

CORROSIÓN EN CALIENTE DE UN ACERO INOXIDABLE 304H PARA CALDERAS EN PRESENCIA DE SALES FUNDIDAS DE VANADATOS Y SULFATOS

SONIA RINCÓN

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales Universidad Industrial de Santander.

JOSÉ RUIZ

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales Universidad Industrial de Santander.

DARÍO PEÑA

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales Universidad Industrial de Santander.

Recibido para revisar 27 de Septiembre 2002, aceptado 10 de Diciembre de 2002, versión final 17 de Diciembre de 2002.

RESUMEN: El presente trabajo busca indagar y establecer el tipo de mecanismo de daño que sufre el acero inoxidable 304H en contacto con depósitos de sal fundida, junto con un estudio preliminar de la cinética de la corrosión. Para ello, se analizarán los depósitos fundidos, la composición química de éstos y se medirá la pérdida de material luego de ser sometido a períodos continuos de ataque, con el uso de la técnica gravimétrica en crisol. Con esto se pretende conocer las variables que influyen directamente sobre el deterioro del acero 304H, para en un futuro, adoptar medidas predictivas y/o preventivas que incrementen su vida útil, aumentando de ésta manera la eficiencia de las calderas y disminuyendo el tiempo entre paradas programadas.

PALABRAS CLAVES: Corrosión en Caliente, Acero 304H, Calderas, Sales Fundidas, Vanadio.

ABSTRACT: The aim of this research was to determine the influential variables on corrosion rate of austenitic stainless steel 304H in contact with ash corrosion of vanadates and sulfates at high temperature. This stainless steel is used frequently in superheater and reheaters, both of them, important components in boilers of the power generation and petrochemical industry. By using a preliminary analysis temperature, exposure time and mixture percentage were evaluated to determine the most important variables in the corrosion process of steel, by using the crucible gravimetric technique. The final tests were carried out based on the predetermined variables to obtain the metal loss exposed to hot corrosion. Advanced SEM, DRX and metallographic techniques were used to identify the different components formed during the process, as well as, to evaluate the microstructural damage caused to the steel. It was established that, as the exposure time and temperature increased the corrosion rate of the metal increased too. With this project, it was attempted to widen the research on the behaviour metals used in boilers and vapor-generating systems in Colombia.

KEYWORDS: Hot Corrosion, Stainless Steel 304H, Boilers, Molten Salt, and Vanadates.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los grandes problemas que enfrentan las empresas termoeléctricas es la inestabilidad de los

materiales de construcción para calderas en medios ambientales agresivos, los cuales afectan seriamente su eficiencia y rendimiento. En una caldera, los tubos del sobrecalentador y del recalentador están sujetos, durante su operación, a la combinación más severa de esfuerzos,

temperatura y medio ambiente corrosivo. La corrosión del lado gases de combustión en las calderas es una de las causas principales de falla de estos tubos y consiste esencialmente en la oxidación acelerada de aceros por ciertos componentes de los depósitos presentes en ese lado de los tubos; estos depósitos están constituidos por productos de corrosión del metal y por compuestos formados durante la combustión. La corrosión asistida por los depósitos reduce continuamente el espesor de la pared de los tubos elevando continuamente los esfuerzos a los que están sometidos, por lo que el tubo no puede soportar la presión ejercida por el vapor que transporta, y eventualmente ocurre la ruptura del mismo.

2. PROCESO CORROSIVO

El proceso corrosivo por cenizas de combustible en turbinas a gas o en calderas que queman combustibles fósiles está ligado con el sulfato de sodio y en las calderas está relacionado íntimamente con las sales de vanadio (Lai, 1990 y Suárez *et al.*, 1994). Debido a la gran estabilidad termodinámica que presenta en conjunto el sodio y las impurezas de sulfuro en atmósferas oxidantes, se forma el Na_2SO_4 , que es el componente dominante salino, formado a partir del sulfuro (principal impureza del combustible) y el sodio que es introducido en el aire de combustión (Rapp *et al.*, 1994).

Los compuestos de metales y aleaciones en contacto con sales fundidas son oxidados para formar una capa protectora de óxido delgada que depende de la misma estabilidad del óxido en la sal. Por lo tanto, la disolución de esta película ó la formación de una película porosa causará velocidades altas de corrosión. Por esta razón, un conocimiento de la solubilidad de los óxidos en las sales fundidas es importante para la evaluación de la resistencia de materiales a la corrosión en caliente (Luthara, 1990).

