

PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN POR SALES FUNDIDAS DE UN ACERO AL CARBONO POR ROCIADO TÉRMICO

(PROTECTION AGAINST THE HOT CORROSION OF CARBON STEEL BY THERMAL SPRAYING)

JOSE MARULANDA

Ingeniero Metalúrgico, M. Sc. Profesor Auxiliar, Universidad Tecnológica de Pereira, jlmarulanda@utp.edu.co

ANDRÉS GARCÍA

Estudiante de Ingeniería Mecánica. Universidad Tecnológica de Pereira, andres.nsa@gmail.com

JOSE VITOLA

Estudiante de Ingeniería Mecánica. Universidad Tecnológica de Pereira, vitols88@hotmail.com

Recibido para revisar noviembre 19 de 2007, aceptado julio 30 de 2008, versión final agosto 23 de 2008

RESUMEN: Se evaluó la corrosión por sales fundidas mediante la técnica gravimétrica en un acero de bajo carbono rociado térmicamente con una aleación de acero inoxidable, en una mezcla de sal con 20% Na_2SO_4 - 80% V_2O_5 , entre 700°C - 850°C. Los resultados de las pruebas gravimétricas mostraron una deficiente protección de la capa rociada térmicamente y se presentó alta degradación en el recubrimiento protector, debido a que las temperaturas de exposición fueron mayores que las temperaturas de fusión de las sales. Se concluyó que la velocidad de corrosión aumenta con la temperatura y disminuye con el tiempo de exposición.

PALABRAS CLAVE: Corrosión a alta temperatura, sales fundidas, sustrato, recubrimiento por rociado térmico.

ABSTRACT: The hot corrosion was evaluated by gravimetric techniques in a low carbon steel protected by thermal spraying with a stainless alloy, in a mixture of salt 20% Na_2SO_4 - 80% V_2O_5 , between 700°C - 850°C. The gravimetric tests showed a weak protection of the layer thermal spraying. The test results showed a weak protection of the layer thermally sprayed and presented high degradation in the protective coatings because the exposure temperatures were higher than melting temperatures of the salts. It was concluded that the rate of corrosion increases with temperature and decreases with time of exposure.

KEYWORDS: Hot corrosion, molten salts, substrate, coating by thermal spray.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad se presentan problemas en industrias generadoras de energía, sin importar la fuente de energía primaria, bien sean agua, petróleo, gas o carbón. Un problema importante es el deterioro que sufren los materiales involucrados en el diseño y construcción de las

máquinas encargadas de transformar la energía. La mayoría de componentes en sistemas de conversión de energía, como generadores de vapor y turbinas de combustión, entre otros, deben operar durante periodos prolongados de tiempo, en ambientes hostiles, con altas

temperaturas y cargados bajo esfuerzos. Desafortunadamente, en el diseño de dichos componentes, se ha pensado principalmente en los requerimientos mecánicos, sin embargo, generalmente el mecanismo limitante de la vida operacional de los componentes es la corrosión. La corrosión por sales fundidas en la industria se presenta por la quema de combustibles con exceso de oxígeno, formando compuestos como: Na_2SO_4 , V_2O_5 y NaVO_3 , que al contener vanadio, son muy dañinos, contribuyendo al aumento de la corrosión en equipos que realizan procesos de combustión. [1, 2]

Una forma de prevenir la corrosión en caliente es la utilización de aleaciones en polvo para rociado térmico, lo cual permiten prolongar la vida útil de las piezas de máquinas y equipos. Se podría usar en la industria, como por ejemplo en las calderas o quemadores, para aumentar la eficiencia térmica del quemado de combustibles mejorando la resistencia a la corrosión del acero y disminuyendo la pérdida de calor debida al aislamiento de la capa de óxido que se forma en las superficies, lo que conlleva a disminuir costos de operación y mantenimiento. Al tener un amplio conocimiento sobre este tipo de protección ante la corrosión por sales fundidas, se espera aportar a la industria colombiana criterios para seleccionar diferentes tipos de materiales a utilizar en condiciones de altas temperaturas, además de emplear métodos confiables y de creciente aceptación como el rociado térmico que prolonga la vida útil de los materiales aportando soluciones a los problemas superficiales de la ingeniería. [3, 4]

2. ROCIADO TÉRMICO

Es un proceso por medio del cual se usa una fuente de calor y un material de aporte. Con la ayuda de esta fuente de calor, el material de aporte se funde y se proyecta sobre una superficie previamente preparada. Estas partículas chocan con la superficie del sustrato, aplanándose y formando finas partículas lenticulares que se solidifican, conformándose y adhiriéndose a las irregularidades de la superficie y entre sí, formando una estructura laminar. [4]

