005821

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"CORROSIÓN DE ALEACIONES RESISTENTES A ALTAS TEMPERATURAS EXPUESTAS A CENIZA DE COMBUSTÓLEO PESADO"

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

Doctor en Ciencias Químicas

(Opción Ingeniería Química)

PRESENTA:

M.C. ADRIANA DEL CARMEN WONG MORENO

Asesor: Dr. Lorenzo Martínez Gómez

2994

México, D.F. *Marzo 1998*

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

DEDICATORIAS

A mi Padre, Don Arturo Wong Alonso

ejemplo de sabiduría y pundonor,
ndigna de su Memoria,
fán de mantener el sitio

h Moreno García
llez, quien ha alentando
esde que tengo memoria

ría y Eloísa Ortega
v humana y profesional
lieron a correr la legua

e iniqualables hijos
é y Ruth Quetzalli
e la muerte de este toro

le vida y de brega,
ás entusiasta alternante

A mis hermanos
h, José Antonio,
Consuelo y Jesús
cariño tan fortalecedor

PAGINACIÓN DISCONTINUA

Yo quise ser frente a este toro bravo
cinturilla de luz, no de romance,
para, capa de sangre y muslo de oro,
en cada verso perfilar un lance.

Y sólo soy en una plaza oscura
un espontáneo de la poesía,
que aún no sabe ceñirse a la cintura
el fácil toro de su fantasía

Pero brindarlo quiero a mis hermanos:
Al torero sin sueños ya en las manos
Y a las manos en flor del maletilla.

Vamos, mozo de espadas, ¡sentimiento!
Y en este lancear toros al viento,
Válgame Dios y ayúdeme Sevilla

Brindis, Manuel Benítez Carrasco.

Como la faena a un toro bravo,
primero es de tanteo,
luego poder con el bicho,
dejarlo quiero en su sitio,
aguantar la embestida,
y Torear,
Torear con gusto.....

Claudio Rocha Reyna

Reconocimientos:

Al Dr. Lorenzo Martínez Gómez,
entusiasta impulsor de la colaboración entre la industria y la academia, por el privilegio de realizar este trabajo doctoral con su asesoría, por su generoso e incondicional apoyo para concluirlo y por las numerosas oportunidades para darle difusión en foros internacionales a los resultados del mismo.

Al Instituto de Investigaciones Eléctricas,
por el apoyo para realizar este trabajo de investigación, dentro del Programa de Desarrollo de Infraestructura, a través del Proyecto 10105.

A los Doctores Pablo Mulás del Pozo, Ramón Bolado Estandía y José Miguel González Santaló,
directivos del Instituto de Investigaciones Eléctricas, por su autorización y apoyo para llevar a cabo y concluir este programa doctoral.

Al CONACYT,
por el apoyo económico otorgado a través de la Cátedra Patrimonial de Excelencia bajo el convenio CONACYT/WONG/940146

A la Coordinación General de Estudios de Postgrado de la UNAM
Por el apoyo económico otorgado para el trabajo experimental involucrado en este trabajo, a través del Programa de Apoyo a las Divisiones de Estudios de Postgrado, Proyectos PADEP Claves 5361 (1996) y 5319 (1997).

Al Programa de Corrosión del Golfo de México de la Universidad Autónoma de Campeche,
por el apoyo económico para la difusión de los resultados obtenidos en esta tesis en foros internacionales especializados.

Agradecimientos:

A los miembros del Honorable Jurado, Dr. Joan Genescá Llongueras, Dr. J. Gonzalo González, Dr. Eligio Orozco, Dr. Ramiro Pérez, Dr. Jorge Rickards, Dr. Francisco J. Rodríguez y Dr. Pablo Schabes, por sus valiosos comentarios que enriquecieron este trabajo, en particular, al Dr. Genescá, Presidente de mi Comité Tutorial, quien tan gentilmente dio seguimiento a este proyecto doctoral.

Al Dr. David López, Asesor por el IIE de este trabajo, por sus atinadas sugerencias y por la revisión del manuscrito.

A mi dulce Zitzi, por su ayuda enorme en la preparación de los volúmenes para la imprenta.

A la Dra. Margarita Segura, hermana de vivencias, por su apoyo y compañía en esta y tantas otras faenas.

Al ahora Doctor, Jesús Porcayo Calderón, por su compañerismo y solidaridad en esta etapa de nuestra vida profesional.

Al Sr. Carlos Limón, por su imprescindible y siempre oportuno apoyo para la preparación del material fotográfico y por su sentido de compromiso para realizarlo con la mayor calidad posible.

