

ESTUDIO DE LA CORROSIÓN POR SALES FUNDIDAS EN EL RECUBRIMIENTO NiCrFeNbMoTiAl, DEPOSITADO POR PLASMA SPRAY.

Hot Corrosion on NiCrFeNbMoTiAl Coating, Plasma Spray Deposited.

RESUMEN

En esta investigación se evaluó el comportamiento a la corrosión por sales fundidas del recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl, aplicado por rociado térmico por plasma sobre una aleación T22 (2¼Cr - 1Mo), al exponerse a un agente corrosivo de 80% V₂O₅ - 20% Na₂SO₄ en un rango de temperatura comprendido entre 700°C a 900°C. Las velocidades de corrosión fueron determinadas por medio de la técnica de resistencia a la polarización lineal. Los resultados obtenidos mostraron un aumento en la velocidad de corrosión al incrementar la temperatura.

PALABRAS CLAVES: Rociado Térmico por Plasma, Electroquímica, Corrosión por Sales Fundidas, Recubrimientos Metálicos.

ABSTRACT

In this research, the molten salt corrosion behavior NiCrFeNbMoTiAl coating applied by plasma spray on alloy T22 (2 ¼ Cr - 1Mo), when exposed to an etching agent of 80% V₂O₅ - 20% Na₂SO₄ in a range temperature between 700°C to 900°C was evaluated. The corrosion rates were determined by using the technique of linear polarization resistance. The results showed an increase in corrosion rate with increasing temperature.

KEYWORDS: *Plasma Spray, Electrochemical, Hot Corrosion, Metals Coatings.*

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión por sales fundidas (hot corrosion), es uno de los mayores problemas que se presenta en la industria generadora de energía eléctrica, especialmente en los componentes que conforman los equipos generadores de vapor (caldera) que operan a altas temperaturas (600 – 1100°C) y que involucran el contacto de materiales metálicos con los gases producto de la combustión que contienen impurezas inorgánicas, cuando estos gases se enfrían algunos vapores se condensan formando finas películas de sales fundidas sobre las superficies metálicas, esta circunstancia genera una condición altamente corrosiva [1,2].

Este tipo de corrosión se presenta en los sobrecalentadores, recalentadores y pared de hogar de calderas y se debe a la formación de cenizas durante los procesos de combustión. Las cenizas poseen altas concentraciones de compuestos de vanadio, sodio, potasio y azufre, principalmente como complejos de Na₂SO₄.V₂O₅ y K₂SO₄.V₂O₅ y mezclas de sodio - vanadio. Las impurezas más agresivas son el vanadio, el potasio y el azufre; el vanadio y el potasio proceden del combustible fósil y se transforman en V₂O₅ y K₂SO₄ y el azufre se presenta en forma de sulfuros alcalinos [3,4].

Esta clase de compuestos (Na₂SO₄, K₂SO₄ y V₂O₅) forman un sistema binario que sufre una reacción eutéctica a temperaturas cercanas a los 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 caldera [5].

Se presenta la tecnología de las capas rociadas térmicamente como una solución a los problemas superficiales ocasionados por la corrosión a alta temperatura, mediante la aplicación de recubrimientos metálicos y cerámicos. Entre estas tecnologías se destaca el sistema de proyección térmica (rociado térmico) que consiste, básicamente, en el rociado térmico de una gran variedad de materiales (metálicos, cerámicos, combinaciones de ellos e incluso algunos polímeros en polvo o alambre) en forma fundida o semifundida, a través de una pistola o rociador que aporta energía cinética y térmica al material por medio de una corriente de gas o aire comprimido, para poder ser impulsado a alta velocidad, con una temperatura determinada contra una superficie (sustrato) que debe someterse a una adecuada preparación superficial antes de aplicar el recubrimiento [6].

JOSÉ LUIS TRISTANCHO R.

Ingeniero Metalúrgico, M.Sc.
Profesor Asistente.
Facultad de Ingeniería Mecánica.
Universidad Tecnológica de Pereira.
josetris@utp.edu.co

FACUNDO ALMERAYA C.

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D
Investigador Titular C.
Centro de Investigación en
Materiales Avanzados. CIMAV S.C.
facundo.almeraya@cimav.edu.mx

JOSÉ CHACÓN N.