El ataque corrosivo por depósitos depende principalmente de la temperatura y se acelera cuando las componentes operan a temperaturas que alcanzan las del punto de fusión de alguno de los componentes del depósito. Estos compuestos ejercen una acción fundente sobre las capas de

óxido protectoras, destruyéndolas parcialmente por disolución y favoreciendo el el transporte de especies, tanto del oxidante hacia el metal, como de iones metálicos hacia afuera de la capa de óxido, para así continuar formando nuevas capas de óxido que le confieren protección temporal a la aleación; este ciclo se repite una y otra vez con el paso del tiempo.

2.1. Mecanismo de corrosión por depósitos de sales fundidas

A altas temperaturas, se produce una oxidación directa, sin necesidad de electrolito, llamada comúnmente como corrosión seca, pero la presencia de "sales fundidas" en la superficie de la aleación, puede modificar el mecanismo de reacción, haciéndolo de naturaleza electroquímica (González *et al.*, 1989).

Como este tipo de ataque se presenta con frecuencia en atmósferas con gases de combustión, es posible la formación de depósitos de Na_2SO_4 , Ca_2SO_4 , Mg_2SO_4 y quizás, puede ocurrir una sulfuración interna, que en realidad es una reacción del sulfato de sodio del depósito con el metal base. El rango de temperatura, aunque dependiente de la composición de la aleación, está generalmente entre 700 y 950°C, donde la temperatura más baja se cree que es el punto de fusión de la sal y la más alta el punto de rocío de la misma. Para el caso de nuestro estudio, se trabajó la corrosión a baja temperatura. Su morfología se caracteriza por un ataque no uniforme, con sólo una pequeña formación de sulfuros cerca de la interfase aleación/capa de óxido y un pequeño agotamiento de Cr o Al en el substrato de la aleación (Rapp, 1994; Lai, 1996; Luthara 1990).

La mayor parte de los procesos de corrosión en caliente constan al menos de dos etapas: una etapa de iniciación donde existe la formación de todos los óxidos termodinámicamente estables y protectores, con una posterior difusión en fase sólida de los elementos a través de la capa de productos de corrosión, comenzando así las reacciones de desplazamiento a través de ella. La etapa de propagación está directamente relacionada con las propiedades de los productos del óxido formados en la etapa anterior, y se caracteriza por un fuerte ataque sobre el material. Aquí, pueden presentarse dos diferentes procesos

entre los depósitos fundidos y los óxidos, dependiendo de la composición de la sal. Si la reacción tiene lugar entre los óxidos y los iones procedentes del depósito fundido, se habla de reacción en condiciones de flujo básico y si tiene lugar entre los depósitos y los iones procedentes de los óxidos, será del tipo flujo ácido.

2.2. Corrosión por cenizas de combustible fósil en calderas

A medida que los productos de combustión o gases resultantes van enfriándose desde temperaturas cercanas a los 1650°C , en el lado de la llama, hasta 121°C en la chimenea, pueden condensarse para formar líquidos y éstos a su vez, se solidifican rápidamente para formar depósitos en las superficies, que se encuentran frías con relación a los gases de combustión; por ejemplo, las paredes de los tubos de caldera y del sobrecalentador.

La deposición de cenizas es inevitable y se lleva a cabo por diferentes procesos: por difusión, por condensación y/o procesos de impacto. Su corrosividad depende de muchos factores, algunos de ellos interdependientes: la composición química y propiedades físicas del combustible y sus cenizas, del diseño de la caldera y los quemadores, los factores operacionales tales como la temperatura de la llama, la temperatura de los gases de combustión, la temperatura de la superficie de los tubos intercambiadores de calor, la velocidad del flujo de gases, la práctica del soplado del hollín y del grado de ensuciamiento de la caldera.

Contaminantes causantes de la corrosión por ceniza: El bajo grado del combustible y sus altas concentraciones de vanadio, azufre y sodio son las directas responsables de la corrosión en caliente. En los depósitos de cenizas, se produce una reacción entre los óxidos de vanadio en fase vapor presentes en los gases de combustión (V_2O_3) y los sulfatos de metal alcalí, formando compuestos eutécticos de bajo punto de fusión, que degradan la capa protectora de óxido de las superficies metálicas (Robert *et al.*, 1997; Porcayo, 1995).

En conclusión, el V_2O_5 y sus complejos son catalizadores de la oxidación del metal produciendo velocidades de corrosión altas. La oxidación rápida del metal reduce el espesor de la pared, lo cual, a su vez reduce el área que soporta

la carga, que conduce a un incremento de los esfuerzos a través de la región adelgazada. Llegará un momento en que la influencia combinada del nivel de esfuerzos y de las altas temperaturas del metal conducen a una falla por rotura por flujo plástico.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El trabajo comprendió dos etapas: la primera fue el diseño experimental donde se determinaron las variables críticas del proceso corrosivo por sales de $\text{V}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{SO}_4$, y la segunda comprendió los ensayos finales, en la cual, a partir de los resultados de las pruebas preliminares, se diseñaron las condiciones experimentales a utilizar en la determinación de la cinética de corrosión en caliente del acero inoxidable 304H.

Las probetas del material evaluado fueron de un acero inoxidable austenítico 304H cortado en forma de un paralelepípedo con dimensiones estandarizadas de $10 \times 6 \times 4 \text{ mm}$, con un área superficial de 2.48 cm^2 y acabado final a lija # 600. Su composición química fue %C 0.0071, % Mn 1.224, % Si 0.323, % P 0.023, %S 0.005, % Cr 18.067, % Ni 8.147, % Fe balance. Su microestructura se puede observar en la Figura 1.

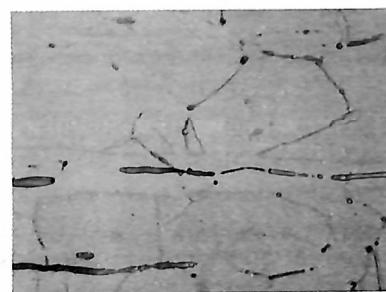


Figura 1. Microestructura en estado de entrega del acero 304 H. Ataque ácido oxálico. 400x.

Se utilizó la norma ASTM G1(ASTM, 1990) para la preparación y limpieza de las probetas antes y después de cada ensayo.

La microestructura del acero 304H es una fase única austenítica, de granos poliédricos equiaxiales, con presencia de maclas y de

inclusiones de ferrita δ de apariencia alargada y de un color gris plomo.

Para las pruebas preliminares, la ceniza corrosiva fue una mezcla de $V_2O_5 - Na_2SO_4$ en dos diferentes composiciones 56%-44% y 80%-20% en peso respectivamente y luego de analizar los resultados de la parte experimental, se decidió manejar la composición de 80%-20% en peso para los ensayos finales.

Para realizar los ensayos se utilizó un horno horizontal Linberg, previamente calibrado, con un reactor metálico fabricado en acero 316L el cual contenía un portacrisol con sus respectivos crisoles con las muestras del acero.

Un diseño experimental fue utilizado para estimar el efecto de las diferentes variables en la velocidad de corrosión. El método empleado fue el diseño factorial de dos niveles, $2^n = N$, donde n es el número de variables y N la cantidad de ensayos a realizar. La variable dependiente fue la pérdida de peso del acero, las variables independientes controlables fueron la temperatura, el tiempo de residencia y el porcentaje de V_2O_5/Na_2SO_4 en la mezcla. Los tiempos de residencia del acero en contacto con la ceniza fueron dos, con el fin de determinar si se logró el equilibrio en la velocidad de corrosión después de 50 horas. El valor de los dos niveles de temperatura dependió de las condiciones normales de operación de los tubos y de los puntos de fusión de los compuestos a formarse al mezclar V_2O_5 y Na_2SO_4 .

Los porcentajes de la mezcla escogidos fueron 56% V_2O_5 , 44% Na_2SO_4 y 80% V_2O_5 , 20% Na_2SO_4 debido a que en estudios realizados anteriormente se encontró que estos dos tipos de mezcla son los más corrosivos cuando están en contacto con el acero inoxidable austenítico (Rodríguez et al., 1987; Otero et al., 1988; López et al., 1982; Wong y Peraza, 1984).

El número de experimentos necesarios según la ecuación fue de $2^3 = 8$ y se ejecutaron 4 adicionales como contramuestra, para cuantificar el porcentaje de error experimental.

Las condiciones para los ensayos finales fueron: porcentaje de mezcla 80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4 , temperaturas entre 600 y 750°C en aire estático y tiempos de exposición entre 1 y 100 horas. La remoción de las muestras fue a 1, 5, 10, 50, 100 horas; tiempos en escala logarítmica.

El procedimiento para realizar todos los ensayos se basó en la técnica para la determinación de la corrosividad de depósitos denominada prueba en crisol (Wong y Huertas, 1985; Wong, 1989; Wong et al., 1985).

4. RESULTADOS

El análisis de los efectos e interacciones de los factores se realizó empleando un programa estadístico computarizado. Se observó que el efecto de la composición de la mezcla en la pérdida del material fue mínimo, porque existieron pérdidas igualmente altas a los porcentajes 80%-20% y 56%-44% de V_2O_5 - Na_2SO_4 . La combinación de una temperatura de 750°C y 100 horas de tiempo fue la condición más agresiva.

En cuanto a los resultados finales, en las Figuras 2 y 3 se observan las velocidades de corrosión del acero 304H en contacto con sales fundidas de vanadato y sulfato.

En general, para una misma temperatura, al aumentar el tiempo de exposición se observó un incremento en la velocidad de corrosión. Este comportamiento es más claro a 650°C y 750°C, pero no se cumplió para 600°C.

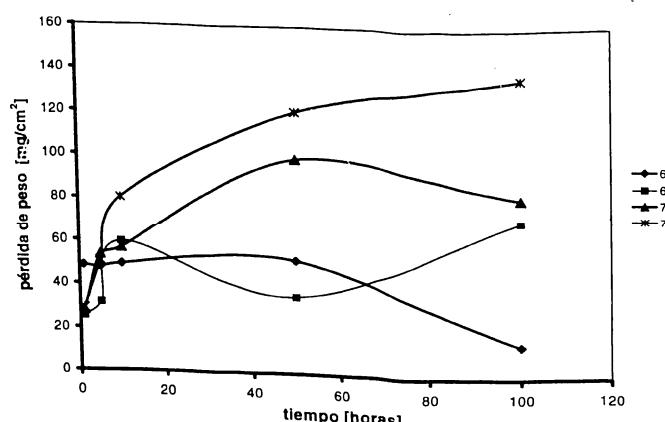


Figura 2. Comportamiento del acero 304H como función del tiempo a las diferentes temperaturas de exposición.

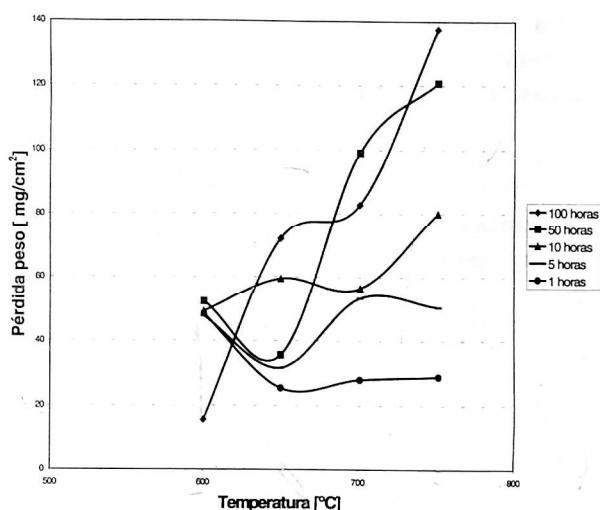


Figura 3. Influencia de la temperatura en la corrosión del acero 304H.

En las 10 primeras horas, la mezcla se comportó similarmente a todas las temperaturas de ensayo. Después de 20 horas, la mayor pérdida de peso siempre fue observada a las temperaturas más altas. A 750°C, se logró la mayor velocidad de corrosión a todos los tiempos de prueba.

Con el fin de cuantificar el aporte de la oxidación a la velocidad de corrosión total del acero 304H en contacto con las sales fundidas, se realizó un ensayo a 750°C a diferentes tiempos de exposición. La figura 4 muestra los resultados obtenidos.

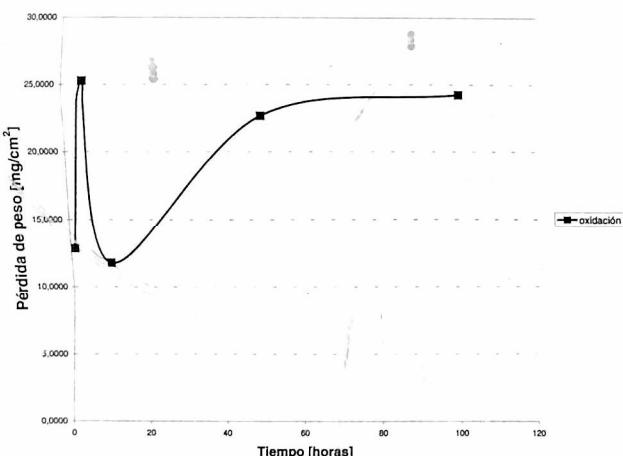


Figura 4. Relación de la pérdida de peso del acero 304 H y tiempo bajo oxidación en atmósfera estática.

4.1 Evaluación metalográfica:

La Figura 5 muestra las microestructuras del acero luego de una exposición de 50 horas a las sales fundidas. Cabe aclarar que todos las probetas fueron pulidas hasta paño y la microestructura observada es en sección transversal.

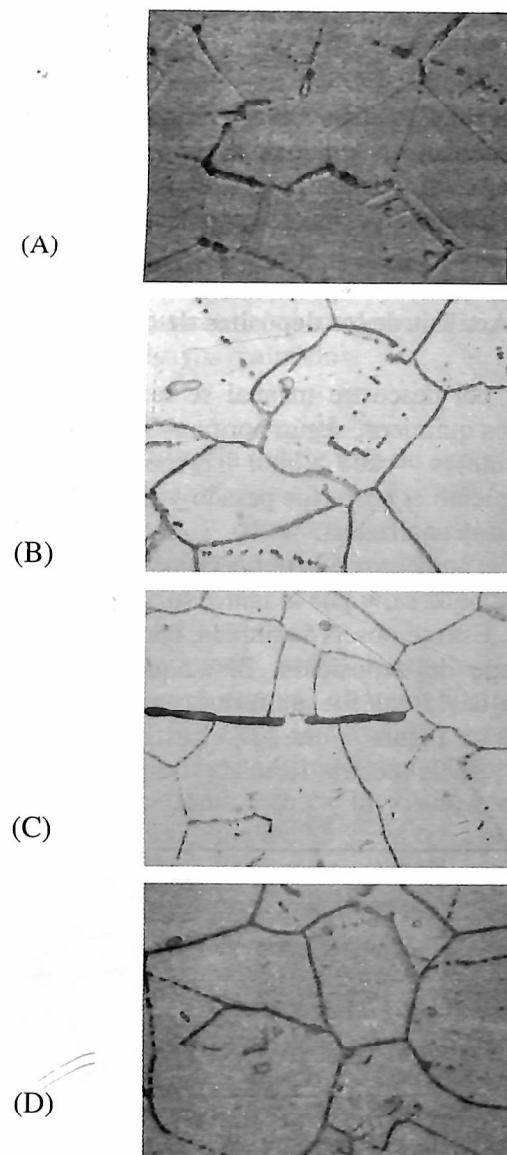


Figura 5. Microestructura del acero 304H sometido a 600°C en contacto con la mezcla de $V_2O_5-Na_2SO_4$. Ataque con ácido oxálico. 1000x.
a) 600°C, b) 650°C, c) 700°C y d) 750°C.

Analizando los contenidos de carbono para todas las temperaturas, por medio del SEM, se observó

un aumento del contenido de carbono en los límites de grano que es proporcional al incremento en la temperatura. Además, el material experimentó una recristalización y se observó una disminución del tamaño de grano, el cual pierde su forma poliédrica. La precipitación globular en los límites de grano es más uniforme en todo el material.

El contenido de cromo en el límite de grano aumentó al aumentar la temperatura de 600°C a 650°C, pero después de esta temperatura, desciende hasta 750°C, con un contenido de cromo menor al del material de entrega. En cuanto a la variación de contenido de hierro en los límites de grano y dentro de los granos, no se aumentó al incrementar la temperatura de exposición.

4.2. Análisis de los depósitos de ceniza

Después del descostre manual se realizaron dos decapados químicos, según norma ASTM G1, por dos minutos cada uno, luego de este procedimiento el acero fue pesado y los productos de corrosión analizados.

Con el aumento de la temperatura, se aumentó la fluidez de la sal y por lo tanto, su adherencia al material. Esto se observó también, con el aumento del tiempo de exposición. El ataque debido al depósito de la sal fue uniforme para todos los ensayos. La Figura 6 muestra el estado final del acero y de la costra formada después de un ensayo.

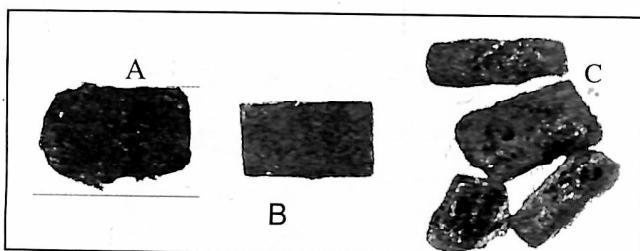


Figura 6. Estado de la probeta expuesta durante 100 horas a 750°C. a) con costra adherida, b) probeta descostrada manualmente, c) costra retirada.

En general, el análisis del SEM-EDX mostró que las diferentes capas formadas contenían vanadio, oxígeno, hierro y cromo. Adicionalmente, se realizó un análisis de composición química por

difracción de rayos x a una muestra sometida a calentamiento a 600°C por un tiempo de 50 horas. Los resultados se observan en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados del Análisis.

Nombre compuesto	Fórmula	% Concentración relativa
β Vanadil vanadato de sodio	NaV ₆ O ₁₅ , Na ₂ O V ₂ O ₄ 5V ₂ O ₅	78
Thenardite	Na ₂ SO ₄	11
Sulfuro de hierro	Fe1-xS	5
Sulfato de cromo hidratado	Na ₂ SO ₄	6

5. ANÁLISIS RESULTADOS

Influencia de la temperatura sobre la velocidad de corrosión: Con base en las curvas obtenidas del comportamiento de la pérdida de peso con la temperatura, se determinó que la velocidad de corrosión es directamente proporcional al aumento de la temperatura. este fenómeno se puede explicar de las siguientes formas:

- Al aumentar la temperatura, aumenta la fluidez de la sal líquida, permitiendo reacciones entre el óxido de cromo protector y la sal depositada, por lo que el óxido es eliminado constantemente. Esta afirmación se sustenta en el hecho que a 600°C la pérdida de material fue baja, debido a que a esta temperatura, la sal no alcanzó totalmente la fase líquida y a temperaturas mayores, se observaron las velocidades de corrosión más altas. Además, a mayores temperaturas, la costra formada en la superficie contenía cromo, evidenciando que hubo difusión del mismo desde el substrato hacia la sal.
- Con los resultados de la difracción de rayos X de la mezcla de V₂O₅ - Na₂SO₄ a 600°C, se concluye que los compuestos formados a partir de la mezcla de sales

dependen de la temperatura, siendo la corrosividad de los distintos tipos de vanadatos dependiente de la solubilidad del óxido protector. Así, a 600°C la fase de compuestos de bajo punto de fusión identificada es del tipo NV_6 y al aumentar por encima de 700°C , empieza a aparecer un compuesto del tipo NV_3 , estos dos compuestos de vanadio el NV_6 y NV_3 , poseen una alta capacidad de absorción de oxígeno lo que ocasiona que a temperaturas mayores a 700°C la cinética de corrosión aumente ostensiblemente.

5.1 Comportamiento del material

Al observar metalográficamente las microestructuras, se puede afirmar que hubo precipitación de carburos en los límites de grano con un aumento de éstos a medida que aumentó la temperatura. Con base en la literatura, se concluye que estos carburos son del tipo $(\text{CrFe})_{23}\text{C}_6$ con una morfología globular, que indican una precipitación característica de la sensitización de los aceros austeníticos sometidos a temperaturas en el rango de 500 a 900°C .

Sin embargo, los contenidos de cromo en el límite de grano, según espectros obtenidos, no concuerdan con las evidencias metalográficas. No se hizo evidente un empobrecimiento del cromo de la zona adyacente al límite de grano, ni tampoco un aumento del cromo en el límite de grano al aumentar la temperatura.

Esta falta de correlación puede ser atribuida al corto tiempo de exposición, debido a que la concentración de carburos de cromo ocurrió en los límites de la fase ferrita δ (delta) presente y no en los límites de grano masivamente.

Otra razón por la que el porcentaje de cromo reportado en los espectros no concuerda con los esperados, es porque la cuantificación del SEM está directamente relacionada con la sensibilidad puntual del detector, es decir, al evaluar el límite de grano el sensor pudo llegar a abarcar alguna zona adyacente al mismo, y al promediar el contenido de cromo en estas zonas, no se puede reportar su verdadero porcentaje.

A pesar de la presencia de sensitización del material no hubo evidencia de una corrosión intergranular propia de este mecanismo. La

corrosión que presentó el acero 304 H fue del tipo uniforme debido a que la sal fundida cubrió totalmente las probetas.

5.2 Dureza

La diferencia entre la dureza del material inicial y el acero ensayado puede ser debido a que las probetas provenían de un material laminado, proceso de fabricación que induce un aumento de la dureza en el material inicial, y como fue sometido a un calentamiento por encima de los 600°C , la recristalización y reacomodación del grano produjeron una disminución de la dureza.

Debido a que el acero 304H no fue endurecido por un tratamiento térmico preliminar, no presentó una variación de la dureza significativa, al aumentar la temperatura entre los ensayos realizados.

5.3 Influencia del tiempo de exposición

La formación y comportamiento del óxido de cromo formado en el acero 304H están relacionados con el tiempo de permanencia del metal en la sal fundida.

A las primeras horas de exposición, para todas las temperaturas, el comportamiento es similar, ver Figura 2, la velocidad de corrosión aumenta linealmente debido a que a este tiempo, la reacción dominante es la disolución de los óxidos en la sal líquida.

A 600°C , el aumento en la pérdida de material, al comienzo del proceso, no se debe a la reacción óxido/sal, sino a que el mecanismo dominante es la oxidación del acero.

A 650°C y después de 10 horas, la cromita (Cr_2O_3) se logró estabilizar y se formó una película densa y protectora que impide temporalmente la disolución del metal, para así lograr disminuir la velocidad de corrosión. Sin embargo, al aumentar el tiempo de exposición (después de 50 horas), comienza la disolución de la película de cromita por la sal fundida, impidiendo que ésta siga creciendo, por lo que se produce un nuevo ataque sobre el substrato.

A 700°C y 750°C , la disolución del óxido de cromo en la película de sal es más rápida, esto se debe a que aumenta la difusión de los

compuestos de vanadio a través del óxido. Por esta razón, la adherencia de este óxido con el metal aumenta con el incremento del tiempo, tanto es así, que ni con el decapado químico es posible retirarla completamente.

El tiempo de exposición también influye en la adherencia de las costras formadas sobre el material. Después de 650°C , las costras gruesas depositadas en cada probeta, pierden adhesión con el paso del tiempo. Esto se puede explicar observando las diferentes capas de crecimiento de los vanadatos. Es decir, la primera etapa de crecimiento es rica en elementos de la aleación y su morfología es de agujas y de partículas finas de poca compactación, la segunda capa es de cristales gruesos que contienen principalmente vanadio. Esta diferencia de morfología favorece el agrietamiento y el desprendimiento de los productos.

5.4 Análisis del comportamiento cinético

Con base en los resultados observados (Figuras 2 y 3) se puede concluir lo siguiente:

A 600°C se obtuvo un comportamiento lineal entre 1 y 50 horas, indicando que existe un estado estable en la velocidad de corrosión. Después de 50 horas, la cinética de corrosión disminuye posiblemente debido a la formación de una capa de óxido lo suficientemente protectora.

A 650°C el comportamiento es un poco más difícil de estudiar. En las primeras horas, existe una corrosión acelerada luego de la cual, hay una disminución y posteriormente un aceleramiento de la corrosión. El anterior comportamiento muestra que existe una continua "disputa" entre los mecanismos de protección y destrucción del óxido y parece ser que prevalece el último mecanismo, donde la ceniza, a medida que aumenta el tiempo de exposición, logra eliminar más capa de óxido. Obviamente, se necesitan más ensayos para determinar cual mecanismo prevalece.

A 700°C sucede algo similar en los tiempos iniciales. La cinética de la corrosión es acelerada al comienzo y después de 10 hasta 50 horas disminuye rápidamente después de este tiempo. Una vez más, el último comportamiento es similar al encontrado a 600°C .

Para 750°C existen dos tipos marcados de cinética en el ataque corrosivo por sales.

Inicialmente la velocidad de corrosión aumentó, seguida de una disminución con el tiempo. Esto se puede explicar desde el punto de vista que la ceniza funde rápidamente a 750°C y desde un comienzo, puede eliminar el óxido formado y a medida que el tiempo se incrementa, la velocidad de corrosión tiende a seguir un estado estable menor que la anterior.

Con el fin de analizar con más detalle el proceso de corrosión, la Figura 4, puede dar algunas explicaciones sobre el comportamiento del acero en contacto con la ceniza.

Para una hora de exposición, prácticamente se observa una disminución del ataque, debido a que el óxido es estable a altas temperaturas y el tiempo no es suficiente para eliminarlo del substrato.

A medida que se incrementa el tiempo, se empieza a observar un cambio en la cinética del comportamiento del acero. Para tiempos intermedios existen dos etapas: una de protección del acero y otra donde el ataque se hace evidente, para 100 horas se observa claramente que existen unas temperaturas intermedias donde es posible tener una disminución del ataque corrosivo.

5.5 Análisis del comportamiento a la oxidación a 750°C

Este ensayo se realizó a la temperatura más alta, con el fin de cuantificar el aporte de la oxidación al daño por corrosión en caliente.

En general, hubo un aumento de la oxidación con el aumento del tiempo de exposición. El aporte, en promedio, es significativo a bajos tiempos de exposición y pierde importancia para los tiempos mayores a 20 horas.

En las primeras 5 horas el comportamiento de la pérdida de peso respecto al tiempo es lineal, en el período de 5 a 10 horas disminuye abruptamente la pérdida de material, debido a una estabilización del oxígeno en la superficie, protegiendo del deterioro al material. Luego de 10 horas el comportamiento logarítmico es producto de la formación de un óxido protector que ocasiona una velocidad de deterioro más lenta.

Tratar de analizar conjuntamente la sinergia óxido/depósito de sal, es difícil de explicar, pero se puede decir que para las primeras horas de los

ensayos, antes que la sal se funda completamente, la oxidación juega un papel importante en la velocidad de corrosión, debido a que "evita" que la sal fundida lo elimine completamente de la superficie del material. Despues de un determinado tiempo, la sal "moja" completamente al óxido y empiezan a funcionar los mecanismo de difusión de especies activas como el oxígeno, vanadio y sodio a través de la capa de óxido, por lo que el mayor aporte a la corrosión total, lo realiza la sal fundida.

