 927°C , el diagrama de Nyquist presentó a alta frecuencia una línea con pendiente aproximada a 45° , conducta característica de un proceso controlado puramente por difusión; sin embargo a medida que la frecuencia disminuía la línea recta sufrió cierto desvío hacia el eje real, lo cual suponen se debió a que el proceso de difusión ocurrió a través de una longitud menor al espesor de la película de fundido. Realizaron pruebas con este mismo material pero con una pre-oxidación de sólo 5 minutos. Los resultados de impedancia para este último caso mostraron que a medida que transcurre el tiempo el efecto difusivo es más importante, y que una vez que la química de la sal pasó del mínimo en solubilidad del NiO hacia el régimen de disolución ácida, los datos de impedancia revelaron una conducta puramente difusiva después de 11 horas de iniciada la prueba. A los 5 minutos de iniciado el experimento, el diagrama Nyquist mostró un semicírculo deprimido, lo cual atribuyeron a la heterogeneidad de la superficie formada por el óxido metálico, que con el tiempo y al desarrollarse un proceso de corrosión se fue haciendo más heterogéneo.

Como un complemento a la investigación presentada en la referencia 20, Wu [21], también aplicó IE bajo las mismas condiciones experimentales para determinar la capacitancia del mismo electrodo de trabajo consistente en un espécimen de níquel puro (99.9975%) pre-oxidado. Las mediciones de impedancia fueron realizadas después de aplicar polarizaciones de corriente directa mediante un potencióstato; los potenciales aplicados fueron: -0.4, -0.5, -0.6, -0.7 y -0.8 V. Presentaron una curva de los potenciales aplicados en función de la capacitancia de la interfase óxido/sal, mostrando que la capacitancia cambia con el potencial aplicado, alcanzando un valor máximo en -0.6 V.

Cheng Xiang et al. [4] aplicaron impedancia electroquímica en sales fundidas con concentraciones equimolares de $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ a 700°C para evaluar la corrosión a alta temperatura de varias aleaciones, entre ellas el Incoloy-800. Reportan que las aleaciones con más del 15% de cromo exhibieron una disminución en la velocidad de corrosión con el tiempo y desarrollaron una capa de óxido protector. Determinaron también la velocidad de corrosión instantánea a partir de los datos de impedancia a bajas frecuencias durante un tiempo de 5 horas. En el caso particular del Incoloy-800 observaron que la velocidad de corrosión disminuye durante la primera hora y luego permanece casi constante hasta el término de la prueba. Mediante análisis en el microscopio electrónico de barrido, encontraron que sobre esta aleación se formó una capa de óxido protector del tipo Cr_2O_3 .

Nishina et al. [22] investigaron la impedancia del electrodo de oro inmerso en varias mezclas fundidas con diferentes concentraciones de carbonatos de litio, sodio y potasio a 650°C , en presencia de una mezcla gaseosa de 90% en peso de oxígeno y 10% de dióxido de carbono. La variación de frecuencias aplicadas fue de 1 Hz a 10 kHz. Las concentraciones de las mezclas fueron las siguientes: $(52\text{Li} + 48\text{Na})\text{CO}_3$, $(43.5\text{Li} + 31.5\text{Na} + 25\text{K})\text{CO}_3$, y $(62\text{Li} + 38\text{K})\text{CO}_3$, todas en porcentajes molares. Los diagramas de Nyquist indicaron que para los tres casos el proceso controlante fue por difusión, ya que se presentaron líneas con ángulos aproximados a 45° . Propusieron que en sistemas formados por carbonatos, las especies oxidantes son: O_2^- y el CO_2 , las cuales controlan el proceso corrosivo al difundirse a través del fundido. Concluyen que estos iones son las especies dominantes en el transporte de masa asociado con la reducción del oxígeno en mezclas fundidas de carbonatos a 650°C , representando el paso limitante en el proceso de corrosión. Respecto a las especies oxidantes dominantes, este mismo resultado fue encontrado posteriormente por Peelen et al. [23] para la mezcla $(62\text{Li}+38\text{K})\text{CO}_3$ en un intervalo de temperaturas de 588 a 650°C .

Zheng y Rapp [24] realizaron un estudio aplicando la técnica de impedancia electroquímica al electrodo de platino en una mezcla fundida de $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}10\%$ mol NaVO_3 en contacto con un medio ambiente gaseoso de $0.1\%\text{SO}_2\text{-O}_2$, $1.0\%\text{SO}_2\text{-O}_2$, O_2 puro y argón. Tal como en la referencia 20, en este trabajo también determinaron la basicidad del fundido y el potencial de oxígeno mediante dos electrodos; uno de Ag inmerso en $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}10\%$ mol Ag_2SO_4 y otro de Zirconia. Reportaron resultados mediante el análisis de los diagramas de Nyquist; en todos los casos se obtuvieron semicírculos incompletos, y se observó que los valores de la impedancia fueron en sentido ascendente de la siguiente manera: $1.0\% \text{SO}_2\text{-O}_2 < 0.1\%\text{SO}_2\text{-O}_2 < \text{O}_2 < \text{argón}$, este incremento en la impedancia se explicó en términos de la disminución de la concentración de los oxidantes activos, que para este caso son: un soluto del V_2O_5 y el ión $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$. Mediante diagramas de estabilidad de fases y diagramas de concentración de especies, junto con los resultados de IE, determinaron que a diferencia del caso de Na_2SO_4 puro donde el ión $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ es el mayor oxidante, en el caso de la mezcla $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaVO}_3$, el mayor oxidante es una especie derivada del V_2O_5 , más que el ión VO_4^{3-} , ya que con la mayor concentración de esta última especie la impedancia del sistema se incrementó, indicando que este ión no puede ser el oxidante activo. Mediante pruebas adicionales donde se agregó V_2O_5 a la mezcla $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}10\%$ mol NaVO_3 , se confirmó que con la mayor concentración de V_2O_5 los valores de la impedancia disminuyeron debido a un incremento en la concentración del oxidante activo. Estos autores

también indican que los metales en transición como el vanadio, tienen diferentes estados de oxidación, que depende de la actividad del oxígeno. Las dos maneras posibles para que la transferencia de carga se lleve a cabo mediante los iones metálicos en transición son: contradifusión de iones de diferentes valencias y salto de electrones entre tales iones. Debido a la presencia de impedancias Warburg se determinó que el mecanismo de transporte de los oxidantes activos es mediante contradifusión de las especies V^{4+} (derivado del V_2O_4) y V^{5+} (derivado del V_2O_5) a través de la mezcla fundida, pudiendo ser este transporte de oxidantes a través del fundido el paso controlante en un proceso de corrosión, donde el óxido no es protector. Estos autores concluyen que en mezclas Na_2SO_4 - $NaVO_3$, la velocidad de corrosión depende de la basicidad y la actividad del oxígeno en la sal fundida, y que una sal menos básica con alta concentración de V_2O_5 es más corrosiva que una moderadamente básica que no contenga esta especie.

Zeng et al. [10] aplicaron la técnica de impedancia electroquímica en el estudio de la corrosión por sales fundidas del níquel y la aleación inter-metálica FeAl expuestos en una mezcla $(0.62Li, 0.38K)_2CO_3$ a $650^\circ C$. Utilizaron una celda de tres electrodos: el electrodo de trabajo fue en forma de paralelepípedo rectangular de medidas de $2 \times 5 \times 15$ mm, el electrodo de referencia fue un alambre de plata y el contraelectrodo un alambre de platino. Los experimentos se realizaron en un ambiente de aire estático. El intervalo de frecuencias aplicado fue de 0.01 a 9.9×10^4 Hz, y la amplitud del voltaje senoidal aplicado fue de 10mV. Para el análisis de resultados presentaron diagramas de Nyquist. En el caso del níquel, se presentó un pequeño semicírculo a alta frecuencia, y una línea con ángulo cercano a 45° a baja frecuencia, y demostraron que el níquel desarrolla una capa de NiO. El diagrama de Nyquist del FeAl al inicio del experimento (5 hrs), al igual que el níquel, mostró características típicas de un proceso controlado en forma mixta, sin embargo en una segunda etapa (20 hrs) se presentaron dos curvas capacitivas, la primera casi completando un semicírculo, lo cual atribuyeron a que se presentó un cambio con el tiempo en la capa de óxido: al inicio (5hrs) se formó una película de Al_2O_3 , y al final del experimento (20 hrs) se formaron dos capas continuas de óxidos, una externa de $LiFeO_2$, y debajo de ésta una capa de Al_2O_3 . Estos dos óxidos fueron encontrados mediante análisis de rayos X hechos a los productos de corrosión, y también fueron observados mediante el microscopio electrónico de barrido. Estos autores indicaron que el proceso fue controlado por el transporte de iones en la capa de óxidos y no por difusión de oxidantes en el fundido.

En el año 2001, los mismos autores de la referencia 10, publicaron un segundo trabajo [11], donde estudiaron dos aleaciones intermetálicas: Ni_3Al y FeAl y platino puro, la primera en una mezcla $(Li,Na,K)_2SO_4$ a $700^\circ C$, y las siguientes en la mezcla $(Li,K)_2CO_3$ a 600 y $650^\circ C$ respectivamente. La celda electroquímica y las condiciones experimentales fueron similares a su trabajo previo. El diagrama de Nyquist del platino mostró un semicírculo, indicando un proceso controlado por transferencia de carga en la interfase platino-fundido. El platino fue considerado como un metal no activo, cuya resistencia a la transferencia de carga fue de 175.6 ohms.cm^2 , cuya magnitud fue mucho mayor que para las aleaciones intermetálicas. El diagrama de Nyquist obtenido para el Ni_3Al mostró un pequeño semicírculo a alta frecuencia y una línea a 45° a baja frecuencia, lo cual es típico de un proceso con efecto difusivo. Los autores explican que la presencia de una resistencia Warburg es debida a la formación de un óxido no protector, y la presencia de un pequeño semicírculo significa que la reacción de transferencia de carga en la

interfase óxido-fundido ocurre fácilmente, no siendo posible un proceso controlado por transferencia de carga. La resistencia a la transferencia de carga determinada fue de 0.5 ohms.cm^2 . La conclusión respecto al Ni_3Al fue que el proceso es controlado por la difusión de oxidantes, y que el valor de R_{ct} mucho más pequeño que el del platino, indicaría una fácil y rápida transferencia de carga. En el caso del FeAl , los resultados fueron similares a los reportados previamente [10], pero en este estudio determinaron valores de R_{ct} con respecto al tiempo, los cuales fueron menores a 5.4 ohms.cm^2 . Las conclusiones de este trabajo fueron las siguientes: para metales no activos (p.e. el platino) que no desarrollan una capa de óxido, la resistencia a la transferencia de carga es muy grande, por tanto el paso controlante es por transferencia de carga; en metales activos, la transferencia de carga puede ocurrir fácilmente, y por tanto el paso controlante debe ser por difusión de oxidantes o por transporte de iones a través de la capa de óxido. Estos autores indican que cuando un metal ha formado un óxido poroso, el paso controlante será por difusión de oxidantes en el fundido, pero si el metal ha formado una óxido protector, el paso controlante será el transporte de iones a través del óxido.

En los estudios que se han presentado en esta sección sobre la aplicación de la técnica de impedancia electroquímica en sales fundidas, se ha observado que en general la difusión fue ampliamente encontrada como el paso controlante, lo cual se debe a que la corrosión por sales a alta temperatura es muy rápida, y normalmente se forma una capa de óxido sobre la superficie a través de la cual se deben transportar los cationes derivados de la reacción de oxidación. Además, sobre la superficie o capa de óxido existe una capa relativamente gruesa de mezcla de sales fundidas que limita la difusión de oxígeno hacia la superficie a corroerse y el transporte de oxidantes hacia la interfase óxido-fundido, estos dos procesos pueden ser los pasos limitantes en el proceso de corrosión.

IV.2) PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

IV.2.1) Preparación de los Especímenes.

La preparación de las sales corrosivas se hizo tal como se explica en el Capítulo III sección 3.1. Los materiales en estudio fueron el Incoloy-800 y el HK-40 modificado, los cuales se expusieron en dos mezclas de sales fundidas: 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 y 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 . Ambos materiales estuvieron expuestos a 700 y 900°C en la mezcla alta en sulfato, mientras que en la mezcla alta en vanadio el Incoloy-800 estuvo expuesta a 700 y 900°C, y el HK-40m a 600 y 700°C. La medida de las probetas que se utilizaron en estas pruebas fue de 2x4x5 mm, en forma de paralelepípedo rectangular. El diseño típico de una celda electroquímica para esta técnica es el de tres electrodos [1,2,4,6]: uno de referencia, un auxiliar y uno de trabajo conectados a un potencióstato ACM Instruments de corriente alterna, Auto AC-DSP, conectado a una computadora personal desde la cual se procede a controlar el experimento. Como en las técnicas de Rpl y CP, los electrodos auxiliar y de referencia fueron de platino. La impedancia del sistema a corroerse se midió aplicando una señal de onda senoidal en un intervalo de frecuencias conocido. Algunos valores típicos aplicados a pruebas experimentales reportadas por varios investigadores son los siguientes [1-3,6]:

Valor alto de frecuencia: ≤ 10 kHz.

Valor bajo de frecuencia: 0.05 Hz máximo (tendiente a cero).

Amplitud de voltaje senoidal: menor a 20 mV, frecuentemente 10 mV.

La razón por la cual se aplica un voltaje pequeño es para no producir importantes perturbaciones en los procesos de corrosión electroquímicos, al igual que la técnica de resistencia a la polarización lineal. En este trabajo los parámetros seleccionados se determinaron después de varias pruebas preliminares con las que se obtuvo la reproducibilidad de resultados de los casos en estudio. Los parámetros aplicados fueron: intervalo de frecuencias de 0.001 Hz a 10 KHz y una amplitud de voltaje en forma senoidal de 10mV. La toma de una serie datos, que consistía en la obtención de un diagrama de Nyquist, tenía una duración aproximada de 4 horas; la duración de estas pruebas fue de 24 horas.

IV.2.2) Realización de las Pruebas Electroquímicas.

El procedimiento en la preparación de la celda electroquímica y en la metodología para la realización de las pruebas fue similar al de las pruebas de Rpl y CP. Un esquema del diseño experimental se presenta en la Figura IV.4.

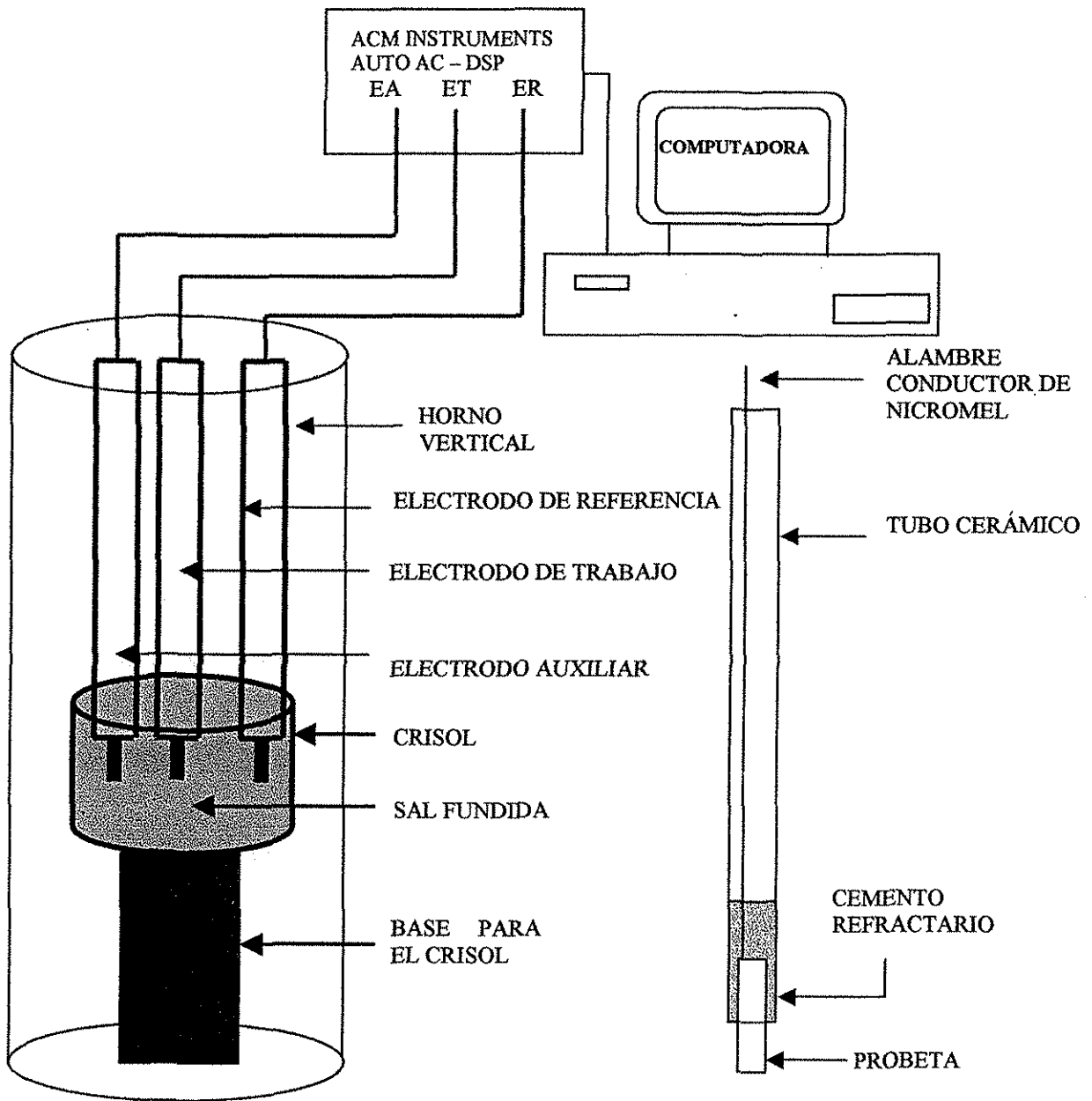


Figura IV.4. Diagrama experimental de una celda de tres electrodos para la técnica de impedancia electroquímica.

IV.3) ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS.

Para cumplir con el objetivo inicialmente planteado en la aplicación de esta técnica, se presentan los resultados a través del análisis de los diagramas de Nyquist, que determinan el mecanismo controlante del proceso de corrosión. Aunque las velocidades de corrosión ya fueron obtenidas mediante la técnica de Rpl y PP, por petición de uno de los sinodales en este capítulo se reporta una comparación entre las densidades de corrosión obtenidas con impedancia electroquímica y con la técnica de Rpl. Varios trabajos de investigación han mostrado que en muchos sistemas la velocidad de corrosión puede ser obtenida usando análisis gráficos basados en conceptos desarrollados mediante el uso de circuitos eléctricos equivalentes, a través de los cuales se determina la resistencia a la transferencia de carga R_{ct} [1-3,6,13,15]. La velocidad de corrosión determinada con R_{ct} mediante la ecuación de Stern-Geary es suficientemente confiable en la mayoría de las situaciones prácticas. En los resultados que se presentan, se observará que a diferencia de los casos de corrosión de metales en soluciones acuosas a temperatura ambiente, donde generalmente el proceso es controlado por una reacción de transferencia de carga [10,11,25], en sistemas de sales fundidas a alta temperatura no siempre se observa este comportamiento, principalmente en mezclas con alto contenido en sulfatos, donde el proceso en muchos casos puede ser controlado por difusión.

IV.3.1) Mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 .

IV.3.1.1) Incoloy-800 a 700 y 900°C.

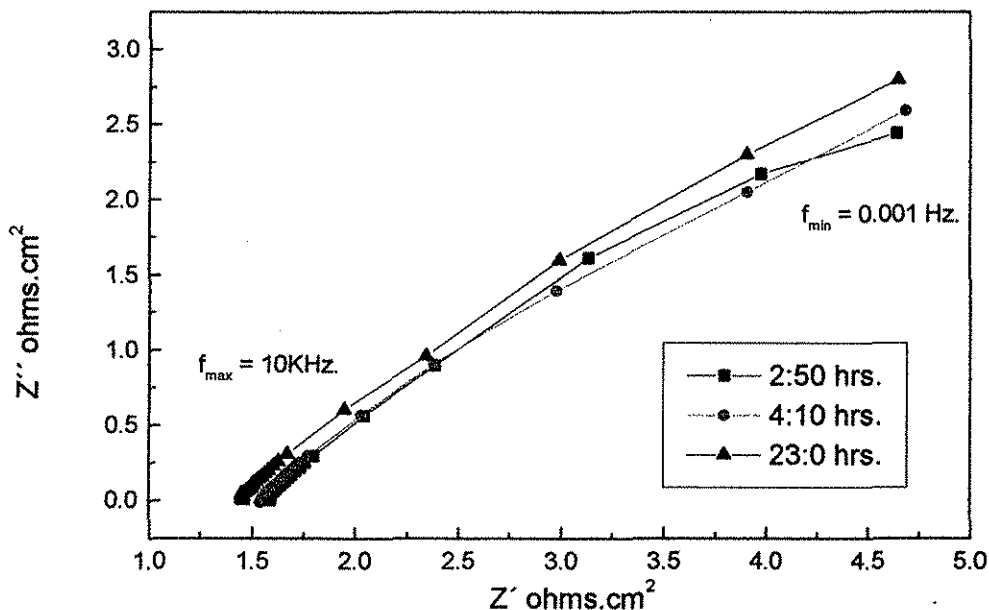


Figura IV.5. Diagramas de Nyquist para el Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 - 20 V_2O_5 a 700°C.

La Figura IV.5 muestra los diagramas de Nyquist del Incoloy-800 a 700°C expuesto en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 . Esta Figura presenta tres diagramas de Nyquist a distintos tiempos, en ellos se observan líneas rectas a 45° aproximadamente, lo cual indica que el proceso de corrosión es controlado por difusión a través de la sal fundida o la capa de óxido. De acuerdo con Rapp y Goto [26], las especies oxidantes probables que difunden a través de la capa de sales corrosivas hacia la interfase metal-fundido en una sal de Na_2SO_4 son las siguientes: O_2^{-2} , SO_3^{-2} , SO_2^{-2} , S^{-2} , y el $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$; como se trata de una mezcla Na_2SO_4 - V_2O_5 , también deben existir especies de vanadio, aunque probablemente en menor cantidad, tal como lo indican Zheng y Rapp [24], quienes identificaron a las especies V^{+5} y V^{+4} como principales oxidantes en este tipo de mezclas. La presencia de especies de azufre en la interfase metal-fundido se confirmó mediante MEB (Figura IV.13). Las especies que difunden a través de la capa del óxido metálico provenientes del metal pueden ser iones de níquel (Ni^{2+}) y de cromo (Cr^{3+}), ya que se forman capas de óxidos de estos elementos (ver mapeos en Figura IV.13). A 700°C la resistencia a la oxidación es alta, por ello la capa de óxido que se formó es muy delgada, aproximadamente de 25 μm . Por lo anteriormente dicho, puede inferirse que el proceso controlado por difusión debió haberse presentado a través de la capa gruesa de fundido, la cual posee poca fluidez, debido a que se encuentra por debajo de su punto de fusión (788°C). En las tres curvas se observa una concentración de puntos en una pequeña región en el extremo de máxima frecuencia, indicando para los tres casos una resistencia de la solución muy cercana a 1.5 $\text{ohms}\cdot\text{cm}^2$, y una R_{ct} de 3.2 $\text{ohms}\cdot\text{cm}^2$ (calculada de acuerdo a Farrel [3,6]), la cual tampoco varió mucho en los tres casos. Resultados de procesos controlados por difusión fueron encontrados por Gao et al. [1] para esta misma aleación expuesta en Na_2SO_4 puro a 900°C, siendo el valor de R_{ct} encontrado por ellos menor de 0.2 $\text{ohms}\cdot\text{cm}^2$, lo cual indica una mayor velocidad de corrosión a 900°C.

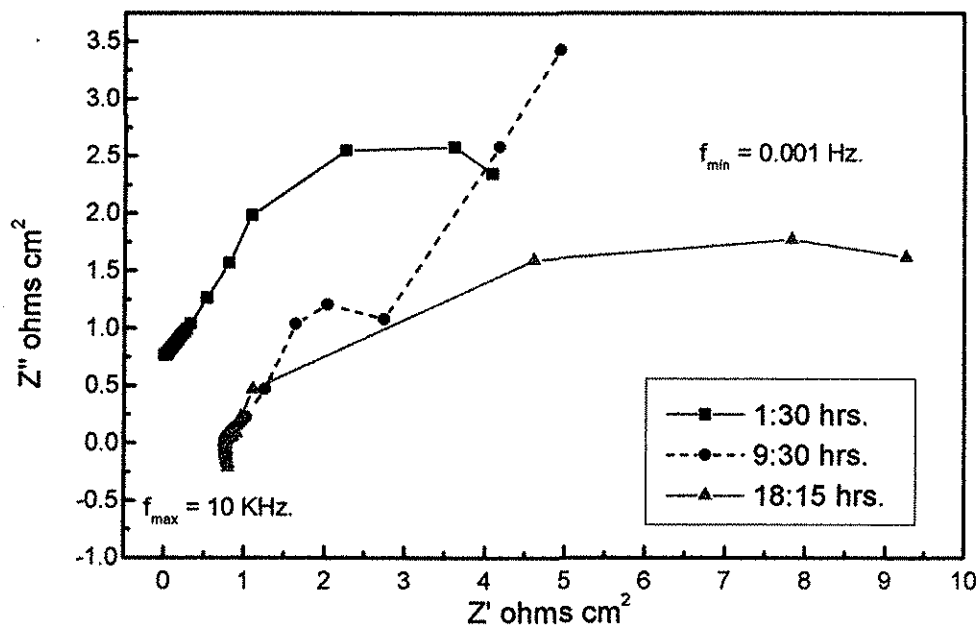


Figura IV.6. Diagramas de Nyquist para el Incoloy-800 expuesto a la mezcla 80 Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 900°C.

La Figura IV.6 muestra los resultados con esta misma sal pero a 900°C, al inicio y a las 18:15 horas de experimentación se observa la tendencia en la formación de un semicírculo, o más específicamente hablando un semi-círculo parcial, este comportamiento es encontrado con mucha frecuencia, y la estimación de las variables de interés a través de estos diagramas de Nyquist, podría no ser muy confiable [27], sin embargo algunos autores [1-3,6,17,29] completan los semi-círculos para obtener las variables de interés. La presencia de semi-círculos parciales se observa en metales pasivos o en superficies metálicas que forman una costra porosa [27], en este caso particular se observó la formación de un óxido poroso de cromo y de níquel (ver Figura III.14); en todo caso, este resultado es indicativo de que el proceso es controlado por transferencia de carga, y se ajusta al circuito equivalente representado en la Figura IV.1.b, el cual responde a la forma de la curva dada en la Figura IV.1.a. A las 9:30 horas la forma de la curva de impedancia muestra un comportamiento mixto: en la región de alta frecuencia controlado por transferencia de carga y a bajas frecuencias por difusión de masa (recta a 45°). Puede deducirse que a 900°C la capa de óxido ha empezado a disolverse, generando vías de transporte para un paso rápido de especies; por otra parte, la sal es suficientemente fluida para que haya una gran movilidad de especies, permitiendo por tanto que en algún momento el proceso sea controlado por transferencia de carga. Puede observarse que el semicírculo a las 18:15 hrs está rotado en sentido de las manecillas del reloj, quedando un semicírculo deprimido, este fenómeno es debido a la rugosidad de la superficie del electrodo de trabajo; en el caso de corrosión por sales fundidas es atribuido a la rugosidad de la capa de óxido [11,20,28], que posee una superficie heterogénea, la cual se agrava más con la disolución y reprecipitación que sufre durante el proceso de corrosión. De acuerdo con la interpretación de datos propuesta por Hladky et al. [7], a las 9:30 hrs. donde el semicírculo ha sido distorsionado por la impedancia Warburg, es posible estimar gráficamente el valor de R_{ct} , mediante la extrapolación de la región semicircular al eje real, metodología que aplicaron Farrel et al. [2,3,6] y más recientemente Chung et al. [29] en un estudio del zinc expuesto en una solución de NaCl al 3%. El valor obtenido de R_{ct} fue de 2.5 ohms.cm². El diagrama de Nyquist obtenido a las 9:30 hrs. se ajusta al presentado en la Figura IV.2.b, cuyo circuito eléctrico es el presentado en la Figura IV.2.a. De manera similar, en los otros dos casos es posible extender los arcos hacia el eje real para cerrar los semicírculos, tal como lo manejan Gao et al. [1] y Fang y Rapp [17] en la interpretación de sus resultados. Los valores de R_{ct} estimados fueron: 5.4 al inicio y 12.4 ohms.cm² a las 18:15 hrs. La R_{ct} más baja fue el caso donde se presentó un comportamiento con efecto difusivo; los otros dos casos que mostraron un proceso controlado por transferencia de carga tuvieron los mayores valores R_{ct} , lo cual es congruente, ya que a mayor resistencia a la transferencia de carga, la transferencia de electrones es lenta. Respecto a los valores de R_s , en los tres casos fue muy baja, de 0.1 al inicio, y 0.8 ohms.cm² en los otros dos casos, probando con ello la menor resistencia de la mezcla corrosiva a la difusión de especies.

IV.3.1.2) HK-40m a 700 y 900°C.

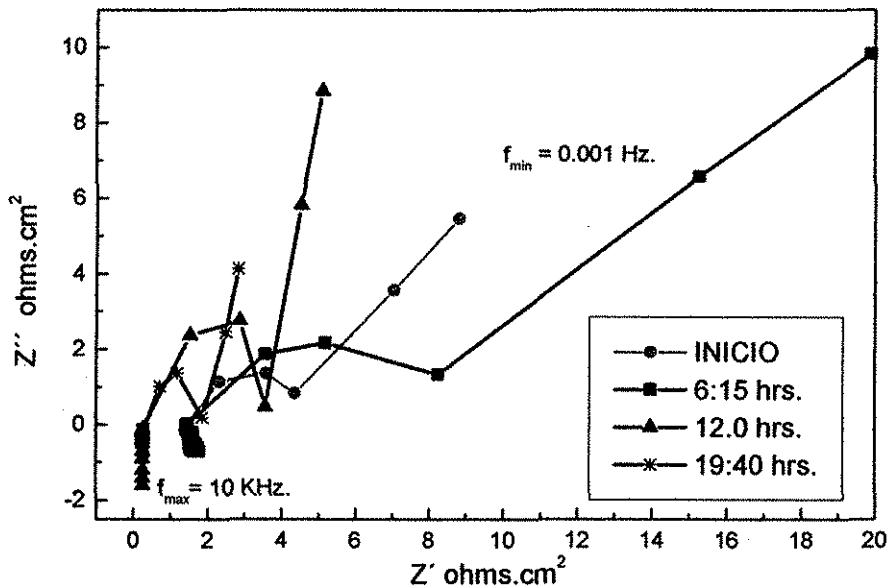


Figura IV.7. Diagramas de Nyquist del HK-40m expuesto en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700°C.

La Figura IV.7 muestra los resultados de impedancia electroquímica del HK-40m expuesto a la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700°C, donde aparecen curvas de Nyquist al inicio de la exposición, a las 6:15, 12:00, y 19:40 horas. En todas ellas se observa que a bajas frecuencias aparece una línea recta (efecto difusivo), mientras que a alta frecuencia se formó un semicírculo, presentándose durante todo el experimento un comportamiento mixto. Los semicírculos, aunque algo distorsionados, están bien definidos, por ello la extrapolación con el eje real es posible, pudiendo determinar los valores de R_{ct} . Los diagramas de Nyquist en general, muestran que las pendientes difusivas aumentan con el tiempo, de acuerdo con Gao et al. [1]; este resultado se debe a que la capa de óxido crece; por otra parte, Zeng et al. [11] indica que cuando las pendientes Warburg no son iguales a 1, como en este caso, se dice que la dirección de la difusión de especies no es paralela al gradiente de concentración de las mismas, teniendo por ejemplo una difusión tangencial. En el caso de sales fundidas a alta temperatura, esto puede ser causado por la formación de una capa de óxido porosa. Si la capa de óxido es porosa, la difusión de iones a través de ella es rápida, y las características de las curvas de Nyquist concuerdan bien con lo explicado por Zeng et al. quienes indican que el paso controlante es por difusión de oxidantes en el fundido. Los valores de R_s al inicio y a las 6 horas fueron de 1.4 ohms.cm^2 , y para los otros dos casos de 0.4 ohms.cm^2 , mientras que las R_{ct} fueron las siguientes en orden ascendente con el tiempo: 4.1, 9.6, 4.3, 2.0 ohms.cm^2 . Por tanto, puede decirse que la velocidad de corrosión disminuyó al inicio, y posteriormente su tendencia fue a aumentar. Los diagramas de Nyquist de este caso se ajustan al presentado en la Figura IV.2.b, cuyo circuito eléctrico corresponde al presentado en la Figura IV.2.a.

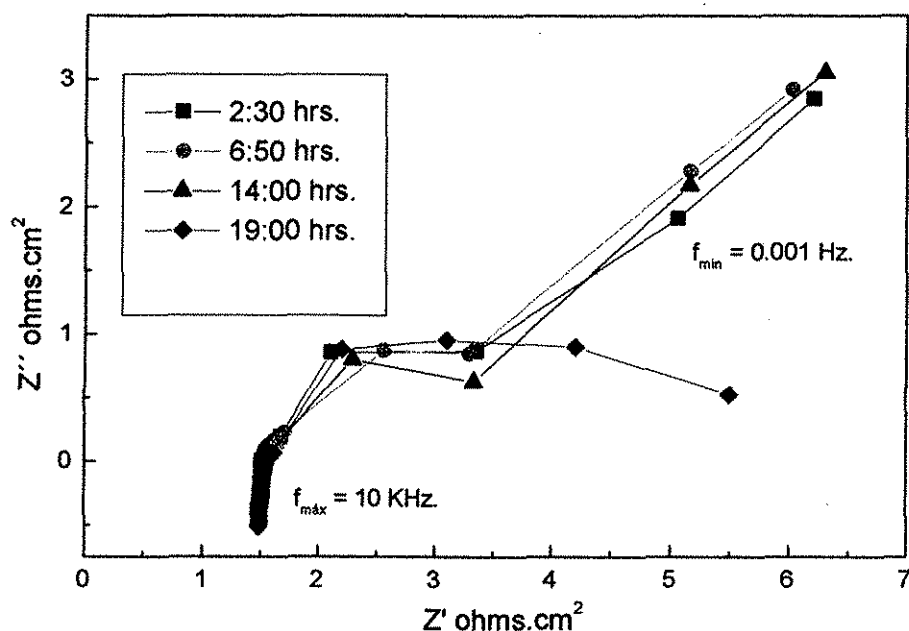


Figura IV.8. Diagramas de Nyquist del HK-40 expuesto en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 - 20 V_2O_5 a 900°C .

En la Figura IV.8 se presenta este mismo caso pero a 900°C , aquí se muestra que hasta las 14:00 horas de exposición el proceso también fue de naturaleza mixta, mientras que al final de la exposición el proceso fue controlado por transferencia de carga. La razón por la que a 900°C se presenta una curva típica de un proceso controlado por transferencia de carga es porque al final de la prueba, el óxido sobre la superficie es menos protector, y permite el rápido transporte de iones, así mismo, la mezcla corrosiva está fundida, propiciando mayor movilidad de sus especies. La resistencia de la solución fue igual a todos los tiempos: 1.5 ohms.cm^2 . Los valores que se obtuvieron para R_{ct} fueron: 3.5 para los dos primeros tiempos, 3.0 para el siguiente, y 5.0 ohms.cm^2 a 19:00 hrs. Los tres primeros diagramas se ajustan al presentado en la Figura IV.2.b, cuyo circuito eléctrico se observa en la Figura IV.2.a.

En general, los resultados con la mezcla alta en sulfato, muestran un comportamiento mixto, donde el efecto difusivo a bajas frecuencias estuvo presente. De acuerdo con varios autores, [2,3,6,10,11,23,24], quienes estudiaron medios corrosivos de sales fundidas, este efecto es normal, ya que la capa de sal restringe el suministro de las especies oxidantes.

IV.3.2) Mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 .

IV.3.2.1) Incoloy-800 a 700 y 900°C.

En la Figura IV.9 se muestran los diagramas de Nyquist del Incoloy-800 expuesto en alto vanadio a 700°C, donde se observa una clara tendencia a formarse semicírculos, cuya interpretación determina un proceso controlado por transferencia de carga. En el caso de alto vanadio a 900°C (Figura IV.10), el comportamiento es similar que a 700°C, apreciándose semicírculos mejor definidos, que se asemejan al mostrado en la Figura IV.1.a. En estos casos donde la mezcla es más ácida y por tanto más corrosiva, debido a la mayor concentración de V_2O_5 [24], la capa de óxido formada sobre la superficie podría tener un comportamiento no protector, hecho que se corroboró mediante los análisis mediante MEB; donde se observa una importante disolución de cromo en el medio corrosivo (Figura IV.15), y por las altas velocidades de corrosión obtenidas para este material (Figura III.15). Por otra parte, Zheng y Rapp [24] comprobaron que una mayor concentración de V_2O_5 en una mezcla con Na_2SO_4 incrementa de manera muy importante la cantidad de especies oxidantes derivadas del V_2O_5 . De esta manera, y tomando en cuenta que la mezcla corrosiva está por encima de su punto de fusión, condición que ayuda a la movilidad de las especies, es evidente que la difusión de especies a través del fundido y a través del óxido no son los pasos lentos de las reacciones de corrosión, a pesar de que la superficie metálica también se encuentra separada del medio gaseoso por una capa de sales fundidas, la cual posee características de difusión diferentes a la sal fundida alta en sulfato. A 700°C, los valores de R_s a los tres tiempos reportados resultaron en orden cronológico ascendente: 2.75, 2.8, 3.25 ohms.cm², mientras que los valores de R_{ct} en el mismo orden fueron: 3.45, 2.57 y 8.7. A 900°C los valores de R_s en orden ascendente con el tiempo fueron 0.2 y 1.7, y los de R_{ct} 3.6 y 4.0 respectivamente.