Ingeniero Químico, Ph.D.
Investigador Titular B.
Centro de Investigación en
Materiales Avanzados. CIMAV S.C.
jose.chacon@cimav.edu.mx

En las últimas décadas el proceso de rociado térmico ha tenido un amplio desarrollo y reconocimiento a nivel industrial, esto se debe a los avances tecnológicos que presentan los nuevos materiales y la elaboración de nuevos recubrimientos y sus aplicaciones. Para obtener excelentes resultados en el recubrimiento aplicado por rociado térmico, se debe conocer, tanto el proceso como las variables que afectan sus propiedades finales y por consiguiente su desempeño en una aplicación específica [7].

2. CONTENIDO.

2.1. CORROSIÓN POR SALES FUNDIDAS.

La corrosión por sales fundidas se presenta en plantas industriales que operan a altas temperaturas consumiendo combustibles fósiles con contenidos de azufre, vanadio, sodio, potasio y asfáltenos que los hacen altamente agresivos. Una vez se ha formado el depósito salino sobre la superficie de la aleación, la magnitud del daño, depende de sí el depósito se funde o no, de que tan adherente es y de la extensión de superficie sobre la cual se encuentra. Para que el ataque sea severo el depósito de sales debe estar líquido [8].

La corrosión por sales fundidas presenta básicamente dos etapas:

- Etapa de Iniciación: que puede tener una duración desde unos pocos segundos hasta miles de horas y está depende de un gran número de variables en donde se incluyen la composición y microestructura de la aleación, la composición de la sal, la geometría de la capa y la presencia o ausencia de condiciones corrosivas.
- Etapa de Propagación: es la penetración local de la sal a través de la capa y el subsiguiente avance a lo largo de la interface óxido – aleación, en donde la sal alcanza los sitios de baja actividad de oxígeno con una aleación agotada en Al, Si ó Cr.. Esta etapa se puede desarrollar de varias formas, dependiendo de las condiciones de exposición y de la aleación.

La deposición de la ceniza es inevitable y se lleva a cabo por diferentes procesos dependiendo de la naturaleza química y del tamaño de la partícula: por difusión, condensación y/o impacto. La operación de materiales bajo condiciones severas de trabajo genera el aumento de la velocidad de corrosión en depósitos de sales fundidas y depende de varios factores [9]:

- La composición química del depósito, que está en función del contenido de contaminantes en el combustible y de la calidad de la combustión.
- El tipo de material sobre el cual se deposita la sal fundida.
- La temperatura de los gases de combustión.

- La temperatura de las superficies metálicas que dependen del diseño específico del equipo.

2.2. ROCIADO TÉRMICO POR PLASMA.

Proceso en el que se utiliza el calor de un arco que se forma dentro de una boquilla, entre un ánodo de cobre y un cátodo de tungsteno, ambos refrigerados por agua. El gas (argón, nitrógeno, hidrógeno, helio o una mezcla de ellos) fluye alrededor del cátodo y a través del ánodo siendo empujados hacia la boquilla para que atraviesen el arco y se calienten a temperaturas muy altas, así se ioniza el gas originando el plasma. En la salida de la boquilla el gas se asocia de nuevo liberando una gran cantidad de calor fundiendo el material del recubrimiento, en polvo[10].

El material a depositar es transportado por medio de un gas inyectado en la llama de plasma, las partículas deben fundirse completamente y permanecer en ese estado hasta que colisionen con la superficie a recubrir. Es de importancia factores como la distancia entre la antorcha y la superficie a recubrir que debe estar entre 25mm. y 150mm., el tamaño de partícula, de los polvos, que debe estar entre 5 y 60µm, tamaños superiores a estos originan que las partículas no se fundan y rebotarían al entrar en contacto con el sustrato a recubrir sin adherirse y tamaños menores producen la vaporización de dichas partículas.

En este sistema el arco voltaico no se transfiere, es decir, se mantiene dentro de la antorcha, entre el electrodo de tungsteno (cátodo) dispuesto concéntricamente y la boquilla de inyección (ánodo), pudiéndose aplicar bajo ambiente normal, con corriente de gas protector (argón) atmosfera inerte, en vacío ó bajo agua. La intensidad del arco, la relación de mezcla de los gases, la velocidad de flujo del gas y la velocidad de salida del chorro de plasma son parámetros controlados por el tipo de boquilla.