El proceso de rociado térmico por oxi-combustible utiliza la energía química de una llama como fuente de calor para fundir los materiales del revestimiento

en forma de polvo o alambre. En el sistema con inyección de polvos, estos se inyectan a temperatura ambiente, en donde la aleación micro pulverizada y la llama acetilénica tienen la misma trayectoria, lo que da origen a una transferencia de calor desde la llama hacia la partícula, elevando sucesivamente su temperatura hasta plastificarla. En algunos casos, la partícula se funde dependiendo del tiempo de residencia en la llama. Además de elevar el nivel de energía térmica de la partícula, dicha partícula es fuertemente acelerada por la expansión de los gases de combustión, por lo que también experimenta un fuerte incremento en términos de energía cinética. Este haz de partículas plastificadas y/o fundidas que tienen altas velocidades, impactan sobre la superficie de la pieza ante lo cual las partículas se deforman, adaptándose a la rugosidad de la pieza que ha sido preparada y se entran mecánicamente.

Es muy importante la preparación superficial del sustrato que se va a rociar térmicamente, debido a que el principal mecanismo de adherencia es el anclaje mecánico. La preparación del sustrato, consiste en limpieza y darle rugosidad de la superficie, pero hay otros factores que son influenciados por la preparación del sustrato, como el rociado térmico propiamente dicho, el precalentamiento del sustrato y el acabado final, ya que todos estos factores determinan la durabilidad del revestimiento. [5]

2.1 Revestimientos con polvos fusibles

Las aleaciones autofusibles cuentan con elementos que reaccionan con el oxígeno u óxidos para formar otros óxidos de baja densidad que flotan sobre la superficie, mejorando la densidad y la adherencia. Estos materiales son a base de níquel (Ni) o cobalto (Co), los cuales tienen adiciones de boro, fósforo o silicio, individualmente o combinados, sirviendo como agentes fusibles que bajan el punto de fusión. Todas las aleaciones autofusibles tienen amplios rangos de fusión y exhiben un comportamiento bien viscoso en un estado parcialmente fundido. El control apropiado del aporte de calor y

tiempo durante la fusión es crítico, pudiendo generar problemas como grietas debido a la diferencia de los coeficientes de expansión térmica de los materiales, contracción, vacíos, distorsión y disolución del metal base. En la fusión, el depósito del rociado térmico es calentado a un punto entre las líneas “solidus” y “liquidus”, hasta cuando la superficie alcanza una apariencia altamente reflexiva y vítrea. Esto proporciona una combinación óptima de fusión de la partícula, cierre de vacíos entre las partículas y flujo de óxidos. La micro estructura del revestimiento después de la fusión presenta una respuesta del material bien diferente de aquella en la condición de “rociado térmico”.^[3]

3. CORROSIÓN POR SALES FUNDIDAS

La corrosión por sales fundidas es generada por la degradación acelerada de metales y aleaciones por una película delgada de sal fundida en presencia de un ambiente oxidante a elevada temperatura. La severidad de este tipo de ataque puede ser catastrófica. Este tipo de ataque esta relacionado con un número de variables como lo son la composición del depósito de sal, la atmósfera o ambiente, temperatura y ciclo de temperatura, composición de la aleación o material, como también de la micro estructura de la aleación. Una característica de la corrosión por sales fundidas es su naturaleza electroquímica, la cual involucra la transferencia de electrones, lo que hace posible realizar la investigación de este fenómeno mediante técnicas electroquímicas.^[6, 7]

Se debe tener en cuenta la formación de compuestos de sulfato de sodio (Na_2SO_4) y pentóxido de vanadio (V_2O_5) que originan vanadatos complejos de sodio, cuyos puntos de fusión son cercanos a 540°C , generando depósitos fundidos muy adherentes que permiten una mayor velocidad de difusión de los elementos nocivos, deteriorando el material de manera acelerada.^[2, 8]

En los mecanismos de corrosión por sales fundidas es necesaria la condensación del Na_2SO_4 para acelerar la corrosión. Además la oxidación de los diferentes elementos en la aleación como Al, Cr, Mo y V, alteran el carácter ácido ó básico del depósito de sal, lo cual aumenta o disminuye la disolución de los óxidos. La corrosión por sales fundidas ha sido un área activamente investigada, pero no se ha logrado un mecanismo detallado de ataque de

cualquier aleación bajo cualquier condición o ambiente, aunque los ensayos de laboratorio y la observación metalográfica han confirmado la existencia de dos procesos distintos de corrosión por sales fundidas, dependiendo de su morfología y cinética de corrosión.^[9,10, 11]

