

Corrosión a alta temperatura de las aleaciones 9Cr-1Mo modificado, 2,25Cr-1Mo y 304H preoxidadas, en un electrolito de Na_2SO_4 , mediante técnicas electroquímicas y gravimétricas

High-Temperature Corrosion of Modified 9Cr-1Mo Alloys, 2.25Cr-1Mo and Pre-oxidized 304H, in Na_2SO_4 , by Using Electrochemical and Gravimetric Techniques

Recibido: 11-09-2013 Aceptado: 05-11-2013

DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS¹
HUGO ESTUPIÑÁN DURÁN²
CUSTODIO VÁSQUEZ QUINTERO³
ELSA CÁCERES⁴
ANDREA ORTÍZ⁵

Resumen

En el presente trabajo se evaluó la corrosión de tres tipos de aceros, preoxidados y sin preoxidar, en presencia de sulfato de sodio reactivo, empleando técnicas electroquímicas, como resistencia a la polarización, pendientes Tafel e impedancia electroquímica, y técnicas gravimétricas, como ganancia de peso a temperaturas de 600 °C y 650 °C. Se determinó que el acero 304H presenta la menor velocidad de corrosión y además es el más resistente en presencia de Na_2SO_4 sólido en una atmósfera de aire, debido a que la capa de óxido formada inicialmente se mantuvo aun a altas temperaturas. Para el caso de los aceros ferríticos, existió un ligero incremento de la velocidad de corrosión, con una pequeña difusión de azufre y formación de sulfuros en la interfaz aleación / óxido, puesto que se fracturó dada la diferencia de coeficientes de expansión térmica. En general, un depósito de Na_2SO_4 sólido sobre los aceros utilizados en sistemas que operan a alta temperatura no es un factor de riesgo que influya en la degradación de los materiales.

Palabras clave: Corrosión; altas temperaturas; acero inoxidable; acero ferrítico; preoxidación; electroquímicas; técnicas gravimétricas; sulfato de sodio.

Abstract

The corrosion behavior of three types of steels, pre-oxidized and without pre-oxidation, coated with sodium sulfate was evaluated in the present work by using electrochemical techniques, including polarization resistance, Tafel curves, electrochemical impedance, and gravimetric techniques like weight gain, at 600 and 650 °C. It was determined that the steel exhibiting the lowest corrosion rate was 304H, being the most resistant coated specimen with solid Na_2SO_4 in air atmosphere because its oxide layer formed initially was maintained even at high temperatures. For ferritic steels, a slight increase in corrosion rate was noted, presenting a small diffusion of sulfur and sulfide formation at the alloy / oxide interface, given that it fractured due to the difference in the thermal expansion coefficients. In general, a solid Na_2SO_4 deposit over the steels used in systems working at high temperatures is not a risk factor that influences material degradation.

Keywords: High temperature; corrosion; stainless steel; ferritic steel; peroxidation; electrochemical; gravimetric techniques; sodium sulfate.

- 1 Ph.D. Colombiano. Universidad Industrial de Santander, Grupo de Investigaciones en Corrosión. Bucaramanga, Colombia. darioypb@gmail.com
- 2 Ph.D. Colombiano, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas, Medellín, Colombia. haestupinand@unal.edu.co
- 3 Ing. Colombiano. Universidad Industrial de Santander, Grupo de Investigaciones en Corrosión, Bucaramanga, Colombia. custodio05@gmail.com
- 4 Ing. Colombiana, Universidad Industrial de Santander, Grupo de Investigaciones en Corrosión, Bucaramanga, Colombia. ecaceres@asteco.com.co
- 5 Ing. Colombiana, Universidad Industrial de Santander, Grupo de Investigaciones en Corrosión, Bucaramanga, Colombia. andrea.ortiz@gm.com.co

Introducción

La corrosión en caliente es la oxidación acelerada de los materiales a elevadas temperaturas inducida por una película delgada de depósitos de sal fundida en caliente; y representa un problema serio en equipos de generación de energía, debido a que los combustibles fósiles usados en estos sistemas tienen elementos químicos que pueden ser transformados por la reacción de combustión a componentes inorgánicos de menor punto de fusión, que se depositan sobre la superficie metálica (Rapp, 1983). Un gran número de sistemas ingenieriles que operan a alta temperatura (480 °C-1100 °C) involucran el contacto de materiales cerámicos o metálicos con gases producto de la combustión u otros gases oxidantes que contienen impurezas inorgánicas, como ocurre por ejemplo en las turbinas de gas, generadores de corriente, incineradores, recipientes de procesos electroquímicos, etc. (Universidad de Dinamarca, Lai, 1996).

Durante el proceso, los gases se enfrían y las películas de sal fundida se condensan en los componentes del sistema, generándose altas velocidades en las reacciones de corrosión y degradación, debido a la formación de una capa no protectora de óxido porosa formada en su superficie, además de sulfuros en el sustrato. En la actualidad, como la disponibilidad de combustibles fósiles de alta calidad puede ser limitada, y las tecnologías de utilización de desechos sólidos y otros procesos de conversión eficiente de energía están en desarrollo, el daño por corrosión en caliente está aumentando (Universidad de Dinamarca).

El azufre y el sodio son algunas de las principales impurezas en los combustibles fósiles, los cuales en un ambiente gaseoso reaccionan para formar Na_2SO_4 , que por su alta estabilidad termodinámica a elevadas temperaturas es el componente más común y dominante de los depósitos de sal. Así, una película delgada de sulfato líquido se deposita sobre la superficie de los sistemas calientes por condensación de los productos de combustión de los combustibles fósiles, o por contacto directo de las gotas de líquido del flujo de gas caliente.

Mecanismos de corrosión en caliente

Varios mecanismos han sido propuestos para explicar el ataque acelerado por corrosión; el modelo del flujo de sal es el más ampliamente aceptado. Los óxidos pueden disolverse en Na_2SO_4 como especies aniónicas (flujo básico) o como especies catiónicas (flujo ácido), dependiendo de la composición de la sal. La sal es ácida cuando hay mayor presencia de SO_3 , y básica cuando el SO_3 es bajo (Lai, 1996; Marulanda, 2002). Esta sal es un electrolito conductor iónico, por lo tanto, la corrosión en caliente es de naturaleza

electroquímica, e involucra flujo de los óxidos del metal protector, también como solutos ácidos o básicos de la sal fundida (Fang and Rapp, 1996; Marulanda, 2002). Hoy es generalmente aceptado que el flujo ácido o básico de la capa o partes de ésta es la reacción inicial predominante de la corrosión en caliente. Se cree que el flujo básico predomina en la corrosión en caliente a alta temperatura (Tipo I: 825 °C-900 °C), mientras que el flujo ácido, debido al SO_3 en la fase gaseosa, es una reacción inicial importante en la corrosión en caliente a baja temperatura (Tipo II: 600 °C-800 °C) (Porcayo, s.f.).

Los principales productos de la reacción entre el metal y la película de sal fundida son los óxidos. La solubilidad de estos óxidos en el fundido define la resistencia a la corrosión (Universidad de Dinamarca). Una vez el depósito se ha formado sobre la superficie de una aleación, la magnitud del daño, el cual afecta la resistencia a la corrosión de la aleación, depende si el depósito se funde o no, qué tan adherente es y la extensión a la cual moja la superficie. Se necesita un depósito líquido para obtener un ataque severo, pero algunas veces con solo un depósito denso, espeso y sólido, resulta una corrosión aparentemente considerable. Cuando la superficie de la aleación ha sido parcial o totalmente mojada por la sal fundida, se tienen suficientes condiciones para que ocurra una corrosión severa (Rapp, 1987,1989).

La deposición de la película líquida condensada en los componentes de un sistema puede resultar generalmente de uno de estos dos procesos: (1) *Deposición química*: la presión de vapor del Na_2SO_4 en la fase vapor excede su presión parcial de equilibrio a la temperatura del sustrato, o (2) *deposición física*: algunas sales líquidas o sólidas pueden desprenderse en contra-corriente (por ejemplo un filtro de aire) y atacar por impacto a un sustrato caliente. Así, en la corrosión en caliente, los productos de sulfuro no se forman por reacción de los componentes de azufre en la fase gaseosa, pero sí por una interacción metal-sal (Rapp, 2002).

La corrosión por sales fundidas tiene básicamente dos etapas: una etapa de iniciación, durante la cual la velocidad de corrosión es lenta; y una de propagación, en la cual la velocidad de corrosión es rápida y ocurre corrosión catastrófica. Durante la primera etapa, la aleación es alterada para hacerla susceptible a un posterior ataque rápido; esta alteración puede incluir el agotamiento del elemento responsable de la formación del óxido protector, formación de sulfuros en la aleación debido a la penetración del azufre a través de la escama, disolución de óxidos en la sal y crecimiento de esfuerzos en la capa. En muchos casos, a la etapa de iniciación le sigue la penetración local de la sal a través de la escama, y subsecuentemente avanza a

lo largo de la interfase capa-aleación; esta situación, en la cual la sal alcanza los sitios de actividad de oxígeno baja y está en contacto con una aleación agotada en aluminio o cromo, generalmente conduce a la etapa de propagación, que puede proceder de varios modos dependiendo de las condiciones de exposición y de la aleación (Rahmel, 1987; Martínez y Chacón, s.f.).

Metodología

Se maquinaron probetas con dimensiones 9*9*3 mm cada una, de los aceros 304H, 2¼Cr-1Mo y 9Cr-1Mo modificado en estado normalizado cuya composición química se muestra en la Tabla 1. Las esquinas de las probetas se suavizaron para asegurar una distribución homogénea del óxido en la superficie de la muestra durante la preoxidación, y la limpieza se realizó siguiendo la Norma ASTM G-1

Tabla 1. Composición química de los aceros evaluados en la investigación.

Composición Química	304H*	T91*	T22*
%C	0.045	0.094	0.09
%Mn	1.475	0.431	0.49
%P	0.013	0.016	0.015
%S	0.003	0.006	0.01
%Si	0.457	0.37	0.31
%Cu	0.494	0.02	-----
%Ni	8.333	0.077	-----
%Cr	18.06	8.618	2.19
%Mo	0.456	0.965	0.91
%V	0.063	0.204	-----
%Nb	0.034	0.086	-----
%Ti	0.002	0.009	-----
%Al	-----	0.029	-----
%Co	0.154	0.019	-----
%Sn	-----	0.006	-----
%Fe	Balance	Balance	Balance

Fuente: Datos suministrados por el ICP

Se estudiaron las siguientes variables: temperatura, tiempo de exposición y tipo de material. Las temperaturas de trabajo seleccionadas fueron de 600 °C y 650 °C con un electrolito de 30 gramos de Na_2SO_4 grado analítico marca Merck. El tiempo de duración de las pruebas se determinó por medio de ensayos preliminares para cada tipo de acero.

Para los ensayos electroquímicos, el electrodo de trabajo fue un tubo de mulita, alambre de platino y la probeta. El electrodo de referencia consta de un tubo de

mulita y alambre de platino que fue introducido en el tubo, y el contraelectrodo consta de un tubo de mulita y alambre de platino con una terminación en forma de aro. Para dichos ensayos se empleó el potenciostato GAMRY con *software* para el análisis electroquímico. Para los tres materiales se realizaron Resistencia a la polarización (R_p) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) a 0, 1, 2 y 3 horas; las pendientes Tafel sólo se corrieron a las 3 horas de ensayo.

Las técnicas experimentales realizadas para las muestras preoxidadas fueron extrapolación de Tafel, resistencia a la polarización lineal e impedancia electroquímica; y la técnica gravimétrica fue empleada con el fin de comparar el comportamiento de las aleaciones en diferentes condiciones. Se trabajó para muestras preoxidadas inmersas en sal, no preoxidadas, inmersas en sal y blancos (sin preoxidar y sin sal). Para determinar la velocidad de corrosión se usaron curvas de polarización donde se efectuó un barrido de ± 250 mV respecto al potencial de corrosión a una velocidad de barrido de 1 mV/s. La técnica de corriente alterna se realizó en condiciones de 5 puntos/década y 20 mV rms, y en un rango de frecuencias de 100000 y 0,1Hz.

Preoxidación

Con el fin de simular las condiciones de planta para el desarrollo de la presente investigación, las probetas de los diferentes aceros fueron preoxidadas en el horno horizontal. Para los aceros empleados, las temperaturas utilizadas fueron: 850 °C para el 304H; 700 °C para el 9Cr-1Mo y 650 °C para el 2¼Cr – 1Mo. La velocidad de calentamiento fue de 100 °C/hora en presencia de un flujo de oxígeno de 30cm³/min hasta llegar a la temperatura señalada para cada acero, la cual se sostuvo por 20 minutos.

Resultados y análisis de resultados

Determinación de la velocidad de corrosión

Para evaluar la velocidad de corrosión se usaron mediciones electroquímicas y gravimétricas; en las Figuras 1, 2 y 3 se presentan los resultados de las condiciones electroquímicas por corriente directa. Los resultados obtenidos por EIE para el acero inoxidable 304H se presentan en la Figura 4, y los resultados obtenidos por la técnica gravimétrica se observan en las Figuras 5 y 6. Las gráficas de corriente directa proporcionaron las pendientes de Tafel anódicas y catódicas en conjunto con la resistencia a la polarización para cada acero, temperatura y tiempo de exposición. Todas las mediciones se realizaron por duplicado, y sólo se reportan los promedios de cada una de las técnicas.

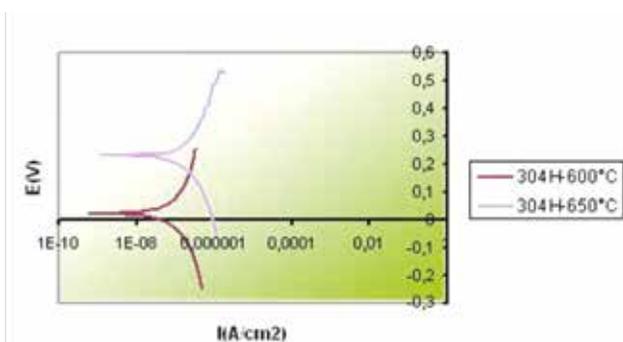


Figura 1. Curvas de polarización electroquímica para el acero 304H preoxidado, a 600 °C y 650 °C, después de tres horas de prueba, en Na₂SO₄ grado reactivo

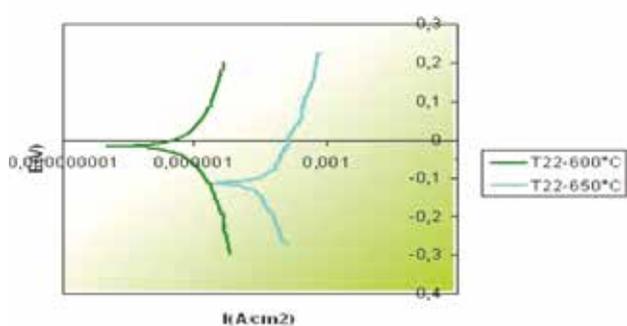


Figura 2. Curvas de polarización electroquímica para el acero T22 preoxidado, a 600 °C y 650 °C, después de tres horas de prueba, en Na₂SO₄ grado reactivo

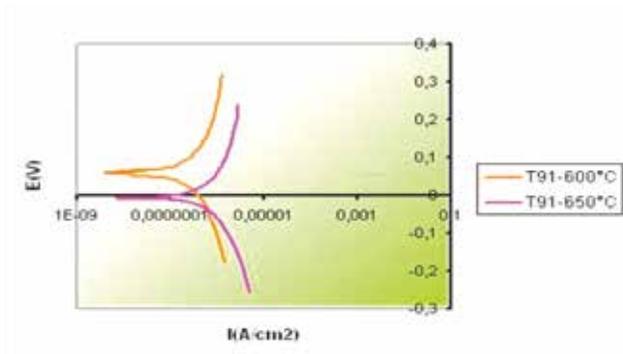


Figura 3. Curvas de polarización electroquímica para el acero T91 preoxidado, a 600 °C y 650 °C, después de tres horas de prueba, en Na₂SO₄ grado reactivo

Se observa que al aumentar la temperatura, las curvas de polarización tienen un ligero desplazamiento hacia la derecha, lo cual implica un aumento de la corriente de disolución, y por ende en la velocidad de corrosión, ya que éstas son directamente proporcionales. Además, a mayor velocidad de corrosión la resistencia a la polarización (R_p) tiende a ser menor (Almeraya; Mendoza, Durán y Genesca, s.f.).

Tabla 2. Constantes de Tafel anódica (B_a) y catódica (B_c), y cálculo de la constante de Stern-Geary (B), obtenidas a partir de las curvas Tafel a 600°C y 650°C, para los aceros 304H, T22 y T91 preoxidados.

Acero	T (°C)	B_c (V/D)	B_a (V/D)	B
304H	600	0.187	0.207	0.042
	650	0.222	0.241	0.050
T22	600	0.177	0.186	0.039
	650	0.182	0.141	0.034
T91	600	0.191	0.209	0.043
	650	0.176	0.143	0.034

Las Tablas 2 y 3 presentan los valores de las pendientes anódicas y catódicas y las velocidades de corrosión, respectivamente. Se observa que los aceros que presentan menor velocidad de corrosión son el 304H y T91, lo que significa que son más resistentes a la corrosión en presencia del Na₂SO₄, debido a que sus capas de óxido formadas inicialmente se mantuvieron al experimentar con altas temperaturas. En la Tabla 3 también se observa que para el acero T22 existe un incremento de la velocidad de corrosión para cada temperatura trabajada, dado que la sal está reaccionando con el material, de tal forma que existe una pequeña difusión de azufre y formación de sulfuros cerca de la interfase aleación/óxido, de acuerdo con las afirmaciones realizadas por R. Rapp and Y. Zhang (1994), el cual podría difundir por la interfase óxido/sustrato que se ha fracturado a causa de la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el sustrato y la capa de óxido, según estudios realizados por D. Laverde *et al.* (2004).

Tabla 3. Valores de R_p y velocidades de corrosión en corriente directa, obtenidas a partir de las curvas Tafel a 600°C y 650°C, para los aceros 304H, T22 y T91 preoxidados.

Aceros	T (°C)	Tiempo (h)	Corriente directa		Corriente alterna	
			I_{corr} (A/cm ²)	V_{corr} (mpy)	I_{corr} (A/cm ²)	V_{corr} (mpy)
304H	600	0	1,03E-7	0,04	1,37E-7	0,06
		1	1,02E-7	0,04	1,16E-7	0,05
		2	7,52E-8	0,03	1,07E-7	0,04
		3	1,03E-7	0,04	1,18E-7	0,05
	650	0	2,10E-7	0,08	-----	-----
		1	1,99E-7	0,08	1,81E-7	0,07
		2	1,97E-7	0,08	1,85E-7	0,08
		3	2,09E-7	0,08	1,91E-7	0,08
T22	600	1	6,19E-7	0,28	-----	-----
		2	4,19E-7	0,19	1,02E-6	0,46
		3	1,29E-6	0,58	1,31E-6	0,59
	650	0	2,74E-7	0,12	-----	-----
		1	1,42E-6	0,64	9,42E-7	0,42
		2	6,70E-6	3,04	7,87E-7	0,35
		3	1,50E-5	6,82	1,52E-6	0,69
T91	600	0	2,05E-7	0,05	2,84E-7	0,08
		1	2,56E-7	0,07	2,45E-7	0,07
		2	2,80E-7	0,08	3,48E-7	0,10
		3	2,83E-7	0,08	3,57E-7	0,10
	650	0	1,24E-6	0,35	1,06E-6	0,30
		1	6,78E-7	0,19	5,94E-7	0,17
		2	7,56E-7	0,21	7,69E-7	0,22
		3	8,43E-7	0,24	7,10E-7	0,20

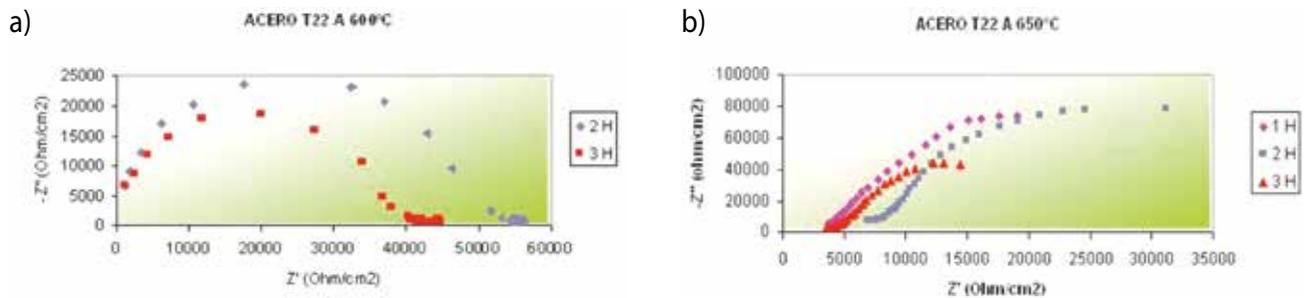


Figura 4. Curvas de impedancias electroquímicas del acero T-22 preoxidado, a 600 °C, en Na_2SO_4 grado reactivo a) Diagrama de Nyquist a 600 °C b) 650 °C

En las gráficas de impedancia (Figuras 4a y 4b) se observa inicialmente, y para 600 °C, la presencia de un solo domo a altas frecuencias, el cual representa la resistencia de la capa de óxido formada en la preoxidación, y disminuye con el tiempo de exposición, lo que indica que el material se degrada más rápidamente debido a que la resistencia de transferencia de carga disminuye. A 650 °C, el domo para

altas frecuencias disminuye, y se aumenta el domo de bajas frecuencias, esto indica que hay un proceso de difusión más activo a través de la capa de óxido formada, lo que ratifica lo observado en los ensayos de corriente directa. Además, los valores de resistencia están en el mismo orden de magnitud a los diferentes tiempos, lo cual refiere que las velocidades de corrosión tienen un comportamiento similar.

Tabla 4. Valores de Rp y velocidades de corrosión en corriente alterna, obtenidas a partir de las curvas de impedancias electroquímicas a 600°C y 650°C, para los aceros 304H, T22 y T91 preoxidados

Aceros	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Rp (ohm*cm ²)	I _{corr} (A/cm ²)	V _{corr} (mpy)
304H	600	0	310581	1,37E-7	0,06
		1	366629	1,16E-7	0,05
		2	399247	1,07E-7	0,04
		3	362403	1,18E-7	0,05
	650	0	-----	-----	-----
		1	278242	1,81E-7	0,07
		2	271974	1,85E-7	0,08
		3	263984	1,91E-7	0,08
T22	600	0	-----	-----	-----
		1	-----	-----	-----
		2	38763	1,02E-6	0,46
		3	30132	1,31E-6	0,59
	650	0	-----	-----	-----
		1	30248	9,42E-7	0,42
		2	36208	7,87E-7	0,35
		3	18720	1,52E-6	0,69
T91	600	0	177565	2,84E-7	0,08
		1	152972	2,45E-7	0,07
		2	124881	3,48E-7	0,10
		3	121688	3,57E-7	0,10
	650	0	32425	1,06E-6	0,30
		1	58013	5,94E-7	0,17
		2	44839	7,69E-7	0,22
		3	48587	7,10E-7	0,20

En la Tabla 4 se puede observar que las velocidades de corrosión son aproximadamente cero, evidenciando que la transferencia de carga no es el factor que controla el proceso de corrosión. El ligero incremento que presentan las velocidades de corrosión, al aumentar la temperatura para los aceros ferríticos, indica una capa de preoxidación altamente resistente. Para el caso del 304H, que presentó velocidades de corrosión nulas, se reafirman las buenas propiedades de la capa de óxido formada en la preoxidación, además, la sal no

contribuye de manera considerable en el proceso de deterioro del material.

Las mayores velocidades de corrosión las presentó el T22 a 650 °C, esto quiere decir que éste posee la capa de óxido menos resistente, y permite con mayor facilidad la penetración del azufre y el oxígeno inicial a través de la escama, produciendo un mayor daño por corrosión en el acero. En la Tabla 5 se muestran los valores obtenidos de ganancia de peso para los aceros T91, T22 y 304H en los que se evalúa el daño por corrosión.

Tabla 5. Valores de ganancia de peso para los aceros 304H, T91 y T22 a 600 y 650°C.

	Tiempo (horas)	Acero 304 H Ganancia en Peso (mg/cm ²)		Acero T91 Ganancia en Peso (mg/cm ²)		Acero T22 Ganancia en Peso (mg/cm ²)	
		600 °C	650 °C	600 °C	650 °C	600 °C	650 °C
Preoxidadas inmersas	1	0	0	0	0	8.5E-5	1.4E-3
	3	0	0	0	0	2.1E-4	1.5E-3
	10	0	0	0	0	3.4E-4	1.6E-3
	30	4.2E-5	0	8.5E-5	4.2E-4	8.0E-4	5.1E-3
	100	8.5E-5	1.3E-4	4.2E-4	1.73E-3	2.2E-3	1.1E-2
	150	1.3E-4	2.4E-4	1.1E-3	8.5E-4	2.3E-3	1.5E-2
Sin Preoxidar inmersas	1	1.3E-4	8.5E-5	2.1E-4	1.3E-4	3.4E-4	5.1E-3
	30	1.3E-4	3.4E-3	1.6E-3	1.0E-3	1.5E-3	5.9E-3
	150	1.3E-4	3.3E-3	4.1E-3	4.0E-3	5.0E-3	6.9E-3
Oxidación (sin preoxidar sin sal)	1	8.5E-5	4.2E-5	8.5E-5	1.7E-4	2.1E-4	9.7E-4
	30	8.5E-5	1.3E-4	2.1E-4	3.8E-4	1.5E-3	1.8E-3
	150	3.4E-4	2.9E-4	3.0E-3	7.1E-3	2.4E-3	1.2E-2