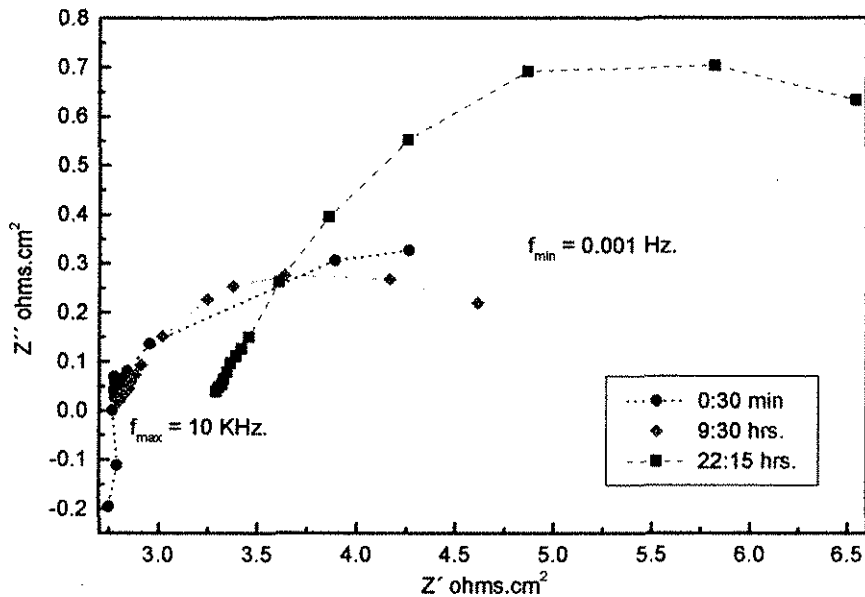


Figura IV.9. Diagramas de Nyquist del Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80% mol V_2O_5 - 20 Na_2SO_4 a 700°C.

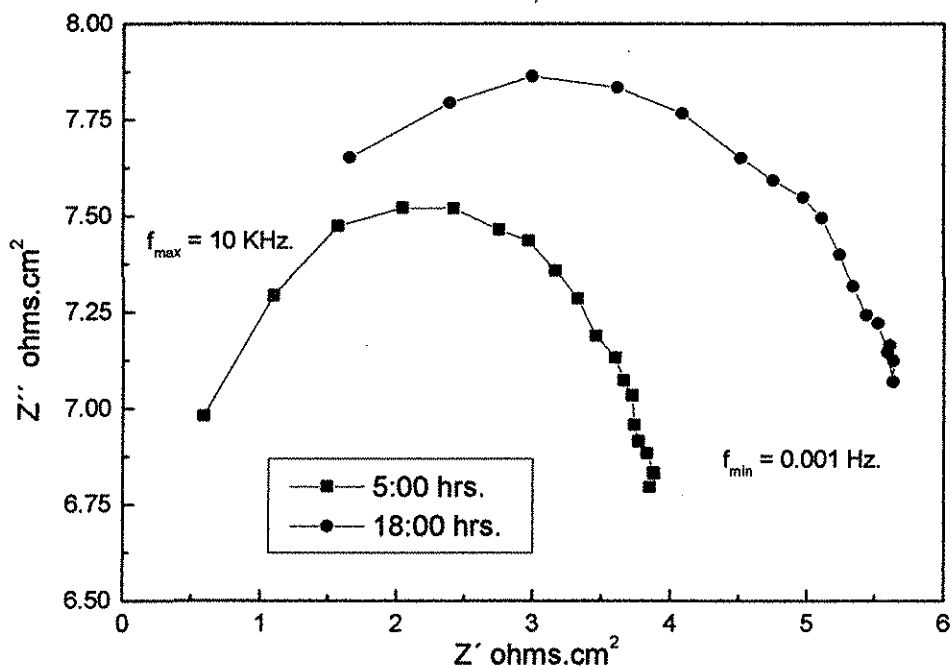


Figura IV.10. Diagramas de Nyquist del Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80% mol V_2O_5 - 20 Na_2SO_4 a 900°C.

IV.3.2.2) HK-40m a 600 y 700°C

La Figura IV.11 muestra los resultados de las pruebas de impedancia electroquímica del HK-40m expuesto en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 600°C, en ella se pueden apreciar cuatro diagramas de Nyquist: al inicio, 5:30, 14:00 y 22:10 horas de exposición. Estos diagramas muestran que el proceso controlante es por transferencia de carga, aunque no se formaron los semicírculos completos, su tendencia es clara. Al inicio se observan 2 semicírculos, el primero deprimido, y el segundo con una cresta muy grande con tendencia a tocar el eje real. De acuerdo con los resultados de Liu y Devereux [19] en el estudio del níquel recubierto con Ni-Al expuesto a la sal fundida de Na_2CO_3 a 1000°C, donde los diagramas de Nyquist también muestran dos semicírculos a las 20 horas y un solo semicírculo después de las 40 horas de prueba; explican que este comportamiento se debe a la presencia de una capa de Al_2O_3 que se formó sobre la superficie y fue desapareciendo con el tiempo por efecto de su disolución, mientras que se formaba debajo de ésta, una capa de óxido poroso de Ni_2Al , la cual se mantuvo hasta el final del experimento. Respecto a la formación de dos capas de óxido, cada una de ellas con una interfase bien definida, una entre las dos capas de óxidos, y la otra entre la capa de óxido externa y el fundido, Zeng et al. [10] indican que en cada interfase se forma una doble capa electroquímica, poseyendo cada una de ellas elementos capacitivos; esta es la razón por la cual se presentan dos curvas capacitivas en los diagramas de Nyquist. Haciendo alusión a los resultados de Liu y Devereux y de Zeng et al., es posible que en el caso que nos concierne en esta tesis, al inicio se formara una capa de Cr_2O_3 , la cual se mantiene hasta antes de las 5:30 hrs (óxido encontrado en los productos de corrosión analizados mediante DRX), la cual conforme se disolvía, se formaba una capa de NiO que se mantuvo hasta el final del experimento. Los valores de R_s en orden

ascendente son 3.5, 39.0, 30.0 y 27.0 ohms.cm², mientras que los de R_{ct} en el mismo orden son: 52.0, 42.5, 59.5, y 70 ohms.cm². El mismo caso pero a 700°C se presenta en la Figura IV.12, donde se aprecia que los resultados son similares que a 600°C cuando se presenta el proceso controlado por transferencia de carga, solo que los semicírculos están mejor definidos, mostrando un proceso controlado por transferencia de carga. Las magnitudes de R_s son: 1.8, 2.0, 3.45 y 3.3 ohms.cm² respectivamente, mientras que los de R_{ct} son: 4.2, 5.5, 3.0 y 2.9 ohms.cm².

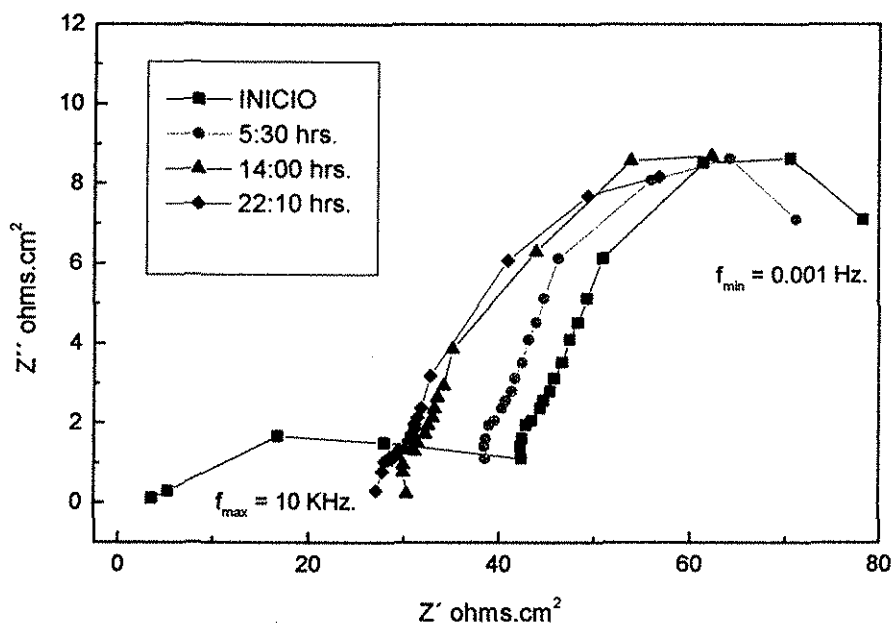


Figura IV.11. Diagramas de Nyquist del HK-40m expuesto en la mezcla 80% mol V₂O₅ - 20Na₂SO₄ a 600°C.

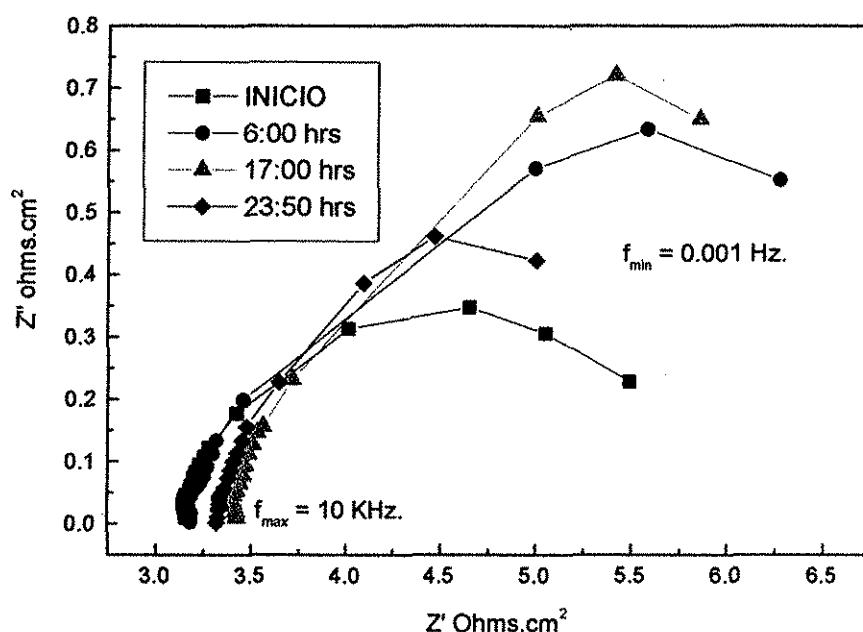


Figura IV.12. Diagramas de Nyquist del HK-40m expuesto en la mezcla 80% mol V_2O_5 - 20 Na_2SO_4 a 700°C

80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5			80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4		
700°C					
Tiempo (hrs.)	R_s (ohms.cm ²)	R_{ct} (ohms.cm ²)	Tiempo (hrs.)	R_s (ohms.cm ²)	R_{ct} (ohms.cm ²)
2:50	1.5	3.2	0:30	2.75	3.45
4:10	1.5	3.2	9:30	2.8	2.57
23:00	1.5	3.2	22:15	3.25	8.7
900°C					
1:30	0.1	5.4	5:00	0.2	3.6
9:30	0.8	2.5	18:00	1.7	4.0
18:15	0.8	12.4			

Tabla IV.1. Resumen de los resultados de R_s y R_{ct} del Incoloy-800 expuesto en las dos mezclas en estudio a 700 y 900°C.

La tabla IV.1 muestra un concentrado de los resultados de R_s y R_{ct} del Incoloy-800 a 700 y 900°C expuestos en las dos mezclas en estudio. Se puede observar que para las dos mezclas, los valores de la resistencia de la solución son pequeñas, y a su vez son menores a la mayor temperatura, indicando que a 900°C, la sal posee mayor fluidez y por ello opone menor resistencia. Por otro lado, puede observarse que con la sal alta en sulfato, R_{ct} es mayor a la más alta temperatura, lo cual indicaría menores velocidades de corrosión a 900°C. Este resultado es debido a la disociación que sufre el Na_2SO_4 , proceso con el que la especie SO_3 , que es la principalmente corrosiva se pierde por volatilización. Este resultado no coincide con los encontrados con pérdida de peso o con R_{pl} , en cuanto a que la velocidad de corrosión sea menor

a 900 que a 700°C, de tal modo que los resultados de R_{ct} a 700°C pueden tener un error grande, debido a que en este caso se obtuvo un control por difusión, donde la determinación de R_{ct} en los diagramas de Nyquist es difícil de obtener por tratarse de líneas rectas. Los casos con la mezcla alta en vanadio donde R_{ct} es menor a la mayor temperatura, indican mayores velocidades de corrosión; este resultado confirma que en las sales con alto vanadio el proceso corrosivo es activado con la temperatura, resultado que coincide con los encontrados mediante la técnica de Rpl.

80% mol $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}20\text{V}_2\text{O}_5$			80% mol $\text{V}_2\text{O}_5\text{-}20\text{Na}_2\text{SO}_4$		
700°C					
Tiempo (hrs.)	R_s (ohms.cm ²)	R_{ct} (ohms.cm ²)	Tiempo (hrs.)	R_s (ohms.cm ²)	R_{ct} (ohms.cm ²)
Inicio	1.4	4.9	Inicio	1.8	4.2
6:15	1.4	9.6	6:00	2.0	5.5
12:00	0.4	4.3	17:00	3.45	3.0
19:40	0.4	2.0	23:50	3.3	2.9
900°C			600°C		
2:30	1.5	3.5	Inicio	3.5	52.0
6:50	1.5	3.5	5:30	39.0	42.5
14:00	1.5	3.0	14:00	30.0	59.5
19:00	1.5	5.0	22:10	27.0	70.0

Tabla IV.2. Resumen de los resultados de R_s y R_{ct} del HK-40m expuesto en las dos mezclas en estudio a 600, 700 y 900°C según el caso.

En la tabla IV.2 se presentan los resultados de R_s y R_{ct} del HK-40m a las diferentes condiciones experimentales. Respecto a la aleación HK-40m expuesto en la mezcla alta en sulfato, la resistencia de la solución resultó pequeña, a excepción del caso a 600°C. También se observó que R_s es mayor a la más alta temperatura, probablemente esto se debe a que a 900°C hay mayor oxidación del HK-40m, formando una capa de óxido más gruesa, que al disolverse por el medio corrosivo, modifica las características iónicas de la solución a electrónicas, incrementando la resistencia de la mezcla alta en sulfato. La importante disolución que sufrió la capa protectora de óxido que provoca mayor velocidad de corrosión, se refleja en los valores de R_{ct} a esta temperatura, los cuales son menores que a 700°C, y por ello la velocidad de corrosión fue mayor, resultado encontrado mediante Rpl y PP. Los resultados con la mezcla alta en vanadio, muestran que la resistencia de la solución es menor a la mayor temperatura, lo cual se explica por el cambio de fase que ya ha sufrido esta mezcla a 700°C. (p.f. = 645°C). En cuanto a los valores de R_{ct} , éstos son mucho mayores a 600 que a 700°C, lo cual explica las menores velocidades de corrosión obtenidas a 600°C, resultado que también coincide con la técnica de Rpl.

La Tabla IV.3 presenta un resumen de los resultados encontrados sobre el proceso controlante de los ocho casos en estudio, mismos que ya han sido discutidos con anterioridad.

MATERIAL	MEZCLA CORROSIVA	
TEMPERATURA	80% mol Na ₂ SO ₄ - 20V ₂ O ₅	80% mol V ₂ O ₅ - 20 Na ₂ SO ₄
Incoloy-800 700°C	Difusión	Transferencia de Carga
Incoloy-800 900°C	Mixto	Transferencia de Carga
HK-40m 600°C		Transferencia de Carga
HK-40m 700°C	Mixto	Transferencia de Carga
HK-40m 900°C	Mixto	

Tabla IV.3. Resumen de resultados del proceso controlante encontrado mediante la técnica de impedancia electroquímica.

IV.4) COMPARACIÓN DE DENSIDADES DE CORRIENTE DE CORROSIÓN ENTRE IE Y Rpl.

Las Tablas de la IV.4 a la IV.7 presentan una comparación de densidades de corriente de corrosión entre las dos técnicas electroquímicas Rpl e impedancia electroquímica de los ocho sistemas que se estudiaron. Los datos que se consideraron para estos cálculos fueron los obtenidos mediante los diagramas de Nyquist experimentales. La determinación de la densidad de corriente se hizo mediante la aplicación de la ecuación de Stern-Geary, definida por la ecuación IV.1. La constante Tafel B en la ecuación de Stern-Geary fue la determinada mediante las pendientes Tafel obtenidas experimentalmente, misma que se usó en la técnica de Rpl.

700°C			900°C		
Tiempo (hrs)	I _{corr} con IE mA/cm ²	I _{corr} con Rpl mA/cm ²	Tiempo (hrs)	I _{corr} con IE mA/cm ²	I _{corr} con Rpl mA/cm ²
2:50	6.01	2.82	1:30	4.64	4.068
4:10	5.91	1.72	9:30	6.40	5.042
23:00	5.73	1.37	18:15	3.38	3.51

Tabla IV.4. Comparación de la densidad de corriente de corrosión del Incoloy-800 obtenida mediante las técnicas electroquímicas de IE y Rpl con la mezcla 80% mol Na₂SO₄-20V₂O₅.

700°C			900°C		
Tiempo (hrs)	I _{corr} con IE mA/cm ²	I _{corr} con Rpl mA/cm ²	Tiempo (hrs)	I _{corr} con IE mA/cm ²	I _{corr} con Rpl mA/cm ²
0:30	9.23	6.028	5:00	17.75	12.92
9:30	6.25	6.63	18:00	14.37	3.37
22:15	4.63	6.19			

Tabla IV.5. Comparación de la densidad de corriente de corrosión del Incoloy-800 obtenida mediante las técnicas electroquímicas de IE y Rpl con la mezcla 80% mol V₂O₅ - 20Na₂SO₄.

700°C			900°C		
Tiempo (hrs)	I_{corr} con IE mA/cm ²	I_{corr} con Rpl mA/cm ²	Tiempo (hrs)	I_{corr} con IE mA/cm ²	I_{corr} con Rpl mA/cm ²
0:00	6.28	4.86	2:30	5.53	2.34
6:15	2.68	2.89	6:20	5.53	1.49
12:00	5.99	4.22	14:00	6.46	1.30
19:40	12.87	6.28	19:00	3.67	1.01

Tabla IV.6. Comparación de la densidad de corriente de corrosión del HK-40m obtenida mediante las técnicas electroquímicas de IE y Rpl con la mezcla 80% mol Na₂SO₄-20 V₂O₅.

600°C			700°C		
Tiempo (hrs)	I_{corr} con IE mA/cm ²	I_{corr} con Rpl mA/cm ²	Tiempo (hrs)	I_{corr} con bIE mA/cm ²	I_{corr} con Rpl mA/cm ²
0.00	0.7	3.74	0.00	4.46	6.68
5:30	0.7	4.10	6:00	2.60	4.0
14:00	8.51	3.26	17:00	3.47	4.73
22:10	0.55	2.66	23:30	3.9	4.39

Tabla IV.7. Comparación de la densidad de corriente de corrosión del HK-40m obtenida mediante las técnicas electroquímicas de IE y Rpl con la mezcla 80% mol V₂O₅-20Na₂SO₄.

De estos resultados puede concluirse que en general todos los valores fueron del mismo orden de magnitud, encontrándose mayor semejanza en los siguientes casos: Incoloy-800 expuesto en alto sulfato a 900°C y en alto vanadio a 700°C, y el HK-40m expuesto en alto sulfato a 900°C y en alto vanadio a 700°C. Por otra parte, en todos los casos en estudio del Incoloy-800 y los dos casos de HK-40m expuesto en alto sulfato, los valores de la densidad de corrosión fue mayor mediante la técnica de impedancia electroquímica; este resultado muestra que con esta técnica los resultados de la resistencia R_{ct} no tienen adicionada la resistencia de la solución, obteniéndose valores de i_{corr} mayores, ya que la R_{ct} es inversamente proporcional a la densidad de corriente de corrosión. En realidad la R_s obtenida resultó pequeña, y puede ser que las diferencias en los valores de la densidad de corriente sean por otros factores relacionados con la incertidumbre en la aplicación de Rpl a sales fundidas.

IV.5) ANÁLISIS MEDIANTE MEB.

A continuación se presentan algunos mapeos y micrografías del Incoloy-800 y HK-40m de probetas expuestas después de aplicar la técnica de impedancia electroquímica.

IV.5.1) Incoloy-800.

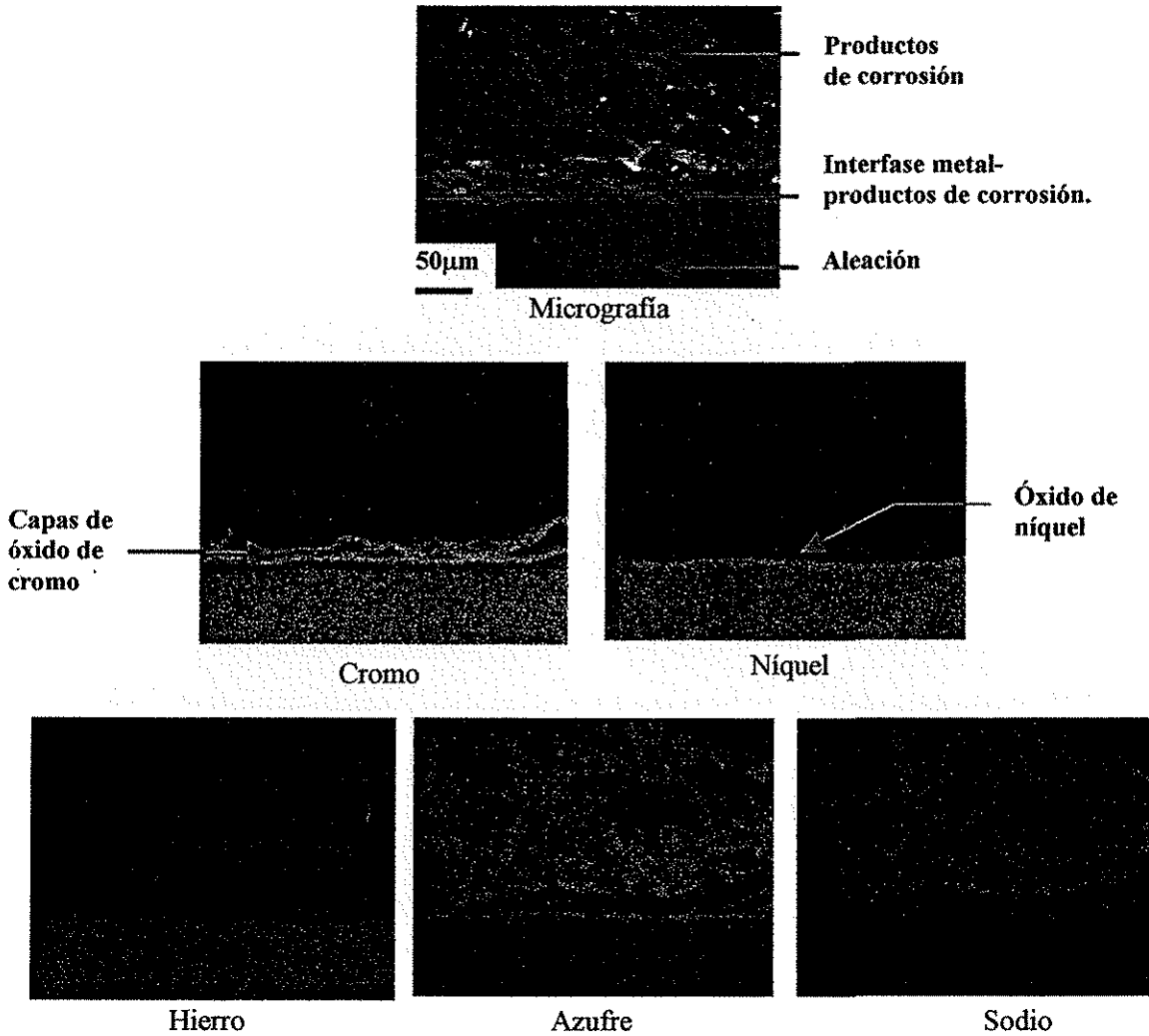


Figura IV.13. Micrografía del Incoloy-800 después de 24 horas de exposición en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700°C, y mapeos de Cr, Ni, Fe, S y Na. 200x.

La Figura IV.13 muestra la micrografía de una probeta del Incoloy-800 expuesta 24 horas a 700°C en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 . Aquí se observa que el cromo ha difundido hacia la superficie del metal para formar varias capas de óxido de cromo, en forma de Cr_2O_3 como lo muestran los análisis por difracción de rayos X (ver Tabla II.3). Estas capas aparecen en forma intercalada con una capa continua de azufre entre ellas, la movilidad del cromo va dejando una zona empobrecida del mismo y por tanto más susceptible a la sulfidación. La región empobrecida de cromo fue ocupada por el níquel que ha difundido desde la matriz de la aleación, y por precipitados de sulfuros relacionados con el níquel y con el cromo. A este tiempo un ataque rápido al sustrato todavía no se ha iniciado ya que la capa de Cr_2O_3 sigue protegiendo a la aleación. Los resultados de Gao [1] sobre el Incoloy-800 expuesto en Na_2SO_4 puro también mostraron una capa de Cr_2O_3 , la cual en su caso a 900°C estaba en gran parte disuelta. Los resultados de Cheng et al. [4] para esta misma aleación expuesta a una mezcla equimolar de Na_2SO_4 - Li_2SO_4 a 700°C también reportan la formación de este óxido. Estos resultados a 24 horas son congruentes con los obtenidos a 10 días bajo las mismas condiciones en las pruebas de Rpl, respecto a la presencia de azufre en la aleación, y a la formación de un óxido protector de cromo.

La Figura IV.14 muestra una micrografía de una probeta del Incoloy-800 expuesta 24 horas en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 900°C. Los resultados del micoanálisis muestra que existe un notable empobrecimiento de cromo en la interfase metal-costra, lo cual se debe a que la capa de óxido de cromo formada al inicio se ha disuelto por su interacción con el agente corrosivo, observando una gran cantidad de cromo en la región correspondiente al medio corrosivo. El espacio libre dejado por el cromo ahora posee una gran concentración de níquel y en menor magnitud de hierro, seguramente en forma NiFe_2O_4 y Fe_2O_3 , cuya presencia se comprobó mediante los análisis de difracción de rayos X (ver Tabla II.3). Por debajo de la interfase metal-costra existe una capa de sulfuros relacionados con el níquel, como una prueba de ataque por sulfidación que sufrió esta aleación a 900°C.

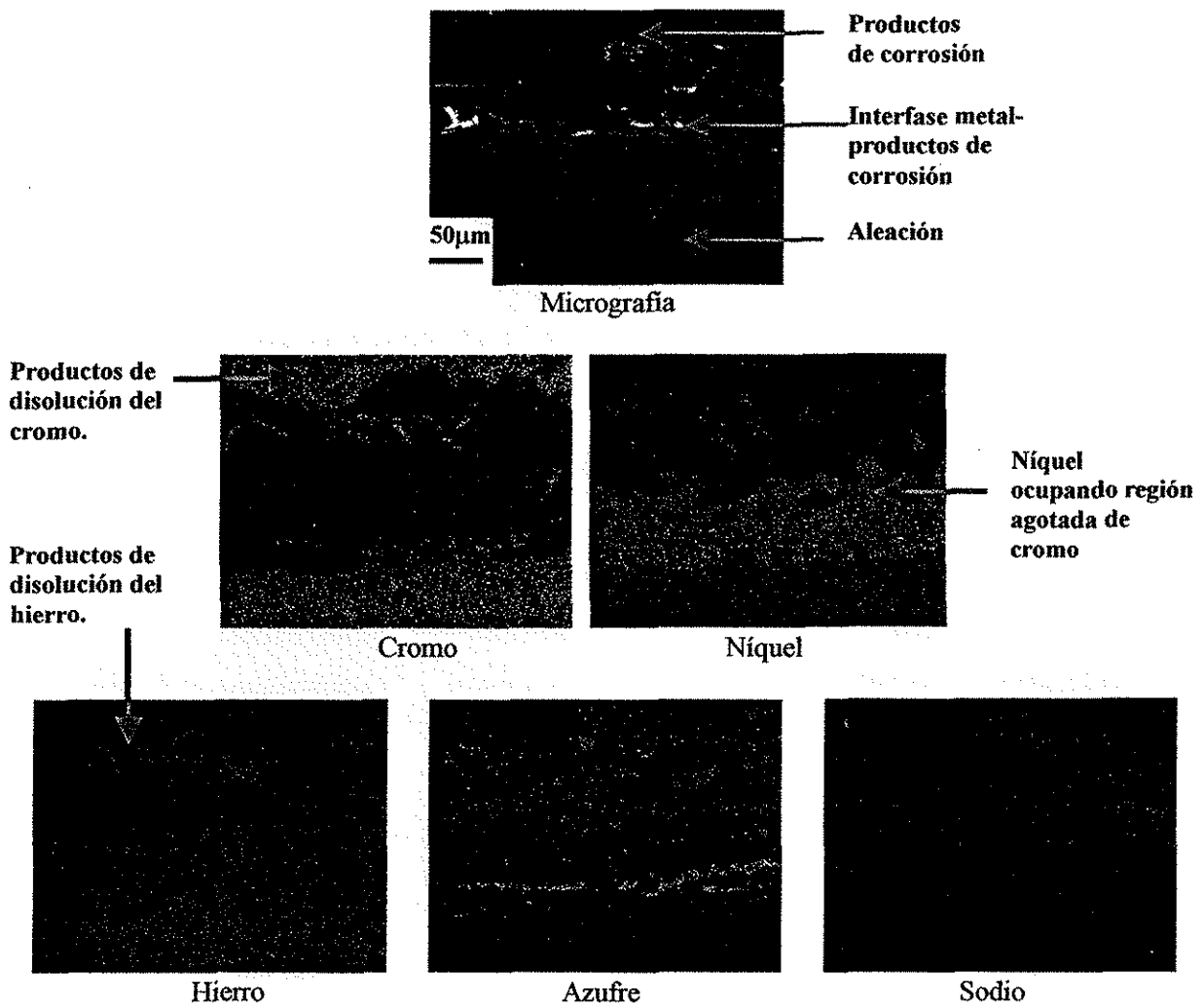


Figura IV.14. Micrografía del Incoloy-800 después de 24 horas de exposición en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 900°C, y mapeos de Cr, Ni, Fe, S y Na. 200x.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

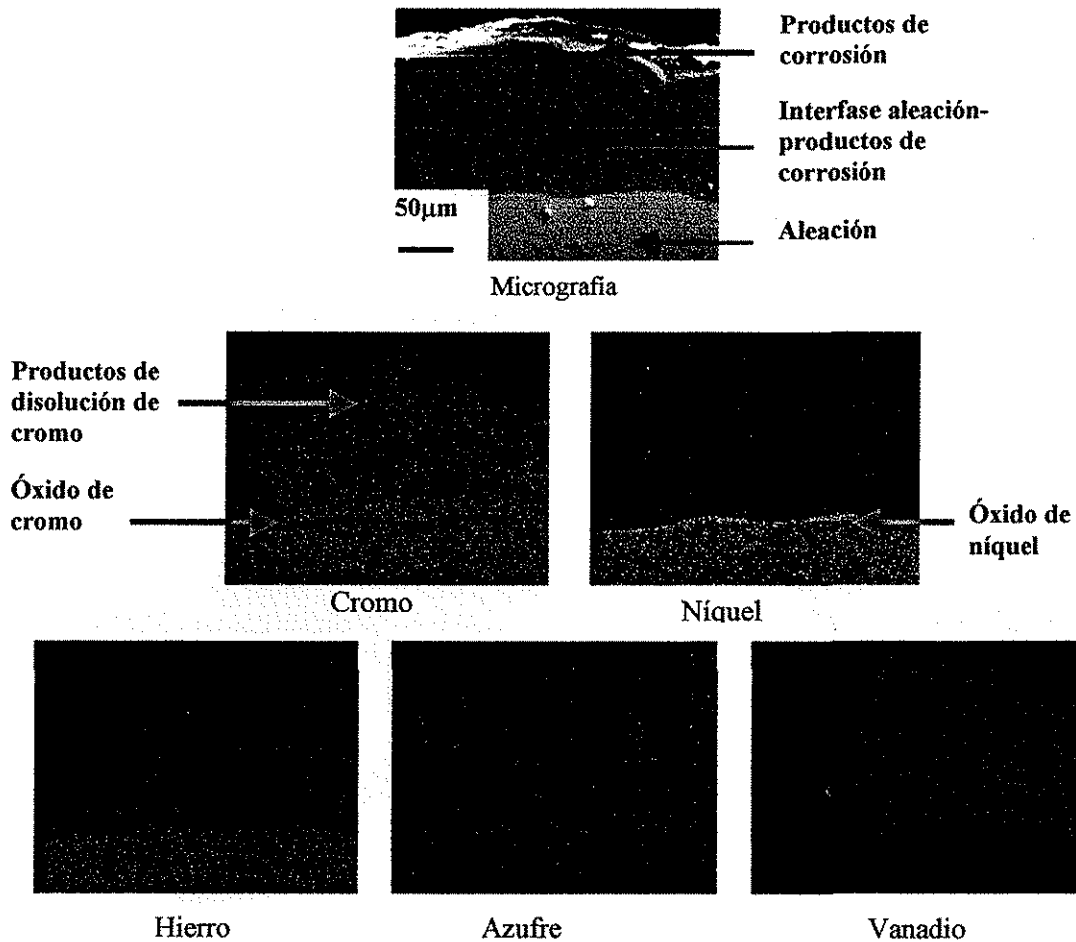


Figura IV.15. Micrografía del Incoloy-800 después de 24 horas de exposición en la Mezcla 80% mol V_2O_5 - 20 Na_2SO_4 a 700°C. 200x.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la Figura IV.15 se muestran algunos mapeos de los principales elementos que constituyen el sistema y una micrografía de la probeta del Incoloy-800 en su interfase metal-costra, después de su exposición en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 700°C. El mapeo de cromo muestra que una gran cantidad de cromo ha difundido hacia la región de sales fundidas donde probablemente aparecen como óxidos re-precipitados. El mapeo de níquel muestra una pequeña capa de gran concentración justo en la interfase metal-costra, es de importancia notar su permanencia como óxido protector adherente y compacto sobre el sustrato cuando la exposición es en sales fundidas altas en vanadio, resultado que concuerda con lo señalado por Wilson [30] y Pfeil [31], quienes mencionan que el níquel es muy resistente a la disolución con cenizas fundidas de alto contenido de vanadio. De acuerdo con los resultados de los análisis mediante DRX el níquel se presenta en forma de NiO. El hierro parece tener una cierta participación, ya que se observa en la región de los productos de corrosión por efecto de su disolución. Con esta sal que posee baja concentración de azufre no se presentan indicios de sulfidación.

No fue posible realizar análisis mediante MEB de la probeta expuesta a 900°C, ya que se disolvió completamente antes de concluir las 24 horas de exposición.

IV.5.2) HK-40m.

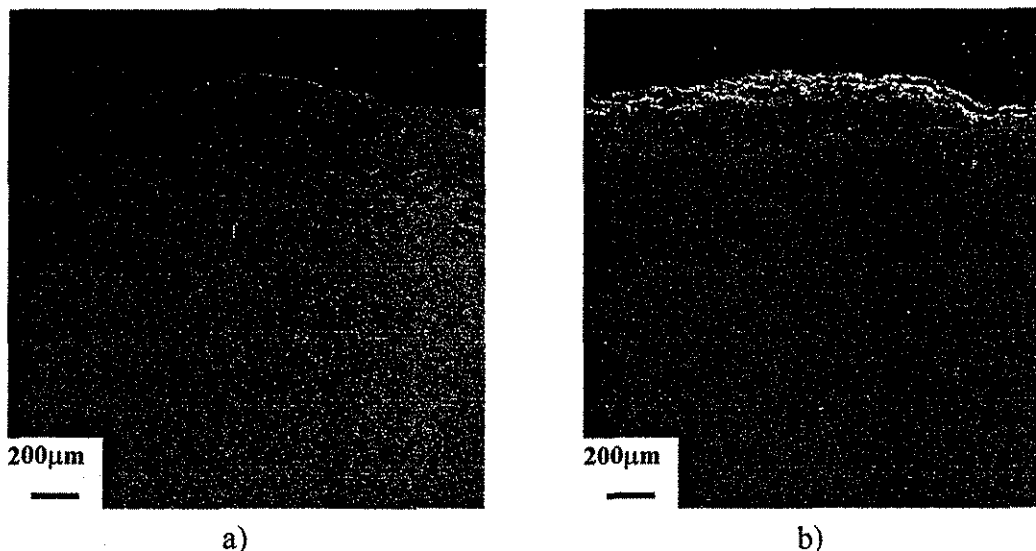


Figura IV.16. Micrografía del HK-40m expuesto 24 horas en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700 y 900°C respectivamente, en pruebas de impedancia electroquímica.