4. METODOLOGÍA

Para la realización de los ensayos se fabricaron probetas de forma rectangular de $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 0,3\text{cm}$ de lámina de acero (Hot Rolled). Después, se limpiaron las probetas con disolvente y una vez limpiadas las probetas, se les dio una rugosidad por medio de lijado manual hecho con papel esmeril número 80 y por último se volvieron a limpiar las probetas para dejarlas listas para el rociado térmico. En la tabla 1. Se muestra la composición química del acero de bajo carbono empleado, en porcentaje en peso y el balance es hierro.

Tabla 1. Composición química del acero de bajo carbono (Hot Rolled)

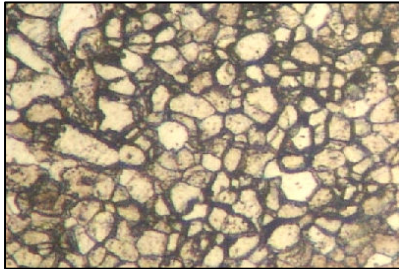
Table 1. Chemical composition of the low carbon steel (Hot Rolled)

C	Mn	Si	Al	P	S	Nb
0.019	0.55	0.038	0.018	0.013	0.026	0.048

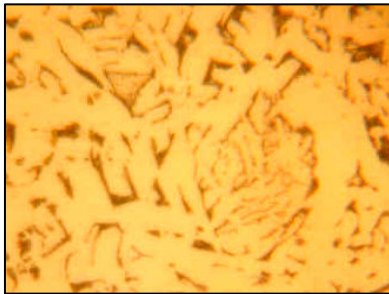
En la fuente bibliográfica obtenida, no se encontró una norma certificada sobre el proceso y aplicación del rociado térmico, por tal motivo para realizar este proceso fue necesario basarse en sugerencias de operación dadas por el fabricante, por consejos de personal capacitado y sugerencias hechas por varios autores consultados^[3, 4, 5]. En la Figura 1, se observa la fotomicrografía a 400X de la probeta recubierta y sin recubrir, con una escala 2:1.

Para el proceso de rociado térmico se utilizaron polvos metalúrgicos de acero inoxidable tipo 312 de Eutectic –Castolin, el cual contiene pequeñas adiciones de cobre para disminuir el punto de fusión de la aleación. La aplicación del mismo se realizó utilizando el equipo Eutalloy (Eutectic - Castolin). Se siguieron las recomendaciones

especificadas en el manual del equipo para la realización del proceso, como las características de la llama: color, tamaño y proximidad con respecto a la pieza, teniendo en cuenta el manejo del combustible (oxi-acetileno). Para esta aplicación las presiones que se deben manejar son: 25 – 40 psi para el oxígeno y 7-10 psi para el acetileno. Todas las probetas se rociaron térmicamente durante más tiempo para así darle una capa de recubrimiento más gruesa que la necesaria, para luego, y de forma manual, darle el acabado y las medidas respectivas.



a) Probeta sin recubrimiento



b) Probeta recubierta

Figura 1. Fotomicrografía a 400X de las probetas recubiertas y sin recubrir

Figure 1. Photomicrography to 400X of the coating coupon and without coating

Las sales corrosivas fueron el resultado premeditado de una mezcla sólida de composición 20% Na_2SO_4 - 80% V_2O_5 (% en peso), mezcla considerada altamente corrosiva, generada a partir de reactivos de grado analítico. En un mortero se maceró estas sales hasta eliminar grumos y lograr una mezcla homogénea. La cantidad de mezcla de sal empleada en cada crisol fue de aproximadamente 7.5 gr, utilizando siempre sal fresca para no tener problemas de contaminación.

Para evaluar la protección que brinda el recubrimiento aplicado, se hicieron pruebas a diferentes temperaturas para ver como se comporta

la protección ante estos cambios, razón por la cual se hicieron pruebas a cuatro temperaturas, las cuales fueron 700°C, 750°C, 800°C y 850°C, con tiempos de exposición de 1, 6 y 21 horas y se introdujeron dos probetas recubiertas por cada tiempo de exposición. La limpieza de los productos de la corrosión (decapado) de las probetas se realizó muy cuidadosamente siguiendo la norma ASTM G1-03 “Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens”. Lo anterior se hizo para evaluar la velocidad de corrosión por pérdida de peso.