Al Sr. Amando Martínez Aguilar, por su excelente disposición, eficacia y apoyo en la obtención del material gráfico de esta tesis.

Al Ing. Ismael González, por su siempre valiosa orientación y por su apoyo en los trámites administrativos que debieron ser realizados para llevar a cabo este proyecto.

A las Sras. Teresa Rebollar y Margarita Alcalde del IIE, y a la Sra. Loly Balboa del IFUNAM-Lab. Cuernavaca, quienes siempre me han otorgado su apoyo eficaz, oportuna e incondicionalmente, en la realización de trámites administrativos, con lo que nos facilitan enormemente la tarea de investigación.

A la Dra. Esther Cuevas, quien volvió a poner en suerte a este toro en el último tercio de su lidia.

Y, por supuesto, a los marrajos de siempre, porque brindan la oportunidad de aprender a quitarse de encima las cornadas.

RESUMEN

El objetivo de la investigación realizada fue estudiar el proceso de degradación por corrosión a alta temperatura de aleaciones expuestas a cenizas de combustóleo pesado a través de una evaluación experimental comparativa de su desempeño que permitió establecer los mecanismos involucrados en el fenómeno. La experimentación llevada a cabo involucró la determinación de la resistencia a la corrosión de 14 aleaciones de diferente tipo (aceros de baja y media aleación, aceros inoxidables ferríticos y austeníticos, aleaciones base níquel y una aleación FeCrAl del tipo ODS) expuestas a temperaturas elevadas (580ºC - 900ºC) a 15 depósitos de ceniza con diferente potencial corrosivo, los cuales fueron colectados de la zona de alta temperatura de calderas de centrales termoeléctricas. Los estudios posteriores a los ensayos de corrosión consistieron en el análisis por microscopía electrónica de barrido apoyada con microanálisis de las probetas corroídas, con el fin de determinar el efecto de Na, V y S sobre la corrosividad de los depósitos de ceniza y el efecto de los principales elementos aleantes sobre la resistencia a la corrosión de las aleaciones. Tales efectos son ampliamente documentados y discutidos para apoyar los mecanismos propuestos de degradación que están operando. El análisis global de los resultados, además de ofrecer un orden de mérito entre las aleaciones evaluadas en cuanto a su resistencia a la corrosión, ha permitido establecer los mecanismos de deterioro metálico operantes en función de la composición del depósito de ceniza y de la temperatura. Los resultados más relevantes son los siguientes:

- **El mecanismo de corrosión involucra el desarrollo de 3 procesos primarios de degradación de la aleación:**

  - Disolución metálica por los compuestos fundidos de vanadio.
  - oxidación acelerada inducida por los compuestos de vanadio (vanadatos de sodio y pentóxido de vanadio) y,
  - sulfidación promovida, dependiendo de la temperatura, por los sulfatos alcalinos presentes en los depósitos de ceniza o por eutécticos del tipo $MeSO_4$ - Na_2SO_4.

  Es ampliamente aceptado que los dos primeros son los que caracterizan al proceso de corrosión por compuestos de vanadio. Sin embargo, los resultados obtenidos con depósitos que además de vanadatos de sodio contienen sulfato de sodio, mostraron que el tercero de estos procesos, usualmente asociado a corrosión por películas delgadas de sulfatos alcalinos en turbinas de gas o en cenizas de carbón, también puede ser inducido por cenizas de combustóleo. Asimismo, el proceso de sulfidación juega un papel muy importante en el mecanismo global de corrosión, ya que su desarrollo propicia el incremento de la cinética de los otros dos procesos, como consecuencia de los procesos de degradación interna de la aleación que trae consigo su ocurrencia:

  - Empobrecimiento de la matriz en cromo y aluminio como resultado tanto del proceso de sulfidación como del de oxidación acelerada, e incluso empobrecimiento de la matriz en fierro a las temperaturas más elevadas.

- Oxidación/Sulfidación interna (secuencial) cuando los niveles de cromo en la interfase han descendido a niveles menores a 10% en peso.