La Figura IV.16 muestra micrografías de las probetas del HK-40m expuestas 24 horas a la mezcla 80% mol Na_2SO_4 - V_2O_5 a 700 (a) y 900°C (b). Ambas muestran una sección transversal donde se puede apreciar la interfase metal-productos de corrosión. En la primera micrografía se puede observar que ha habido degradación interna de la aleación. No fue posible hacer análisis de barrido de los elementos que conforman la aleación y de los productos de corrosión, sin embargo se están considerando los análisis realizados a las probetas a 10 días de las pruebas de Rpl y la gran cantidad de azufre de la mezcla corrosiva para poder decir que probablemente esta degradación sea un tipo de sulfidación intergranular, ya que se observa el contorno de algunos granos. La micrografía a 900°C presenta la interfase metal-productos de corrosión. En este caso parece que el metal ha sufrido menos degradación interna que a 700°C, esto es posible debido a que 700°C hay poca disociación del Na_2SO_4 comparada con la disociación a 900°C. Por esta razón a 900°C solo se observa una pequeña región que ha sido penetrada por el azufre, aunque de acuerdo con los resultados de PP y Rpl, las velocidades de corrosión a 700 son menores que a 900°C, por tanto estas observaciones no son congruentes.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

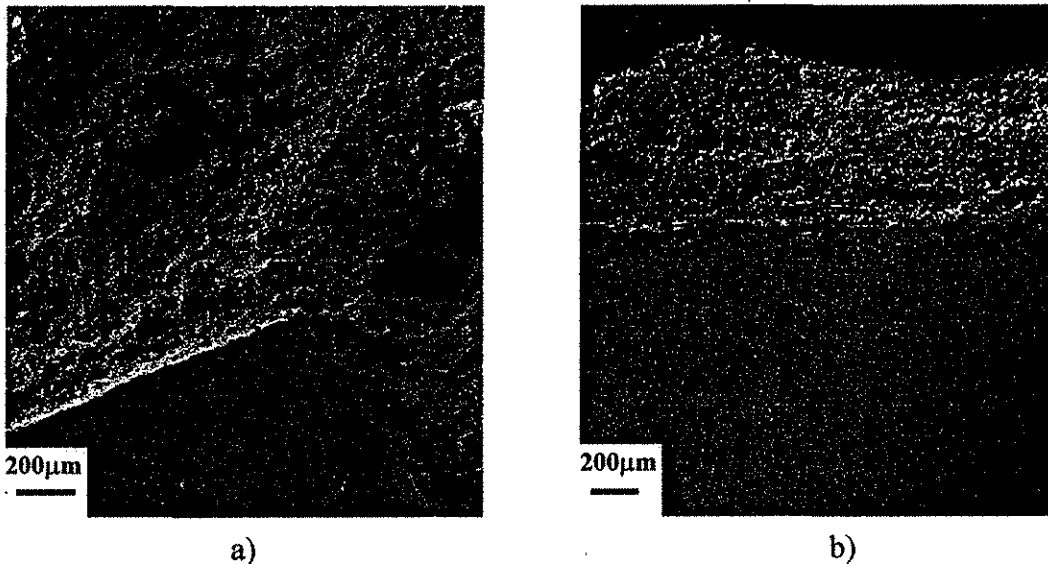


Figura IV.17. Micrografía del HK-40m expuesto 24 horas en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 600 y 700°C respectivamente, en pruebas de impedancia electroquímica.

La Figura IV.17 presenta micrografías de la interfase metal-productos de corrosión del HK-40m expuesto durante 24 horas a la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 600 (a) y 700°C (b) respectivamente. A 600°C parece que la aleación se protegió suficientemente bien, porque no se aprecia algún tipo de degradación interna, aunque si presenta cierta disolución en las orillas, ya que sus bordes se ven irregulares. Este resultado es esperado, porque esta mezcla está por debajo de su punto de fusión, por tanto el grado de corrosividad no es tan importante. Por otra parte la aleación HK-40m ha mostrado ser resistente bajo estas condiciones, sobre todo a un día de exposición, tal como se mostró con los datos de Rpl y pérdida de peso (ver Figura III.16). A 700°C, la aleación presenta una capa oscura en la interfase metal-productos de corrosión, sin el análisis mediante mapeos es difícil decir a que corresponde, sin embargo es probable que sea una capa de óxido protector. Haciendo alusión a las observaciones de las probetas expuestas a 10 días de las pruebas de Rpl, puede ser una capa de Cr_2O_3 o de NiO, ya que estos dos óxidos son los que se forman cuando el HK-40m es expuesto a una mezcla alta en vanadio. Estos dos óxidos fueron encontrados a través de los análisis de DRX.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV.6) CONCLUSIONES.

La técnica de IE proporcionó información sobre la velocidad de corrosión y sobre el mecanismo controlante en el proceso de corrosión de sistemas con sales fundidas a alta temperatura, donde el objetivo fue estudiar las aleaciones Incoloy-800 y HK-40m expuestos en las mezclas 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_4 y 80%mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 600, 700 y 900°C según la aleación. Los resultados se presentaron mediante diagramas de Nyquist, a través de los cuales se identificaron los pasos controlantes de cada caso en estudio, cumpliéndose con el objetivo planteado en esta tesis. De los resultados obtenidos se concluye lo siguiente:

- Cuando las dos aleaciones se expusieron en la mezcla alta en sulfato, el proceso controlante que resultó fue difusivo y mixto, este comportamiento se debe a que el metal está separado del medio gaseoso por una capa relativamente gruesa de sal fundida, la cual en los casos a 700°C aún no había alcanzado su punto de fusión. La existencia de esta capa limita el suministro de especies oxidantes, dando lugar a que la difusión de especies sea lenta. Zheng y Rapp [24] indicaron que en experimentos con una mezcla 90% Na_2SO_4 - NaVO_3 , los iones mayoritarios son: SO_4^{2-} , Na^+ y VO_3^- ; el Na^+ es inactivo, y solo algunas especies como el $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ y un soluto del V_2O_5 (en menor cantidad) actúan como oxidantes; de tal modo que en la mezcla alta en sulfato aquí estudiada, se espera que el oxidante más importante sea el $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$.

- A diferencia de los casos en alto sulfato, los casos en alto vanadio mostraron un proceso controlado por transferencia de carga, lo cual se explica con base en las características de mayor acidez y corrosividad de la mezcla debido a la mayor concentración de V_2O_5 [24], que incrementa predominantemente las especies oxidantes derivadas del V_2O_4 y del V_2O_5 (V^{4+} y V^{5+}), las cuales son más electroactivas que el $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$. Otra condición que favorece la movilidad de las especies oxidantes es que la mezcla corrosiva se encuentra por encima de su punto de fusión, sobre todo a 900°C, donde rebasa su punto de fusión en 255°C. Como puede inferirse, en estos casos a pesar de que la superficie metálica también está cubierta por una película de sal fundida, ésta posee características de difusión muy distintas a las de la mezcla corrosiva alta en sulfato. Por otra parte, y tomando en cuenta la magnitud de la velocidad de corrosión obtenida con las técnicas de Rpl y PP, la cual fue mucho mayor que la obtenida con la mezcla alta en sulfato, puede esperarse que la costra de óxidos cambie a porosa a medida que se incrementa el tiempo de exposición, por efecto de la mayor disolución, dando lugar a que el transporte de cationes metálicos a través del óxido sea rápido y fácil.

El análisis de resultados indicó que la resistencia de la solución adicionada a la resistencia a la polarización lineal, podría alterar la determinación de la densidad de corriente de corrosión si R_s es significativa. De los ocho casos en estudio, solo el HK-40m a 600°C expuesto en la mezcla alta en vanadio presentó una magnitud importante de la resistencia de la solución. Los resultados obtenidos mediante la técnica de IE pueden usarse como indicador de la confiabilidad en la velocidad de corrosión obtenida mediante Rpl, ya que la técnica de corriente alterna tiene la virtud de poder medir la resistencia a la transferencia de carga separadamente de la resistencia de la solución.

Respecto a los resultados del microanálisis mediante MEB, se observó que las dos aleaciones desarrollaron una capa de Cr_2O_3 y NiO , ambos también encontrados en los productos de corrosión analizados por DRX. La exposición en la mezcla alta en sulfato provocó degradación interna en forma de sulfidación relacionada principalmente con el níquel y en menor grado con el cromo. En los casos expuestos en la mezcla alta en vanadio, también se formaron óxidos de cromo, pero sufrieron mayor disolución que en los casos en alto sulfato. Se observó la presencia de NiO formado debajo de la inicialmente presente capa de óxido de cromo. La capa de NiO se observó adherente y compacta, por tanto se deduce que se desempeñó como óxido protector.

REFERENCIAS.

- 1.- G. Gao, F.H. Stott, J.L. Dawson, and D. M. Farrel. "Electrochemical monitoring of High-Temperature molten salt corrosion", Oxidation of metals, Vol. 33 nums. 1/2, pp. 79-94, (1990).
- 2.- D.M. Farrell, F. H. Stott, G. Rocchini, A. Colombo, "Electrochemical aspects of high temperature corrosion reactions in combustion systems", U.K. Corrosion 91, Vol. 2, pp. 1-14, (1991).
- 3.- D.M. Farrell, W.M. Cox, F.H. Stott, D. A. Eden, J.L. Dawson and G. C. Wood, "Electrochemical monitoring of high temperature corrosion processes", High Temperature Technology, pp.15-21, (1985).
- 4.- Cheng Xiang Wu, Atsushi Nishikata and Tooru Tsuru, "AC impedance and electrochemical techniques for evaluating hot corrosion resistance", High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Protective Coatings", Y. Saito, B. Onay and T. Maruyama (ed.), pp. 221-225, (1992).
- 5.- G.A. Whitlow, W. Y. Mok, U.M. Cox, P. J. Gallagher, S. Y. Lee, P. Elliott, "On-line materials surveillance for improved reliability in power generation systems", CORROSION/91 (NACE-International), paper 254, pp. 254/1-254/11, (1991).
- 6.- D.M. Farrell, W.M. Cox, J.L. Dawson, P.D.W. Bottomley, "Electrochemical interfaces in high temperature sulphidation and oxidation reactions", U.K. Corrosion/89, pp 2-85/2-99, (1989).
- 7.- K. Hladky, L.M. Callow and J.L. Dawson, "Corrosion rates from impedance measurements: an introduction", British Corrosion Journal, Vol. 15, num. 1, pp. 20-25, (1980).
- 8.- Sheldon W. Dean, Jr. "Electrochemical methods of corrosion testing", Corrosion/76 (NACE-International), paper No. 113, pp. 113-1/113-15, (1976).
- 9.- S.R. Taylor and E. Gileady, "Physical interpretation of the warburg impedance", Corrosion Science, Vol. 51 No. 9, pp. 664-671, (1995).
- 10.- C.L. Zeng, W. Wang, and W.T. Wu, "Electrochemical impedance study of the corrosion of Ni and FeAl intermetallic Alloy in Molten $(0.62\text{Li}, 0.38\text{K})_2\text{CO}_3$ at 650°C. Oxidation of Metals, Vol. 53, Nos. 3-4, pp. 289-302, (2000).
- 11.- C. L. Zeng, W. Wang, and W. T. Wu, "Electrochemical impedance models for molten salt corrosion", Corrosion Science Vol. 43, pp. 787-801, (2001).
- 12.- John R. Scully, "Electrochemical", Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation, Robert Baboian (ed.), ASTM Manual Series: MNL 20, chapter 7, pp. 75-90, (1995).
- 13.- D.F. Wei, I. Chatterjee, and D. A. Jones, "Evaluation of corrosive degradation in coated Steel Using Alternating Current Impedance Spectroscopy". Corrosion Science, Vol. 51, No. 2. pp. 97-104, (1995).
- 14.- S.W. Dean, Jr. "Electrochemical Methods of Corrosion Testing", Section 5, Electrochemical Test: Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering, edited by R. Baboian, pp. 192-201. (1986).
- 15.- D.C. Silverman, "Primer on the AC Impedance Technique", Section 2, Electrochemical Techniques for Corrosion. Engineering. Edited by R. Baboian, An official NACE publication, pp. 73-79, (1986).

- 16.- ASTM G106, "Standard practice for verification an algorithm and equipment for electrochemical impedance measurements", (1994).
- 17.- W.C. Fang and R.A. Rapp, "Electrochemical Reactions in a Pure Na₂SO₄ Melt", J. Electrochemical Soc.: Electrochemical Science and Technology Vol. 130, No. 12, pp. 2335-2341, (1983).
- 18.- S. Rouquette, D. Ferry and G. Picard, "Investigation of the corrosion processes of magnesium in the molten 2HF-KF mixture by AC impedance spectroscopy", J. Electrochemical Soc., Vol. 136, No. 11, pp. 3299-3308, (1989).
- 19.- Chien-Tung Liu and Owen F. Devereux, "Impedance characteristics of anodic oxide films formed on NiAl in Molten Na₂CO₃", J Electrochemical Soc., Vol. 138, No. 11, pp 3349-3354, (1991).
- 20.- Yiing Mei Wu and Robert A. Rapp, "Electrochemical impedance studies of hot corrosion of preoxidized Ni by a thin-fused Na₂SO₄ film", J. Electrochemical Soc., Vol. 138, No. 9, pp. 2683-2690, (1991).
- 21.- Yiing-Mei Wu, "Measurements of double-layer capacitance at the preoxidized Ni/fused Na₂SO₄ interface", J. Electrochemical Soc., Vol. 138, No. 8, pp. 2342-2344, (1991).
- 22.- T. Nichina, I. Uchida and R. Selman, "Gas electrode reactions in molten carbonate media", J. electrochemical Soc., Vol. 141, No. 5, pp. 1191-1198, (1994).
- 23.- W.H.A. Peelen, K. Hemmes and J. H. W. de Wit, " CO₂ reduction in molten 62/38 mole% Li/K carbonate mixture", Electrochimica Acta, Vol. 43, No. 7, pp. 763-769, (1997).
- 24.- X. Zheng and R. Rapp, "Electrochemical impedance study of platinum electrode in fused Na₂SO₄-10 mole percent NaVO₃ melts", J. Electrochemical Soc., Vol. 142, No. 1, pp.142-148, (1995).
- 25.- A. Rahmel, "Electrochemical Aspects of Molten-Salt-enhanced Corrosion", Materials Science and Engineering Vol 87, pp 345-352, (1987).
- 26.- Robert Rapp, K.S. Goto, "The hot corrosion of metals by molten salts". Conference Proceedings 2nd. International Symposium on Molten Salts, New Jersey, USA, Electrochemical Society, pp. 159-177, (1981).
- 27.- R. Cottis and S. Turgoose, "Corrosion Testing Made Easy: Electrochemical Impedance and Noise", Barry C. Syrett (Series Editor), NACE International, (1999).
- 28.- F. Mansfeld, "Don't be afraid of electrochemical techniques – but use them with care!", Corrosion, Vol. 44, No. 12, pp. 856-867, (1988).
- 29.- S.C. Chung, J.R. Cheng, S.D. Chiou, "EIS behavior of anodized zinc in chloride environments", Corrosion Science, Vol. 42, pp. 1249-1268, (2000).
- 30.- J.R. Wilson, "Understading and preventing fuel ash corrosion", CORROSION/76 (NACE International), Paper 12, pp. 12/1-12/23, (1976).
- 31.- L.B. Pfeil, "Corrosión of heat-resisting alloys in the presence of fuel-oil ash", British Petroleum Equipment News, Vol. 7, No. 4-5, pp. 54-69, (1957).

RESUMEN DEL CAPÍTULO V

La técnica de ruido electroquímico (RE) en corriente y en potencial fue aplicada al estudio de la corrosión del Incoloy-800 y HK-40m expuestos en dos sales corrosivas: mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700 y 900°C para ambos materiales y en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 700 y 900°C para el Incoloy-800 y a 600 y 700°C para el HK-40m. El objetivo principal en la aplicación de ruido electroquímico fue determinar el tipo de corrosión que experimentan las aleaciones, sea localizado o generalizado. Para la determinación del tipo de corrosión se presentaron y analizaron las fluctuaciones de ruido en corriente. Se realizó un análisis estadístico, obteniendo la media aritmética y la desviación estándar en corriente, la desviación estándar en potencial y los índices de picadura. Adicionalmente se determinó la resistencia de ruido R_n . Se obtuvo la pérdida de masa con R_n , y posteriormente se comparó con la obtenida con PP y Rpl.

Tipos de corrosión con la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 : La aleación Incoloy-800 a 700 y 900°C presentó importante actividad localizada en forma de iniciación de picaduras, y en algunas series de tiempo se observó la propagación de éstas en forma irregular, hecho que pudo corroborarse con las observaciones visuales hechas a las probetas correspondientes después de haber eliminado los productos de corrosión en pruebas de pérdida de peso. El HK-40m a 700 y 900°C, también presentó cierto grado de corrosión localizada, aunque menor que el Incoloy-800.

Tipos de corrosión con la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 : De las series presentadas para los casos del Incoloy-800 a 700 y 900°C, solo en una de ellas se presentó poca actividad localizada, por tanto se concluye que las exposiciones en la mezcla alta en vanadio son básicamente en forma de corrosión generalizada, lo que se comprobó mediante las fotografías de probetas expuestas un día en pruebas de pérdida de peso bajo condiciones semejantes, donde no se apreciaron picaduras. El HK-40m a 600 y 700°C presentó solo ruido blanco, mostrando también un tipo de corrosión generalizado.

Se concluye que el Incoloy-800 y HK-40m compuestos de diferentes concentraciones de Ni-Cr-Fe, y adicionalmente el HK-40m de un 2.0% en peso de silicio, no parecen tener un efecto importante sobre la resistencia a sufrir de corrosión localizada en la exposición en alto sulfato. Por tanto, bajo las condiciones experimentales aquí estudiadas, el tipo de mezcla corrosiva es la que promueve el tipo de corrosión que sufrieron las aleaciones. La mezcla alta en vanadio, caracterizada como la de mayor potencial corrosivo, presenta un ataque corrosivo generalizado en ambas aleaciones, lo cual probablemente se deba a que bajo condiciones de alta temperatura, disuelve indistintamente los óxidos metálicos, los cuales forman una capa pasiva.

En general los índices de picadura del Incoloy-800 y del HK-40m fueron congruentes con lo observado en las series de tiempo en corriente para ambas sales, particularmente en las exposiciones en alto sulfato. La comparación de la pérdida de masa obtenida con las tres técnicas mostró para ambos materiales que la pérdida de masa obtenida mediante R_n es más cercana a la obtenida mediante PP, y en general más pequeña que la determinada con Rpl.

CAPÍTULO V

TÉCNICA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO

V.1) INTRODUCCIÓN

Ruido es un término general usado para describir las fluctuaciones de una señal con respecto al tiempo [1-2]. En el caso del fenómeno de corrosión, el proceso es aleatorio con respecto al tiempo, y es el resultado de una serie de transitorios cuyo comportamiento presenta una caída repentina de potencial y/o un incremento en la corriente, acompañada de una recuperación exponencial del potencial y/o un decaimiento en la corriente, lo cual se interpreta como la ruptura de una película de óxido o eventos de corrosión localizada [1,3,4]. Cottis y Turgoose [5] reportaron que la corrosión por picadura está asociada frecuentemente con transitorios en corriente que ocurren cuando aparece nucleación de picaduras y propagación de las mismas. La técnica de ruido electroquímico (RE) mide las fluctuaciones espontáneas del potencial o de la corriente de corrosión de un electrodo que se corroe libremente, es decir, sin la aplicación de perturbaciones externas, ya que es una técnica no destructiva que se utiliza cada vez más para medir la susceptibilidad del sistema a sufrir corrosión localizada [4,6-9]. De hecho, esta técnica fue usada primeramente para estudiar corrosión por picadura [3,4,10,11], aunque también se aplica en el estudio de corrosión localizada en forma de grieta (crevice) y corrosión debido a esfuerzos (stress corrosion cracking) [12,13]. Además de poder obtener información sobre el mecanismo del ataque corrosivo y sobre la etapa de iniciación y propagación de la corrosión localizada, también se puede determinar un ataque generalizado [7,14]. Sin embargo, es muy usual que los resultados de ruido electroquímico presenten la disolución del material de una manera no-uniforme, o corrosión por picadura o agrietamiento [3,15,16]. En años recientes ha habido un avance importante en el análisis y entendimiento de las mediciones de ruido electroquímico, y se ha utilizado para investigar reacciones de corrosión tanto en sistemas acuosos [7,8,9,17-22] como en sistemas a alta temperatura por sales fundidas [1,10,14,23,24]. La técnica de ruido electroquímico al igual que la técnica de impedancia electroquímica han sido aplicadas de manera muy limitada en sistemas de sales fundidas a alta temperatura; probablemente se deba a que la aplicación de estas técnicas ya es compleja en cuanto a la interpretación de resultados en sistemas acuosos, por ello su aplicación en sistemas más complejos y de mayor resistencia, puede resultar un verdadero reto. Por esta razón, la aplicación de estas técnicas en este proyecto de investigación se considera una aportación importante en el estudio de materiales expuestos en sales fundidas.

Farrel et al. [1] establecieron que las fluctuaciones de ruido electroquímico durante los procesos de corrosión en sales fundidas a alta temperatura son semejantes a los que presentan los metales inmersos en soluciones acuosas, y por tanto es posible aplicar técnicas electroquímicas (desarrolladas como una consecuencia del estudio de la corrosión en sistemas acuosos a baja temperatura) a sistemas de sales fundidas a alta temperatura, ya que en ambos sistemas los procesos corrosivos son de naturaleza electroquímica.

De acuerdo con Vazquez et al. [21] y Hernández et al [9], las señales de ruido en corriente tienen ciertas características que pueden ser representativas del tipo de corrosión que se esté presentando en un sistema, y ambos coinciden con la siguiente clasificación:

Tipo I: Corrosión por picadura: Existen cambios repentinos de la corriente en forma de picos anódicos, seguida de una recuperación exponencial, tales fluctuaciones son de alta amplitud (intensidad de corriente) y alta frecuencia (patrón repetitivo).

Tipo II: Corrosión mixta: Existe una combinación de oscilaciones aleatorias de poca amplitud y transitorios del tipo I, que indican condiciones combinadas de corrosión uniforme y por picadura.

Tipo III: Corrosión uniforme: Existen oscilaciones aleatorias de alta frecuencia y poca intensidad, donde se presenta un estado de pasivación.

La caracterización de los patrones de ruido electroquímico obtenidos en los sistemas estudiados en esta tesis han sido analizados e interpretados bajo esta caracterización, y tomando también en cuenta los análisis realizados por investigadores que han aplicado ruido electroquímico a sistemas de sales fundidas.

La técnica de ruido electroquímico en potencial o en corriente, puede registrar las diferencias entre dos electrodos idénticos o entre un electrodo de trabajo y un electrodo de referencia estable que se corroen libremente. Los resultados pueden obtenerse simultáneamente mediante un instrumento digital compuesto por un voltmetro y un amperímetro de resistencia nula ZRA, instrumentos normalmente acoplados en un solo equipo que debe ser capaz de adquirir datos en potencial y/o en corriente en períodos entre 0.25 y 1.5 segundos [9]. Este instrumento se acopla a una computadora que controla el experimento y almacena los datos experimentales.

En la Figura V.1 se presentan algunos casos reales de series de tiempo en corriente bajo distintas condiciones experimentales. La Figura del inciso (a) presenta los resultados del acero inoxidable expuesto en una solución acuosa de $0.05\text{M Ca(OH)}_2 + 0.025\text{M NaCl}$, mostrando incrementos de la corriente (picadura) con posterior decaimiento exponencial de la misma (donde la capa se repasiva), indicando que las picaduras son estables debido a su intensidad y regularidad [5]. La Figura del inciso (b) presenta resultados del aluminio puro expuesto en una solución de 0.5 mol/dm^3 de NaCl y 0.015 mol/dm^3 de Na_2SO_4 , en este caso la línea media de la corriente está cerca del cero, y las fluctuaciones positivas y negativas indican que los dos electrodos están sufriendo de corrosión localizada en forma de picaduras metaestables. La Figura del inciso (c) es un ejemplo donde el aluminio ha sido expuesto en una solución $0.5 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl} + 0.005 \text{ mol/dm}^3 \text{ In}_2(\text{SO}_4)_3$, observándose en este caso un tipo de corrosión uniforme, donde el material entra en un estado de pasivación.

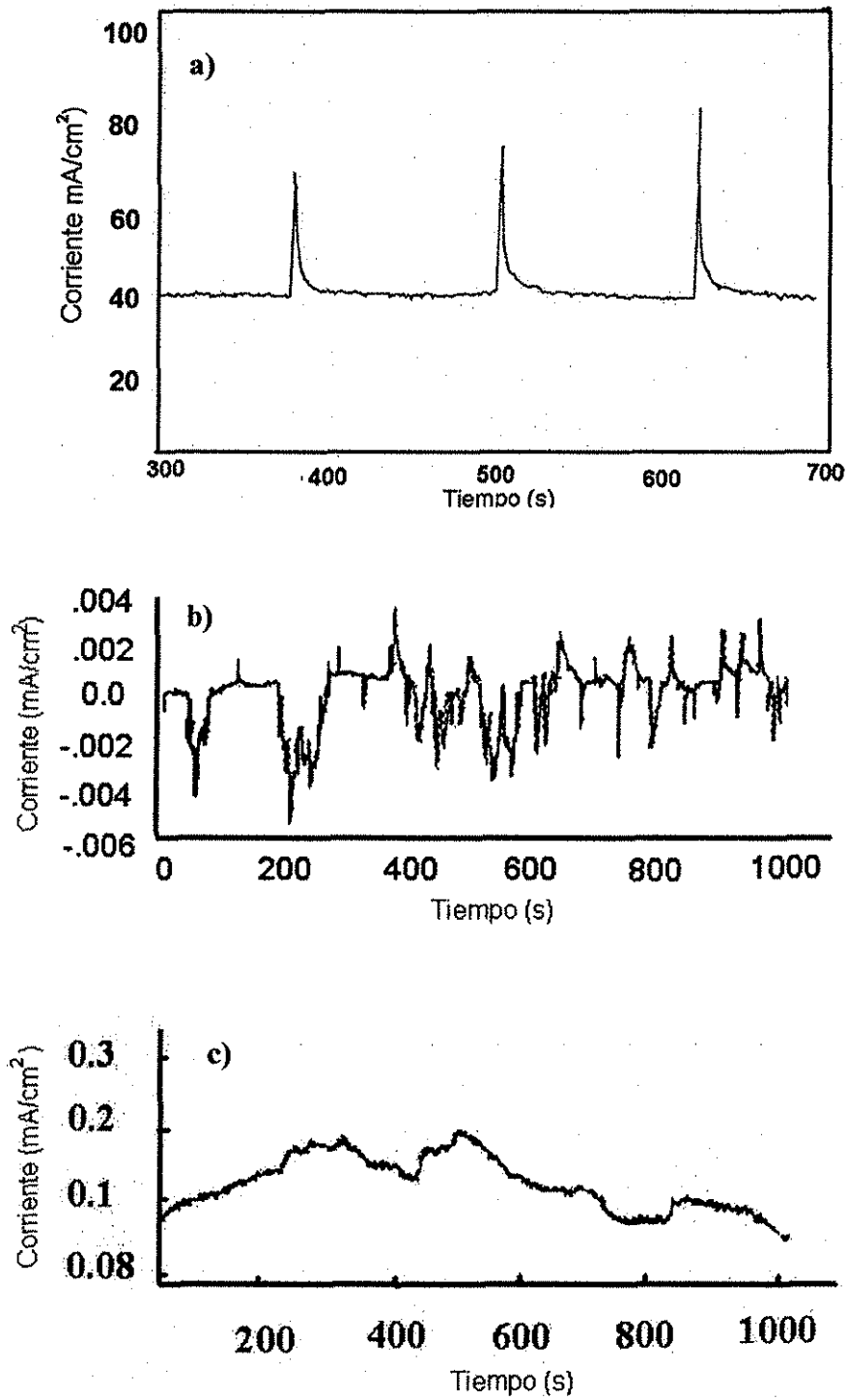


Figura V.1. Algunos casos típicos y reales de ruido electroquímico en corriente ^[5,18]

La disolución relacionada con corrosión localizada implica una separación de las reacciones anódicas y catódicas, tal separación es lo que distingue a la corrosión localizada de la corrosión uniforme, en la cual tradicionalmente los sitios anódicos y catódicos están muy cerca. En corrosión localizada, la mayoría de las reacciones anódicas ocurren dentro del sitio de corrosión localizada, mientras que la mayoría de las reacciones catódicas ocurren sobre la superficie restante, creándose un par galvánico. Esta separación de los procesos de corrosión requieren el paso de corriente entre los sitios de las reacciones electroquímicas, y es este paso de corriente lo que produce varias señales de ruido electroquímico [6]. Sobre una superficie metálica susceptible a sufrir corrosión localizada, las señales de ruido electroquímico se presentan como transitorios que usualmente se propagan en forma individual, de tal modo que una serie de fluctuaciones en corriente o en potencial se presentan debido a la suma de las señales de los sitios individuales. Generalmente niveles altos de ruido están asociados a niveles altos en la actividad corrosiva [25], y ciertos fenómenos electroquímicos tales como el rompimiento de la capa pasiva durante la iniciación de picaduras muestra señales distintivas que indican la susceptibilidad del material a sufrir corrosión localizada.

Zhou et al. [8] indica que la técnica de ruido electroquímico, a diferencia de otros métodos electroquímicos ha sido aplicada en el estudio de la corrosión, debido principalmente a las siguientes ventajas: i) se realiza bajo condiciones de circuito abierto, ii) no se requieren perturbaciones externas que puedan ocasionar cambios en las propiedades del sistema, iii) la adquisición de datos requiere un dispositivo experimental relativamente simple que puede ser usado en laboratorio o en sitio. Además de estas ventajas, Roberge et al. [25] han mencionado que otra ventaja es que la iniciación y el crecimiento de picaduras pueden ser detectadas con la técnica de ruido electroquímico mucho antes de que sean evidentes mediante un examen visual. Puede agregarse que esta técnica proporciona datos del mecanismo de corrosión, y en estudios donde paralelamente se obtiene ruido en corriente y en potencial, es posible obtener información cinética mediante la resistencia de ruido R_n , la cual puede relacionarse con la ecuación de Stern-Gearly [2,8,17-19,21].

Los resultados de ruido en potencial o en corriente en función del tiempo pueden ser analizados en términos estadísticos, más comúnmente mediante la obtención de la media aritmética y la desviación estándar. La media aritmética de las fluctuaciones de la corriente en un proceso de corrosión generalizado indica un incremento en la velocidad de corrosión, mientras que en un proceso localizado indica un incremento en la frecuencia de las fluctuaciones. La desviación estándar de los transitorios es definida como el grado de aleatoriedad del ruido electroquímico y la dispersión de puntos respecto a un valor promedio.

V.1.1) Antecedentes en el Uso de Ruido Electroquímico en el Monitoreo de la Corrosión a Alta Temperatura.

Normalmente la técnica de ruido electroquímico ha sido usada para determinar, en el caso de ruido en potencial datos que puedan ser correlacionados con los mecanismos de corrosión, principalmente en lo que se refiere a picadura; mientras que el ruido en corriente provee valores de la corriente que son proporcionales a la actividad corrosiva en progreso, aunque por las características de sus fluctuaciones es posible determinar también el mecanismo de corrosión.

Estas técnicas han sido usadas principalmente en sistemas acuosos [8,11,18,19,21,22,24,26-28] donde los resultados han hecho contribuciones importantes en el estudio de los mecanismos de corrosión localizada o generalizada. Sin embargo, en las dos últimas décadas han sido aplicadas a sistemas de sales fundidas a alta temperatura [1,10,14,16,23], aunque como ha sido indicado, su uso ha sido limitado, debido por una parte a la complejidad de los sistemas a alta temperatura, y probablemente a que el principal interés en el estudio de sales fundidas estriba en la determinación de la velocidad de corrosión, misma que se puede obtener mediante técnicas como las descritas en los capítulos II, III y IV de esta investigación. A continuación se presentan algunas referencias que reportan la aplicación de esta técnica en sales fundidas.

Gao et al. [10] realizaron pruebas de RE a la aleación Incoloy-800 expuesta en Na_2SO_4 puro y en una mezcla Na_2SO_4 -10% NaCl a 900°C . Presentaron resultados típicos de ruido en corriente en función del tiempo para la aleación sin pre-oxidar, expuesta en sulfato de sodio a 900°C y para la aleación pre-oxidada expuesta en la mezcla de sulfato de sodio y cloruro de sodio. Sus resultados mostraron un incremento de la corriente, lo cual indica un incremento en la velocidad de reacción del espécimen limpio, a diferencia del espécimen pre-oxidado que mantuvo la corriente constante, mostrando esta última mayor resistencia. Estos autores también reportaron la media aritmética y la desviación estándar de las series de tiempo. En cuanto a la aleación pre-oxidada observaron que la media aritmética de la corriente aumentó conforme incrementaba el tiempo de exposición, implicando la falta de balance entre los dos electrodos nominalmente idénticos. También notaron que la desviación estándar disminuyó con el incremento en el tiempo del proceso de pre-oxidación, sugiriendo que la aleación pre-oxidada ofrece mejor protección y permite que la corrosión se convierta en un proceso más uniforme.

Farrel et al. [1] estudiaron el comportamiento del Nimonic 75 expuesto en Na_2SO_4 puro y Na_2SO_4 -1% NaCl a 750 y 900°C . Presentaron datos sobre el potencial en función del tiempo, los cuales fueron analizados en términos estadísticos, reportando la media aritmética, la desviación estándar y la sumatoria de todos los datos de potencial. Con base en el incremento que sufrió la media aritmética en los cuatro casos en estudio, mostraron que los resultados respecto a la velocidad de corrosión fueron los esperados, en orden ascendente: Na_2SO_4 a 750°C , Na_2SO_4 a 900°C , Na_2SO_4 -1%NaCl a 750°C y a 900°C . Presentaron resultados de ruido en corriente que también fueron analizados en términos estadísticos. El análisis estadístico mostró que el Nimonic 75 expuesto en la sal Na_2SO_4 -1%NaCl a 750°C posee una media aritmética de $26 \mu\text{A}$ mientras que a 900°C de $43 \mu\text{A}$, y una desviación estándar de $16 \mu\text{A}$ y de $23 \mu\text{A}$ respectivamente, así como una sumatoria de la magnitud de la corriente de 13mA y 27mA respectivamente. Estos resultados muestran mayores velocidades de corrosión y mayor grado de aleatoriedad a 900°C que a 750°C . En este trabajo se concluye que las fluctuaciones de ruido en potencial y en corriente no son diferentes a aquéllas mostradas en los procesos de corrosión en soluciones acuosas, y por tanto las técnicas electroquímicas pueden ser usadas en sistemas de sales fundidas.

Witlow et al. [16] estudiaron algunos materiales de sobrecalentadores directamente en planta, aplicando las técnicas de ruido en corriente y en potencial. Se determinaron las características de los resultados cuando la planta pasa de unas condiciones de operación a otras. Por ejemplo, al disminuir la temperatura, el ruido en corriente y en potencial disminuyó al nivel más bajo, al

Witlow et al. [16] estudiaron algunos materiales de sobrecalentadores directamente en planta, aplicando las técnicas de ruido en corriente y en potencial. Se determinaron las características de los resultados cuando la planta pasa de unas condiciones de operación a otras. Por ejemplo, al disminuir la temperatura, el ruido en corriente y en potencial disminuyó al nivel más bajo, al reestablecerse la temperatura el ruido en potencial registró actividad y el de corriente se incrementó. Detectaron el tipo de corrosión que se presenta en la región radiativa y en sobrecalentadores de caldera, concluyendo que este tipo de pruebas puede ser usado en línea para proveer un continuo monitoreo de la corrosión. A este respecto los métodos electroquímicos de ruido pueden proveer una continua evaluación de las condiciones de corrosión revelando que el ataque no es constante ni inevitable, y que está relacionado con las condiciones específicas de operación de la planta. Hay que resaltar que estos métodos proveen el monitoreo de la corrosión en tiempo real y en línea, por ello en algunos casos, algunos ajustes pequeños en las condiciones de operación, reducen el mantenimiento y minimizan el riesgo de fallas inesperadas.

Doherty y Moore [14] aplicaron ruido electroquímico en dispositivos de laboratorio construidos para estudiar el proceso de corrosión en materiales utilizados para intercambiadores de calor en calderas. Estudiaron el desempeño del Incoloy-800 en una mezcla $60\text{Na}_2\text{SO}_4-40\text{V}_2\text{O}_5$ en condiciones reales de caldera, estos autores demostraron que las técnicas de ruido en potencial y en corriente sirven para monitorear la corrosión del Incoloy-800 durante 18 meses, observando que la corrosión está directamente relacionada con el modo de operación.

Almeraya [23] estudió dos aceros SA213-T22 y SA312-TP347H en sales fundidas, cuya mezcla fue $80\%\text{V}_2\text{O}_5-20\text{Na}_2\text{SO}_4$ en un intervalo de temperaturas de $540-680^\circ\text{C}$, mediante ruido electroquímico en corriente y en potencial. Los resultados presentados fueron en forma espectral y en forma estadística. En esta última forma reporta la desviación estándar de ruido en potencial y en corriente en función del tiempo de exposición, de la misma manera presenta la resistencia de ruido obtenida con base en las desviaciones estándar del ruido en potencial y en corriente. A este respecto enfatizó la importancia que tiene el cálculo de las desviaciones estándar, ya que este análisis permite mayor aplicabilidad de la técnica. Los resultados de la desviación estándar mostraron un aumento con el tiempo de exposición, lo cual se debió a la mayor dispersión de puntos respecto a la media que presentaron las fluctuaciones del ruido electroquímico. Mediante los resultados de RE fue posible determinar el tipo de corrosión uniforme o localizado de los sistemas en estudio.

V.2) PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

V.2.1) Preparación de los Especímenes.

La preparación de las sales se hizo tal como se explica en el Capítulo III sección III.3.1. La medida de las probetas que se utilizaron en estas pruebas fue de $2 \times 4 \times 5$ mm, en forma de paralelepípedo rectangular. Las fluctuaciones espontáneas y aleatorias de la corriente y del potencial se monitorearon mediante un arreglo de tres electrodos, dos electrodos de trabajo idénticos y uno de referencia, tal como lo han indicado o aplicado algunos autores

[8,11,17,22], colocados uno cerca del otro en la celda electroquímica, permitiendo con esto que los equipos de medición operen en un intervalo de sensibilidad óptimo. El electrodo de referencia fue un alambre de platino de 0.5 mm de diámetro. Estas mediciones se llevaron a cabo mediante un potencióstato de resistencia nula Auto ZRA ACM Instruments, mismo que ha sido utilizado por otros autores [7,8,10,11,18,19,21]. Este equipo de medición es suficientemente sensible para corrientes tan pequeños como del orden de 10^{-3} y 10^{-6} amperes. El potencióstato estuvo conectado a una computadora personal desde la cual se controló el experimento; mediante la computadora también se almacenaron los datos experimentales.