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los resultados de las pruebas se muestran en las figuras 2 y 4. La figura 2, muestra claramente, que durante la primera hora de exposición los ataques sobre el metal recubierto son mucho más severos, que durante los otros tiempos de exposición y que entre mayor sea la temperatura más severos son los ataques por corrosión. La velocidad de corrosión tiende a un límite con respecto al tiempo, es decir, la velocidad de corrosión empieza a disminuir rápidamente en las primeras horas de exposición y sigue decreciendo pero de una forma más lenta, indicando que la velocidad de corrosión llegará a estabilizarse en un valor casi constante después de un tiempo. Excepto a 700°C, en donde la acción protectora del recubrimiento aplicado disminuyó la velocidad de corrosión durante los primeros momentos de la prueba.

En las dos pruebas realizadas por debajo de los 800°C, el recubrimiento cambia de estado, quedando en un estado entre sólido y líquido (pastoso), estado que le permitió fusionarse con los productos de la corrosión. En las pruebas realizadas a 800°C y 850°C, ocurrió un evento que merece especial atención. El recubrimiento cambio completamente de estado al llegar a 800°C, pasando de estado sólido a estado semi-líquido, esto se afirma porque parte del recubrimiento al final de la prueba quedo

adherido al crisol y no a las probetas, debido a que una vez en estado semi-líquido algún desnivel en el montaje de los crisoles o de las probetas, produjo que el recubrimiento se desplazara de las probetas a los crisoles, aumentando la pérdida de peso de las probetas.

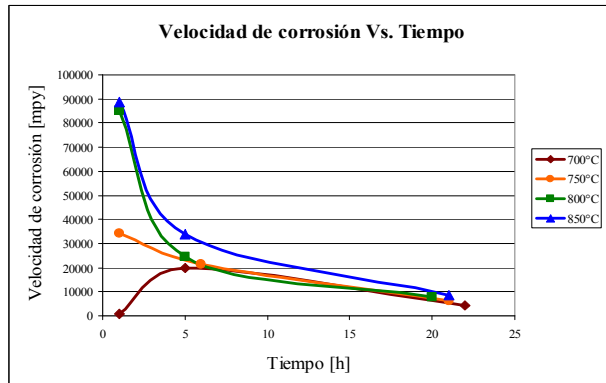


Figura 2. Velocidad de corrosión del acero recubierto, para diferentes temperaturas

Figure 2. Rate corrosion of coated steel, for different temperatures

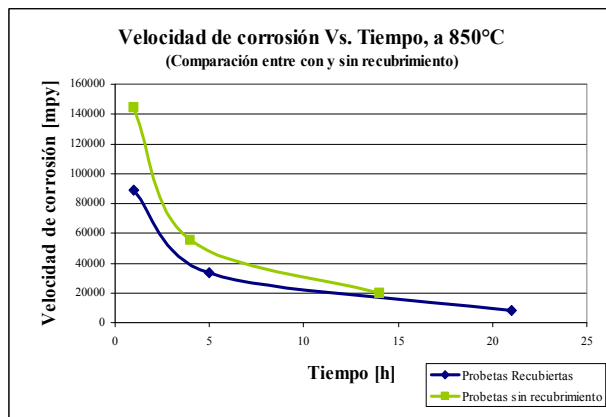


Figura 4. Comparación de un acero recubierto y el mismo sin recubrir, para 850°C

Figure 4. Comparison of coated steel and the same without coating to 850 °C

Cuando el recubrimiento cambió de estado permitió que la corrosión atacará de forma directa al sustrato, las probetas quedaron más afectadas por la corrosión, tanto que provocó variaciones en las dimensiones iniciales y estas variaciones son más grandes entre mayor es la temperatura de exposición.

La corrosión que se presentó en las probetas rociadas térmicamente fue uniforme en su mayoría, pero en algunos casos se presentó corrosión localizada produciendo picaduras en el material, este

tipo de ataque se pueden deber a presencia de celdas de concentración entre zonas de las probetas. Por otro lado, al momento de fabricar las probetas, se dejaron tres sin recubrir, para realizarles la misma prueba de corrosión y tener soportes de la eficiencia del recubrimiento. A estas probetas, se les hizo todo de igual forma que a las probetas con recubrimiento.