En las Figuras 5 y 6 se observa el comportamiento del acero 304H a diferentes condiciones de exposición. Las curvas que representan la oxidación del metal en función del tiempo, en sus periodos iniciales no muestran un aumento considerable de peso a ambas temperaturas, pero luego de que ha ocurrido este primer periodo de nucleación del proceso de corrosión, un aumento significativo de ganancia en peso hace pensar en la formación de costras o productos de corrosión compactos, que a medida que crecen ofrecen una protección al metal base; además, en la Tabla 5 se puede identificar claramente que un aumento de la temperatura influye en un ligero aumento en la velocidad de oxidación. Este acero tiene un porcentaje de Cr entre el 14% y el 25%, por lo que la capa inicial de óxido formada que crece sobre toda la aleación

es de Cr_2O_3 , la cual se rompe con el paso del tiempo, pues la aleación queda con una deficiencia en cromo que la deja expuesta al medio agresivo.⁽²¹⁻²²⁾

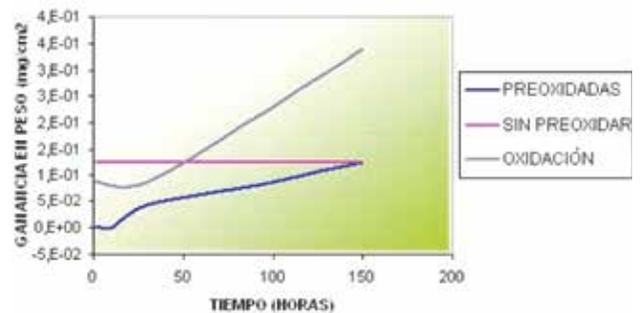


Figura 5. Curva de ganancia de peso del acero 304H preoxidado, a 600 °C

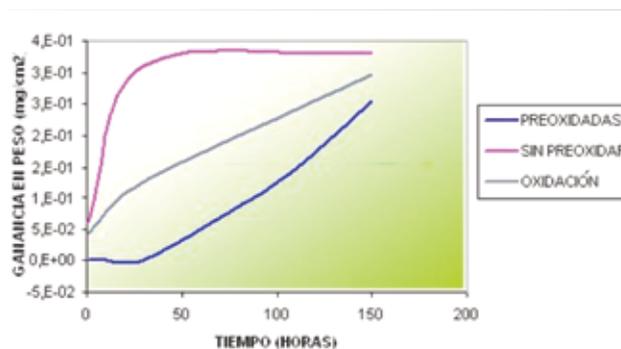


Figura 6. Curva de ganancia de peso del acero 304H preoxidado, a 650 °C

A continuación se presenta, en la Figura 7, cada una de las probetas en condiciones específicas de trabajo.

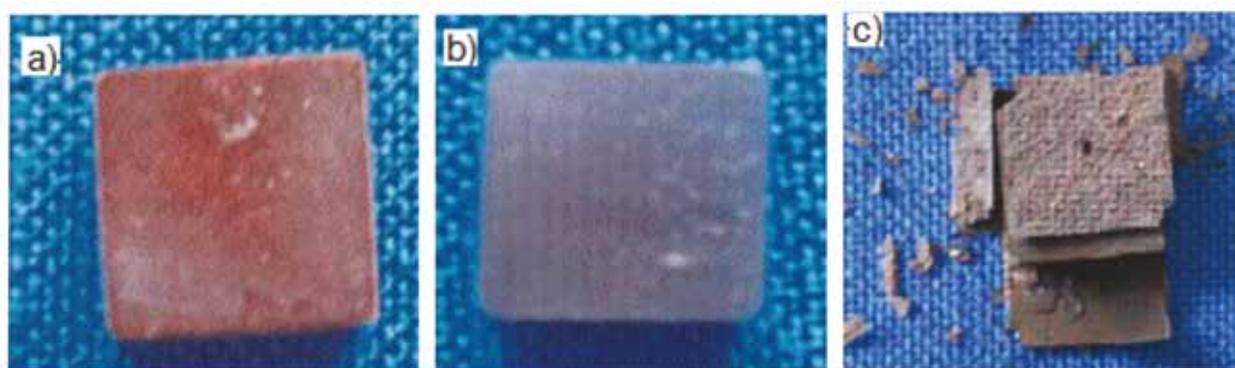


Figura 7. a) Probeta del acero 304H sin preoxidar y sin sal, a 600 °C; b) probeta del acero T22 sin preoxidación; c) probeta del acero T91 preoxidada a 600 °C, obtenidas a partir de los ensayos gravimétricos después de 150 horas, en Na₂SO₄ y a 600 °C

Las muestras que fueron preoxidadas exhiben comportamientos similares con respecto a las muestras en las otras dos condiciones. La capa de preoxidación formada se comporta como una capa protectora impidiendo que el ataque por oxidación y sales sea severo y degrade el metal en una etapa inicial; pero luego de esta etapa, un incremento en la velocidad de oxidación hace pensar en la existencia de un óxido no protector que crece sobre el óxido formado en la preoxidación. Para las muestras sin preoxidar sumergidas en sal a 650 °C la oxidación es evidente en los primeros periodos de tiempo; luego permanecen constantes al igual que a 600 °C, presentando una buena resistencia a la degradación del material en presencia de la sal.

Los aceros ferríticos a 600 °C en las Figuras 8 y 9 presentaron comportamientos similares en las tres condiciones de exposición, debido a la alta resistencia que ofrecen las capas formadas en el proceso de oxidación, en las que el producto de oxidación inicial es el óxido de cromo, seguido por la migración de los cationes de hierro que permiten la formación de un óxido de hierro

sobre la superficie de la capa que contiene cromo, en donde se forma magnetita y hematita como la capa más externa, esto según estudios realizados por Laverde *et al.* (2004). Las muestras preoxidadas presentaron el mejor comportamiento en los dos aceros, reflejando que el óxido fue resistente y compacto, como se observa en la Figura 7.b y en la Figura 10.

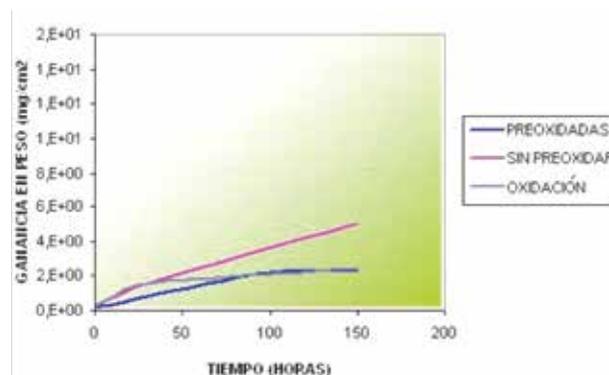


Figura 8. Curva de ganancia de peso del acero T22 preoxidado, a 600 °C

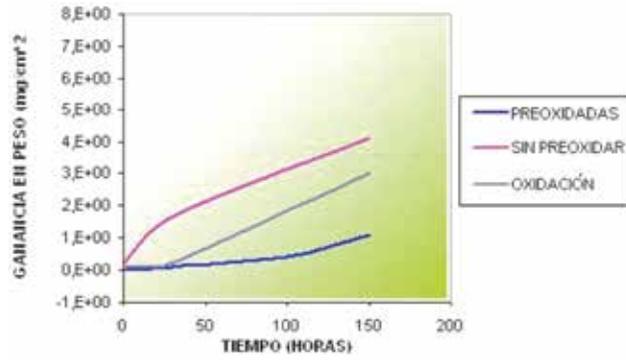


Figura 9. Curva de ganancia de peso del acero T91 preoxidado, a 600 °C

Las muestras sin preoxidar sumergidas en la sal resisten en menor grado al ataque, dado que la formación del óxido fue obstruida por la barrera de sal, y el óxido que logró formarse se fracturó debido

a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el sustrato y la capa de óxido, lo cual fue observado en los estudios realizados por Laverde *et al.* (2004).

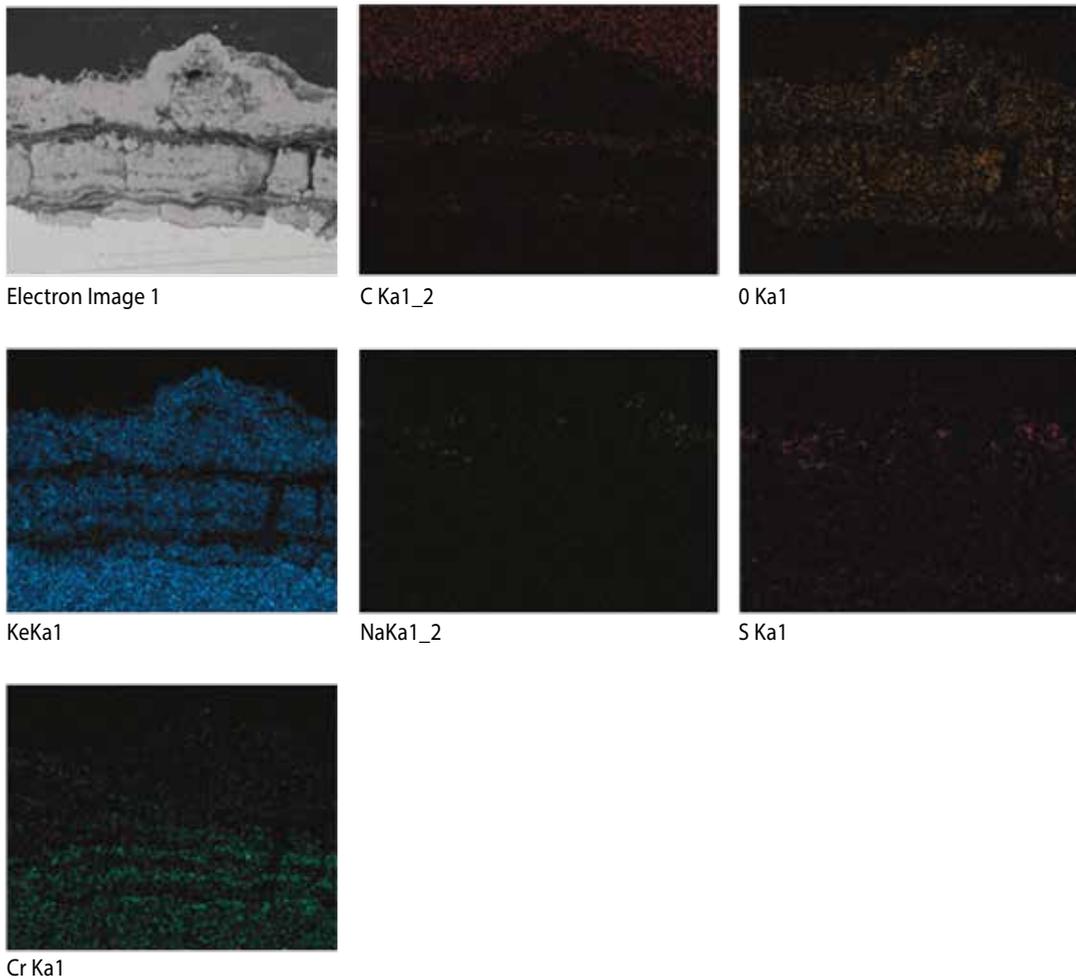


Figura 10. Probeta del acero T91 preoxidada, a 600 °C, obtenida a a partir de los ensayos gravimétricos después de 150 horas, en Na_2SO_4 y 600 °C

Conclusiones

Las técnicas electroquímicas y gravimétricas empleadas en el presente estudio brindaron una buena alternativa para evaluar la velocidad de corrosión de ciertos materiales expuestos a depósitos salinos a alta temperatura.

Según las pruebas realizadas, de los tres aceros estudiados, el acero 304H fue el más resistente a altas temperaturas en Na_2SO_4 reactivo en presencia de aire, ya que forma una capa de óxido resistente y adherente por más tiempo, debido a su composición química, lo cual se refleja en sus bajas velocidades de corrosión.

La corrosión que experimentan los materiales en presencia de un electrolito de Na_2SO_4 sólido, se limita a la oxidación de elementos del sustrato metálico y una posible difusión de azufre a través de la capa de óxido.

Un depósito de Na_2SO_4 reactivo sólido, sobre los aceros utilizados en sistemas que operan a alta temperatura, no es un factor de riesgo que influya en la degradación de los materiales debido a su baja reactividad.

Las reacciones de corrosión que ocurren en presencia de una sal sólida se comparan con aquellas que están en presencia de una sal fundida, puesto que no se restringen las medidas electroquímicas de los procesos de corrosión sobre la superficie metálica.

Referencias

- ALMERAYA, F. Hot Corrosion of engineering alloys by electrochemical techniques. Trabajo de investigación. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. México. (s.f.).
- BIRKS, N. y MEIE, G. Introduction to high temperature oxidation of metals. USA: Edward Arnold, 1983.
- ELIAZ, N., SHEMESH, G. and LATANISION, R. Hot corrosion in gas turbine components. *In: Engineering Failure Analysis*. Vol. 9 No. 1 (Feb., 2002) pp. 31-43.
- FANG, W. and RAPP, R. Electrochemical Reactions in a pure Na_2SO_4 melt. *Electrochemical Science and Technology* (Dec., 1983) pp. 2335-2341.
- GORDON, R. Hot corrosion in a temperature gradient. NACE International, ID 99058 (Apr., 1999).
- JONES, D. Principles and Prevention of Corrosion. 2 Ed. USA: Prentice Hall, 1996.
- KLOEWER, J. and KRUPP, V. High temperature corrosion by deposits of alkali salts. NACE International. ID 96173 (Mar., 1996).
- LAI, G. High temperature corrosion of engineering alloys. *In: ASM International*. USA. (1996) pp. 117-142.
- LAVERDE, D., ACEBO, T. and CASTRO, F. Continuous and Cyclic Oxidation of T91 Ferritic Steel Under Steam. *In: Corrosion Science*. Vol. 46 No. 3 (Mar., 2004) pp. 613-631.
- MARTÍNEZ, A. y ALMERAYA, M. La corrosión en alta temperatura. Trabajo de investigación. Centro de Investigación en Materiales Avanzados. Cientech. 1998.
- MARTÍNEZ, A. y CHACÓN, J. Oxidación en alta temperatura. Trabajo de investigación. Centro de Investigación en Materiales Avanzados. (s.f.).
- MARULANDA, J. Adaptación y construcción de una celda electroquímica para la evaluación de la corrosión por sales fundidas. Tesis de posgrado. Facultad de Ingenierías, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2002.
- MENDOZA, J., DURÁN, J. y GENESCA, R. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión. Instituto Mexicano del Petróleo. Facultad de Química UNAM. (s.f.).
- PARK, C. and RAPP, R. Electrochemical Reactions in Molten Na_2SO_4 at 900 °C". *Electrochemical Science and Technology* (Aug., 1986) pp. 1636-1641.
- PORCAYO, J. Protección contra corrosión a alta temperatura por medio de recubrimientos base silicio aplicados por proyección térmica. Procedimiento experimental. (s.f.).
- RAHMEL, A. Electrochemical aspects of molten-salts-enhanced corrosion. *In: Material Science and Engineering*. Vol. 87 (Mar., 1987) pp. 345-352.
- RAPP, R. Chemistry and electrochemistry of hot corrosion of metals. *In: Materials Science and Engineering*, Vol. 87 (Mar., 1987) pp. 319-327.
- RAPP, R. Hot Corrosion of Materials Studies. *In: Inorganic chemistry*. Vol. 9 (1989) pp. 291-329.
- RAPP, R. Hot corrosion of materials: a fluxing mechanism? *In: Corrosion Science*. Vol. 44 No. 2 (Feb., 2002) pp. 209-222.
- RAPP, R. and ZHANG, S. Hot Corrosion of Materials: Fundamental Studies. 1994. pp. 47-55. Sulfidation [online]. Disponible en: http://httd.njuct.edu.cn/MatWeb/gas/ka_ht/ht_sulfd.htm
- UNIVERSIDAD DE DINAMARCA. High Temperature Corrosion [On-line]. Dinamarca. Disponible en www.materiale.kemi.dtu.dk/htc/