El proceso de rociado térmico por plasma con arco no transferido presenta las siguientes características [11]:

- Se pueden hacer depósitos de materiales metálicos, cerámicos o cualquier combinación de estos.
- Se obtienen microestructuras de grano fino, equiaxiales y sin límites columnares.
- Se producen recubrimientos que no cambian su composición con el espesor.
- Se trabaja a altas velocidades de aplicación 4Kg./h.
- El depósito se aplica de diferentes maneras, en cualquier ambiente (aire, gas inerte, baja o alta presión, agua) y sobre cualquier material.

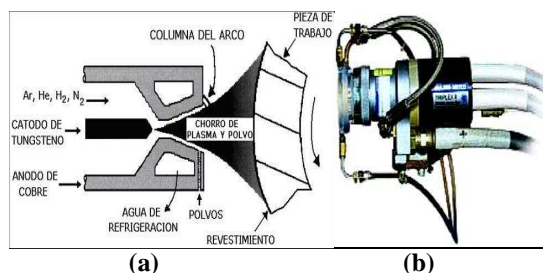


Figura 1. (a) Ilustración esquemática de la antorcha y (b) antorcha del proceso de rociado térmico por plasma.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

3.1. MATERIALES Y EQUIPOS.

3.1.1. Electrodo de Trabajo, Referencia y Contraelectrodo.

Los electrodos de material base se fabricaron a partir de tramos de tubería de la aleación T22 (2¼Cr – 1Mo), cada muestra se preparó superficialmente para aplicar sobre ella, mediante rociado térmico por plasma, el recubrimiento metálico NiCrFeNbMoTiAl con las siguientes especificaciones (tabla 1, figura 2).

Ni	Cr	Fe	Nb	Mo	Ti	Al
Bal.	19	18	5	3	1	0,5

Tabla 1. Composición Química Recubrimiento.

Los electrodos de referencia y contraelectrodo se fabricaron con alambre de platino de alta pureza, embebidos en tubos cerámicos, para así aislarlos del depósito salino (figura 2).

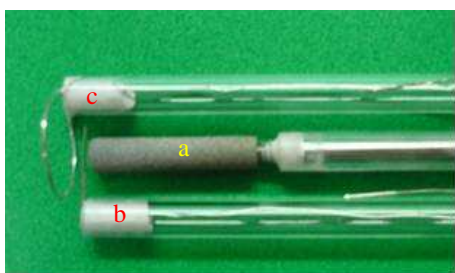


Figura 2. Electrodo de Trabajo (a), Referencia (b) y contraelectrodo (c).

3.1.2. Celda Electroquímica.

El electrolito empleado fue una mezcla de 80% V₂O₅ – 20% Na₂SO₄ y se preparó con reactivos químicos de grado analítico, las temperaturas de ensayo estaban en un intervalo comprendido entre 700°C y 900°C y la celda electroquímica utilizada constó de un arreglo de tres electrodos que incluyó un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un contraelectrodo (figura 3).

Arreglo que será introducido en un horno para ensayos de corrosión a alta temperaturas thermolyne 21100



Figura 3. Celda Electroquímica y Horno para Ensayos de Corrosión por Sales Fundidas.

3.1.3. Equipos.

Para el desarrollo de los ensayos electroquímicos de Resistencia a la polarización lineal se hizo uso del Potenciostato/Galvanostato/ZRA. Gill 8 ACM Instruments (Figura 4).



Figura 4. Potenciostato/Galvanostato/ZRA. Gill 8 ACM Instruments

4. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS.

4.1. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.

La aleación T22 (2¼Cr – 1Mo) recubierta con NiCrFeNbMoTiAl fue cortada longitudinalmente y montada en bakelita, se caracterizo por microscopia electrónica de barrido (MEB), mostrando una capa de recubrimiento densa, poco porosa y adherente (figura 5 y 6)

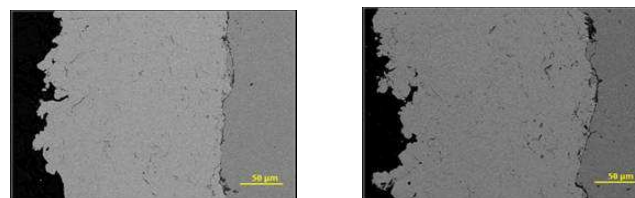


Figura 5. Micrográficas MEB tomadas a 400x.

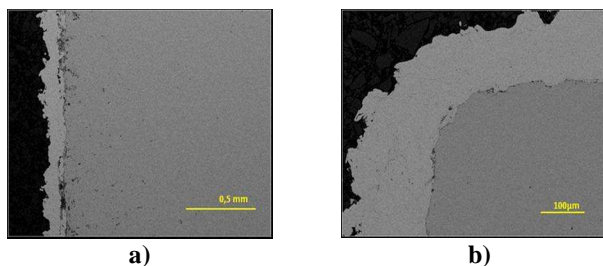


Figura 6. Micrografías MEB tomadas a) 70X y b) 200X

4.2. CURVAS DE POLARIZACIÓN.

La figura 7 muestra la curva de polarización para el recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl al ser expuesta al ataque corrosivo por sales fundidas a 700°C, donde se observa que en la rama catódica y anódica se tiene un sistema por activación.

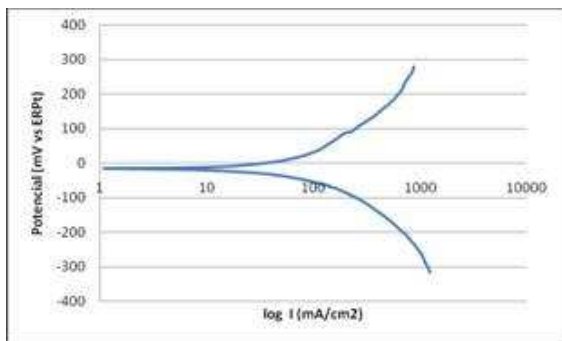


Figura 7. Curva de Polarización a 700°C.

En la tabla 2 se muestran los valores de las pendientes anódica (ba), catódica (bc) y la constante β para cada temperatura de ensayo.

Temp (°C)	ba (mV)	Bc (mV)	β
700	0,072836	0,072316	0,015757
800	0,055812	0,055406	0,012073
900	0,046706	0,046089	0,010073

Tabla 2. Valores de las pendiente anódica, catódica y la constante β.

4.3. RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL.

La técnica de resistencia a la polarización lineal, es de gran utilidad, debido a que se pueden obtener los valores de velocidad de corrosión sin alterar la interfase sometida a estudio, esto permite el uso de la técnica durante largos periodos de tiempo.

Por medio de la técnica de resistencia a la polarización lineal se obtuvieron los valores de Rp, para con ellos

determinar las velocidades de corrosión, mediante el uso de la ecuación de Stern and Geary [12] :

$$R_p = \beta / I_{CORR}$$

Donde:

I_{CORR} = Densidad de Corriente de Corrosión ($\mu A/cm^2$).

β = Constante de Tafel (V).

R_p = Resistencia a la Polarización ($\Omega.cm^2$).

La velocidad de corrosión está dada por:

$$V_{CORR} = 3,27 \times 10^{-3} (I_{CORR} \times P.E / \rho)$$

Donde:

V_{CORR} = Velocidad de Corrosión (mm/y).

P.E = Peso equivalente (g).

ρ = Densidad (g/cm^3).

La figura 8 muestra las curvas de resistencia a la polarización para las diferentes temperaturas de ensayo.

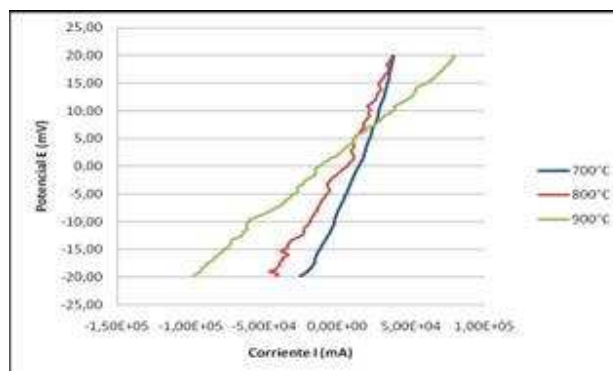


Figura 8. Curva de resistencia a la polarización a diferentes temperaturas de ensayo.