Figura 3. Fotografía del recubrimiento adherido a los crisoles de las probetas

Figure 3. Photography of the coating adhered to the crucibles of the coupon

El recubrimiento protegió a la probeta de los ataques corrosivos, pero cuando el recubrimiento inicia el cambio de estado, se nota que no existe una buena protección por parte del recubrimiento aplicado. Por tal razón una probeta con y sin recubrimiento después de unas dos horas de exposición a 800°C, se ven altamente atacadas por la corrosión debida a las sales fundidas, como se observa en la figura 4.

El recubrimiento le brindó protección al sustrato, para soportar los ataques corrosivos durante mayor tiempo que las probetas sin recubrimiento, pero el recubrimiento no actúa como un escudo protector sino como un retardante, porque la corrosión ataca y disuelve el recubrimiento hasta el punto de dejarlo inservible y posteriormente la corrosión empieza atacar al sustrato. Aunque la corrosión destruye primero a una probeta sin recubrimiento que a otra con recubrimiento, el recubrimiento aplicado no cumple con las expectativas. Por lo anterior, el recubrimiento no sirve como

protección ante la corrosión por sales fundidas de tipo I.

6. CONCLUSIONES

- > La corrosión que se presentó en las probetas fue uniforme en su mayoría, pero en algunos casos se presentó corrosión localizada produciendo picaduras en el material, este tipo de ataque pueden deberse a la presencia de celdas de concentración entre las zonas de las probetas.
- > Se observó el cambio de estado que experimenta el recubrimiento, cambió de estado sólido a estado líquido, dando la posibilidad de que solidificara sobre una superficie diferente al sustrato de metal. Según los resultados se puede afirmar que ese cambio de estado se da por encima de los 750°C, temperatura que logró fusionar el recubrimiento debido a la presencia de cobre y agentes fusibles.
- > El ataque corrosivo se incrementa con la temperatura pero disminuye con el tiempo de exposición, es decir, la velocidad de corrosión es directamente proporcional a la temperatura e inversamente proporcional al tiempo de exposición.

REFERENCIAS

- [1] MARTINEZ VILLAFANE, ALMERAYA CALDERON, PORCAYO CALDERON. High temperature degradation and protection of ferritic and austenitic steels in steam generators. *Journal of materials engineering and performance*. Pág. 108-113, Febrero 1998.
- [2] BAEZ, S. TRISTANCHO, J. PEÑA, D. VAZQUEZ, C. La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) aplicada al estudio del mecanismo de la corrosión en caliente por sales fundidas. *Dyna*, año/Vol. 71, Noviembre 2004. Pag 39-47.
- [3] SAGER. EUTECTIC-CASTOLIN. *Tecnología de Soldaduras para Mantenimiento y Reparación*. Bogotá. 1998.
- [4] TREVISAN, R. LIMA, C. *Aspersao Termica Fundamentos E Aplicacoes*. Sao Paulo, Brasil: Editorial Artliber, 2002.
- [5] MARULANDA AREVALO, JOSE L. Rociado térmico. Sin publicar.
- [6] GUPTA, DILIP K.; RAPP, ROBERT. The solubilities of NiO, Co₃O₄, and ternary oxides in fused Na₂SO₄ at 1220 K; *Journal of the Electrochemistry Society Solid State Science and Technology*, (1980).
- [7] RATZER, SCHEIBE H. Electrochemical studies of uncoated and coated Ni-Base superalloys in molten sulphate. 4th International Symposium on high temperature corrosion and protection of materials. Les Emblae, Francia. (1996).
- [8] ZHENG, XUEJIN; RAPP, ROBERT A. Electrochemical impedance study of platinum electrode in fused Na₂SO₄-10 mole percent NaVO₃ melts. *J Electrochem. Soc.* Vol. 142. Enero 1995.
- [9] CUEVAS, ARTEAGA; PORCAYO, CALDERON; IZQUIERDO, MONTALVO; GONZALES, RODRIGUEZ. Corrosión del Incoloy - 800H por sales fundidas a alta temperatura. *Revista mexicana de ingeniería Química*. Vol 2. Año 2003.
- [10] WONG MORENO, ADRIANA. Investigación sobre la corrosividad a alta temperatura de depósitos de cenizas de aceite residual de petróleo con altos contenidos de Na, S y V. Publicado En Las Memorias Del X International conference in materials technology. Abril 17-21/1989.
- [11] MARULANDA AREVALO, JOSE L. *Fundamentos de la corrosión*. Pereira, Colombia. Universidad Tecnológica de Pereira, 2006.
- [12] ASTM G1-03 "Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens".