

ESTUDIO DE LA CORROSIÓN EN CALIENTE DE LA ALEACIÓN AISI-SAE 304H, MEDIANTE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

HOT CORROSION STUDY OF AISI-SAE 304H ALLOY, BY USING THE ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY TECHNIQUE

JOSÉ TRISTANCHO

Grupo de Investigaciones en Materiales Avanzados, Universidad Tecnológica de Pereira, josetris@utp.edu.co

CUSTODIO VÁSQUEZ

Grupo de Investigaciones en Corrosión, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga

DARIO PEÑA

Grupo de Investigaciones en Corrosión, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga

Recibido para revisar octubre 31 de 2006, aceptado febrero 12 de 2007, versión final marzo 25 de 2007

RESUMEN: La corrosión en caliente es uno de los mayores problemas que se presentan en la industria generadora de energía eléctrica, especialmente en los componentes que conforman los equipos generadores de vapor (calderas). El fenómeno corrosivo que presentan las sales fundidas, es por lo menos parcialmente, de naturaleza electroquímica y por lo tanto, puede ser estudiado empleando la técnica de impedancia electroquímica (EIS), adaptada a las condiciones especiales de temperatura y composición del medio corrosivo. En esta investigación se evaluó el comportamiento del acero AISI304H expuesto a un electrolito compuesto de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ fundido, en un intervalo de temperatura comprendido entre 550°C y 700°C.

PALABRAS CLAVE: Corrosión en caliente, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, Sales Fundidas, Fluxing, Corrosión.

ABSTRACT: Hot corrosion is one of the most important corrosion problems in power generation industry, especially in vapor generations components. Corrosion phenomena in molten salts is partially electrochemical nature and therefore, it can be studied by using the impedance electrochemical technique, which can be adapted to the conditions of corrosive environments and temperature. In this research, the corrosion behavior of AISI304H steel exposed to 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ molten salt at a range temperature between 550°C and 700°C was evaluated.

KEYWORDS: Hot Corrosion, EIS, molten salts, fluxing, corrosion.

1. INTRODUCCIÓN

En los sistemas industriales que operan a altas temperaturas (500°C – 1100°C) se involucra el contacto de los materiales metálicos con los gases productos de la combustión que contienen

impurezas inorgánicas, cuando estos gases se enfrían algunos vapores se condensan formando finas películas de sales fundidas sobre la superficie metálica, esta circunstancia genera una condición altamente corrosiva, conocida como corrosión a alta temperatura ó corrosión en caliente.

Este tipo de corrosión se presenta en los sobrecalentadores, recalentadores y pared de caldera y se debe a la formación de cenizas durante los procesos de combustión. Las cenizas poseen altas concentraciones de compuestos de vanadio, sodio y azufre, principalmente como complejos de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ y mezclas de sodio – vanadio [1]. Las impurezas más agresivas son el vanadio y el azufre, el vanadio procedente del combustible fósil se transforma en V_2O_5 y el azufre se presenta en forma de sulfuros alcalinos.

Esta clase de compuestos (Na_2SO_4 y V_2O_5) forman un sistema binario que sufre una reacción eutéctica a temperaturas cercanas a 600°C , causando la fusión y formando una capa estable de electrolito sobre la superficie metálica. Los compuestos de vanadio formados son altamente corrosivos y estables bajo condiciones normales de operación de las calderas.

Los metales y aleaciones que operan a elevadas temperaturas, por lo general, se protegen por la formación de una capa de óxido densa, ligeramente adherente y que presenta además un crecimiento lento sobre la superficie metálica que esta expuesta a la atmósfera oxidante. Esta capa puede proteger al material de la oxidación u otro tipo de ataque adicional por algún otro agente corrosivo, sin embargo, cuando el material junto con su capa de óxido protector es cubierto por una fina película de sal fundida, esta penetra la capa de óxido aumentando considerablemente la velocidad de oxidación.

El ataque corrosivo se acelera cuando los componentes del sistema (caldera) alcanzan la temperatura de fusión del depósito de sales; el cual ejerce una acción fundente sobre la capa de óxido protector, deteriorándola por disolución y favoreciendo el transporte de las especies oxidantes hacia la superficie metálica y de los iones metálicos hacia el depósito salino, desatando así la etapa de propagación o ataque acelerado [2].

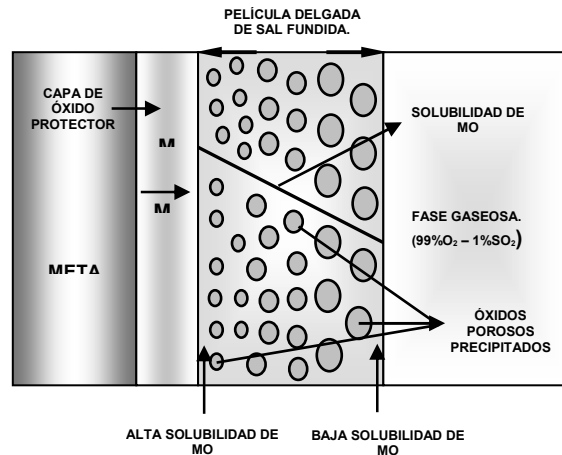


Figura 1. Esquema de la precipitación de los óxidos MO porosos soportado por un gradiente de solubilidad negativo en el depósito de sal fundida.

Figure 1. Scheme of the precipitation of oxides porous MO supported by a negative gradient of solubility in the deposit of fused salt.

Rapp y Goto [3] propusieron un gradiente de solubilidad negativo, como criterio general para la continuidad del ataque por corrosión en caliente, la figura 1 muestra el esquema del mecanismo de disolución o “fluxing” en donde se observa el desprendimiento de los iones metálicos, lo que origina que en la interfaz óxido – sal el desprendimiento y la disolución de la capa protectora sea acelerada y a medida de que se aleja hacia el seno de la película de sal fundida y en cercanía de la interfaz sal – gas, este óxido reprecipita como un óxido poroso no protector. La deposición de la película de sal fundida sobre la superficie metálica se por alguno de los siguientes procesos [4]:

Deposición Química: se presenta cuando la presión de vapor del Na_2SO_4 dentro de la fase gaseosa, a la temperatura del sustrato metálico, excede su presión parcial de equilibrio.

Deposición Física: se presenta cuando varias sales, sólidas o líquidas, pueden desprenderse de un componente corriente arriba; como por ejemplo, un filtro de aire, y se adhiere por impacto al sustrato metálico.

La corrosión en caliente o a alta temperatura se divide en dos amplias categorías a saber [5, 6, 7, 8, 9]:

Corrosión en caliente tipo I: denominada HTHC, este mecanismo de corrosión se observó en el intervalo de temperatura comprendido entre 750°C y 950°C, cuando la película de sal está completamente líquida, presenta velocidad máxima de corrosión a los 900°C. Una microestructura típica muestra la formación de sulfuros y un agotamiento o disminución de los componentes activos en el sustrato metálico.

Corrosión en caliente tipo II: denominada LTHC, se ubica entre los 650°C y los 750°C, donde la fase líquida de la sal es formada únicamente por la disolución de varios productos de corrosión, ocurre por debajo del punto de fusión del Na_2SO_4 puro y se caracteriza por un ataque no uniforme en forma de huecos con una pequeña formación de sulfuros cerca de la interfaz metal – óxido y una disminución de Cr o Al en el sustrato de la aleación.

Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS): la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica permite deducir el comportamiento de la interfaz metal-solución, ofreciendo una visión completa de los fenómenos corrosivos que tienen lugar en dicha interfaz [10]. Tomando como referencia la estabilidad química que presentan los metales cuando están en contacto con depósitos de sales fundidas, pueden dividirse en metales activos y metales no activos. El ataque corrosivo en los metales activos se evidencia por la formación de una capa de óxido no protectora y porosa. La presencia de capas de óxidos porosas genera altas velocidades de corrosión y es la difusión de oxidante en el depósito salino el factor limitante del proceso. Este tipo de reacción controlada por difusión presenta un espectro de impedancia compuesto por un semicírculo a altas frecuencias y una línea recta a bajas frecuencias.

Los metales no activos presentan gran estabilidad química en presencia de depósitos de sales fundidas, en otras palabras, se puede considerar

que la transferencia de carga a través de la capacitancia de la doble capa no puede darse fácilmente. Así, la transferencia de carga electroquímica se convierte en el factor limitante del proceso en los sistemas metal no activo – sal fundida. El espectro de impedancia presenta un gran semicírculo cuyo centro se sitúa en el eje real, asumiendo que la doble capa es un capacitor perfecto.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En el diseño y construcción de la celda para ensayos electroquímicos se tuvieron en cuenta las siguientes etapas:

Diseño, construcción y puesta en funcionamiento del reactor: se diseñó un horno circular montado verticalmente, con longitud de calentamiento de 16 cm. y diámetro de 9 cm. El horno tiene un revestimiento en acero inoxidable, con aislamiento en fibra cerámica y elementos de calentamiento en porcelana con resistencias embebidas, temperatura máxima de trabajo 1250°C (Figura 2).



Figura 2. Celda electroquímica diseñada y construida para el desarrollo de los ensayos

Figure 2. Designed and constructed electrochemical cell for the development of the tests.

Diseño y construcción de los electrodos de trabajo: las probetas de acero AISI304H (ver tabla 1) se maquinaron a dimensiones de 9mm x 9mm x 3mm y se pulieron hasta papel de lija 600, los bordes de las muestras se suavizaron para asegurar una distribución homogénea del óxido

sobre la superficie y evitar la generación de Corrosión localizada (Figura 3). Las probetas se soldaron a un alambre de platino de alta pureza por medio de una soldadura de plata – platino y se fijaron a los tubos de mullita por medio de cemento cerámico.

Tabla 1. Composición química del acero AISI304H
Table 1. Chemical composition of steel AISI304H

%C	%Mn	%Si	%Cu	%Ni	%Cr	%Mo	%V	%Nb	%Co	%Fe
0.04	1.47	0.45	0.49	8.33	18.0	0.45	0.06	0.03	0.154	BAL.
	5	7	4	6	6	3	4			

Diseño y construcción de los electrodos de referencia y contraelectrodos: Estos electrodos se muestran en la figura 3, se fabricaron con tubos de mullita, en cuyo interior soportan un alambre de platino de alta pureza fijado con un cemento cerámico resistente a altas temperaturas.

Preparación de la mezcla corrosiva: se preparó una mezcla corrosiva compuesta de 80% V₂O₅ – 20% Na₂SO₄ en peso, grado analítico, que se maceraron durante 45 minutos en mortero para eliminar posibles grumos presentes y se guardaron en un desecador para evitar que la mezcla de sales adsorbiera humedad. Para asemejar un ambiente de caldera se determinó el uso de una mezcla de gas oxidante 99%O₂ – 1%SO₂.

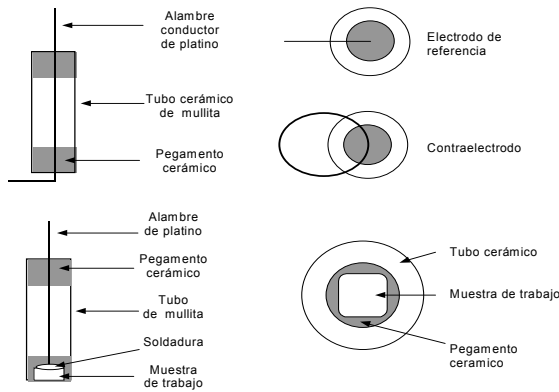


Figura 3. Esquema de los electrodos de trabajo, referencia y contraelectrodo.

Figure 3. Scheme of the work electrodes, reference and contraelectrodo.

Se realizó el montaje de la celda, tomando 30 grs. de agente corrosivo en un crisol que se introdujo dentro de la cámara del horno, se integraron los electrodos (trabajo, referencia y contraelectrodo) asegurándose que quedarán inmersos completamente dentro de la sal y que no hubiese contacto entre ellos (figura 4). Las medidas fueron realizadas en el momento en que la celda alcanza la temperatura de ensayo, una dos y tres horas después.

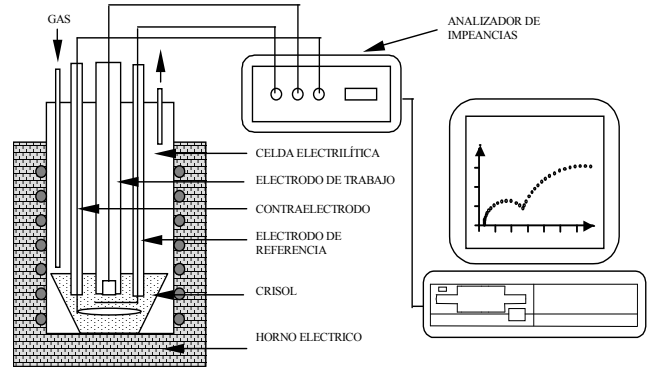


Figura 4. Esquema del arreglo experimental de la celda electroquímica.

Figure 4. Scheme of the experimental adjustment of the electrochemical cell.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las figuras 5 y 6 muestran los espectros de impedancia electroquímica para el acero AISI304H a 700°C a cero horas y a 750°C después de dos horas de exposición.

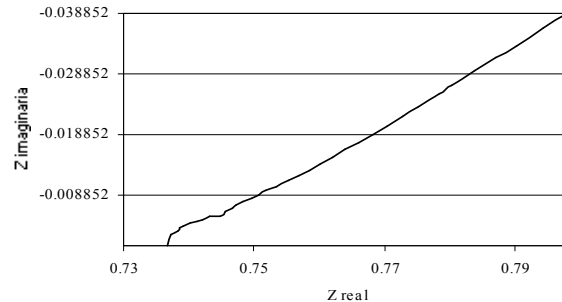


Figura 5. EIS para el acero AISI304H a 700°C a cero horas de exposición.

Figure 5. EIS for steel AISI304H to 700°C to zero hours of exhibition.

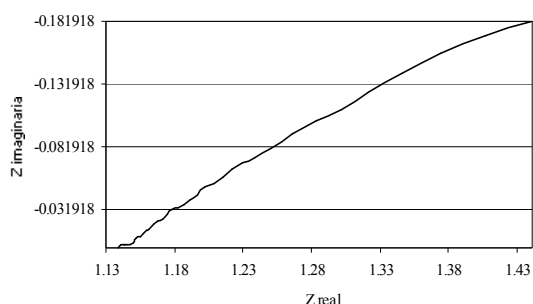


Figura 6. EIS para el acero AISI304H a 750°C después de dos horas de exposición.

Figure 6. EIS for steel AISI304H to 750°C after two hours of exhibition .

La tabla 2 muestra las velocidades de corrosión para el acero AISI304H en contacto con sales fundidas a diferentes tiempos y temperaturas, determinadas por medio de la técnica EIS.

Tabla 2. Velocidades de corrosión presentadas en la aleación AISI304H en contacto con sales fundidas.

Table 2. Presented/displayed speeds of corrosion in alloy AISI304H in contact with fused salts

Temperatura °C	Tiempo (hrs)	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).		
		Rp	I _{corr} (µA/Cm ²)	V _{corr} (mpy).
550	0	0.036234	1579455.7	16684.8
	1	0.014328	3994276.9	42194.2
	2	0.049823	1148666.3	12134.1
	3	0.032840	1742691.8	18409.2
600	0	0.035493	1054433.2	11138.7
	1	0.026243	1426094.5	15064.8
	2	0.078162	478813.2	5058
	3	0.335480	111556.6	1171.3
650	0	0.037382	1143252.7	12076.9
	1	0.011241	3801892.2	40161.9
	2	0.054831	779432.6	8233.7
	3	0.034440	1240913.8	13108.6
700	0	0.036624	1007833.5	10646.4
	1	0.373487	98827.8	1043.9
	2	0.017146	2113543.8	22326.8
	3	0.085588	431262.5	4555.7
750	0	0.020506	1868691.2	19740.2
	1	0.020048	1911381.7	20191.2
	2	0.053718	713343.4	7535.5
	3	0.097080	394719.6	4169.7

4. DISCUSIÓN

En las figuras 5 y 6 muestran los espectros de impedancia electroquímica del acero AISI304H en contacto con depósitos de sales fundidas (80%V₂O₅ – 20% Na₂SO₄) a 700°C (cero horas) y 750°C (después de 2 horas), respectivamente. La

presencia de pequeños domos a altas frecuencias y una línea recta a bajas frecuencias evidencian el comportamiento típico de una reacción controlada por difusión. La presencia de la resistencia de Warburg a bajas frecuencias puede indicar que la aleación AISI304H sufre corrosión severa, corroborado esto por los valores de velocidad de corrosión reportados en la tabla 2, debido a la formación de una capa porosa no protectora. El pequeño domo a altas frecuencias puede estar indicando que la relación de transferencia de carga electroquímica anódica y catódica, a través de la capa de óxido, puede ocurrir fácilmente y no es el factor limitante del proceso.

El ataque corrosivo presentado por la aleación AISI304H esta determinado por el transporte de iones a través de la capa de óxido, transporte que es controlado por la difusión de oxidantes en el depósito de sales fundidas; esto sugiere la formación de una capa porosa sobre la superficie metálica, en donde el ataque corrosivo puede ocurrir relativamente rápido.

EIS es útil no solamente para evaluar la resistencia a la corrosión en caliente sino también para entender el mecanismo de corrosión si las reacciones electroquímicas controlan las velocidades de corrosión. Las curvas obtenidas por medio de esta técnica a altas temperaturas presentan formas similares a las obtenidas en ambientes acuosos. Los ensayos realizados a temperaturas inferiores a la temperatura de fusión de la mezcla salina muestran velocidades de corrosión regidas por la difusión del oxígeno, conllevando a la formación de una capa de óxido. A temperaturas cercanas a la temperatura de fusión de la mezcla salina, se incrementa la velocidad de corrosión debido a que se inicia la solubilización de la capa de óxido.

5. CONCLUSIONES

➤ El tipo de la corrosión observada sobre las probetas de acero AISI304H, en un electrolito compuesto de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ y en presencia de una atmósfera oxidante de 99%O₂ – 1%SO₂, durante periodos de tiempo de cero, una dos y tres horas fue corrosión general.

➤ A 700°C el ataque corrosivo a alta temperatura en la aleación AISI304H está controlado por la difusión de oxidantes en el depósito de sales fundidas, no se presenta evidencia de que sea el transporte de carga electroquímica quien controle el proceso, igual comportamiento se presentó para las otras temperaturas.

➤ La disolución de la capa de óxido protector y su posterior reprecipitación, en la aleación AISI304H en contacto con sales fundidas, genera la presencia de una capa de óxido gruesa y muy porosa, que contiene óxidos y sales; esta situación cambia parcialmente la conductividad iónica a conductividad electrónica.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus más sinceros agradecimientos a COLCIENCIAS por el apoyo económico para la realización de esta investigación a través del proyecto macro “Evaluación de la Corrosión en Caliente en Aleaciones Generada por Productos de Combustión, Utilizando Métodos Electroquímicos” código 1102-06-12471, al Grupo de Investigaciones en Corrosión de la Universidad Industrial de Santander – UIS y al Profesor Clemente Retamoso (q.e.p.d).

REFERENCIAS

- [1] CUEVAS, C., URUCHURTU, J., PORCADO, J AND IAZQUIERDO, G. Study of molten SALT corrosion of HK-40m alloy applying linear polarization resistance and conventional weight loss techniques, *Corrosion Science*, 46, 2664 – 2672, 2004.
- [2] TIWARI, S AND PRAKASH,S. Magnesium oxides as inhibitor of hot oil ash corrosion, *Materials Science and Technology*, 14, 467 – 475, 1988.
- [3] RAPP, R AND GOTO, K. Hot corrosion of metals by molten salts 1, *Electrochem. Soc.*, 159 – 166, 1981.
- [4] RAPP, R. Hot corrosion of materials: a fluxing mechanism, *Corrosion Science*, 210 – 217, 2000.
- [5] CARRASCOS, J., ADEVA, P Y ABALLE, M. Corrosión a alta temperatura de aleaciones base níquel, *Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas*, 20, 35 – 39, 1989.
- [6] RAPP, R AND ZHANG, Y. Hot corrosion of materials: fundamental studies, *JOM*, 47 – 55, 1994.
- [7] LUTHRA, K AND SHORES, D. *Electrochem. Soc.* 127, 2202 – 2209, 1980.
- [8] LUTHRA, K. *METALL. Trans.*, 13^a, 1843 – 1853, 1982.
- [9] LUTHRA, K. High temperature corrosion, *NACE*, 1983.
- [10] BÁEZ, S., TRISTANCHO, J., PEÑA, D., VÁSQUEZ, C Y ANAYA, H. La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) aplicada al estudio del mecanismo de la corrosión en caliente por sales fundidas, *DYNA*, 144, 39 – 47, 2004.