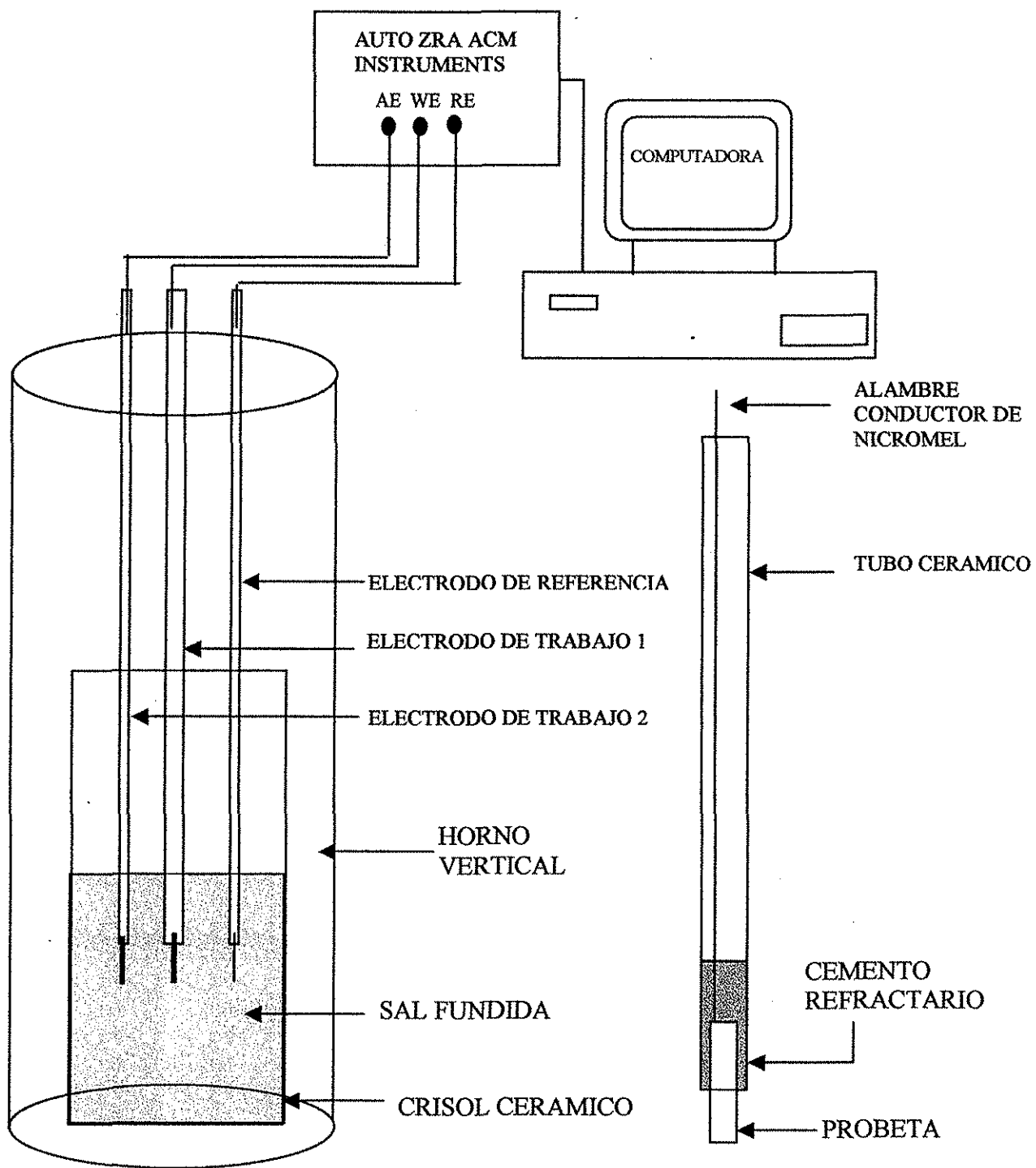


Figura V.2. Diagrama experimental de la celda electroquímica de tres electrodos (dos idénticos y uno de referencia) para la técnica Ruido Electroquímico.

V.2.2) Realización de las Pruebas Electroquímicas.

Se hicieron estudios de ruido electroquímico en corriente del Incoloy-800 y HK-40m exponiéndolos en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700 y 900°C para ambos materiales y en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 700 y 900°C para el Incoloy-800 y a 600 y 700°C para el HK-40m. Estas pruebas tuvieron una duración de 24 horas tomando datos a cada hora en períodos de 2048 segundos, a una razón de un dato por segundo. La colección de datos de ruido electroquímico obtenidos durante un período es llamada series de tiempo [9], ya que los datos se presentan en función del tiempo. En cuanto al procedimiento en la preparación del experimento, como la colocación del crisol dentro del horno, y la introducción de la probeta en el crisol cuando se alcanza la temperatura en estudio, fue similar al descrito en el capítulo III. No existe hasta hoy algún estándar ASTM en la realización de las pruebas de ruido electroquímico [6].

V.3) ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

El análisis de resultados que se presenta se llevó a cabo con base en las series de tiempo experimentales de las fluctuaciones de la corriente, esta es la forma normal en la que los datos experimentales son obtenidos, y probablemente la forma más natural e importante de analizar los resultados y determinar las características del tipo particular de corrosión. Con el propósito de determinar la existencia de corrosión localizada, se presentan algunas series de tiempo a lo largo de las 24 horas de experimentación. Un incremento en la intensidad y en la frecuencia de las fluctuaciones puede ser atribuido a la mayor actividad en el tipo de corrosión localizada o un incremento en la velocidad de corrosión en el caso de un mecanismo general [1]. Tomando en cuenta el manejo estadístico de datos que algunos autores han sugerido o realizado [1,10,17,19,23,29,30], también se presenta este tipo de análisis de las series de tiempo de cada uno de los casos en estudio. En términos estadísticos, la media aritmética de una serie de datos experimentales (distribución de puntos) es el promedio de las magnitudes de las fluctuaciones de la corriente, si este valor se calcula de varias series obtenidas a lo largo de las 24 horas de prueba, y se grafican en función del tiempo, se podrá ver la tendencia en los cambios de magnitud de las fluctuaciones, lo cual indicará el comportamiento de la velocidad de corrosión en el caso de un mecanismo general, o el incremento en la actividad localizada. La desviación estándar de la distribución de transitorios puede ser más simplemente descrita como el grado de aleatoriedad del ruido electroquímico o la dispersión de los puntos respecto a un valor promedio, lo cual indica el nivel de actividad localizada cuando se compara un mismo sistema (definido por el tipo de material, tratamiento previo al material (si aplica), concentración del electrolito, temperatura, y tiempo de exposición) al cual le han variado alguna de las condiciones de prueba. En términos generales, si la desviación estándar de la corriente se incrementa la velocidad del proceso de corrosión se incrementa y la corrosión se vuelve más localizada [5].

V.3.1) Mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 .

V.3.1.1) Incoloy-800.

Los resultados de ruido en corriente del Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700°C son presentados en la Figura V.3, en ella se observan varios grupos de datos a las 2:00, 6:50 y 24:00 horas. Tal como lo indican Breslin et al. [18] y Goellner et al [31], los datos de la corriente en función del tiempo positivos o negativos en su totalidad indican la disolución anódica preferencial de uno de los dos electrodos idénticos, en este caso todos los datos de la corriente caen en el plano positivo. A las 2:00 horas se aprecian algunos transitorios anódicos de muy baja amplitud que pueden correlacionarse con corrosión localizada, en forma de iniciación de picaduras, las cuales no progresaron, observándose, por tanto un tipo de corrosión más bien generalizada. A las 6:50 horas las oscilaciones aumentaron de manera importante, pero en forma de transitorios catódicos, lo que indica un intento del material a pasivarse. Al inicio de las 24:00 horas se aprecia un importante incremento en la corriente seguida de una disminución catódica, con posterior recuperación; este comportamiento según Cheng et al [7] y Hernández et al. [9] es atribuido al rompimiento de la capa pasiva y a la nucleación de una picadura, mientras que el decremento lo atribuyen a la recuperación o reparación de la capa pasiva, no habiendo propagación de la picadura, ya que no aparece ningún otro transitorio de esta forma. Posteriormente se observa un ruido blanco que indica corrosión generalizada desde los 350 segundos hasta el final de la prueba.

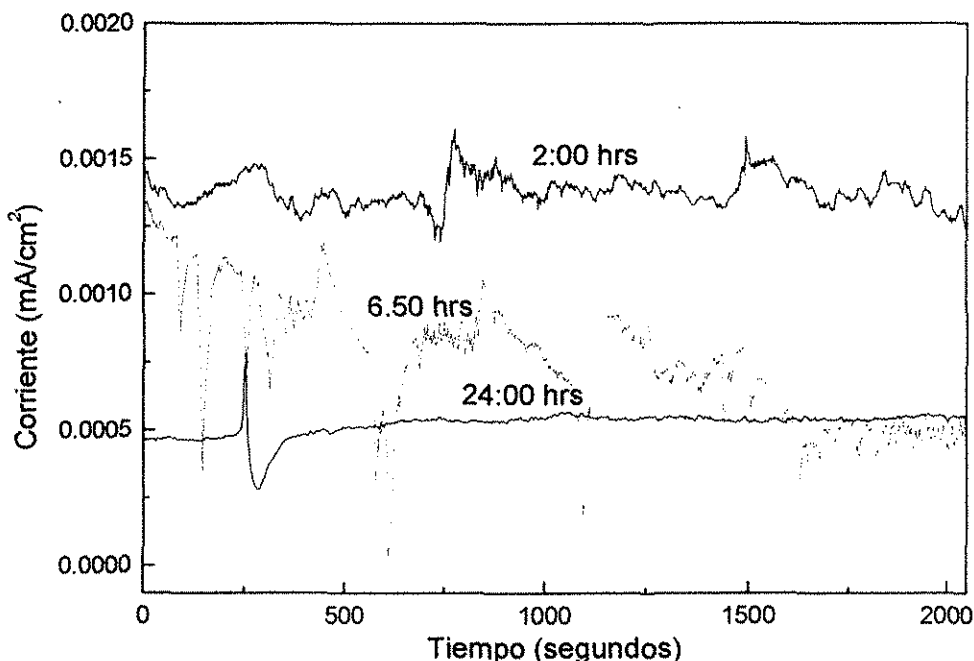


Figura V.3. Resultados de ruido electroquímico en corriente del Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 - 20 V_2O_5 a 700°C .

Los datos a 900°C para este mismo material se presentan en la Figura V.4, donde se aprecian las fluctuaciones de la corriente a 1:00, 5:00 y 24:00 horas. En el caso de 1:00 hora de exposición, se observa que el promedio de la corriente es cercana a cero, teniendo transitorios en la dirección positiva y negativa, las fluctuaciones positivas indican el principio de picaduras en uno de los electrodos, mientras que las fluctuaciones negativas indican el principio de picaduras en el otro de los electrodos [18]. La serie de tiempo a las 5:00 presenta tres transitorios aislados y de poca intensidad. A las 24:00 horas se observa corrosión generalizada, indicando que conforme avanza el tiempo de exposición el proceso se va haciendo más uniforme. También puede observarse que a las 5:00 horas la disolución se presentó en uno de los dos electrodos (corriente positiva), mientras que a las 24:00 horas en el otro electrodo (corriente negativa). Conceptualmente hablando, la forma de los transitorios de ruido electroquímico en corriente asociada a corrosión localizada se define como un incremento repentino de la corriente seguida de una caída exponencial de la misma, dado que este comportamiento se presenta brevemente y en forma irregular, puede decirse que no se desarrolló en forma continua el proceso de corrosión por picadura, aunque si hubo iniciación de picaduras que se atenuaron hasta convertirse en corrosión uniforme.

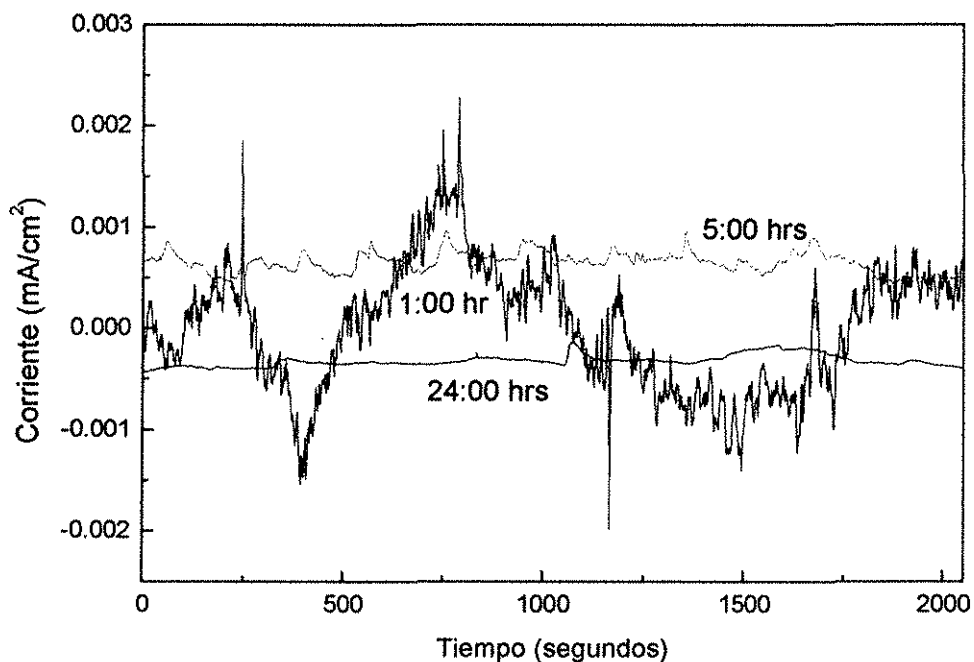


Figura V.4. Resultados de ruido electroquímico en corriente del Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 900°C.

El comportamiento del ruido en corriente a través de las 24:00 horas de experimentación se aprecia mediante los valores de la media aritmética, cuya tendencia se muestra en la Figura V.5 para el Incoloy-800 a 700 y 900°C. A 700°C, la media aritmética disminuyó de 0.000888 hasta 0.00028 mA/cm², lo cual se presentó desde el inicio hasta las 4:15 hrs, incrementándose posteriormente hasta alcanzar un valor constante aproximado a 0.00052 mA/cm², los que representan valores muy bajos de corriente de corrosión. A 900°C, la media aritmética se incrementó hasta cerca de las 5:00 hrs y luego disminuyó hasta el final del experimento. Puede observarse que en algunos intervalos la velocidad de corrosión fue mayor a 900 que a 700°C.

La tendencia de la desviación estándar se presenta en la Figura V.6, y se encuentra en un intervalo de 1.7E-5 a 4.0E-4, valores que tienden a disminuir con respecto al tiempo, comportamiento que muestra una disminución en la dispersión de puntos, lo cual indica que la aleación se va protegiendo y que el mecanismo de corrosión se va convirtiendo en más uniforme a medida que transcurre el tiempo, conducta que es congruente con las series de tiempo. La desviación estándar a 900°C, al igual que a 700°C, tiene una tendencia a disminuir, demostrando el decremento en la actividad localizada, tal como lo comprobó Gao [10] en el estudio de esta misma aleación expuesta en Na₂SO₄ a 900°C, al realizar una comparación entre una probeta no oxidada y una pre-oxidada durante una hora, donde la aleación pre-oxidada mostró mejor protección propiciando un tipo de corrosión uniforme. De acuerdo con el análisis de resultados, puede concluirse que el Incoloy-800 a 700 y 900°C sufrió un cierto grado de corrosión localizada en forma de iniciación de picaduras. Esta conducta se comprueba con las observaciones de las probetas que se expusieron en las pruebas de pérdida de peso (después de haber eliminado los productos de corrosión) que se presentan en la Figura V.7, donde se observan claramente las picaduras.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

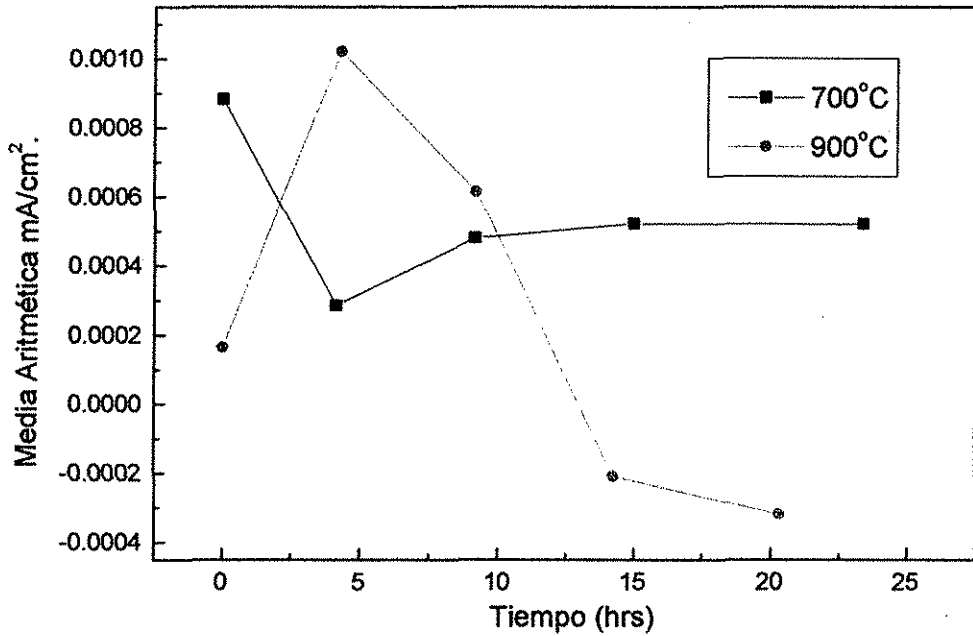


Figura V.5. Variación de la media aritmética de ruido en corriente con el tiempo del Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 .

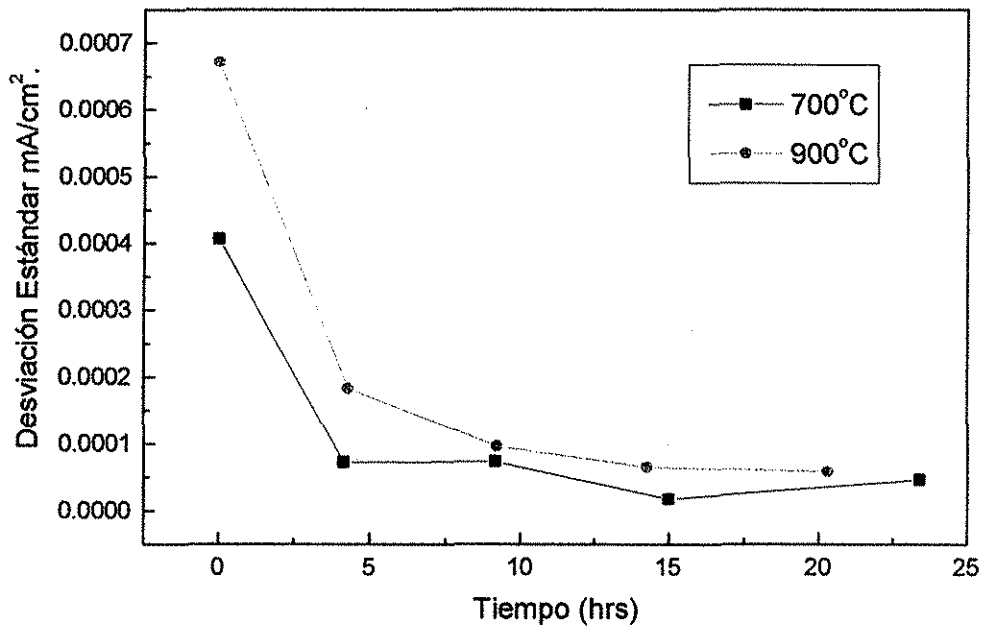


Figura V.6. Variación de la desviación estándar de ruido en corriente con el tiempo del Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 .

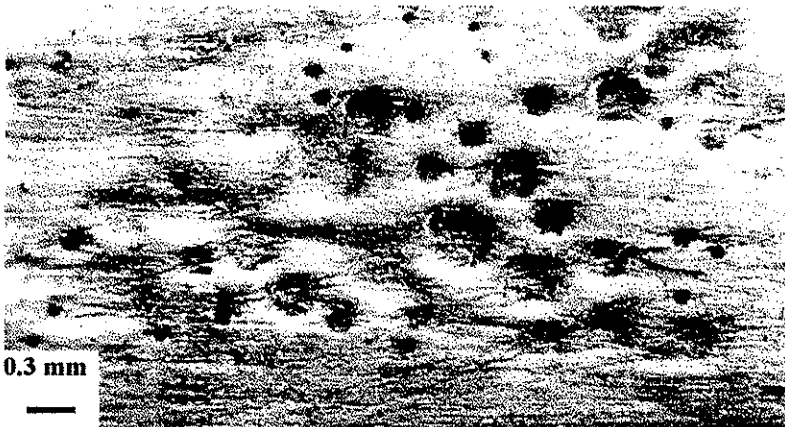


Figura V.7. Fotografías del Incoloy-800 que muestran picaduras de probetas expuestas un día en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 , la primera a 700 y la segunda a 900°C.

V.3.1.2) HK-40m

La Figura V.8. muestra los resultados de ruido en corriente del HK-40m expuesto en la mezcla de sales alta en sulfato a 700°C. Se presentan series a distintos tiempos durante las 24:00 horas de experimentación. Las fluctuaciones de la corriente no muestran picaduras en ningún caso, solo algunos transitorios anódicos y catódicos al final de la serie de datos de las 9:00 hrs entre los 1500 y 1800 segundos, en los demás casos aparece ruido blanco, lo que significa un tipo de corrosión generalizada. Usualmente las señales de ruido electroquímico pueden ser indicativo de la existencia de condiciones favorables para la iniciación de picaduras [6]. Sin embargo, en aquellos casos donde se presentan oscilaciones aleatorias de alta frecuencia (ausentes de transitorios) [21], donde no se observa claramente un incremento repentino en la corriente acompañada de una recuperación exponencial (lo cual se interpretaría como la ruptura de la película pasiva o eventos de corrosión localizada) [1,3,4], el tipo de corrosión que se presenta es uniforme, como es el caso de las series de tiempo presentadas en esta Figura. Los valores de la corriente de las series que se presentan se encuentran en el intervalo de 0.05-0.09 mA/cm². Por otra parte, las series de tiempo muestran que las corrientes fueron todas positivas, indicando solamente la disolución de uno de los electrodos, lo cual permite señalar la tendencia de uno de ellos a actuar como ánodo y al otro como cátodo [18].

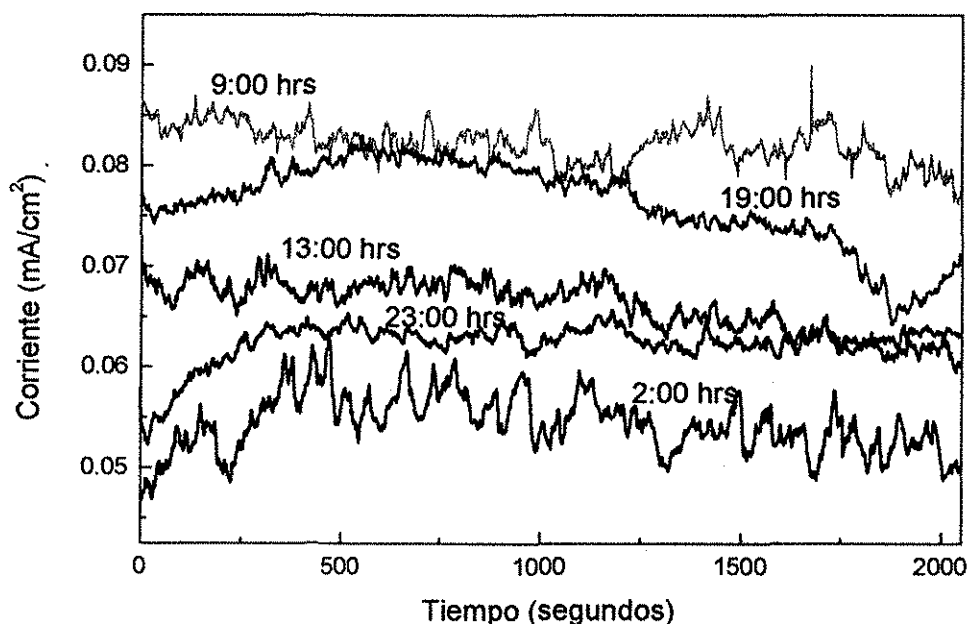


Figura V.8. Resultados de ruido electroquímico en corriente del HK-40m expuesto en la mezcla 80% mol Na₂SO₄-20V₂O₅ a 700°C.

Los resultados del HK-40m expuesto en alto sulfato a 900°C se muestran en la Figura V.9. Nuevamente se observa la preferencia de uno de los dos electrodos a comportarse como ánodo y el otro como cátodo [18]. En las series de tiempo a 2:00 y 15:00 horas, se observa la presencia de una cantidad apreciable de transitorios anódicos, caracterizados como lo indican Cottis y Turgoose [5] por un rápido incremento en la corriente seguida de un decaimiento, algunos de estos transitorios van acompañados de transitorios catódicos que se recuperan a un valor constante, lo cual indicaría una conducta de pasivación. A las 7:00 y 24:00 horas también se presentan fluctuaciones tanto anódicas como catódicas pero de mucho menor magnitud y con menor frecuencia. De acuerdo con el comportamiento de las series a distintos tiempos, puede decirse que el HK-40m a 900°C mostró cierto grado de susceptibilidad a sufrir corrosión localizada, principalmente a las 2:00 y 15:00 horas de exposición, donde se observa un incremento en la frecuencia y el tamaño de los transitorios. Este comportamiento corresponde a condiciones de corrosión mixta (picadura y corrosión uniforme), donde existen oscilaciones aleatorias con eventuales transitorios [21].

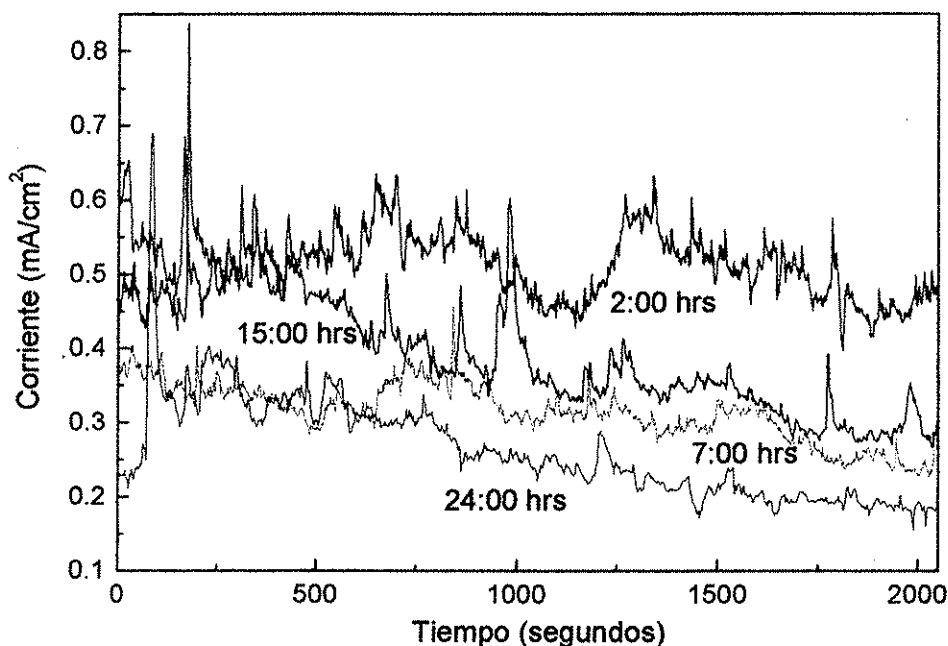


Figura V.9. Resultados de ruido electroquímico en corriente del HK-40m expuesto en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 900°C.

En las Figuras V.10 y V.11 se muestra un concentrado de los valores de la media aritmética y desviación estándar a 700 y 900°C del HK-40m expuesto en la mezcla alta en sulfato. A 700°C la media aritmética se encuentra en un intervalo de 0.054-0.082 mA/cm². El comportamiento de la media fue oscilatorio tendiente a disminuir, lo que indica una tendencia a disminuir la corriente de corrosión, ya que en este caso se presentó un mecanismo de corrosión generalizado. A 900°C el intervalo de la media aritmética de las series de tiempo fue de 0.28-0.52 mA/cm², una orden de magnitud mayor a la de 700°C, lo que indica mayores velocidades de corrosión a la más alta temperatura. La desviación estándar a 700°C se comportó prácticamente constante, en un intervalo de 0.002-0.0042 mA/cm², confirmando el tipo de corrosión generalizada a través del tiempo de exposición. A 900°C la desviación estándar se mantuvo entre 0.038-0.086 mA/cm², una orden de magnitud mayor que el intervalo a 700°C, lo cual refleja el comportamiento observado en las series de datos, en el sentido de poseer un mayor número de transitorios anódicos a 900 que a 700°C, y por tanto mayor actividad localizada a la más alta temperatura.

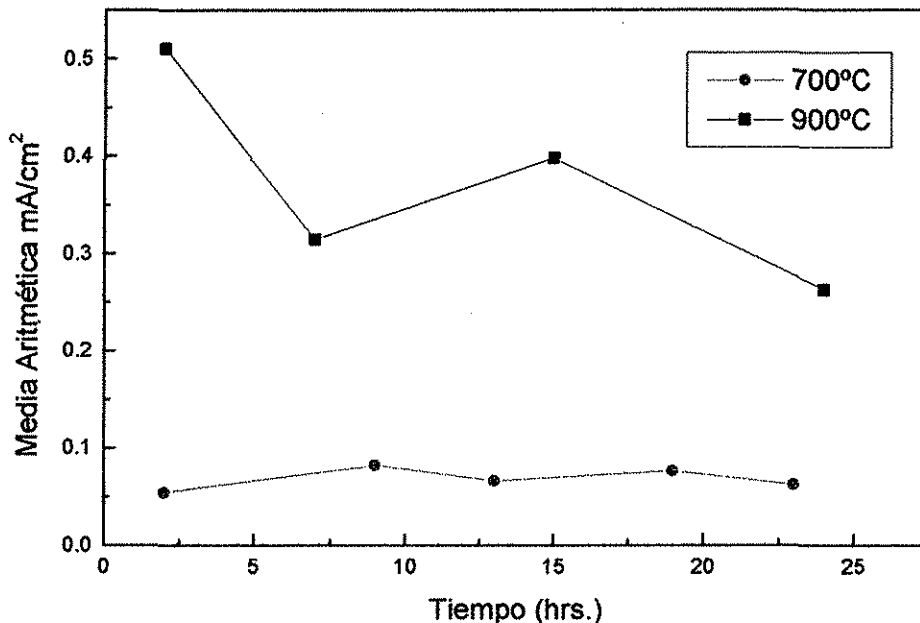


Figura V.10. Variación de la media aritmética de ruido en corriente con el tiempo del HK-40m expuesto en la mezcla 80% mol Na₂SO₄-20V₂O₅.

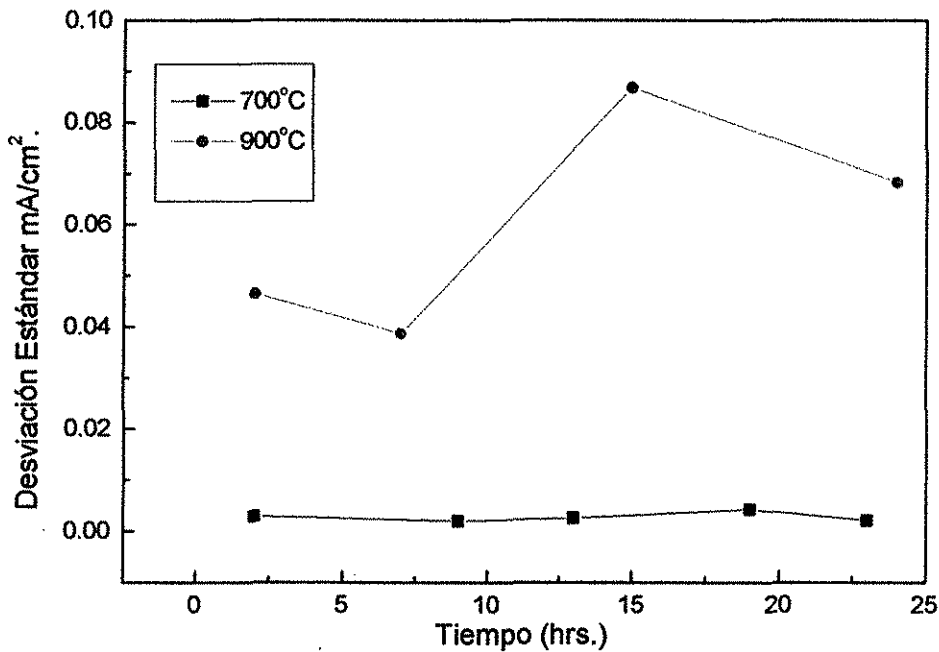


Figura V.11. Variación de la desviación estándar de ruido en corriente con el tiempo del HK-40m expuesto en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5

V.3.2) Mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 .

V.3.2.1) Incoloy-800.

Las Figuras V.12 y V.13 muestran los resultados del Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 700 y 900°C. A 700°C en todas las series de tiempo presentadas se observa ruido blanco, características similares de las fluctuaciones de corriente fueron presentadas por Breslin y Rudd [18], en estudios realizados al aluminio puro expuesto en una solución Na_2SO_4 - NaCl -Indio. Este comportamiento indica un tipo de corrosión uniforme donde en el caso aquí tratado, uno de los electrodos muestra predominancia en su disolución. A 900°C se puede observar que en todos las series de tiempo se aprecia corrosión generalizada, a excepción de la serie a las 9:30 hrs donde aparece cierto grado de corrosión localizada, observando algunos picos anódicos que muestran iniciación de picaduras, aunque también se aprecian picos catódicos, que indican un intento de la leación por pasivarse. En los casos a 900°C donde se presentan pocos transitorios, el tipo de corrosión es mixto [21], es decir se presenta corrosión generalizada con iniciación de picaduras que no se propagan, donde el material al final de la prueba alcanza un estado de pasivación [9]. La Figura V.14 muestra las fotografías de probetas expuestas en la mezcla alta en vanadio durante un día a 700 y 900°C, las cuales fueron estudiadas mediante la técnica de pérdida de peso. En ellas se observa que no hay presencia de picaduras, por tanto, los resultados de ruido electroquímico, concuerdan bien con los de pérdida de peso.

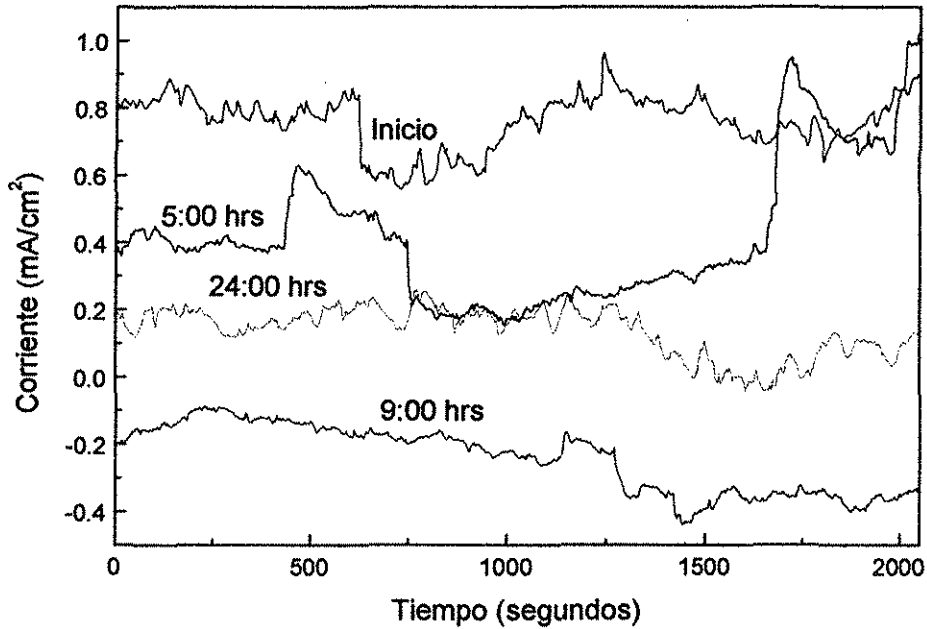


Figura V.12. Resultados de ruido electroquímico en corriente del Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 700°C.

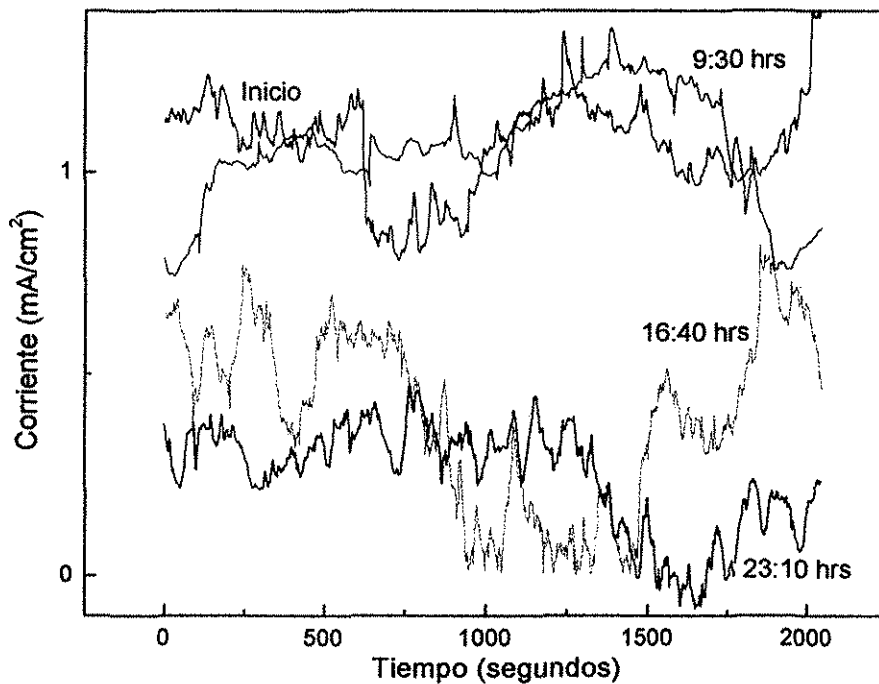


Figura V.13. Resultados de ruido electroquímico en corriente del Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 900°C.

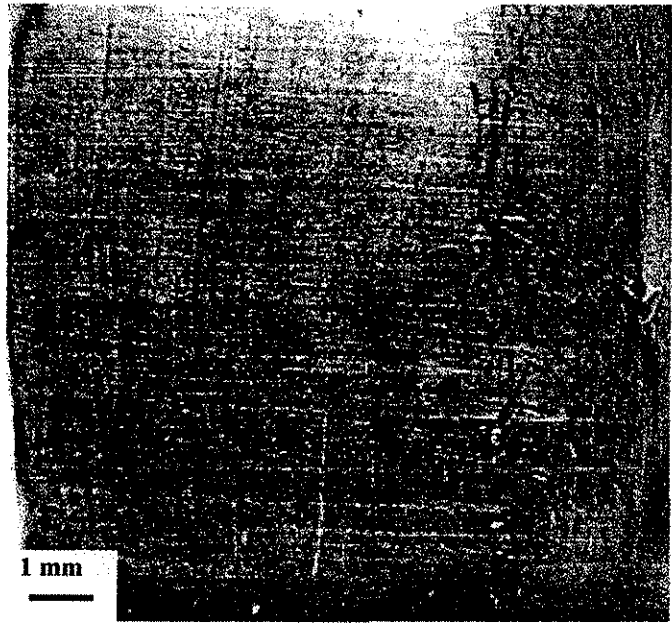


Figura V.14. Fotografías que muestran la ausencia de picaduras de probetas del Incoloy-800 expuestas un día en la mezcla 80%mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 700 y 900°C respectivamente.

Los valores de la media aritmética y desviación estándar se presentan en las Figuras V.15 y V.16 para el incoloy-800 expuesto en la mezcla alta en vanadio a 700 y 900°C. A 700°C los valores de la media aritmética cuyo intervalo fue de 0.02 a 0.76 mA/cm² muestran que al inicio se tuvo la mayor corriente de corrosión, con tendencia a disminuir (Figura V.15). Los valores de la corriente en este caso fueron de dos y tres ordenes de magnitud mayores respecto a los valores de los casos con alto sulfato, mostrando mayor velocidad de corrosión cuando el Incoloy-800 es expuesto en la mezcla alta en vanadio. A 900°C, el intervalo de la media aritmética fue de 0.24 a 1.08 mA/cm² valores más grandes que a 700°C, con una tendencia también a disminuir. La disminución en la corriente de corrosión indica una disminución en la velocidad de corrosión ya que el tipo de corrosión es generalizado en ambos casos. A 700°C la desviación estándar presentó una tendencia ligera a disminuir, indicando que el tipo de corrosión se hace más uniforme con el tiempo de exposición (Figura V.16), el intervalo de esta variable fue de 0.075 a 0.085. A 900°C esta variable tuvo un comportamiento oscilatorio, disminuyendo hasta las 5:00 hrs, luego incrementándose hasta las 15:00 hrs y disminuyendo nuevamente hasta el final del experimento, lo cual indica que en el período de las 5:00 a 15:00 hrs hubo algunos eventos de corrosión localizada, tal como se observó en las series de tiempo. El intervalo de la desviación estándar fue de 0.09 a 0.22, valores mayores que a 700°C, lo que indica que a 900°C se presentó mayor grado de aleatoriedad del ruido electroquímico.

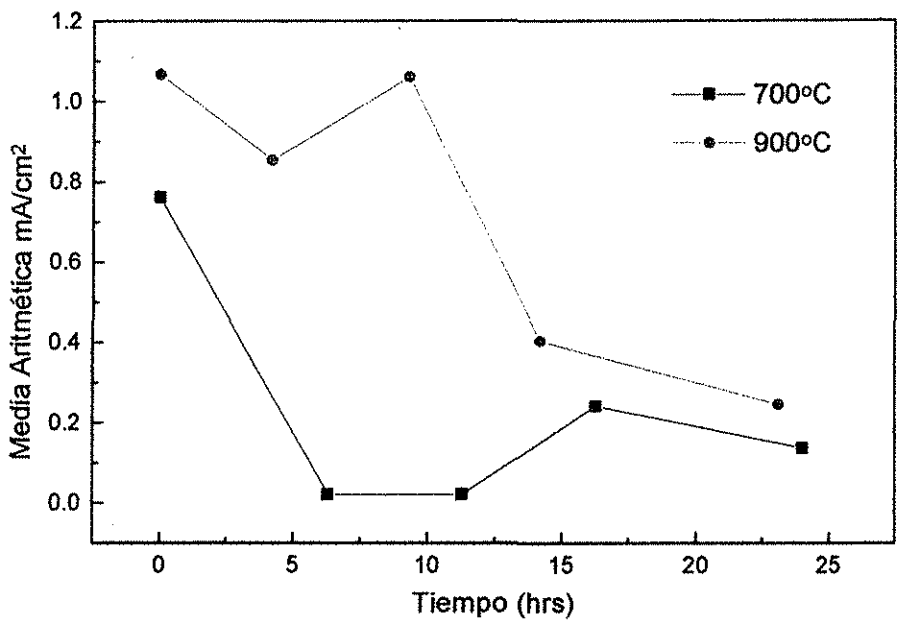


Figura V.15. Variación de la media aritmética de ruido en corriente con el tiempo del Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80% mol V₂O₅-20% Na₂SO₄.

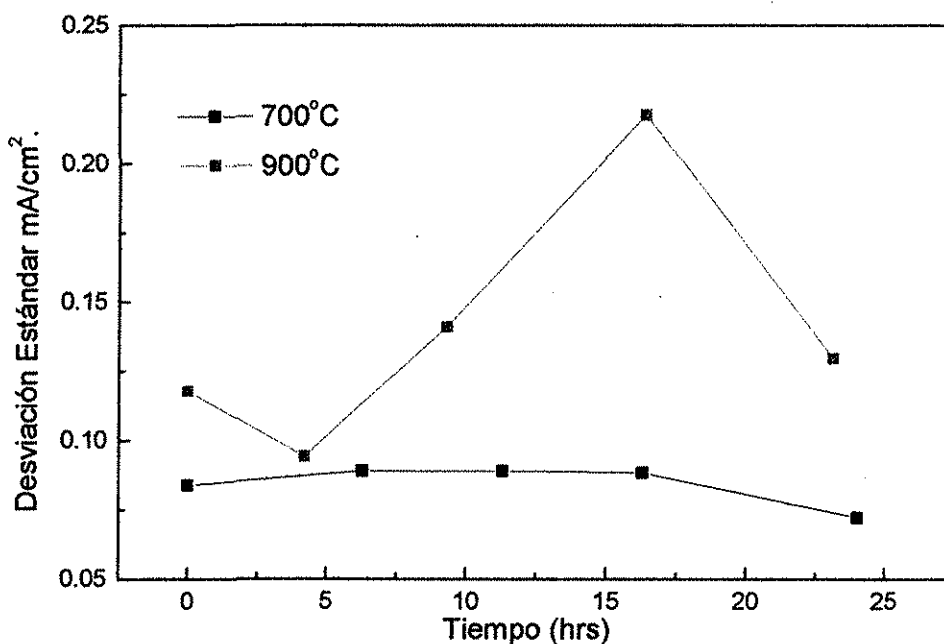


Figura V.16. Variación de la desviación estándar de ruido en corriente con el tiempo del Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80% mol V_2O_4 -20 Na_2SO_4 .

V.3.2.2) HK-40m

Los resultados del HK-40m a 600°C se presentan en la Figura V.17, donde se graficaron series de tiempo al inicio, 9:00, 15:00 y 22:00 hrs. Los cuatro casos muestran resultados típicos de ruido blanco, que demuestran la existencia de un tipo de corrosión generalizado, no se muestran ni transitorios anódicos ni catódicos a ningún tiempo. Todos los valores de las corrientes presentan valores negativos, mostrando que solo uno de los electrodos se disolvió.

Los resultados del HK-40m a 700°C se presentan en la Figura V.18, en ella se muestran series de tiempo al inicio, a las 8:00, 17:00 y 23:00 hrs. Hasta las 17:00 hrs se observa ruido blanco, sin transitorios anódicos ni catódicos. A las 23:00 hrs se notan algunos transitorios anódicos y catódicos; los transitorios anódicos indican iniciación de picaduras, mientras que los catódicos muestran un intento del material por pasivarse. Como en algunos casos anteriores, se observa que un solo electrodo actúa como ánodo, presentando un incremento de la corriente con el tiempo desde valores cercanos a cero hasta 1.35 mA/cm^2 , indicando un aumento de la velocidad de corrosión con el tiempo.

Como en el caso del Incoloy-800, el HK-40m presentó muy pocos transitorios, lo cuales son de baja amplitud, indicando en ambos casos un tipo de corrosión generalizada.

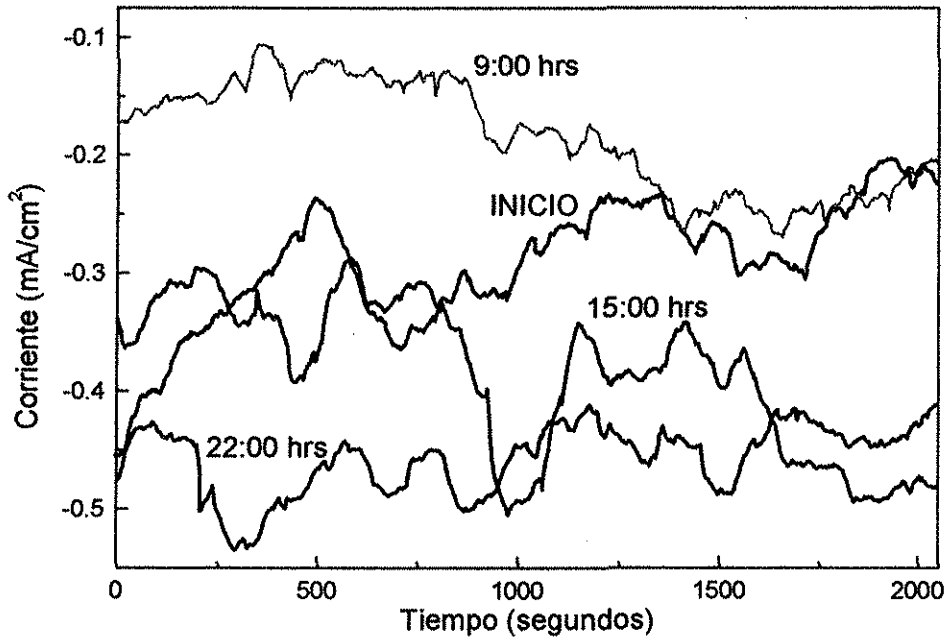


Figura V.17. Resultados de ruido electroquímico en corriente del HK-40m expuesto en la mezcla 80% mol V_2O_5 - 20 Na_2SO_4 a 600°C.

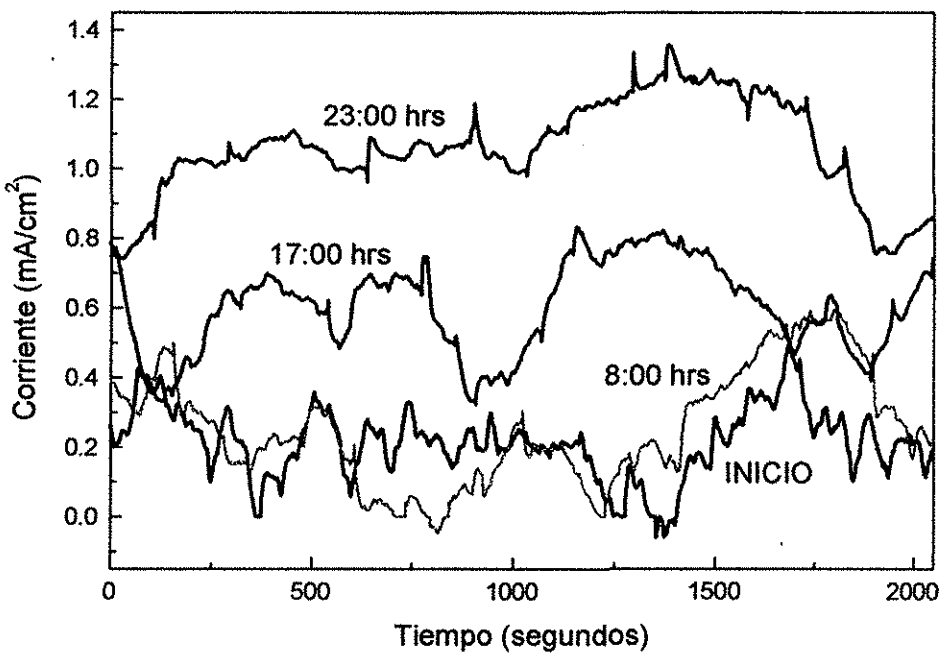


Figura V.18. Resultados de ruido electroquímico en corriente del HK-40m expuesto en la mezcla 80% mol V_2O_5 - 20 Na_2SO_4 a 700°C.

En las Figuras V.19 y V.20 se presentan la media aritmética y la desviación estándar del HK-40m a 600 y 700°C expuesto en la mezcla alta en vanadio. El comportamiento de la media aritmética a 600°C tuvo una tendencia a disminuir, lo cual en este caso donde se presentó corrosión uniforme, es indicativo de una disminución en la velocidad de reacción con el tiempo. El intervalo de la media aritmética fue de -0.52 a -0.18 mA/cm². A 700°C el intervalo de la media aritmética fue de 0.21 a 1.06 mA/cm², y va en aumento con el tiempo, conducta que muestra que la velocidad de corrosión se incrementó con el tiempo de exposición en un tipo de corrosión generalizado, resultado que concuerda con el obtenido con la técnica de Rpl. Una comparación de los intervalos de la media aritmética a 600 y 700°C muestran mayores velocidades de corrosión a la mayor temperatura. Respecto al comportamiento de la desviación estándar, a 600°C presentó un intervalo de 0.023 a 0.063 mA/cm² con tendencia a disminuir, indicando una menor dispersión de puntos respecto a la media conforme transcurre el tiempo de exposición. La desviación estándar a 700°C estuvo en un intervalo de 0.1 - 0.16 , con tendencia a estabilizarse a un valor constante. La desviación estándar a 700°C fue mayor que a 600°C, mostrando que a mayor temperatura se presenta mayor grado de aleatoriedad del ruido electroquímico bajo estas condiciones de experimentación.

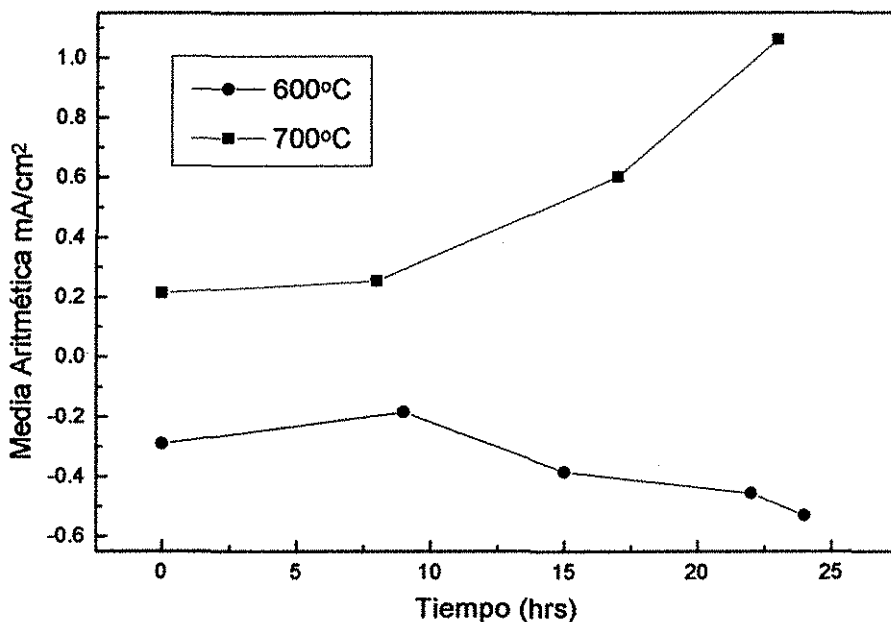


Figura V.19. Variación de la media aritmética de ruido en corriente con el tiempo del HK-40m expuesto en la mezcla 80%mol 80V O₂ -20Na SO₄.

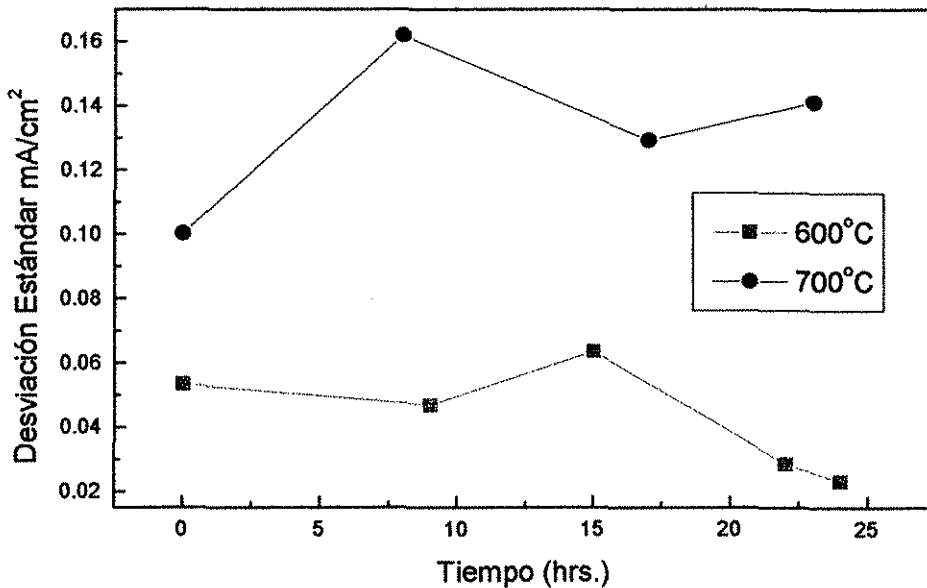


Figura V.20. Variación de la desviación estándar de ruido en corriente con el tiempo del HK-40m expuesto en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 .

V.4) ÍNDICES DE PICADURA.

Para corroborar la información sobre el tipo de corrosión que se presentó en las series de datos de ruido en corriente, se han calculado los índices de picadura (IP) para cada caso en estudio. Esta determinación se hace a petición de uno de los sinodales. Las tablas V.1.a y V.1.b presentan los índices de picadura del Incoloy-800, mientras que las tablas V.2.a y V.2.b los del HK-40m. Los índices de picadura se determinaron de acuerdo con Vázquez et al. [21] y Rothwell et al. [30], quienes lo reportan como la relación de la desviación estándar de la corriente entre la raíz media cuadrada de la corriente. Cuando los valores del índice de picadura se encuentran en un intervalo de 0.001 a 0.1 existe corrosión generalizada; en un intervalo de 0.01 a 0.1 existe corrosión mixta, y en un intervalo de 0.1 a 1.0 existe corrosión localizada. De acuerdo con esta clasificación se hizo un análisis de los resultados de este parámetro estadístico.

80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5			
700°C		900°C	
Tiempo de exposición (hrs)	I.P. (Adim)	Tiempo de exposición (hrs)	I.P. (Adim)
2:00	0.41	1:00	0.99
6:50	0.29	5:00	0.15
24:00	0.08	24:00	0.01

Tabla V.1.a. Índices de picadura del Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 .

80% mol V ₂ O ₅ -20Na ₂ SO ₄			
700°C		900°C	
Tiempo de exposición (hrs)	I.P. (adim)	Tiempo de exposición (hrs)	I.P. (Adim)
Inicio	0.01	Inicio	0.01
5:00	0.04	9:30	0.01
9:00	0.03	16:40	0.04
24:00	0.04	23:10	0.09

Tabla V.1.b. Índices de picadura del Incoloy-800 expuesto en la mezcla 80% mol V₂O₅-20Na₂SO₄.

En general, los valores obtenidos del índice de picadura para los casos del Incoloy-800 dieron resultados congruentes con lo observado en las series de tiempo de ruido en corriente. En los casos de alto vanadio a 700°C, los valores del índice de picadura indicaron corrosión mixta, con valores más cercanos a 0.01 que a 0.1, lo cual muestra mayor tendencia a sufrir corrosión generalizada, tal como resultó en las series de tiempo de ruido en corriente.

80% mol Na ₂ SO ₄ -20V ₂ O ₅			
700°C		900°C	
Tiempo de exposición (hrs)	I.P. (Adim)	Tiempo de exposición (hrs)	I.P. (Adim)
2:00	0.005	2:00	0.09
9:00	0.023	7:00	0.12
13:00	0.003	15:00	0.21
19:00	0.005	24:00	0.22
23:00	0.003		

Tabla V.2.a. Índices de picadura del HK-40m expuesto en la mezcla 80% mol Na₂SO₄-20V₂O₅.

80% mol V ₂ O ₅ -20Na ₂ SO ₄			
600°C		700°C	
Tiempo de exposición (hrs)	I.P. (Adim)	Tiempo de exposición (hrs)	I.P. (Adim)
Inicio	0.01	Inicio	0.04
900	0.02	8:00	0.05
150	0.01	17:00	0.01
2200	0.04	23:00	0.13

Tabla V.2.b. Índices de picadura del HK-40m expuesto en la mezcla 80% mol V₂O₅-20Na₂SO₄.

De la misma manera que para el Incoloy-800, los resultados del índice de picadura para el HK-40m muestran gran congruencia con los mostrados en las series de tiempo de ruido en corriente, especialmente en lo que se refiere a la exposición en la mezcla alta en sulfato.

V.5) COMPARACIÓN DE PÉRDIDA DE MASA ENTRE LAS TÉCNICAS PP, Rpl y RUIDO ELECTROQUÍMICO (Rn).

Se determinó la resistencia de ruido (R_n), que ha sido definida en párrafos anteriores, con la finalidad de determinar la pérdida de masa que se obtiene mediante esta técnica. Este cálculo se determinó para el primer día, ya que se cuenta con los datos de ruido electroquímico a 24 horas. A continuación se presenta una comparación de la pérdida de masa obtenida mediante las técnicas de ruido electroquímico (R_n), pérdida de peso (PP) y resistencia a la polarización lineal (Rpl). La Tabla V.3 presenta los resultados del Incoloy-800, mientras que la tabla V.4 los del HK-40m.

80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5		
	700°C Pérdida de masa (gr/cm^2)	900°C Pérdida de masa (gr/cm^2)
R_n	0.012	0.034
PP	0.014	0.018
Rpl	0.010	0.066

80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4		
	700°C Pérdida de masa (gr/cm^2)	900°C Pérdida de masa (gr/cm^2)
R_n	0.016	0.022
PP	0.018	0.01
Rpl	0.182	1.57

Tabla V.3. Comparación de la pérdida de masa del Incoloy-800 obtenida con las tres técnicas de interés.

Los resultados muestran que la pérdida de masa obtenida mediante la técnica de ruido electroquímico es más cercana a los valores obtenidos con la técnica de pérdida de peso, y en general son más pequeños que los obtenidos con Rpl. Este resultado muestra lo que se expuso ampliamente en el capítulo III, respecto a que la técnica de Rpl presenta gran incertidumbre en la determinación de la pérdida de masa de materiales que han sido expuestos en sales fundidas a alta temperatura.

80% mol Na ₂ SO ₄ -20V ₂ O ₅		
	700°C Pérdida de masa (gr/cm ²)	900°C Pérdida de masa (gr/cm ²)
R _n	0.00136	0.0061
PP	0.0017	0.0073
Rpl	0.00178	0.0187

80% mol V ₂ O ₅ -20Na ₂ SO ₄		
	600°C Pérdida de masa (gr/cm ²)	700°C Pérdida de masa (gr/cm ²)
R _n	0.0049	0.053
PP	0.0096	0.029
Rpl	0.0222	0.059

Tabla V.4. Comparación de la pérdida de masa del HK-40m obtenida con las tres técnicas de interés.

El análisis de resultados del HK-40m es similar al del Incoloy-800, observándose nuevamente que la pérdida de masa obtenida mediante ruido electroquímico es más cercana al valor de la pérdida de masa mediante PP, encontrándose ambas en el mismo orden de magnitud. Este resultado es otro indicativo de que la técnica de Rpl tiene involucrados varios errores que la alejan más de los resultados de la técnica convencional de pérdida de masa.

V.6) CONCLUSIONES.

La técnica de ruido electroquímico aplicada a sistemas de sales fundidas a alta temperatura ha sido de gran utilidad para obtener información mecánica sobre el proceso de corrosión que presentaron las aleaciones Incoloy-800 y HK-40m. Un análisis de los resultados experimentales de las fluctuaciones de la corriente en función del tiempo de exposición, mostró bajo que condiciones se presentó actividad localizada, principalmente en forma de iniciación de picaduras, y en que casos se presentó un tipo de corrosión uniforme. En general, la mezcla con alto contenido de Na₂SO₄ es la que provocó mayor grado de corrosión localizada en forma de iniciación de picaduras, esta conducta se observó predominantemente en la aleación Incoloy-800, la cual también mostró velocidades de corrosión mayores respecto al HK-40m bajo las mismas condiciones de prueba, resultado que también fue encontrado mediante la técnica de Rpl. Al aplicar la técnica de ruido electroquímico también fue posible observar que en general uno de los dos electrodos "idénticos" tuvo predominancia en disolverse, mostrando diferencias en su comportamiento corrosivo. El análisis estadístico a través del cálculo de la media aritmética y la desviación estándar ayudó en el análisis del comportamiento de las fluctuaciones de la corriente en función del tiempo, soportando congruentemente lo que mostraban los resultados experimentales de ruido en corriente.

Tipos de Corrosión con la Mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 .

La aleación Incoloy-800 a 700 y 900°C presentó importante actividad localizada en forma de iniciación de picaduras, y en algunas series de tiempo se observó la propagación de éstas en forma irregular, hecho que pudo corroborarse con las observaciones visuales hechas a las probetas correspondientes después de haber eliminado los productos de corrosión en pruebas de pérdida de peso. El HK-40m a 700 y 900°C, también presentó cierto grado de corrosión localizada, aunque menor que el Incoloy-800.

Tipos de Corrosión con la Mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 .

De las series presentadas para los casos del Incoloy-800 a 700 y 900°C, solo en una de ellas se presentó poca actividad localizada, por tanto se concluye que las exposiciones en la mezcla alta en vanadio son básicamente en forma de corrosión generalizada, lo que se comprobó mediante las fotografías de probetas expuestas un día en pruebas de pérdida de peso bajo condiciones semejantes, donde no se apreciaron picaduras. El HK-40m a 600 y 700°C presentó solo ruido blanco, mostrando como en el caso del Incoloy-80 que el tipo de corrosión es generalizado.

De acuerdo con los resultados encontrados sobre el tipo de corrosión, se concluye en este estudio, donde las aleaciones están compuestas de diferentes concentraciones de Ni-Cr-Fe, y adicionalmente el HK-40m contiene un 2.0% en peso de silicio, que la composición de las aleaciones no parece tener un efecto importante sobre la resistencia a sufrir de corrosión localizada en la exposición con alto sulfato, aunque la aleación HK-40m expuesto en ambas mezclas presentó una resistencia ligeramente mayor a corroerse por picaduras. Por tanto, bajo las condiciones experimentales aquí estudiadas, el tipo de mezcla corrosiva es la que promueve el tipo de corrosión que sufrieron las aleaciones, siendo la mezcla alta en sulfato la que en general provocó un ataque corrosivo localizado, probablemente debido a la mayor sensibilidad que muestran algunos de los elementos de las aleaciones a la especie electroactiva mayoritaria de esta mezcla ($\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$), la cual está compuesta por azufre. A este respecto, mediante los análisis de MEB presentados en los capítulos precedentes, pudo demostrarse que la especie mayormente relacionada con el azufre es el níquel, cuya concentración es mayor en el caso del Incoloy-800, aleación que mostró un mayor ataque localizado. La mezcla alta en vanadio, caracterizada como la mezcla con mayor potencial corrosivo, según velocidades de corrosión obtenidas mediante las técnicas de Rpl y PP, presenta un ataque corrosivo generalizado en ambas aleaciones, lo cual probablemente se deba a que bajo condiciones de alta temperatura, disuelve indistintamente los óxidos metálicos, los cuales forman una capa pasiva. Evidentemente, las especies derivadas del V_2O_5 , no son especies activas que provoquen corrosión localizada a aleaciones compuestas principalmente por cromo, níquel, hierro y silicio.

A solicitud de uno de los sinodales, se determinaron los índices de picadura de las series de datos para cada uno de los casos en estudio, y se calculó la pérdida de masa mediante la resistencia de ruido, misma que se comparó con los resultados de Rpl y PP. Los resultados del índice de picadura mostraron alto grado de congruencia con lo observado en las series de tiempo de ruido en corriente, lo cual es indicativo de que esta variable estadística puede predecir el tipo

de corrosión presentada en un sistema por sales fundidas a alta temperatura. La comparación de la pérdida de masa mediante las tres técnicas, mostró que a través de la técnica de ruido electroquímico es posible obtener valores de la pérdida de masa más cercanos a los determinados mediante la técnica convencional de pérdida de peso, lo cual corrobora las conclusiones obtenidas sobre la técnica de Rpl presentadas en el capítulo III.

REFERENCIAS.

- 1.- D.M. Farrell, W.M. Cox, F.H. Stott, D.A. Eden, J.L. Dawson and G.C. Wood, "Electrochemical monitoring of high temperature corrosion processes", High Temperature Technology, pp.15-21, (1985).
- 2.- A.A. Alawadhi, R.A. Cottis, "Electrochemical noise signature analysis using power and cross-spectral densities", CORROSION/19990, (NACE-International), paper 207, pp. 207/1-207/24, (1999).
- 3.- John R. Scully, "Electrochemical, Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation", Robert Baboian (ed.), ASTM Manual Series: MNL 20, chapter 7, pp. 75-90, (1995).
- 4.- J. Uruchurtu-Chavarin and J.M. Malo. "Electrochemical noise as a powerful electrochemical technique for corrosion studies". Trends in Corrosion Research, Vol. 2, pp. 49-58, (1997).
- 5.- R. Cottis and S. Turgoose, "Corrosion Testing Made Easy: Electrochemical Impedance and Noise, ", Barry C. Syrett (Series Editor), NACE International, (1999).
- 6.- Robert G. Kelly, "Corrosion Test and Standars Manual, Application and Interpretation" Chapter 18: Pitting. R. Baboian (ed), ASTM, Manual Series: MNL20, pp. 166-173, (1995).
- 7.- Y.F. Cheng, M. Wilmott, J.L. Luo, "Analysis of the role of electrode on the initiation of pits for A516 carbon steel by electrochemical noise measurements", Corrosion Science 41, pp. 1245-1256, (1999).
- 8.- X.Y. Zhou, S.N. Lvov, X.J. Wei, L.G. Benning, D.D. Macdonald, "Quantitative evaluation of general corrosion of type 304 stainless steel in subcritical and supercritical aqueous solutions via electrochemical noise analysis", Corrosion Science, Vol. 44, pp. 841-860, (2002).
- 9.- M.A. Hernández, F.J. Rodríguez, J. Genescá, E. García, F.J. Boerio, "Oscillation and chaos in pitting corrosion of steel", CORROSION/99, (NACE-International), paper 197, pp. 197/1-197/13, (1999).
- 10.- G. Gao, F.H. Stott, J.L. Dawson, and D. M. Farrel. "Electrochemical monitoring of high-temperature molten salt corrosion", Oxidation of metals, Vol. 33 nums. 1/2, pp. 79-94, (1990).
- 11.- Y.F. Cheng, B.R. Rairdan, J.L. Luo, "Features of electrochemical noise generated during pitting of inhibited A516-70 carbon steel in chloride solutions", Journal of applied electrochemistry, Vol. 28, pp. 1371-1375, (1998).
- 12.- J. L. Dawson, "Electrochemical noise measurement for corrosion applications", edited by J. R. Kearns, J.R. Scully, P.R. Roberge, D.L. Reichert and J.L. Dawson, ASTM STP 1277, West Conshohocken, PA, pp. 3. (1996). Citado por Cheng et al. ref. 10.
- 13.- C. Gabrielli, F. Huet and M. Keddam, "Electrochemical and optical techniques for the study and monitoring of metallic corrosion", edited by M.G.S. Ferreira and C.A. Melendres, Kluwer Academic, Netherlands, pp. 153. (1991). Citado por Cheng et al. ref. 10.
- 14.- P.E. Doherty, D.C.A. Moore, W.M. Cox, J.L. Dawson "An aplication of Advanced Electrochemical Monitoring to Corrosion of Heat Exchanger Tubing", 4th International Symposium Environmental Degradation of Materials in Power Systems, Jekyll Island, Georgia, USA, EPRI. pp.13/65-77, (1989).
- 15.- Vinod S. Agarwala, Siraj Ahmad, "Corrosion detection and monitoring – A review", CORROSION/2000, (NACE-International), paper 271, pp. 271/1-271/19, (2000).

- 16.- G.A. Whitlow, W.Y. Mok, U.M. Cox, P.J. Gallagher, S.Y. Lee, P. Elliott, "On-line materials surveillance for improved reliability in power generation systems", CORROSION/91 (NACE-International), paper 254, pp. 254/1-254/11, (1991).
- 17.- F. Mansfeld, C.C. Lee and G. Zhang, "Comparison of electrochemical impedance and noise data in the frequency domain", *Electrochimica Acta*, Vol. 43, No. 3-4, pp. 435-438, (1998).
- 18.- Carmel B. Breslin, Amy L. Rudd, "Activation of pure Al in an indium-containing electrolyte – An electrochemical noise and impedance study", *Corrosion Science* 42, pp. 1023-1039, (2000).
- 19.- F. Mansfeld, L.T. Han, C.C. Lee, C. Chen, G. Zhang and H. Xiao, "Analysis of electrochemical impedance and noise data for polymer coated metals" *Corrosion Science*, Vol. 39, No. 2, pp. 255-279, (1997).
- 20.- J. González-Rodríguez, V.M. Salinas-Bravo and J.M. Ramírez-Montaña, "A study of the stress corrosion cracking susceptibility of AISI 410 steel in steam turbine environments using electrochemical noise", *Corrosion Reviews*, Vol. 14, Nos. 3-4, pp. 309-321, (1996).
- 21.- R.C. Vazquez, G. Rios, A. Trejo, R.E. Rincon, J. Uruchurtu and J.M. Malo, "The effect of diethanolamine solution concentration in the corrosion of steel", CORROSION/2000, (NACE-International), paper 696, pp. 696/1-696/11, (2000).
- 22.- F. Mansfeld, A. Sun, E. Speckert and C. H. Hsu, "Electrochemical noise analysis (ENA) for active and passive systems", CORROSION/2000, (NACE-International), paper 418, pp. 418/1-418/11, (2000).
- 23.- Facundo Almeraya Calderón, "Evaluación electroquímica de los aceros SA213-T22 y SA213-TP347H en presencia de sales fundidas 80%V₂O₅-20%Na₂SO₄", Tesis de Maestría, UNAM-Facultad de Química, México, (1997).
- 24.- K. Hladky and J.L. Dawson, "Corrosion monitoring using low frequency electrochemical noise" <http://www.khdesign.demon.co.uk/paper3>, (1993).
- 25.- P.R. Roberge, R.D. Klassen, M. Tullmin, "Electrochemical noise analysis for corrosivity assessment", CORROSION/2000, (NACE-International), paper 281, pp. 281/1-281/13, (2000).
- 26.- Hladky, "Electrochemical Noise" Página electrónica. www.khdesign.demon.co.uk/noise.htr.
- 27.- K. Hladky and J.L. Dawson, "The measurement of corrosion using electrochemical 1/f noise" Corrosion and Protection Centre, UMIST, U.K. página electrónica: <http://www.hkdesign.demon.co.uk/htr>, (1993).
- 28.- K. Hladky and J.L. Dawson, "The measurement of localized corrosion using electrochemical noise", Corrosion and Protection Centre, UMIST, U.K. página electrónica: <http://www.hkdesign.demon.co.uk/htr>, (1994).
- 29.- ASTM Standard G16, "Standar guide for applying statistics to analysis of corrosion data", (1995).
- 30.- A. N. Rothwell, G.L. Edgemon, G.E.C. Bell, "Data processing for current and potential logging field monitoring systems", CORROSION/1999, (NACE-International), paper 192, pp. 192/1-192/17, (1999).
- 31.- J. Goellner, A. Burkert, A. Heyn, J. Hickling, H.U. Vogler, "Using electrochemical noise to obtain more information from conventional corrosion test methods", CORROSION/2000, (NACE-Intenational), paper 430, pp. 430/1-430/14, (2000).

CONCLUSIONES GENERALES

La investigación experimental y el análisis de resultados que se realizó en esta tesis sobre la aplicación de cuatro técnicas electroquímicas y la técnica convencional de pérdida de peso en el estudio de las aleaciones Incoloy-800 y HK-40m expuestas en las sales fundidas 80% mol $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}20\text{V}_2\text{O}_5$ y 80% mol $\text{V}_2\text{O}_5\text{-}20\text{Na}_2\text{SO}_4$, en un intervalo de temperaturas según la aleación de 600 a 900°C, permite establecer las siguientes conclusiones:

Sobre la validación de la técnica de Rpl con la técnica de pérdida de peso:

Se alcanzó el objetivo principal de esta tesis, para lo cual se presentó una comparación de las velocidades de corrosión mediante la técnica electroquímica de Rpl y la técnica convencional de pérdida de peso de los ocho sistemas en estudio. La característica más notoria que mostró la comparación fue que las velocidades de corrosión obtenidas mediante Rpl fueron mayores a las obtenidas con PP, a excepción del caso Incoloy-800 a 700°C expuesto en la mezcla alta en sulfato, donde la velocidad de corrosión resultó mayor con la técnica de PP. Esta diferencia fue explicada en función del proceso controlante que imperó durante el proceso de corrosión de este caso, el cual fue por difusión, resultado que se obtuvo mediante la técnica de impedancia electroquímica. Tal condición provocó un error al aplicar la técnica de Rpl, ya que la ecuación de Stern-Geary fue derivada al considerar un sistema controlado por activación. La comparación de velocidades mostró en algunos casos diferencias dentro del mismo orden de magnitud, y en otros casos diferencias de un orden de magnitud.

Los resultados con ambas técnicas mostraron que el material más resistente bajo condiciones similares es el HK-40m, el cual mostró menores velocidades de corrosión bajo todas las condiciones de estudio, y menor grado de sulfidación al ser expuesta en la mezcla alta en sulfato.

De acuerdo con el análisis de resultados, puede enfatizarse que la técnica electroquímica de resistencia a la polarización lineal presenta ciertas limitaciones que deben considerarse en su aplicación a sales fundidas, tales como:

- Aplicación de un sobrepotencial de $\pm 10\text{mV}$, para el cual se hace la suposición de que la densidad de corriente es lineal con el potencial. En esta investigación se observó que en general la linealidad se conservaba hasta un período aproximado de 7 días, posteriormente aparecieron algunas deformaciones en la linealidad.
- Las pendientes Tafel pueden tener un error debido a la resistencia de la solución, que no fue posible compensar.
- Las pendientes Tafel que se usaron en el cálculo de la velocidad de corrosión con Rpl, fueron obtenidas a 40 minutos de iniciada la exposición, mientras que las pruebas de Rpl

tuvieron una duración de 10 días. Posibles cambios en las pendientes a través del tiempo pueden agregar errores en los cálculos.

- Presencia de valencias variables en los procesos electroquímicos de oxidación del metal, o más aún, oxidación de algunas otras especies electroactivas además de las provenientes del metal en corrosión, ya que las valencias encontradas no parecen haber sido las adecuadas en el cálculo de la velocidad de corrosión mediante Rpl.
- Para poder aplicar la técnica electroquímica de Rpl en el estudio de la corrosión de cualquier sistema, es necesario que el mecanismo controlante sea por transferencia de carga, ya que la ecuación de Stern y Geary fue derivada para reacciones cinéticas controladas por activación, de otro modo, esto puede ser una fuente de error. Resultados del proceso controlante fueron obtenidos mediante IE, donde se observó que algunos sistemas no fueron controlados puramente por activación.
- En el caso del fundido 80%mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 , donde el constituyente principal V_2O_5 es considerado un semiconductor, y donde los iones derivados del Na_2SO_4 (totalmente iónico) se encuentran en concentraciones muy bajas, la mezcla se considera predominantemente semi-conductora. En este caso el transporte de especies oxidantes a través del fundido es parcialmente difusivo (iónico) y predominantemente semi-conductor (transferencia de electrones), por esta razón el fundido no es un electrolito ideal, y el proceso por tanto no es totalmente electroquímico, lo cual hace que la aplicación de la técnica electroquímica no sea confiable.
- En la conversión de la densidad de corriente obtenida mediante Rpl a pérdida de masa, se aplica la ley de Faraday. Esta ley asume que todos los componentes de la aleación se oxidan cuando la aleación se corroe, y que además todos los elementos se oxidan a la misma velocidad. En los casos aquí estudiados, y basándose en los análisis de los productos de corrosión mediante DRX, se determinó que las cantidades relativas de los óxidos no fueron iguales, por tanto hay evidencias de que esta suposición no es válida en estos sistemas, arrastrando un error en el cálculo.
- Al pretender hacer una comparación entre Rpl y PP, es importante que la cantidad de agente corrosivo sea igual en ambas pruebas, ya que una mayor cantidad de agente corrosivo produce diferencias en las velocidades de corrosión. En esta investigación fue necesario agregar aproximadamente un 30% más de agente corrosivo en las pruebas de Rpl, esto con el propósito de cubrir totalmente las probetas, ya que la posición de éstas es vertical, donde se tiene la mayor dimensión, a diferencia de las pruebas de pérdida de peso donde la probeta se colocó en forma horizontal (menor dimensión).

De acuerdo con la referencia ASTM G59 la técnica electroquímica de Rpl podría resultar no siempre apropiada para mediciones de la resistencia a la polarización lineal de todos los sistemas. La comparación de las velocidades de corrosión entre los resultados obtenidos mediante PP y Rpl, mostraron que en general para los casos expuestos en alto sulfato los valores estuvieron dentro del mismo orden de magnitud; mientras que en general para los casos expuestos en alto vanadio las diferencias fueron de un orden de magnitud. Algunas sugerencias en las acciones a tomar para que la técnica electroquímica pueda aplicarse con mayor confiabilidad han sido presentadas.

La comparación de resultados mostró algunos aspectos cualitativos donde se observó similitud, concluyéndose que la técnica de Rpl puede ser confiable en los siguientes aspectos:

- Comportamiento cualitativo de la velocidad de corrosión
- El efecto de la temperatura en la velocidad de corrosión
- Posibilidad de hacer comparaciones de las velocidades de corrosión entre dos aleaciones, respecto a cual de ellas es la más resistente.

Estas conclusiones están acotadas al estudio de dos aleaciones, es posible que se requiera de una muestra más grande para confirmar estos resultados.

Por lo anteriormente expuesto, puede concluirse que no es posible reemplazar confiablemente la técnica de pérdida de peso por la técnica electroquímica de Rpl, a menos que la información requerida sea a nivel cualitativo, o se tomen en cuenta las limitaciones de la técnica electroquímica anteriormente descritas. La técnica de pérdida de peso sigue siendo la más precisa en la obtención de resultados cuantitativos de la velocidad de corrosión de aleaciones metálicas, con lo cual se puede determinar la resistencia de los materiales y su selección en equipos de calderas que queman combustibles residuales.

Sobre los mecanismos de corrosión:

Los resultados de las micrografías y mapeos de las probetas corroídas, los resultados de los análisis de DRX, y los resultados de las técnicas aplicadas ayudaron a determinar mecanismos de corrosión de algunos de los sistemas que se estudiaron. Los diagramas de estos mecanismos se estructuraron de acuerdo con los mecanismos reportados por Wilson y Wong, en donde el primero propone un mecanismo característico para sales fundidas compuestas por vanadatos líquidos, y el segundo un mecanismo característico de una mezcla fundida compuesta por $V_2O_5-Na_2SO_4-xNa_2O$, para el cual propuso un proceso por sulfidación, a través del cual se derivaron otros sub-procesos que involucraron especies de azufre.

Los mecanismos propuestos en esta tesis para los casos expuestos en alto sulfato mostraron que el proceso de corrosión fue debido principalmente a oxidación y sulfidación en forma simultánea, y como proceso secundario la disolución de los óxidos metálicos. Las dos aleaciones desarrollaron principalmente un óxido de cromo como costra protectora, además la aleación HK-40m desarrolló una capa de óxido de silicio, aunque ésta no fue continua. En la capa de óxidos se observaron sulfuros disueltos, y las dos aleaciones presentaron sulfidación interna. El Incoloy-800 presentó una asociación del azufre con el níquel y con cromo, a pesar de que la concentración de cromo había sido disminuida por el proceso de oxidación, lo cual probablemente fue posible por su alta concentración de cromo. El HK-40m presentó sulfidación interna solamente asociada con el cromo. El Incoloy-800 a $700^\circ C$ sufrió un mayor grado de sulfidación interna que a $900^\circ C$, lo cual fue debido a la descomposición que sufre el Na_2SO_4 a temperaturas mayores a $880^\circ C$, donde el SO_3 tiende a volatilizarse, dejando una menor cantidad de sal, la cual se transforma en más básica y menos corrosiva. Es probable que en estos sistemas se formen eutécticos del tipo $Ni-Ni_3S_2$ o $Na_2SO_4-NiSO_4$, sin embargo aquí no fue posible demostrar con precisión su existencia por la falta de microanálisis en la región metal-costra,

aunque se evidencia una combinación entre el azufre y el níquel. La disolución de los óxidos metálicos se demostró con la presencia de Cr, Ni, y Fe en la capa compuesta por la mezcla corrosiva, donde el azufre y el sodio también estaban presentes. Adicionalmente, el Incoloy-800 presentó oxidación intergranular cuando fue expuesto en la mezcla con alta concentración de sulfato a 700°C, tal proceso fue observado en regiones más profundas de aquellas donde se presentó la sulfidación.

Aunque solo se analizó una probeta corroída del HK-40m expuesta en la mezcla alta en vanadio a 600°C, fue posible determinar los mecanismos de corrosión que imperan bajo estas condiciones. En cuanto a la costra protectora hubo evidencia de que estuvo formada principalmente por óxidos de cromo y níquel, y no de silicio como se observó en la exposición con la mezcla alta en sulfato. Lo cual muestra que esta aleación responde para su protección de diferente manera en presencia de mezclas corrosivas con concentraciones opuestas de Na_2SO_4 y V_2O_5 . Anticipando los resultados de los análisis de los productos de corrosión derivados de las pruebas con la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 realizados mediante DRX, se confirmó la presencia de compuestos tipo NV_3 y NV_6 , los cuales indujeron un proceso de oxidación acelerada y disolución de los óxidos metálicos, procesos que se comprobaron mediante los mapeos de los principales elementos del sistema. No hubo evidencia alguna de un proceso por sulfidación.

De acuerdo con lo reportado en este trabajo, fue posible corroborar algunos de los procesos que reportaron tanto Wilson como Wong, y se propone la secuencia y interdependencia de una serie de reacciones químicas y electroquímicas de los casos en estudio, además de otras particularidades que se encontraron como parte de los mecanismos de corrosión.

Sobre los análisis de los productos de corrosión mediante DRX :

Los productos de corrosión analizados se obtuvieron de la costra más interna de la superficie de las probetas de los ocho casos en estudio, y fueron analizados mediante difracción de rayos X. Puede concluirse que la capa de óxido que formaron ambos materiales estuvo compuesta principalmente por los siguientes óxidos: Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , y el NiO ; además de las espinelas: FeCr_2O_4 , NiFe_2O_4 , y NiCr_2O_4 . De acuerdo con estos productos de corrosión, las valencias de oxidación de los principales elementos que constituyeron las aleaciones que son el cromo, hierro y níquel son: +3, +3, +2 respectivamente. Sin embargo la aplicación de estas valencias en la conversión de resultados electroquímicos a pérdida de masa no dieron resultados satisfactorios, por lo que es necesario realizar un análisis más amplio de las diferentes interfases y secciones que componen a los productos de corrosión, esto con la finalidad de encontrar más especies involucradas en los procesos de oxidación.

Sobre los resultados de la técnica de impedancia electroquímica:

La técnica de IE proporcionó información sobre el mecanismo controlante en el proceso de corrosión de sistemas con sales fundidas a alta temperatura y sobre la cinética de corrosión. El objetivo en la aplicación de esta técnica fue estudiar las aleaciones Incoloy-800 y HK-40m

expuestos en las mezclas 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_4 y 80%mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 600, 700 y 900°C según la aleación. Los resultados se presentaron mediante diagramas de Nyquist, a través de los cuales se identificaron los pasos controlantes de cada caso en estudio. De los resultados obtenidos se concluye lo siguiente:

- Cuando las dos aleaciones se expusieron en la mezcla alta en sulfato, el proceso controlante que resultó fue difusivo y mixto, este comportamiento se debe a que el metal está separado del medio gaseoso por una capa relativamente gruesa de sal fundida, la cual en los casos a 700°C donde no se había alcanzado el punto de fusión de la mezcla, la existencia de esta capa limita aún más el suministro de especies oxidantes hacia la interfase, dando lugar a que la difusión de especies sea lenta.

- A diferencia de los casos en alto sulfato, los casos en alto vanadio mostraron un proceso controlado por transferencia de carga. Esto se explicó con base en las características de mayor acidez y corrosividad de la mezcla, debida a la mayor concentración de V_2O_5 que incrementa predominantemente las especies oxidantes derivadas del V_2O_4 y del V_2O_5 (V^{4+} y V^{5+}), las cuales son más electroactivas que el $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$. Otra condición que favorece la movilidad de las especies oxidantes es que la mezcla corrosiva se encuentra por encima de su punto de fusión, sobre todo a 900°C, donde rebasa su punto de fusión en 255°C. Aunque en estos casos la superficie metálica también posee una película de sal fundida, las características de ésta son muy diferentes a la capa de sales fundidas compuestas por alta concentración de sulfato de sodio, propiciando diferente proceso controlante. Por otra parte, y tomando en cuenta la mayor solubilidad que presentan los óxidos en sales que contienen altas concentraciones de vanadio, puede esperarse que la costra de óxidos cambie a porosa a medida que se incrementa el tiempo de exposición, dando lugar a que el transporte de cationes metálicos a través del óxido sea rápido y fácil.

Los resultados obtenidos sobre el mecanismo de corrosión controlante a través de la técnica de IE son de mucha ayuda para poder indicar la confiabilidad en los resultados de la velocidad de corrosión mediante Rpl, ya que determina cuando los procesos corrosivos son controlados por activación, condición necesaria en la aplicación de la ecuación de Stern-Geary.

Se presentó una comparación de resultados cinéticos obtenidos con IE y con Rpl. El análisis de resultados indicó que la resistencia de la solución adicionada a la resistencia a la polarización lineal, podría alterar la determinación de la densidad de corriente de corrosión, cuando R_s es significativa. En los casos aquí estudiados, solo el HK-40m expuesto en alto vanadio a 600°C presentó valores altos de la resistencia de la solución. Las diferencias mostradas entre las densidades de corriente obtenidas con IE y Rpl, son principalmente debidas a los factores de incertidumbre que presenta la técnica de Rpl.

Sobre los resultados de la técnica de ruido electroquímico:

Mediante la aplicación de la técnica de ruido electroquímico al estudio de las aleaciones Incoloy-800 y HK-40m expuestas en las sales fundidas 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_4 y 80% mol V_2O_5 -

$20\text{Na}_2\text{SO}_4$ en un intervalo de temperaturas de 600 a 900°C según la aleación, fue posible concluir lo siguiente:

Las dos aleaciones Ni-Cr-Fe mostraron cierto grado de corrosión localizada en forma de iniciación (nucleación) de picaduras al ser expuestas en la mezcla alta en sulfato a 700 y 900°C, observándose mayor actividad a la mayor temperatura. El Incoloy-800 presentó mayor actividad localizada respecto al HK-40m, inclusive a 900°C presentó propagación de picaduras, aunque a intervalos de tiempo muy grandes (aproximadamente cada 475 segundos). Esta mayor resistencia del HK-40m a corroerse localmente puede ser debida a su concentración de silicio, a su mayor contenido de cromo y menor contenido de níquel respecto al Incoloy-800. Los resultados de ruido electroquímico de las aleaciones expuestas en la mezcla alta en vanadio presentaron oscilaciones de ruido en corriente típicas de un sistema que se corroe en forma predominantemente generalizada.

Con base en estos resultados las mezclas corrosivas promueven los tipos de corrosión que se observaron en cada una de las aleaciones, siendo el $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, la especie activa que probablemente genera la nucleación de picaduras que se observó en los casos expuestos en alto sulfato. La mezcla alta en vanadio provoca un tipo de corrosión generalizada, por tanto las especies derivadas del V_2O_5 no son especies activas que provoquen un tipo de corrosión localizada en aleaciones Ni-Cr-Fe.

RECOMENDACIONES

El estudio de la corrosión por sales fundidas a alta temperatura es un fenómeno muy complejo que está en función de numerosas variables, tales como la temperatura, la concentración del agente corrosivo, la composición del medio ambiente gaseoso, el espesor de la capa del agente corrosivo sobre la superficie metálica, la composición de los materiales en estudio, y el tiempo de exposición. Por lo anterior, su estudio requiere de un esfuerzo enorme para poder correlacionar los resultados obtenidos a través de un gran número de técnicas tanto analíticas como experimentales para aportar información sobre el proceso de corrosión por sales fundidas. Por lo anterior, y con base en los resultados obtenidos a través del estudio realizado en esta tesis, se considera necesario ampliar y profundizar en los siguientes aspectos:

- Estudiar las aleaciones Incoloy-800 y HK-40m mediante la técnica de pérdida de peso en plazos más grandes, obteniendo cinéticas de corrosión diarias; esto con el propósito de determinar la posible pasivación de los materiales, ya que durante el tiempo de experimentación estudiado en esta tesis, esta conducta no se observó en ninguno de los materiales. Las mismas pruebas deberán hacerse bajo condiciones de gases, que simulen condiciones más reales de calderas que queman combustóleo.
- Realizar pruebas mediante la técnica electroquímica de Rpl, haciendo los ajustes necesarios para eliminar la resistencia de la solución.
- En la aplicación de la técnica de Rpl por períodos largos, donde se requiere aplicar la ecuación de Stern-Geary, la constante B deberá determinarse con un mayor número de pendientes Tafel, las cuales deberán obtenerse mediante curvas de polarización experimentales a lo largo de la duración de las pruebas. La técnica de Rpl, requiere la realización de pruebas potenciodinámicas por separado para la obtención de las pendientes Tafel.
- En el caso de pretender hacer comparaciones de velocidades de corrosión entre resultados obtenidos con la técnica de pérdida de peso y la electroquímica de Rpl, se sugiere tomar en consideración las sugerencias que se han plasmado en esta tesis a lo largo del capítulo III, lo cual probablemente encaminará a diferencias menos visibles.
- Los productos de corrosión que se analizaron mediante DRX, fueron colectados de una capa delgada y muy cercana a la superficie metálica, ya que el interés principal fue determinar los óxidos que se formaban sobre los materiales. Es necesario hacer un análisis más amplio de las diferentes capas de los productos de corrosión, esto con el propósito de determinar un mayor número de posibles valencias de oxidación, y un

mayor número de compuestos de disolución que ayuden en la propuesta de mecanismos de corrosión.

- Es necesario avanzar en la propuesta de modelos que caractericen diferentes mecanismos de corrosión que puedan presentarse al variar las condiciones experimentales. Tales condiciones deberán planearse considerando el fenómeno físico que se presenta en las calderas que queman combustibles pesados. Otros estudios que son elementos importantes en la propuesta de mecanismos de corrosión deben ser planteados para hacer contribuciones significativas, como ejemplo: microanálisis por espectrometría de rayos X de los perfiles de concentración de los elementos que forman al sistema a lo largo de la sección transversal de las probetas, análisis cuantitativos mediante MEB para determinar la composición de la costra de los productos de corrosión, análisis mediante DRX de los productos de corrosión de las capas externas de las probetas, estudios de oxidación de las aleaciones a las mismas temperaturas de prueba que las pruebas de corrosión, y análisis cualitativo y cuantitativo de las capas de óxido formadas sobre las superficies, y la determinación experimental de la basicidad de las mezclas fundidas.
- Las técnicas de impedancia y ruido electroquímico han sido aplicadas de manera limitada en estudios con sales fundidas a alta temperatura, es importante ampliar su aplicación de manera similar como ha sido aplicada a sistemas acuosos. Se hace necesaria su aplicación a sistemas donde se varíen las concentraciones de las sales fundidas, y quizás agregar algunas otras especies como el NaCl, que puedan provocar corrosión localizada o variar los mecanismos controlantes en el fenómeno de corrosión. En esta tesis, las pruebas realizadas con estas dos técnicas tuvieron una duración de 24 horas, sería interesante ampliar el tiempo de experimentación para observar probables cambios en los mecanismos de corrosión.
- Estudiar un mayor número de aleaciones metálicas Ni-Cr-Fe con algunos otros aleantes en concentraciones significativas, bajo el mismo esquema de estudio llevado a cabo en esta tesis. Los resultados de un variado número de aleaciones daría la pauta para poder correlacionarlos y apoyar la propuesta de mecanismos de corrosión .
- Realizar análisis termodinámicos de mezclas sulfato-vanadato para construir diagramas de estabilidad de fases y diagramas de concentración de equilibrio, bajo diferentes condiciones, las cuales deberán estar dentro de los parámetros que se manejan en calderas que queman combustóleo.

APÉNDICE A

Espectros de Difracción de Rayos X de los Productos
de Corrosión del Incoloy-800 y del HK-40m.

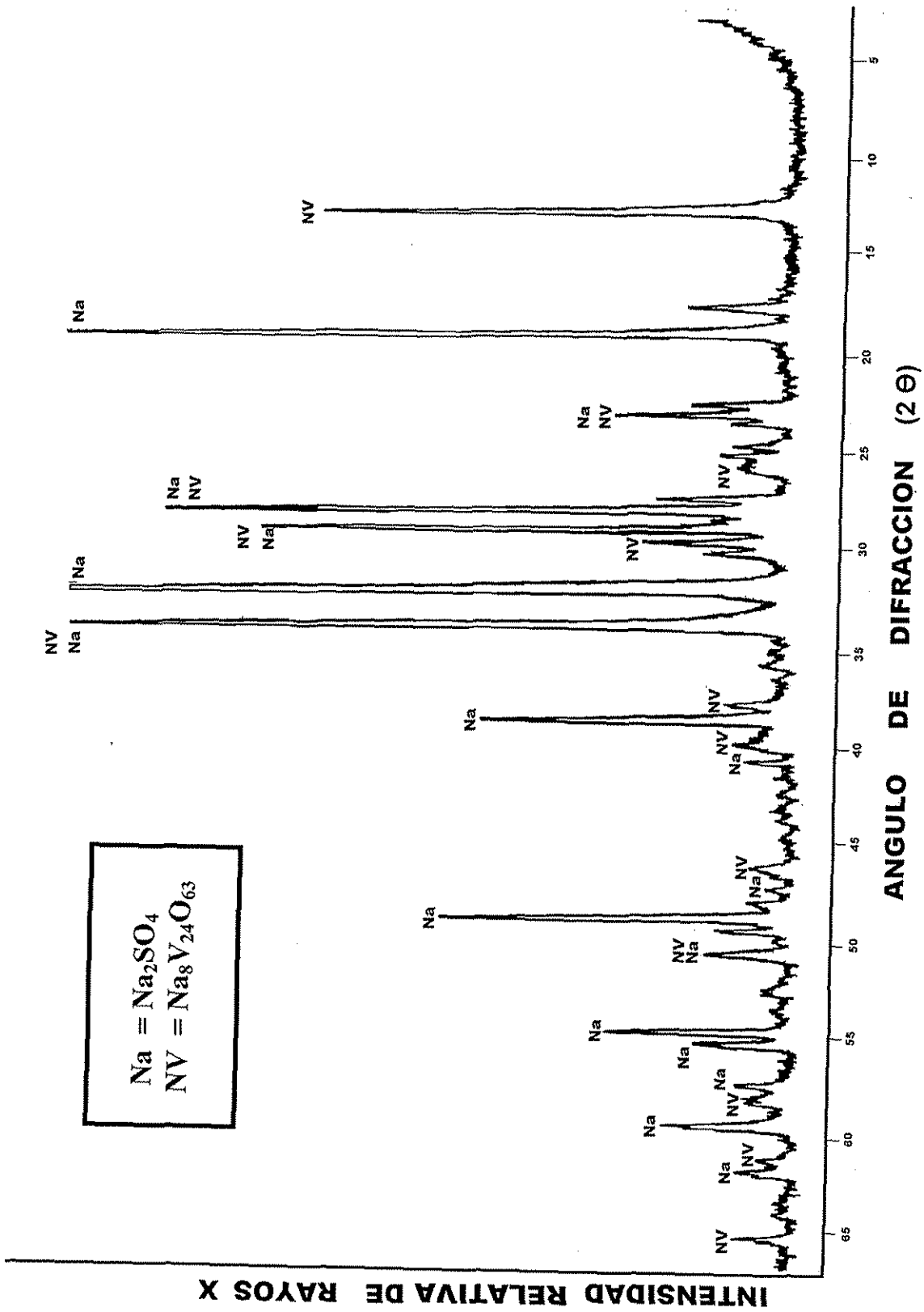


Figura A.1. Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión del Incoloy-800 expuesto 1 día en la mezcla 80% mol Na₂SO₄-20V₂O₅ a 700°C.

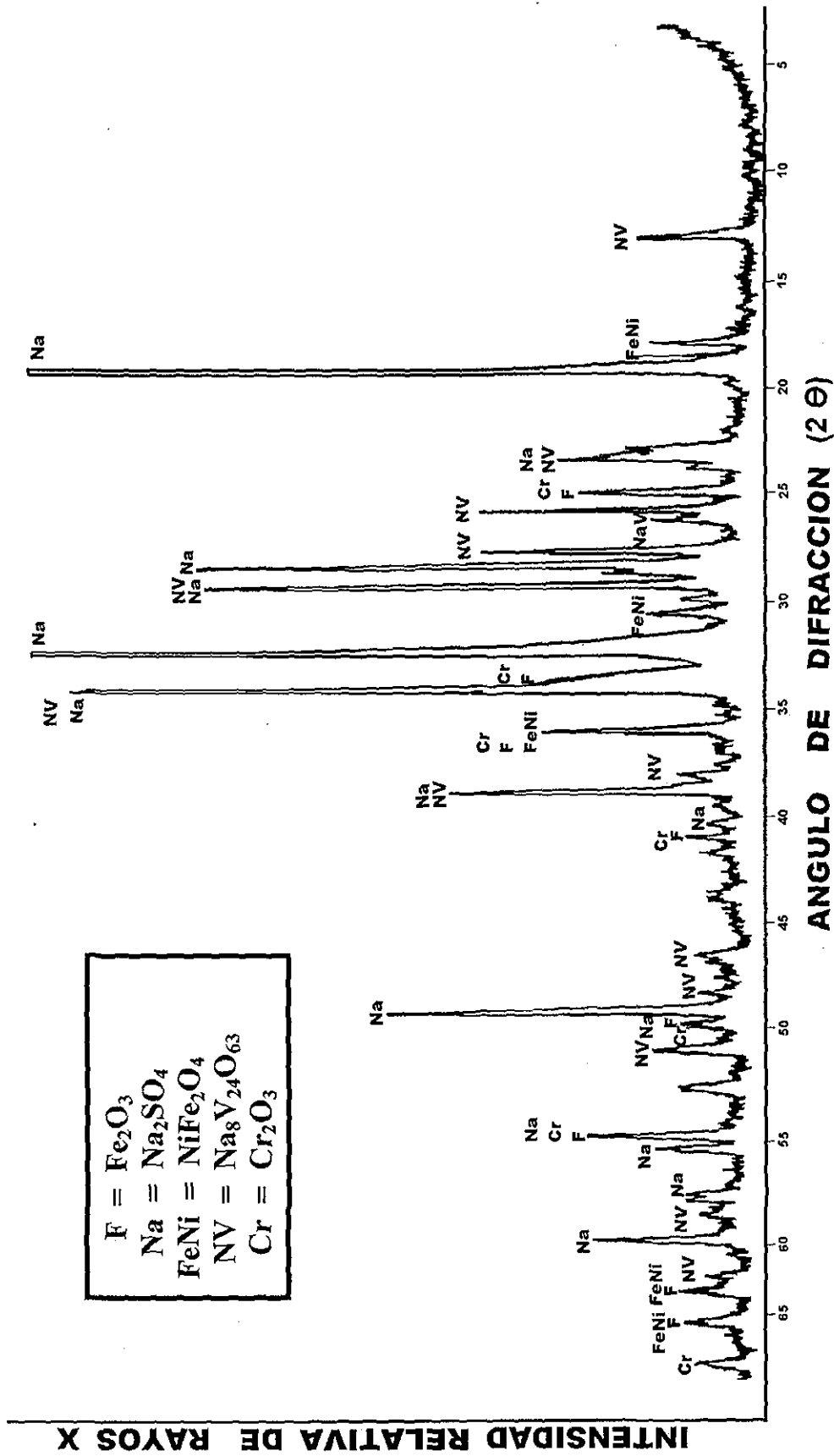


Figura A.2. Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión del Incoloy-800 expuesto 5 días en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700°C.

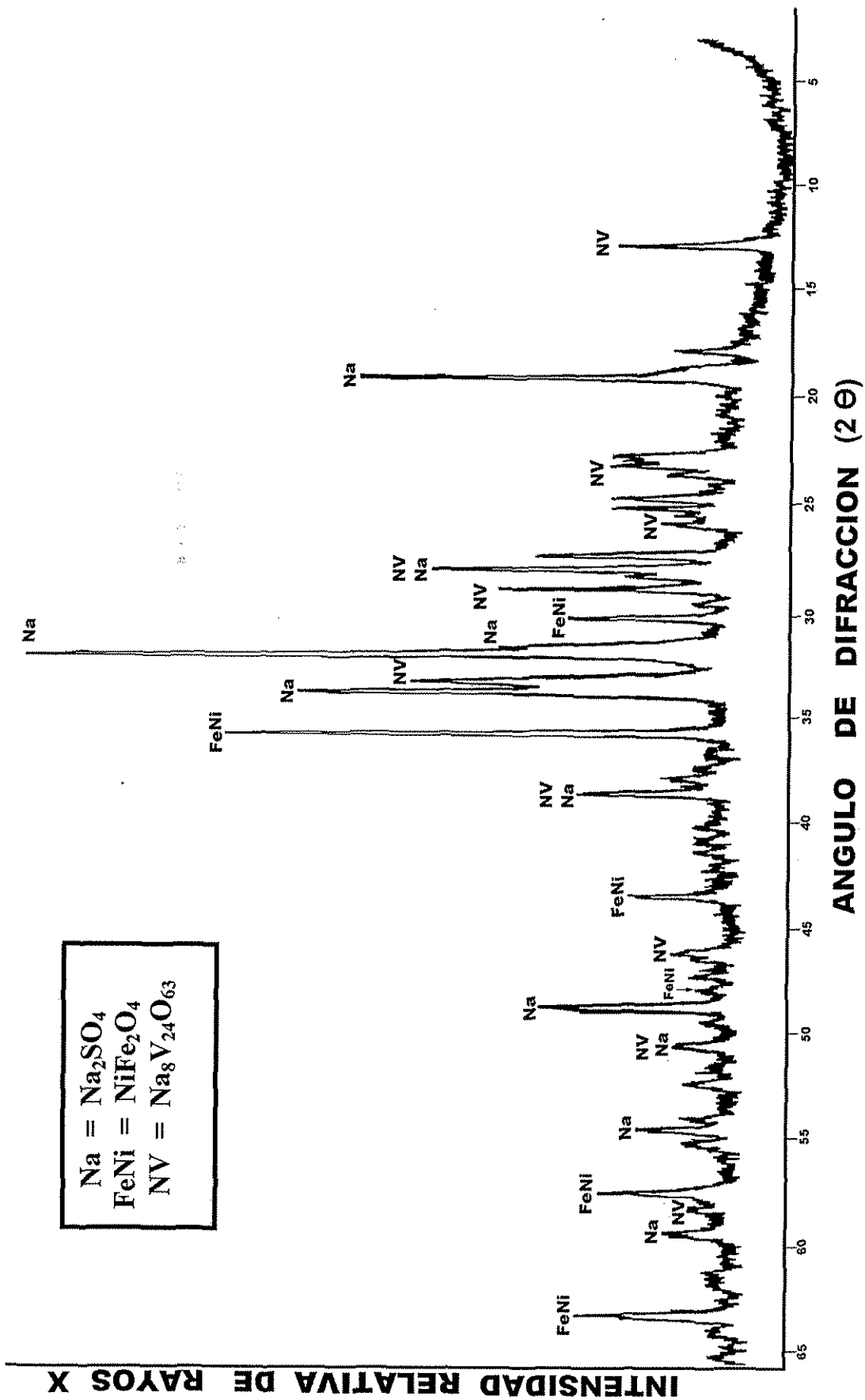


Figura A.3. Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión del Incoloy-800 expuesto 10 días en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700°C.

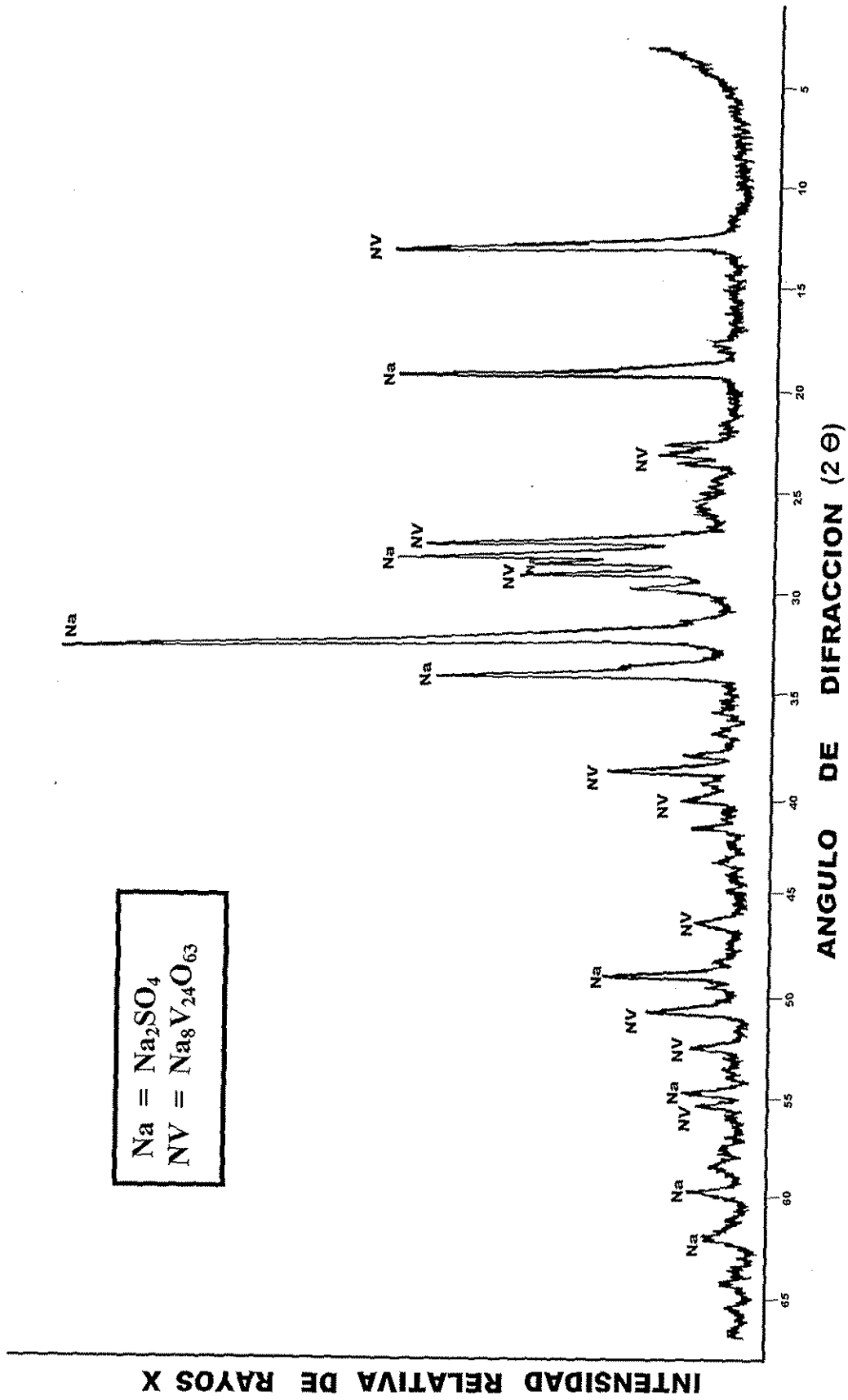


Figura A.4. Espectro de difracción rayos X de los productos de corrosión del Incoloy-800 expuesto 1 día en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 - V_2O_5 a 900°C .

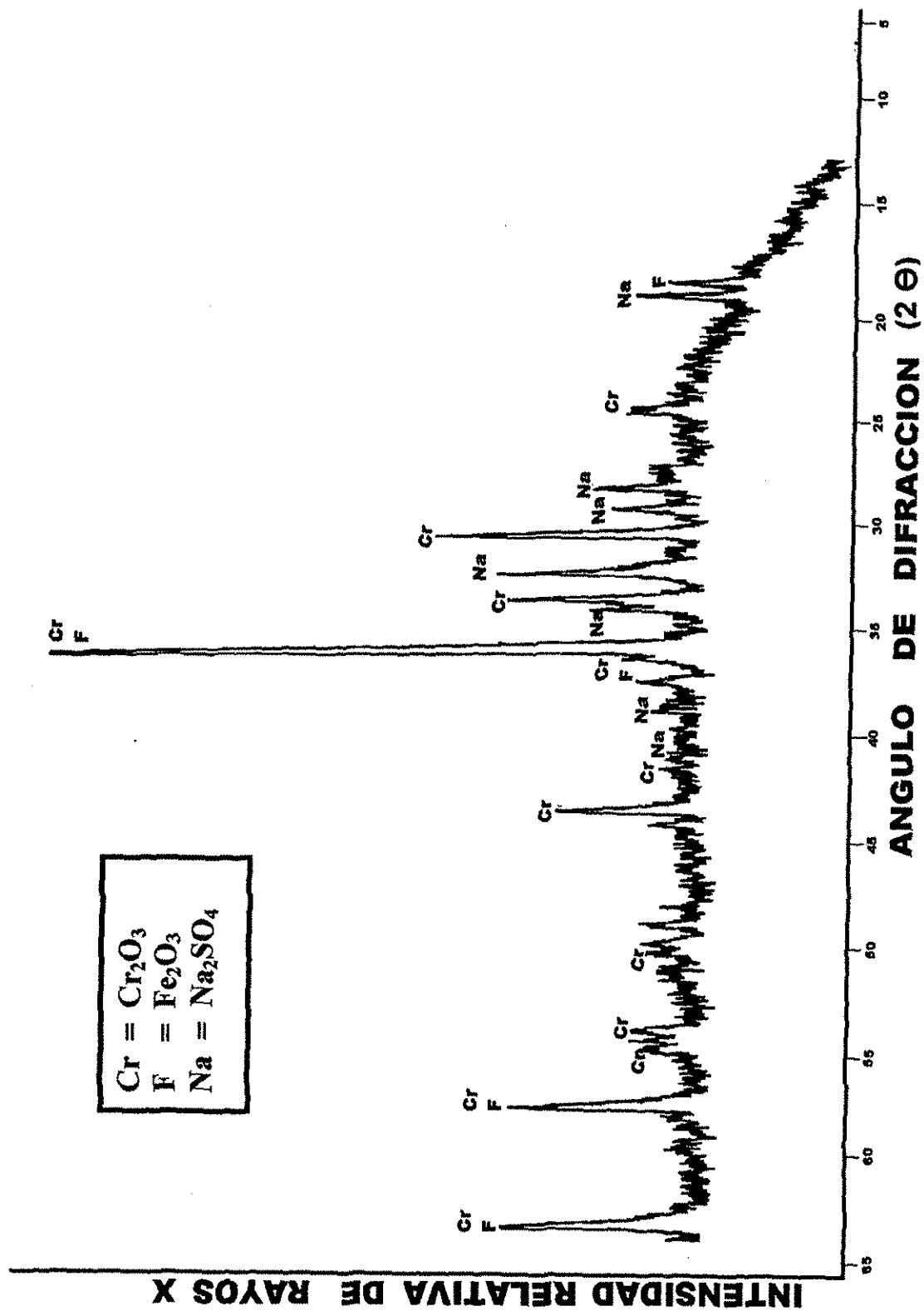
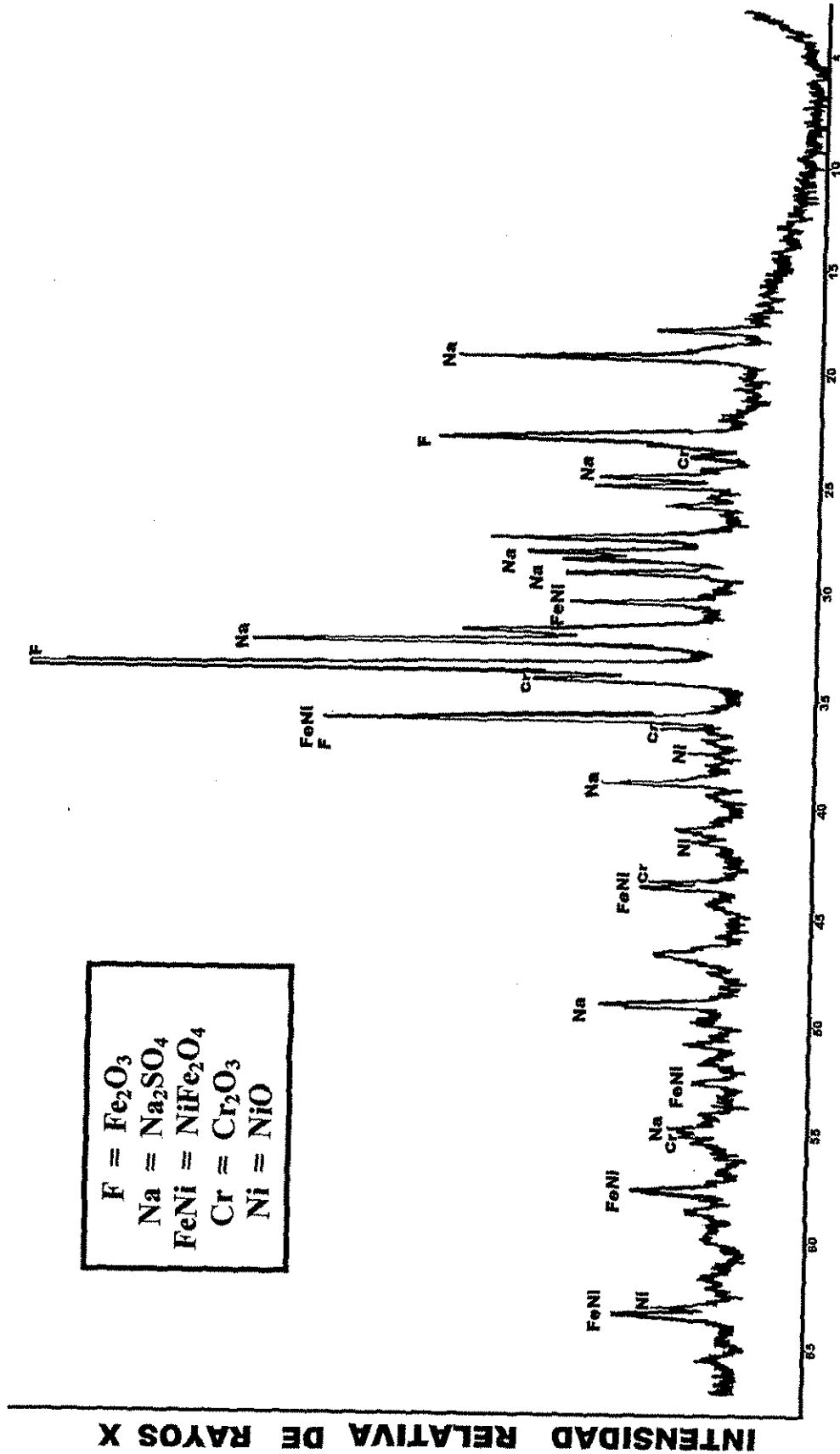


Figura A.5. Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión del Incoloy-800 expuesto 5 días en la mezcla 80% mol Na₂SO₄-20V₂O₅ a 900°C.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura A.6. Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión del Incoloy-800 expuesto 10 días en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20% V_2O_5 a 900°C.

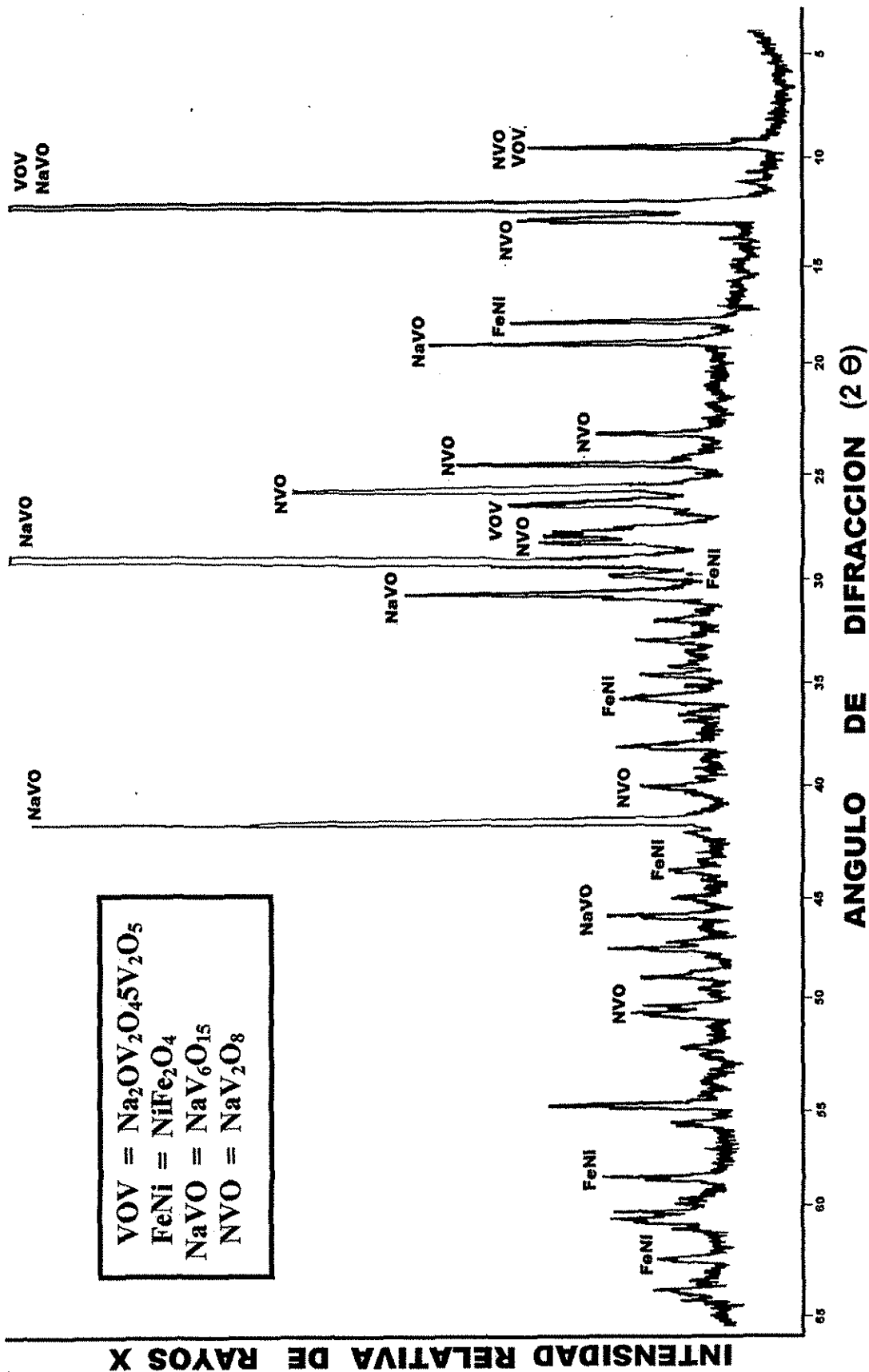


Figura A.7. Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión del Incoloy-800 expuesto 1 día en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 700°C.

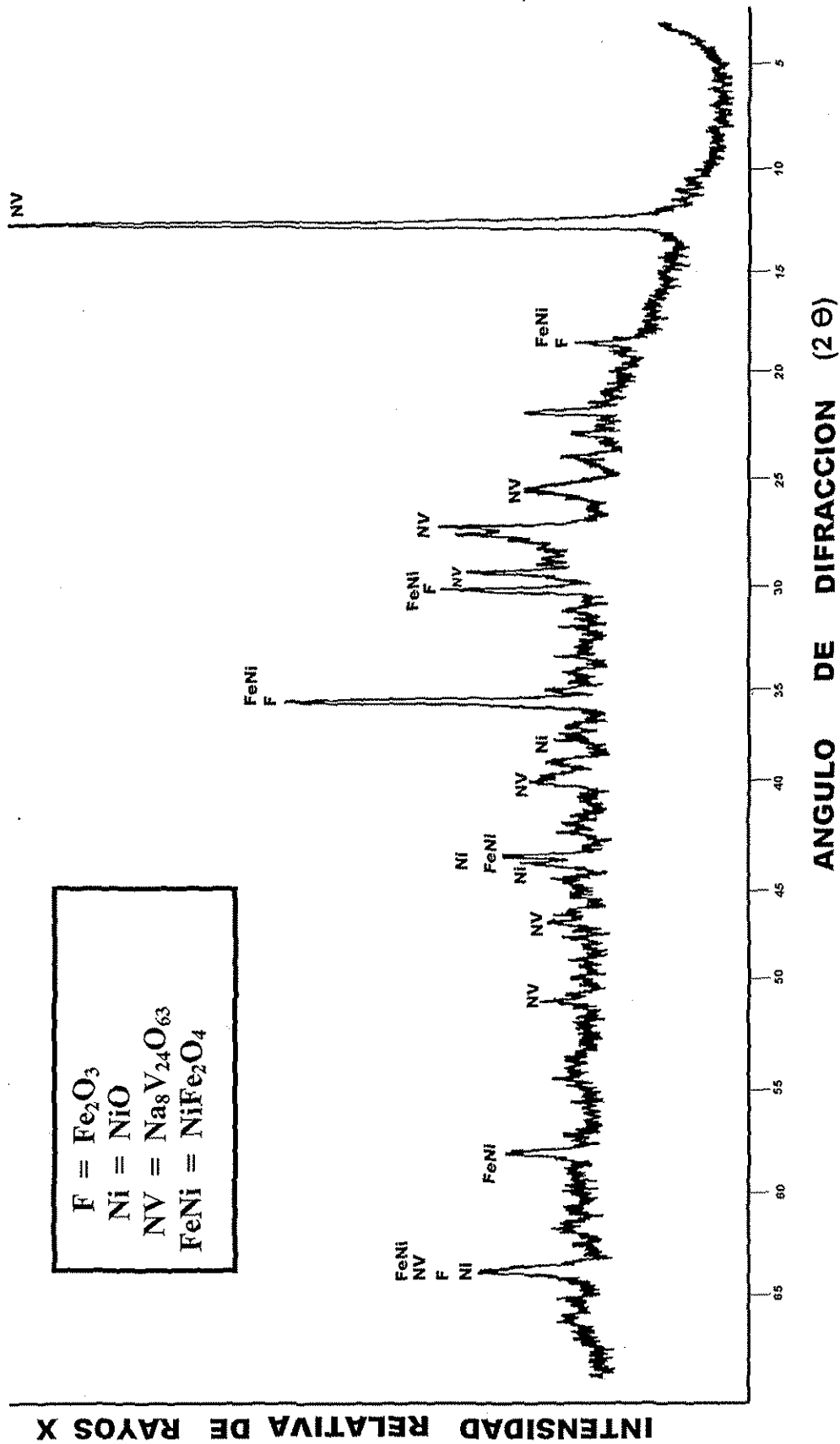


Figura A.8. Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión del Incoloy-800 expuesto 5 días en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 700°C.

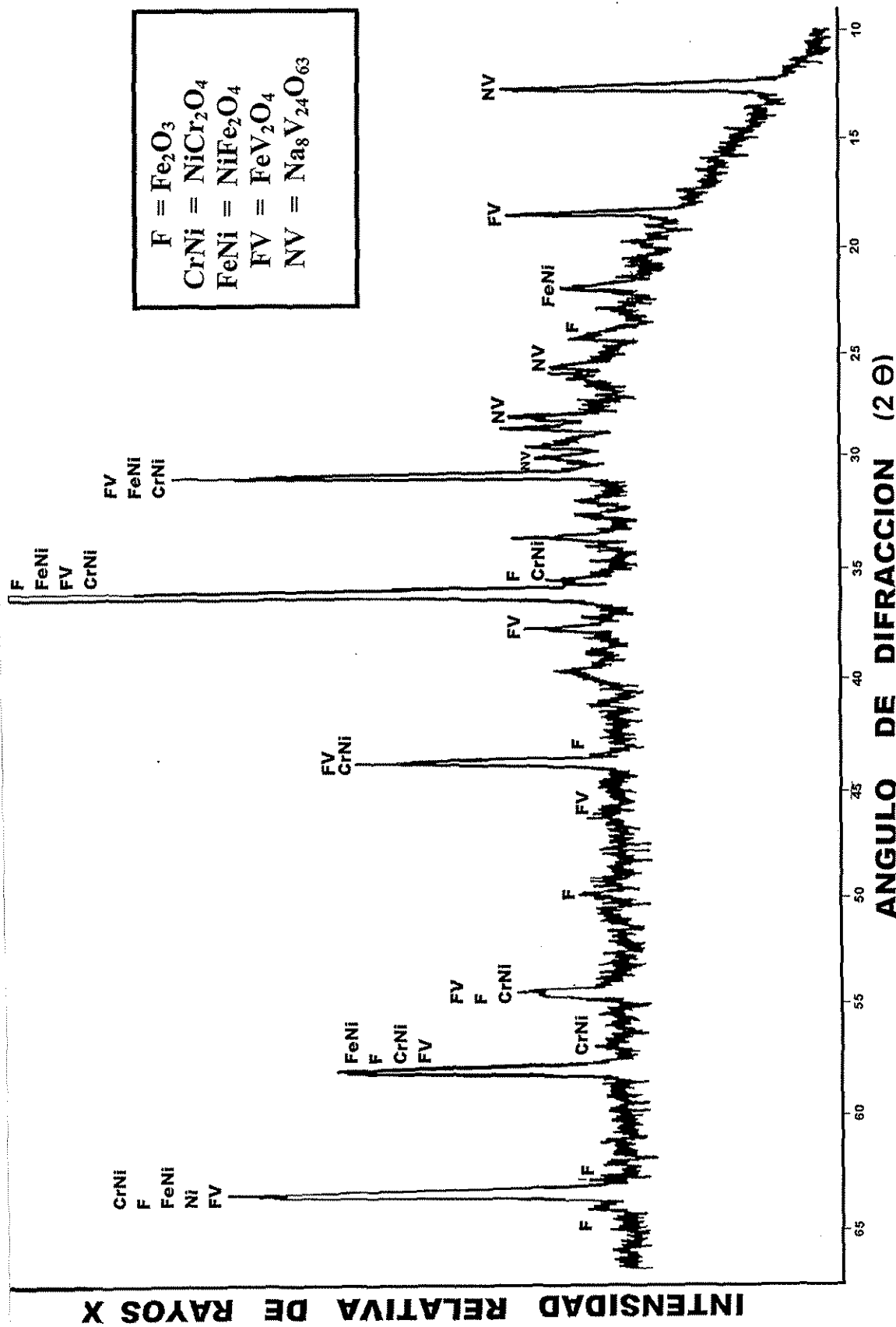


Figura A.9. Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión del Incoloy-800 expuesto 10 días en la mezcla 80% mol V_2O_5 - Na_2SO_4 a 700°C.

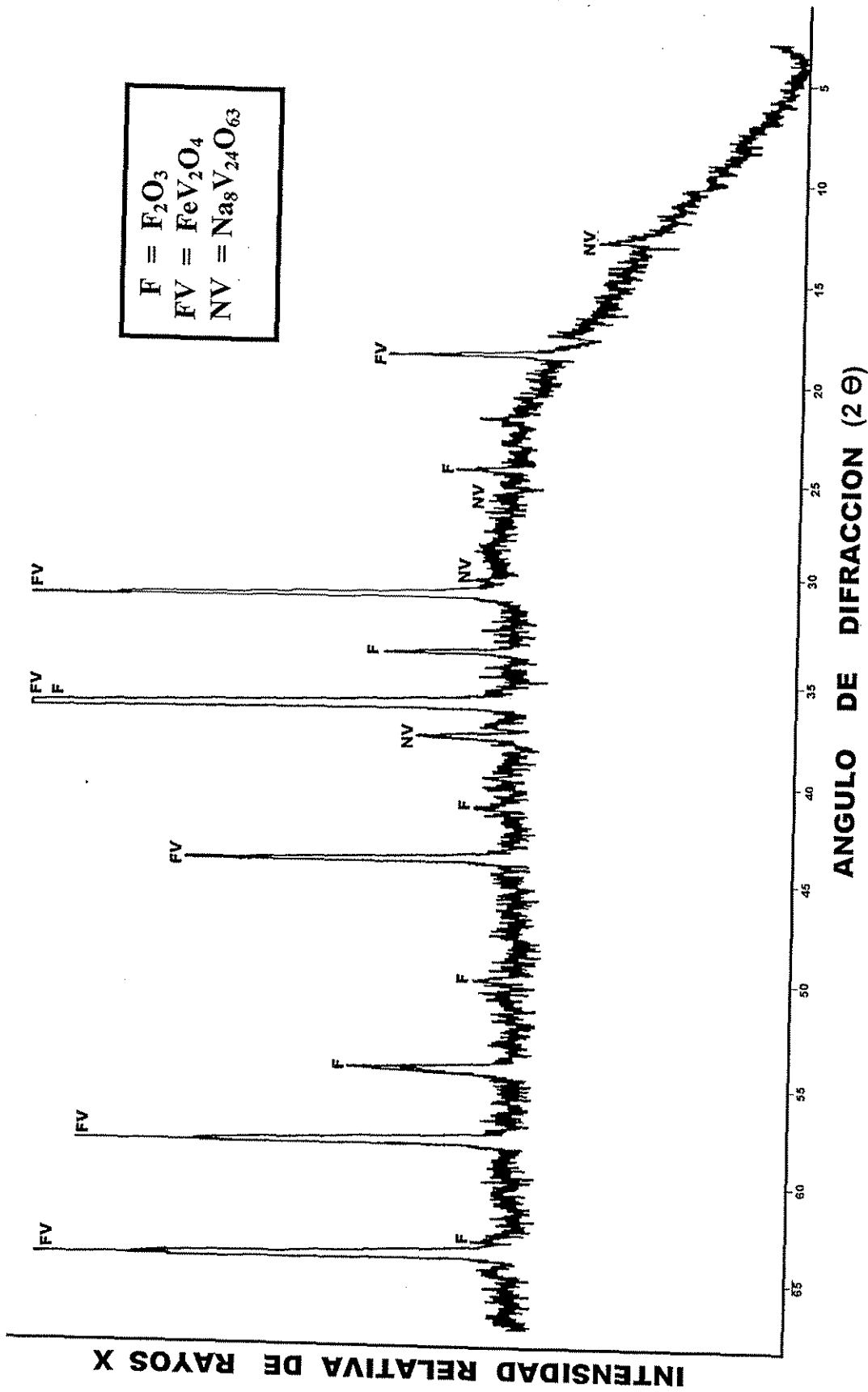


Figura A.10. Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión del Incoloy-800 expuesto 1 día en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 900°C.

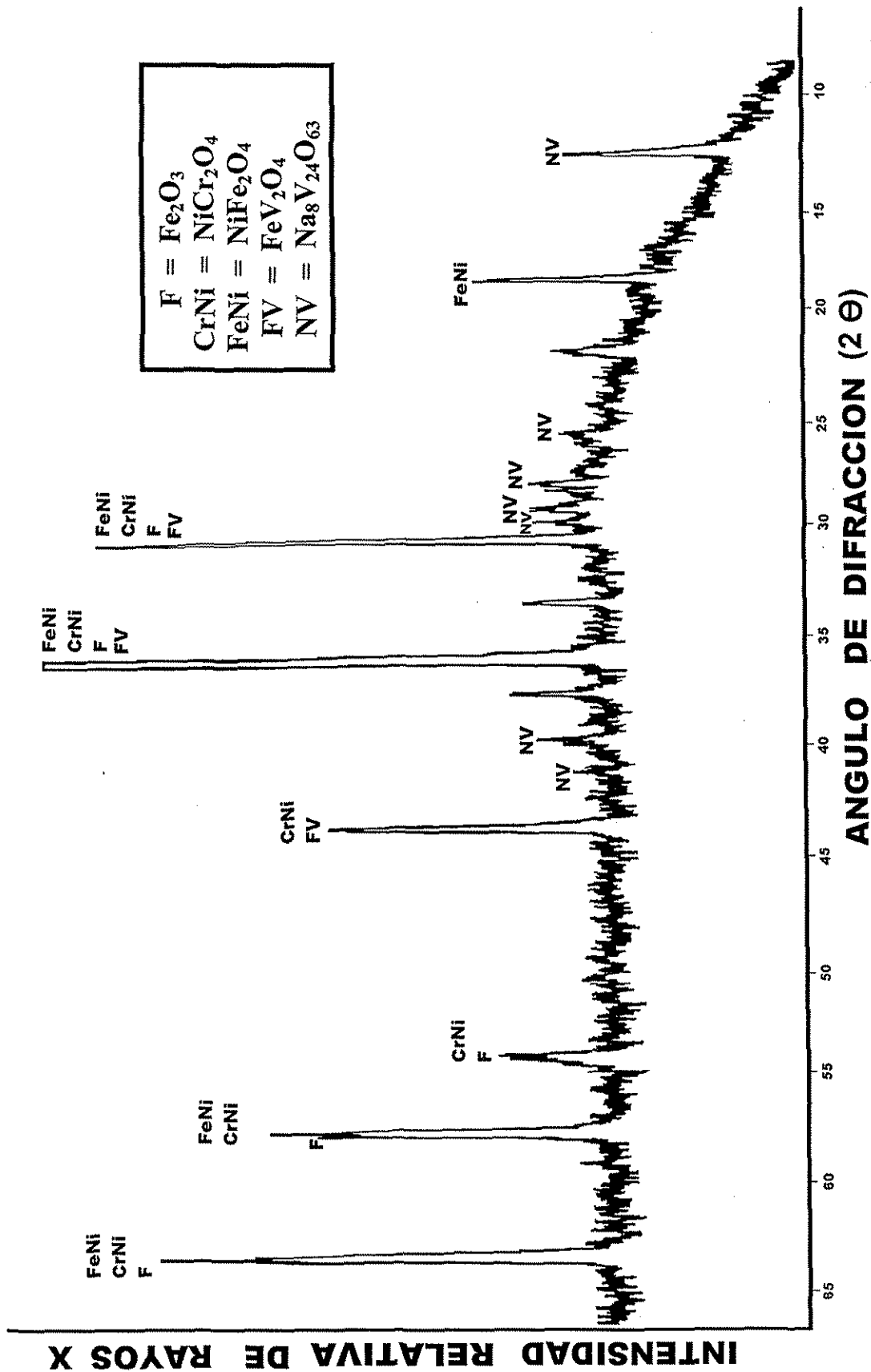


Figura A.11. Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión del Incoloy-800 expuesto 5 días en la mezcla 80% mol V₂O₅-20Na₂SO₅ a 900°C.

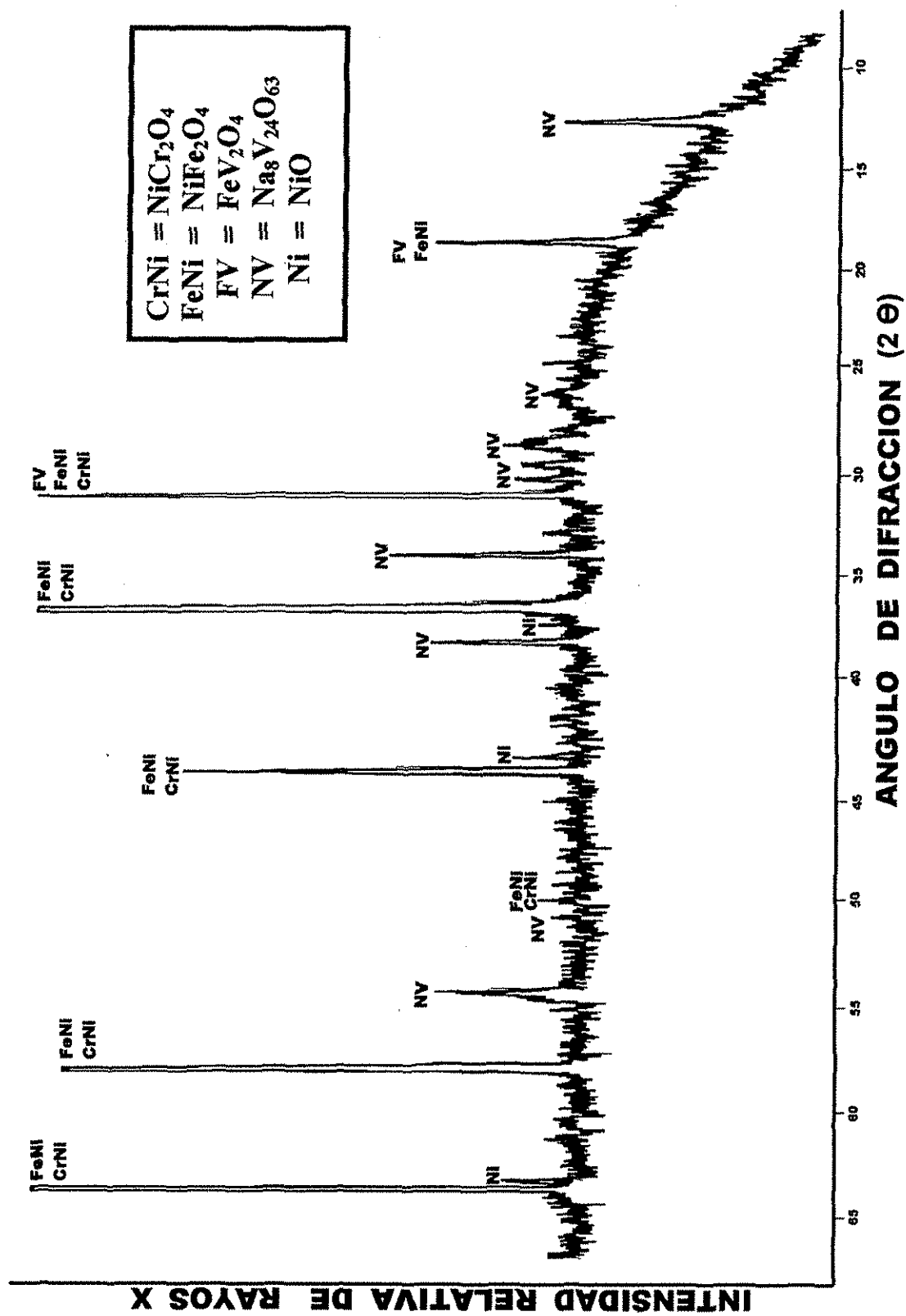


Figura A.12. Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión del Incoloy-800 expuesto 10 días en mezcla 80%mol V₂O₅-20Na₂SO₄ a 900°C.

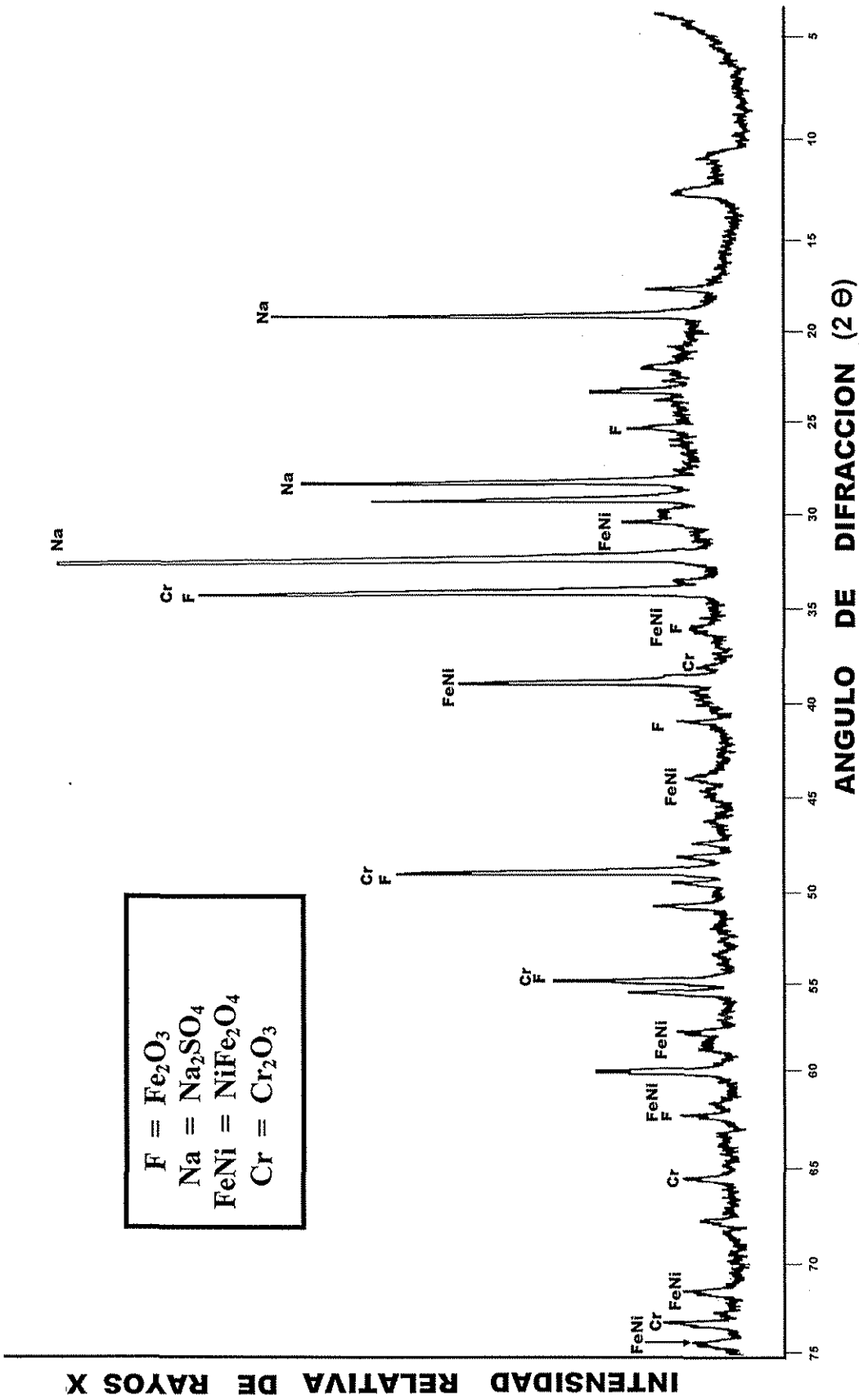


Figura A.13. Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión del HK-40m expuesto 1 día en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 700°C.

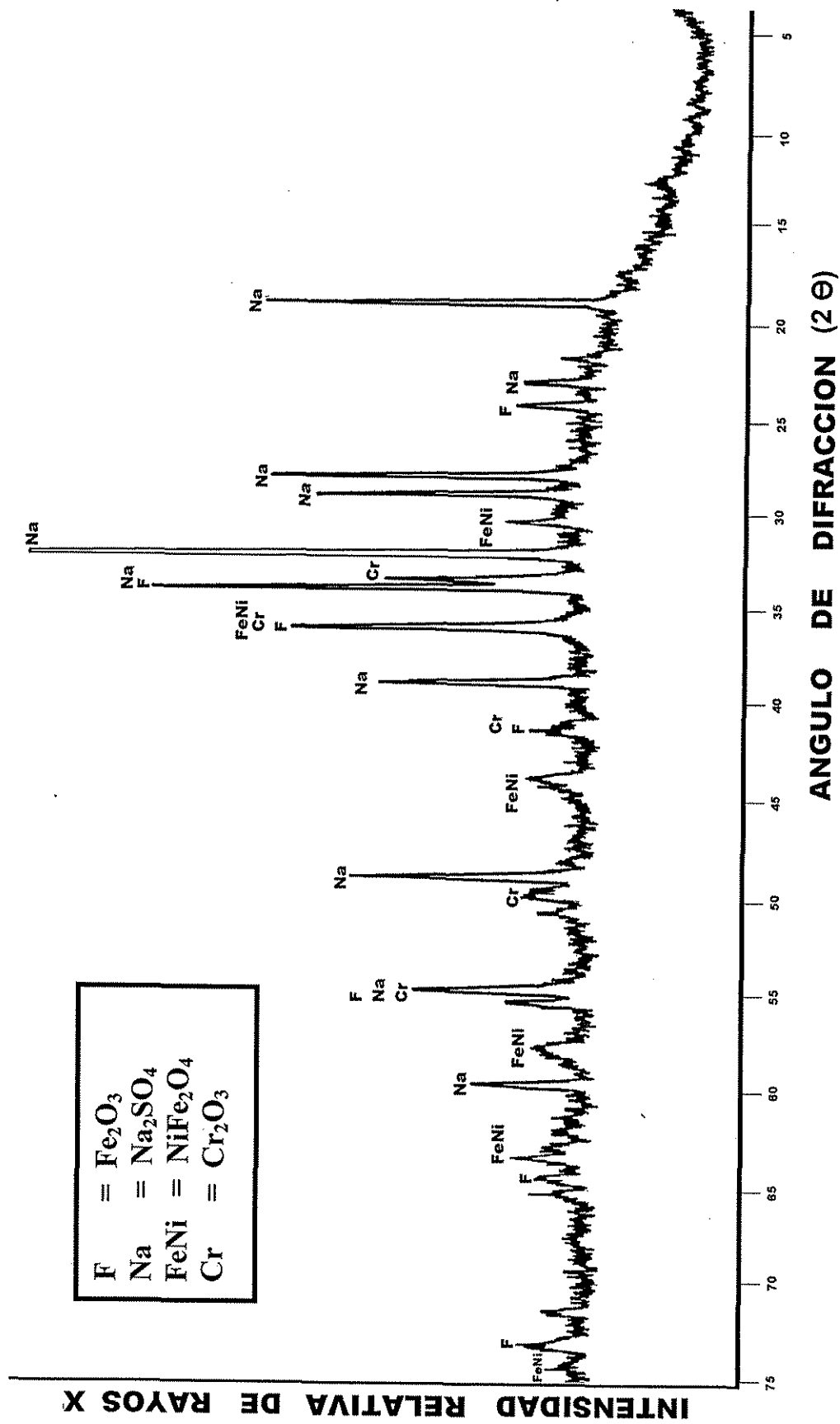


Figura A.14. Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión del HK-40m expuesto 5 días en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20% V_2O_5 a 700°C.

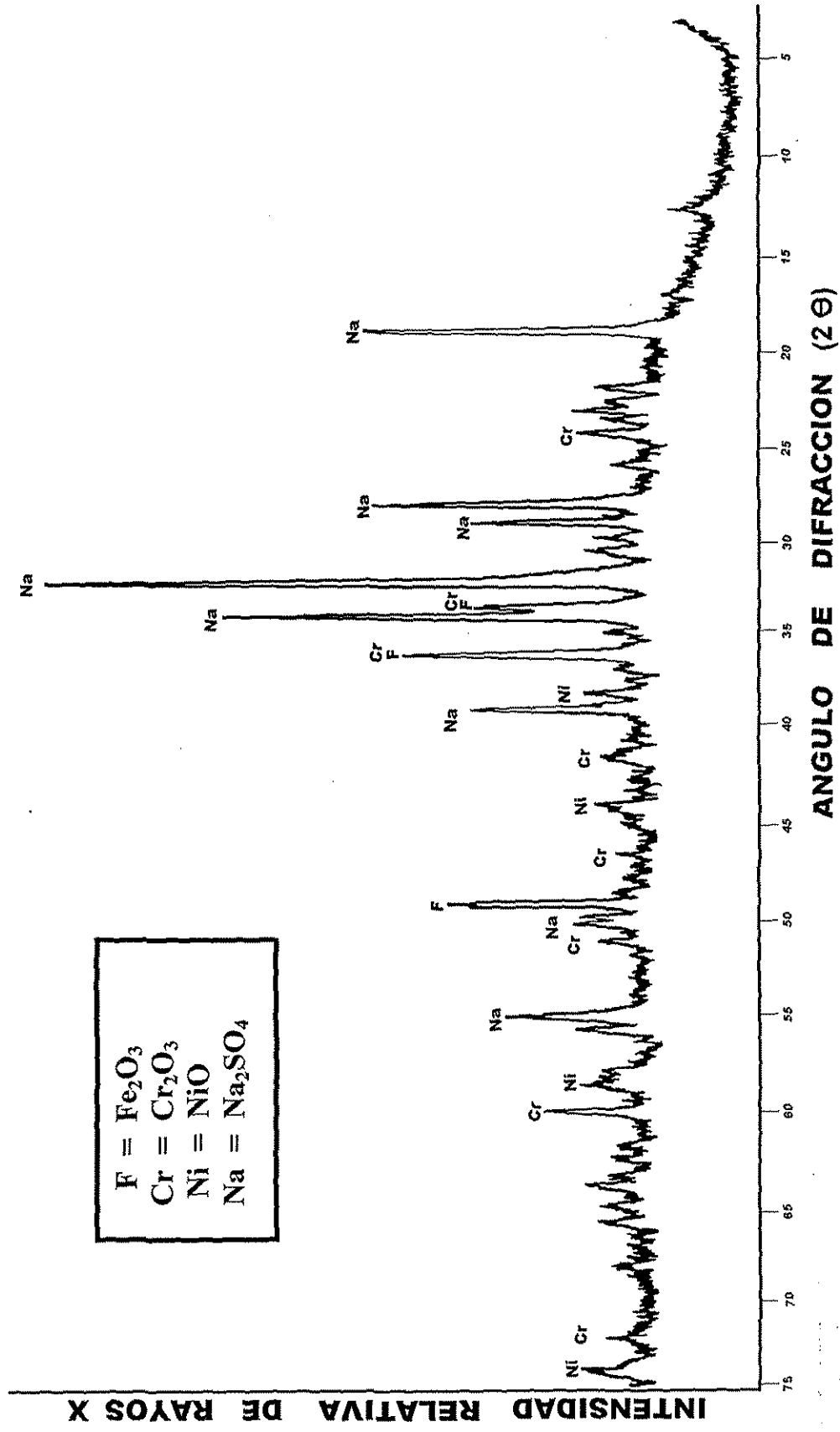


Figura A.15. Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión del HK-40m expuesto 10 días en la mezcla 80% mol Na₂SO₄-20V₂O₅ a 700°C.

INTENSIDAD RELATIVA DE RAYOS X

F = Fe_2O_3
Na = Na_2SO_4
Cr = Cr_2O_3
FeCr = FeCr_2O_4

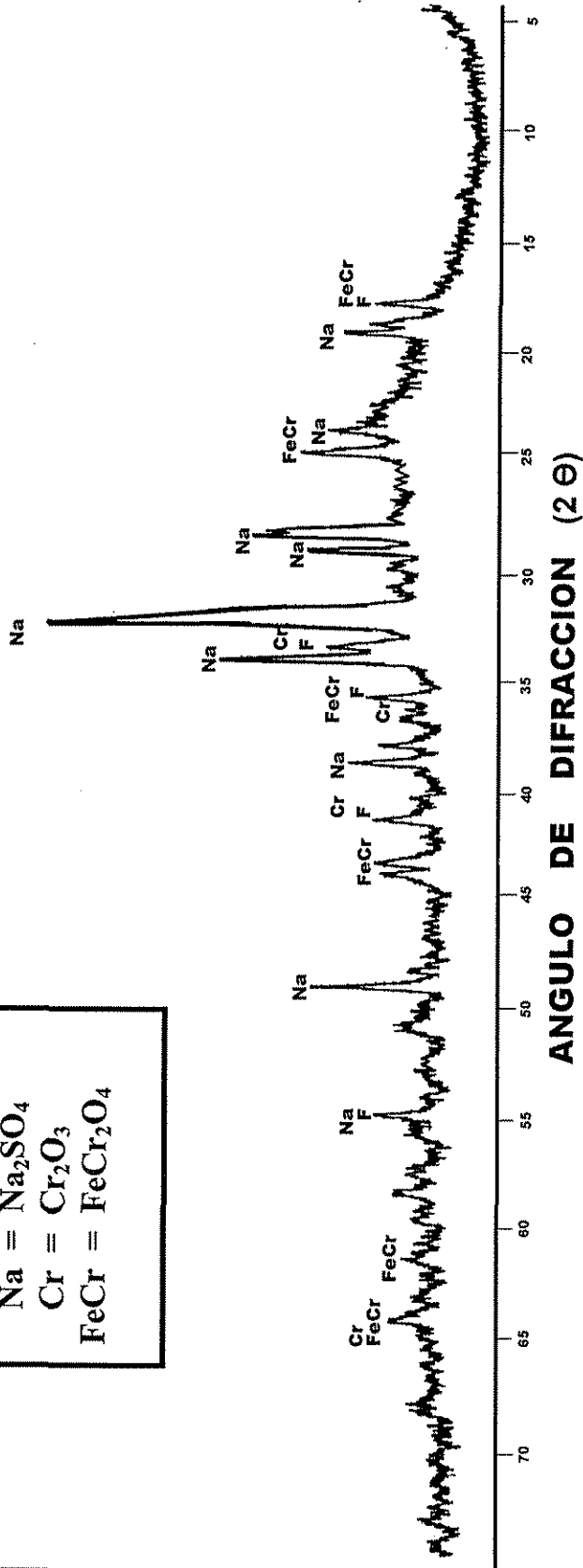


Figura A.16. Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión del HK-40m expuesto 1 día en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 - V_2O_5 a 900°C .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

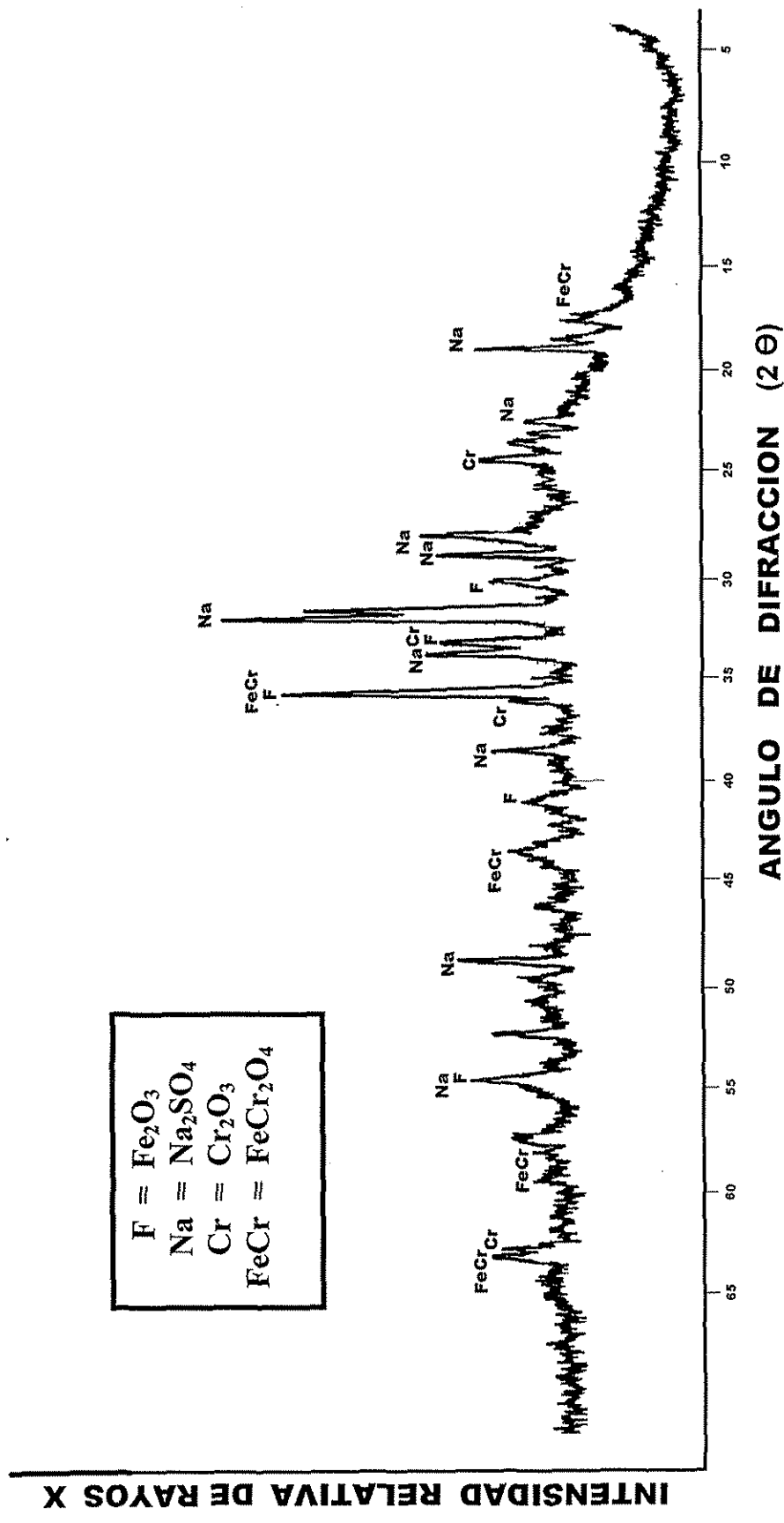


Figura A.17. Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión del HK-40m expuesto 5 días en la mezcla 80% mol Na_2SO_4 -20 V_2O_5 a 900°C.

INTENSIDAD RELATIVA DE RAYOS X

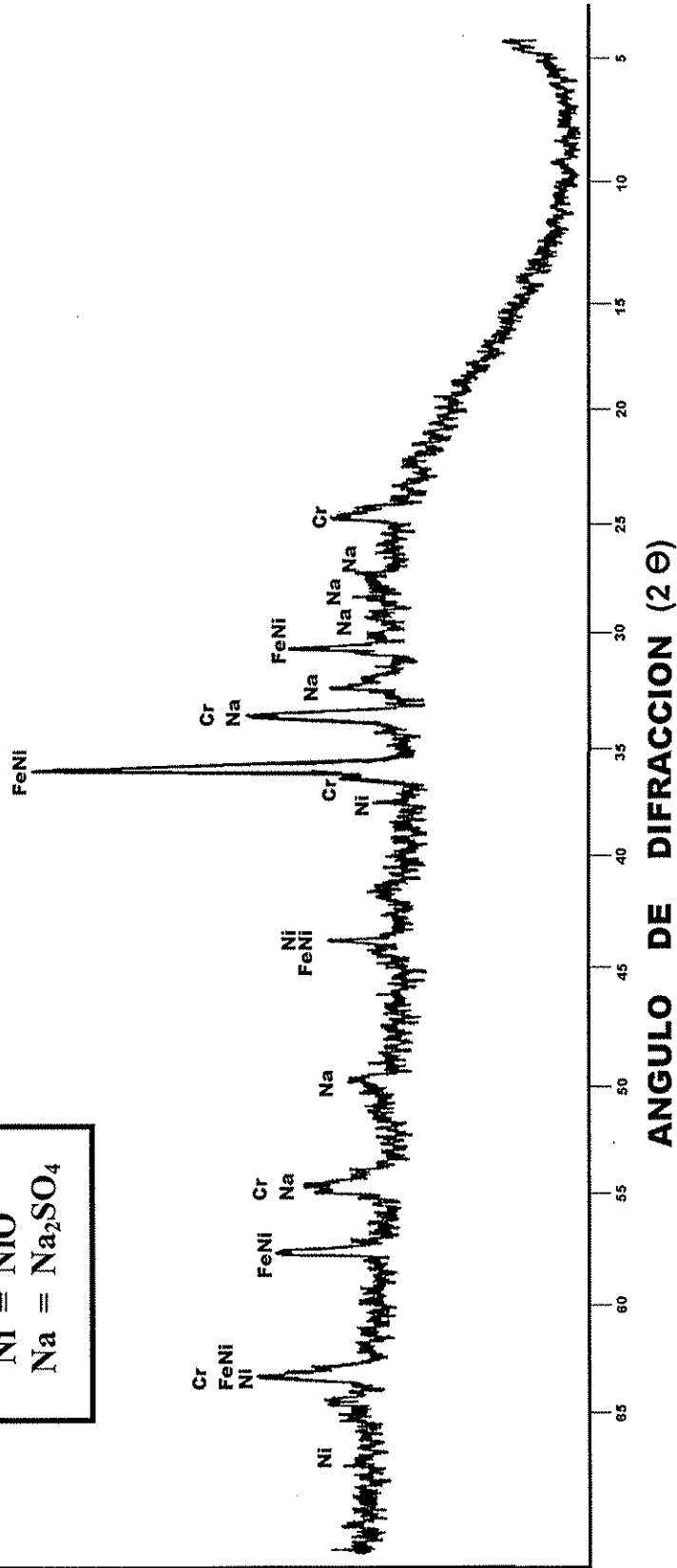
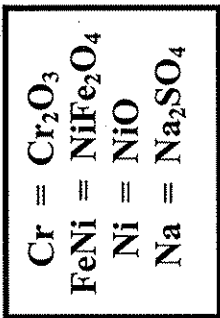


Figura A.18. Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión del HK-40m expuesto 10 días en la mezcla 80% mol Na₂SO₄-20V₂O₅ a 900°C.

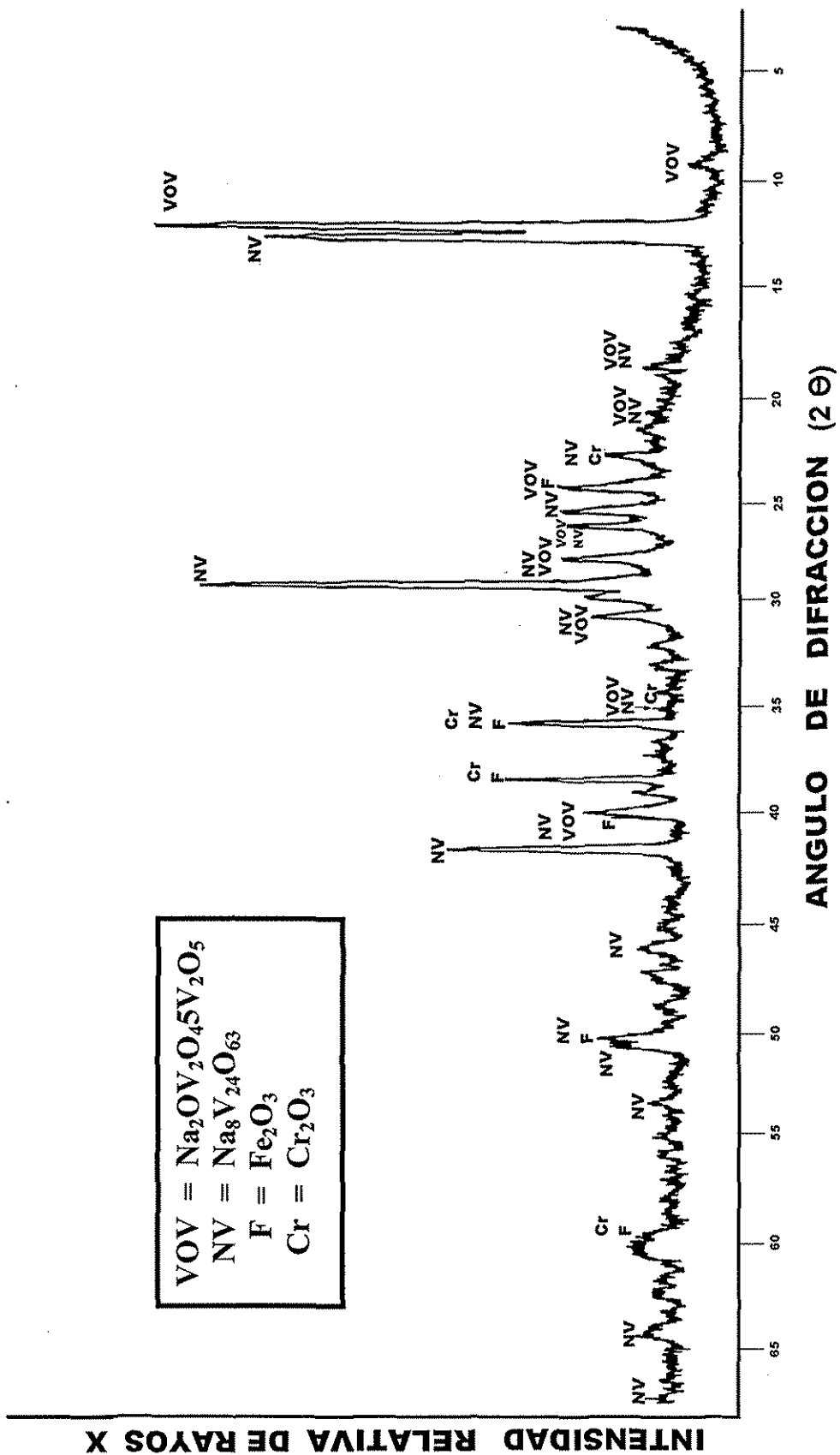


Figura A.19 Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión del HK-40m expuesto 1 día en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 600°C.

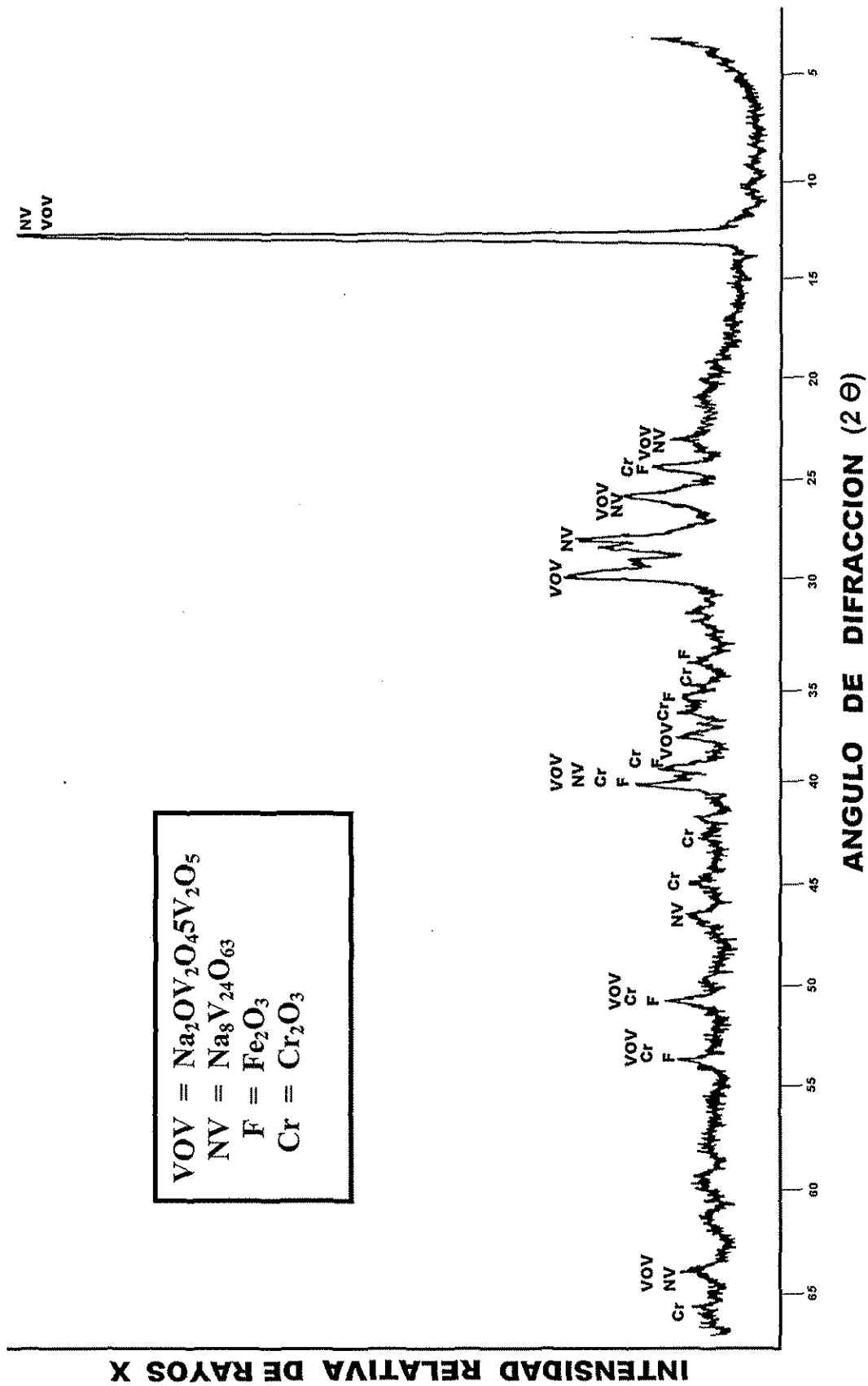


Figura A.20 Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión del HK-40m expuesto 5 días en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20% Na_2SO_4 a 600°C.

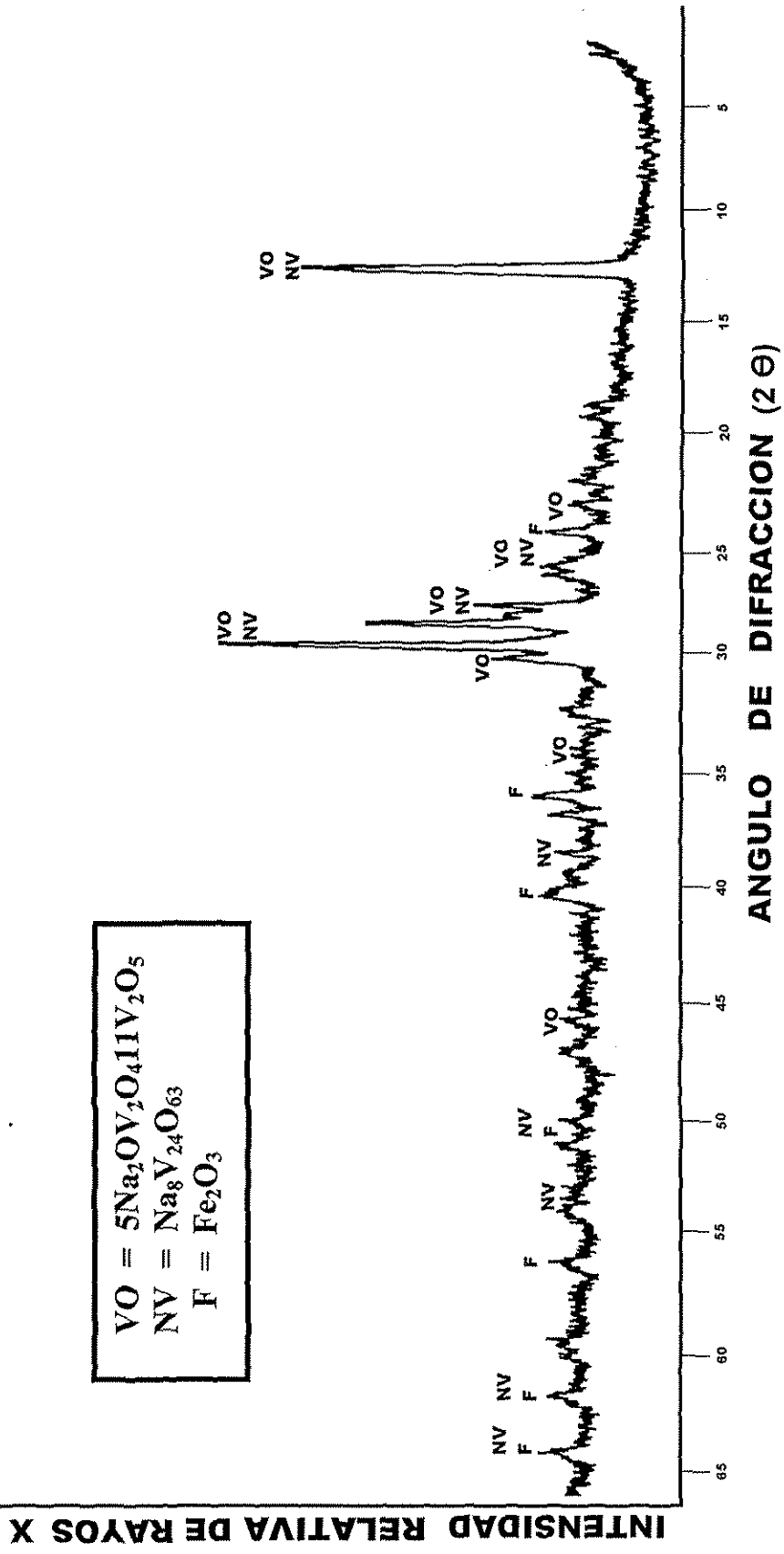


Figura A.21. Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión del HK-40m expuesto 10 días en la mezcla 80% mol $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{SO}_4$ a 600°C.

INTENSIDAD RELATIVA DE RAYOS X

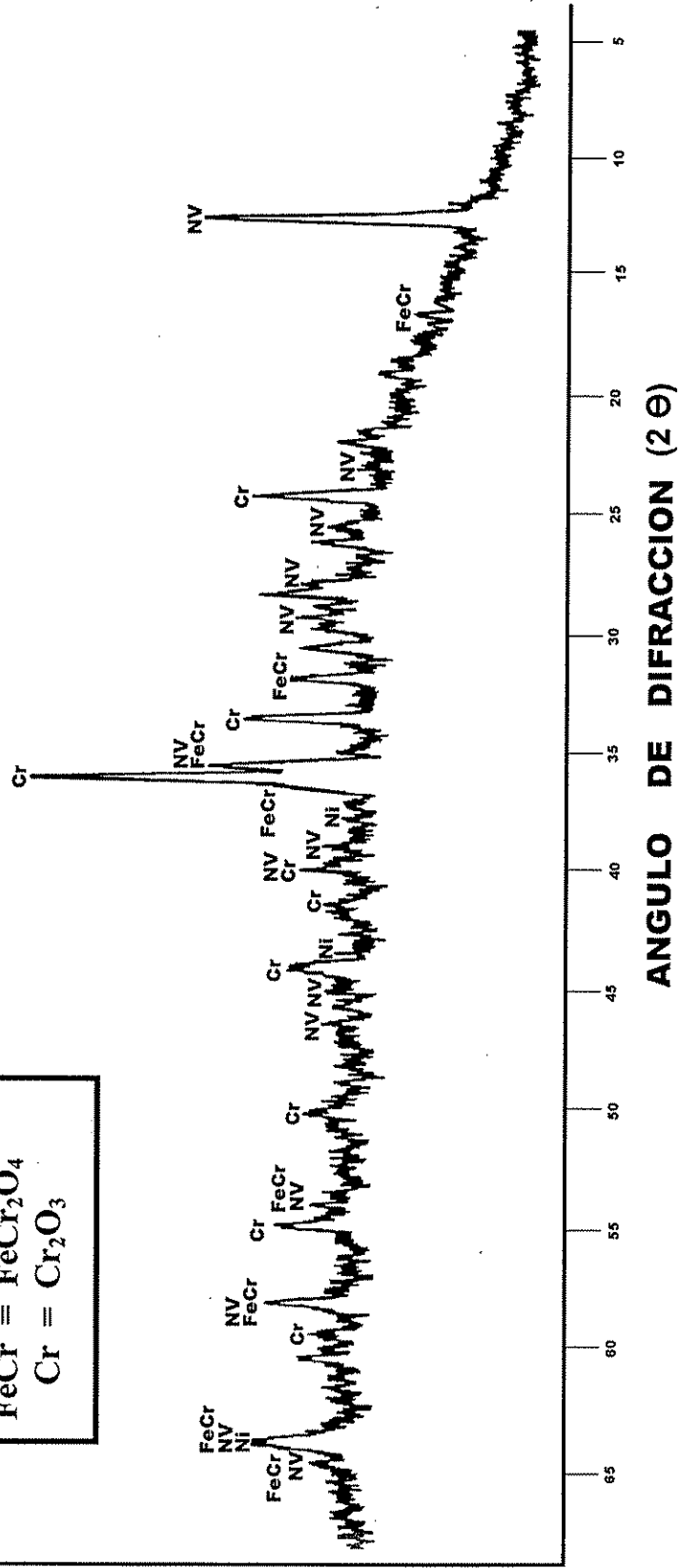
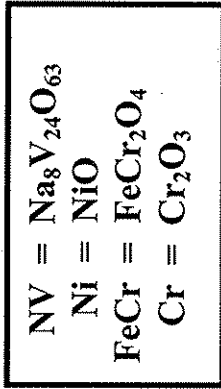


Figura A.22. Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión del HK-40m expuesto 1 día en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 700°C.

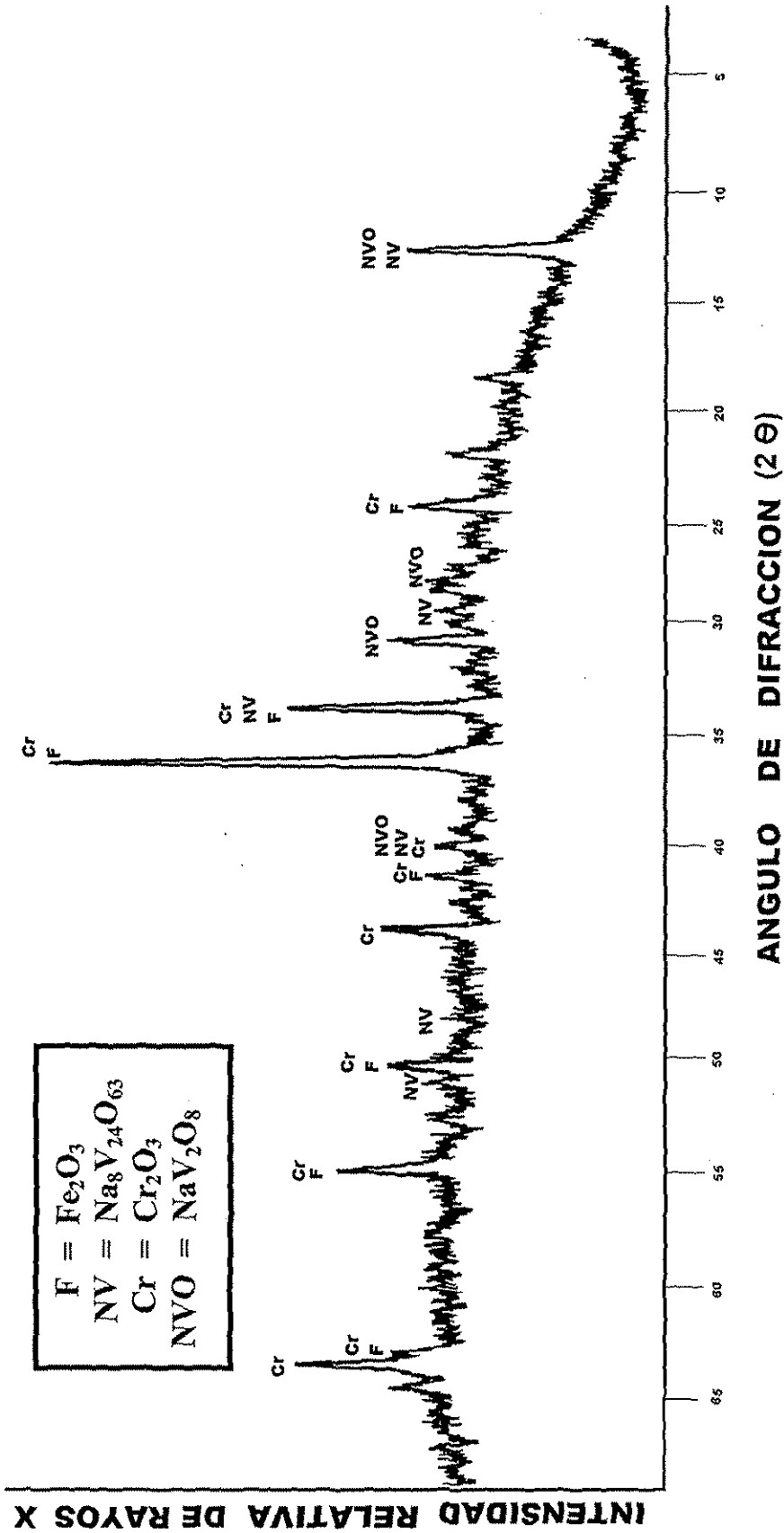


Figura A.23. Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión del HK-40m expuesto 5 días en la mezcla 80% mol V_2O_5 -20 Na_2SO_5 a 700°C.

CON
 DE ORIGEN

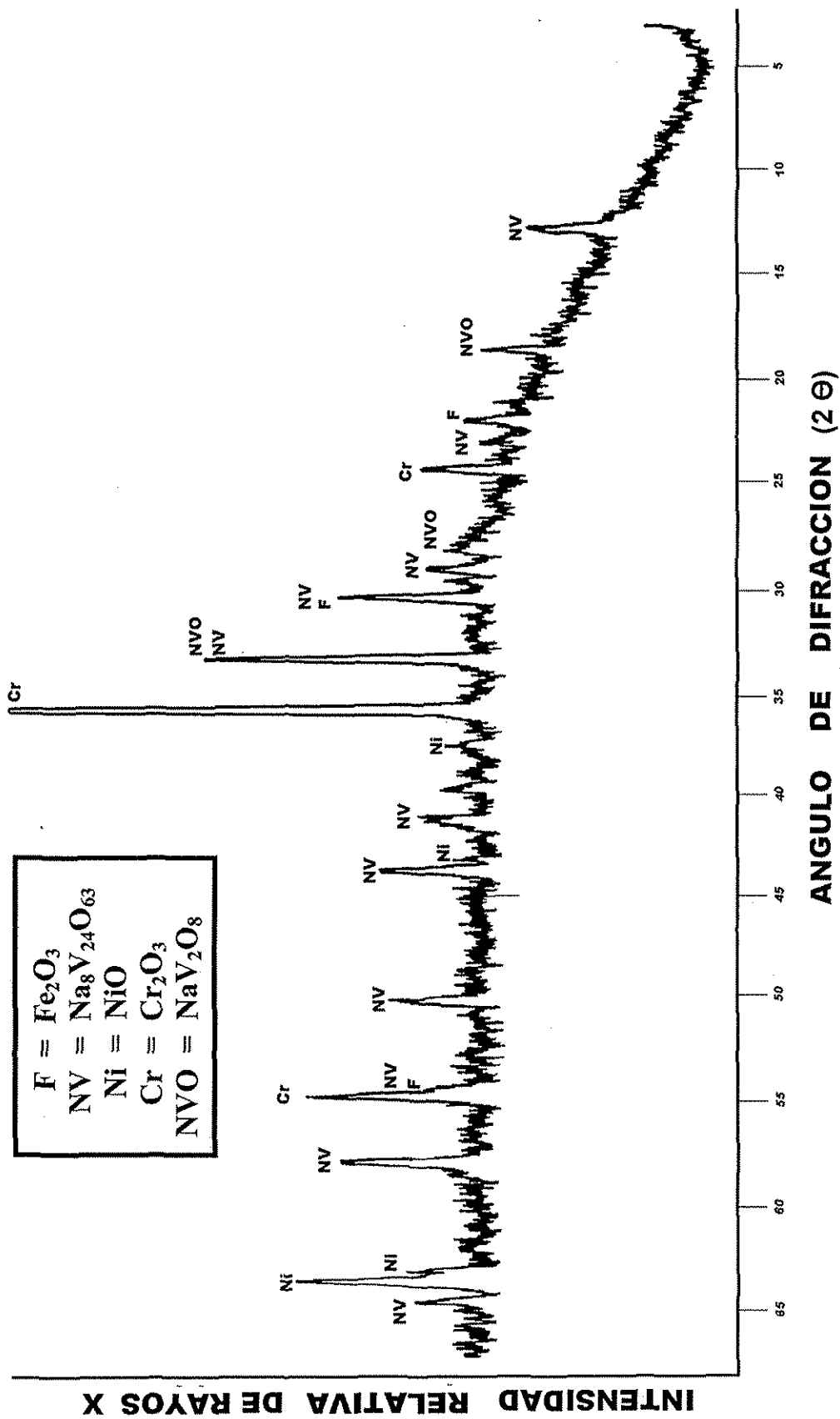


Figura A.24. Espectro de difracción de rayos X de los productos de corrosión del HK-40m expuesto 10 días en la mezcla 80%mol V_2O_5 -20 Na_2SO_4 a 700°C.