En la tabla 3, se muestran los valores de Densidad de Corrosión y Velocidad de Corrosión determinados por la técnica de resistencia a la polarización lineal.

Temp. (°C)	Rp ($\Omega.cm^2$)	I_{CORR} (mA/cm^2)	V_{CORR} (mm/y)
700	$6,46 \times 10^{-1}$	0,02439	0,4938
800	$4,70 \times 10^{-1}$	0,02564	0,5191
900	$2,19 \times 10^{-1}$	0,04610	0,9333

Tabla 3. Valores de densidad de corriente y velocidades de corrosión.

De los resultados obtenidos se pudo observar una disminución en la resistencia a la polarización al aumentar la temperatura del ensayo esto se debe a un aumento en la concentración de especies electroactivas que son conductoras y por lo tanto agresivas.

A 700°C se obtuvo el mayor valor de la resistencia a la polarización, temperatura a la cual el recubrimiento

NiCrFeNbMoTiAl presentó menor velocidad de corrosión.

A la temperatura de 900°C, el comportamiento del agente corrosivo se hace más agresivo, notándose un aumento en los valores de densidad de corrosión y velocidad de corrosión aumentando el deterioro del recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl depositado por rociado térmico por plasma.

5. CONCLUSIONES.

- El recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl depositado por rociado térmico por plasma presenta una capa densa, poco porosa y adherente.
- Al incrementar la temperatura se generó un aumento en la velocidad de corrosión y una disminución en el valor de la resistencia a la polarización, esto debido a la concentración de especies conductoras altamente agresivas.
- Se evaluó el comportamiento ante el ataque por corrosión por sales fundidas del recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl depositado por rociado térmico por plasma mediante el uso de la técnica de resistencia a la polarización lineal

6. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Cuevas, C., Uruchurtu, J., Porcayo, J., y Izquierdo, G. Study of molten salt corrosion of HK-40m alloy applying linear polarization resistance and conventional weight loss techniques. *Corrosion Science*. 46., 2004. 2664 – 2672.
- [2] Almeraya C. F, A. Martinez-Villafañe, C. Gaona T., J. Malo y M. Romero. Corrosión Por Depósitos Salinos De Los Aceros Sa213-T22 Y Sa213tp-347h En Presencia De Una Mezcla 80% V₂O₅-20% Na₂SO₄. *Revista Metalúrgica*., Madrid. Vol. 34, No.1, 1998. Pp. 11-17,
- [3] Almeraya C. F, A. Martinez-Villafañe y J. G. Gonzalez-Rodriguez. Electrochemical Studies Of The Hot Corrosion Of 347h Type Stainless Steel. *British Corrosion Journal*, Vol. 33, No.4, 1998. Pp. 288-291,
- [4] Tristancho, J. 2004. M.Sc. Tesís. Universidad Industrial de Santander - UIS
- [5] Martínez, A., y Porcayo, J. 1998. High Temperature Degradation and Protection of Ferritic and Austenitic Steel in Stern Generators. *Journal Performance*. 42 – 48.
- [6] Vázquez, A., y Damboreza, J. Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos. En: Consejo

Superior de la Investigación Científica – CENIM (Eds.). *Textos Universitarios N° 31*. Segunda Edición. Madrid – España. 2001.

[7] Trevisan, R., y Lima, C. *Aspersao Termica Fundamentos e Aplicacoes*. Artliber (Eds.). Sao Paulo – Brasil., 2002.

[8] Birks, N., y Meier, G. *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*. Edward Arnold (Ed). USA. 1983.

[9] Rapp, R., y Zhang, Y. *Hot Corrosion of Materials: Fundamentals Studies*. *J. Met.* 36., 1994. 47 – 55.

[10] Fitscher, K. Eutectic structures in the Ni – Co – Cr – Al system obtained by plasma spraying and Bridgman growth. *Journal of Crystal Growth*. 250., 2003. 546 – 557.

[11] Dimirkiran, A., y Avci, E.. Evaluation of functionally gradient coatings produced by plasma spray technique. *Surface & Coatings Technology*. 116., 1999 292 – 295.

[12] Stern M and Geary, A., *Journal Electrochemical Society*, 104, 56. 1957.