6. CONCLUSIONES

El análisis experimental preliminar sirvió para determinar que las variables más influyentes en el proceso corrosivo por sales fundidas de $V_2O_5Na_2SO_4$, son la temperatura y el tiempo de residencia, igualmente la combinación de su efecto es de gran importancia en el mecanismo de corrosión.

La corrosividad de la mezcla 80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4 sobre el acero inoxidable 304H se incrementa con el aumento de la temperatura de exposición, y a igual temperatura, se incrementa con el tiempo de exposición.

Los compuestos de vanadato formados de la mezcla 80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4 responsables del ataque químico al acero 304H, luego de someterlos a altas temperaturas son:

- Para temperaturas inferiores a los 700°C es el $Na_2OV_2O_4$ y NaV_2O_5 , del tipo $[NV_6]$.
- A temperaturas superiores a 700°C es el NaV_3O_8 del tipo $[NV_3]$.

Un mecanismo de corrosión directamente responsable del deterioro del acero 304H en contacto con la mezcla de 80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4 a las condiciones de ensayo realizadas, fue la disolución del óxido protector Cr_2O_3 , seguido por un empobrecimiento del cromo del substrato.

La reacción prevaleciente entre la película de óxido y la sal fundida fue del tipo ácida, esto es debido al alto porcentaje de vanadio en la ceniza, lo que contribuyó al ataque acelerado del Cr_2O_3 del acero 304H.

El acero 304H sometido a alta temperaturas presentó un sensibilización debido al largos tiempo de exposición a temperaturas superiores a 600°C; sin embargo, no hubo indicios de una corrosión intergranular ocasionada por éste fenómeno, sino que hubo una corrosión uniforme.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a PICAT por sus aportes valiosos e ICP por los análisis en el SEM y DRX, a COLCIENCIAS y al Grupo de Investigaciones en Corrosión-GIC de la UIS.

REFERENCIAS

- González J, et al., *Oxidación y corrosión a alta temperatura de aleaciones de base níquel*, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), Madrid, 1989.
- Lai B., High temperature Corrosion of engineering Alloys, Ash/Salt Deposit Corrosion, p 145-167.
- López D, et al., *Mecanismo de Carburización de aceros inoxidables en condiciones de quemado de aceites residuales*, Instituto de Investigaciones Eléctricas, Unam, México, 1982.
- Luthara K, *Mechanism of low temperature hot corrosion*, General Electric Company, New York.
- Otero E, et al., *Corrosión a alta Temperatura de un acero inoxidable tipo 310 en contacto con mezclas Na_2SO_4 - $NaCl$* , Departamento de Metalurgia, Facultad de Ciencia Químicas. Universidad Complutense de Madrid, 1988.
- Porcayo C, *Protección contra corrosión a alta temperatura por medio de recubrimientos en base silicio aplicados por protección térmica*, [Tesis Doctoral], 1995.
- Rapp R, et al., *Hot corrosion of materials: fundamental studies*. December, p 47-45, 1994.
- Rodriguez M. Et al., *Caracterización del potencial corrosivo de mezclas V_2O_5 - $NaSO_4$ sobre un acero 304H*, Instituto de

- Investigaciones Eléctricas, Dpto de combustibles fósiles, Cuernavaca, 1987.
- Robert et al., *Guia NALCO para el análisis de fallas en calderas*. Ed. Mac Graw Hill. México 1997.
- Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. ASTM G-1, 1990.
- Stringer J, *High temperature corrosion problems in the electric power industry and their solution*, Electric Power Institute, Palo Alto, California, 1980.
- Suárez B. Et al., *Corrosión por cenizas de fuel-oil en calderas*, Instituto de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur Argentina, 1994.
- Wong, Peraza, *Corrosión de materiales en atmósferas de gases de combustión*, División fuentes de energía, México, 1984.
- Wong A, Huertas R., *Determinación de la corrosividad de depósitos mediante pruebas en crisol*, Cuernavaca, México.
- Wong M., *Investigación sobre la corrosividad a alta temperatura de depósitos de ceniza de aceite residual de petróleo con altos contenidos de Na, S y V*. Instituto de Investigaciones eléctricas, DN de Fuentes de Energía Departamento de Combustibles fósiles, Memorias de X International Conference in Materials Technology, Cuernavaca, México, Abril 1989.
- Wong M. Et al., *Estudio comparativo de la resistencia a la corrosión por cenizas del combustible de acero usados en generadores de vapor*, VII encuentro de investigación metalúrgica instituto tecnológico del Saltillo, Saltillo - Coah, Septiembre 25 y 27 de 1985.