➢ **La temperatura determina cual de los procesos de deterioro metálico (oxidación/corrosión por vanadatos fundidos/sulfidación) es el que gobierna el proceso global de corrosión de una aleación específica, ya que este parámetro ejerce una influencia de diferente naturaleza sobre cada uno de ellos.**

➢ ***Sobre el efecto de los principales aleantes:***

- Cr confiere a la aleación resistencia a la corrosión por depósitos de ceniza, particularmente a la causada por los que tienen alto contenido de vanadio.
- Al contribuye a la resistencia de la aleación a la corrosión por los compuestos de vanadio, particularmente a las temperaturas más elevadas, así como a la resistencia a la sulfidación, al menos a la causada por depósitos que contienen hasta 30% en peso de sulfatos. Pero si su concentración en la aleación es baja propicia la precipitación de óxidos internos.
- Aunque aún a las temperaturas más elevadas de prueba Si no alcanza a formar una capa continua de óxido, pues se forma principalmente en el frente de corrosión más adentrado al metal, contribuye a la resistencia a la corrosión por depósitos tanto de alto contenido de vanadio como de sulfatos alcalinos, particularmente a las temperaturas más altas.
- Mn, W y Mo parece ser perjudiciales.

➢ ***Sobre el desempeño de las aleaciones:***

- Para el intervalo de temperaturas entre 580°C y 650°C el acero 9Cr1Mo es una buena alternativa a los aceros de baja aleación de uso convencional en calderas 2.25Cr1Mo y 1.25Cro.5Mo, en todo el rango de composición de depósitos considerado. Lo es también para los aceros austeníticos inoxidables del tipo 18Cr8Ni, particularmente para exposición a depósitos de alto contenido de azufre.
- Para las temperaturas en el intervalo de temperaturas de 650°C a 900°C se requieren aleaciones de alto contenido de cromo ($\geq$ 20% en peso). Su desempeño depende de la concentración de otros aleantes:
  - Aleaciones con contenidos medios de níquel, como la aleación RA 330 y el Incoloy 800H, exhibieron velocidades de corrosión muy altas, incluso catastróficas, a pesar de su excelente resistencia a la oxidación a temperaturas elevadas.
  - Las aleaciones ferríticas de alto contenido de Cr, el acero tipo 446 y la aleación Incoloy MA956, mostraron, en general, velocidades de corrosión más bajas a las de las otras aleaciones. La aleación FeCrAl del tipo ODS, Incoloy MA 956, mostró una muy buena resistencia a la corrosión por depósitos con relación a las demás aleaciones evaluadas, así como estabilidad en depósitos de ceniza, por lo que podría ser un material

atractivo para componentes estructurales que operen a altas temperaturas en el medio ambiente de caldera.

- Las aleaciones base níquel desarrollan bajas velocidades de corrosión en depósitos de ceniza con alto contenido de sulfatos, pero son seriamente atacadas internamente.

Con base en los anteriores resultados, se propone un modelo para el mecanismo global de corrosión de aleaciones expuestas a altas temperaturas a depósitos de ceniza, el cual fue elaborado a partir de otro desarrollado anteriormente, que es ampliamente aceptado para vanadatos fundidos y cuyas implicaciones fueron confirmadas en la experimentación realizada. El modelo propuesto considera el efecto causado por la presencia de sulfato de sodio sobre el proceso de corrosión inducido por los compuestos de vanadio. Evidencia de todos los procesos de deterioro metálico que se incluyen en el modelo fue obtenida en esta investigación, la cual incluyó una gama de aleaciones, desde aceros de baja aleación hasta superaleaciones base níquel, así como una serie de depósitos de ceniza cuya composición cubre una parte del espectro de combinaciones de vanadatos de sodio/sulfato de sodio que ha sido poco explorada.

- ***On the effect of alloying elements:***
  - Cr is beneficial for the alloy corrosion resistance to fuel oil ashes, particularly to that caused by high vanadium deposits.
  - Al contributes to the alloy corrosion resistance to vanadium compounds, particularly at the higher temperatures, and also to sulfidation resistance, at least to that caused by deposits containing up to 30 wt. % sulfates. But if its concentration in the alloy is low, it enhances precipitation of internal oxides.
  - Although at the highest test temperatures Si does not develops a continuous oxide layer but it is mainly located at the front of oxide intrusions, it contributes to corrosion resistance by both, high vanadium and high sulfates deposits, particularly at the highest temperatures.
  - Mn, W y Mo seem to be detrimental to alloy corrosion resistance.

- ***On the performance of the alloys:***
  - At temperatures between 580°C and 650°C, 9Cr1Mo steel is an attractive material to conventional low-alloy steels usually installed in boilers (2.25Cr1Mo and 1.25Cr0.5Mo), in all the range of deposit composition considered. It is also a good option to 18Cr8Ni austenitic stainless steels, particularly for exposure to high sulfur deposits.
  - At temperatures between 650°C and 900°C, high chromium alloys are required ($\geq$ 20% en peso). Their performance also depends on the concentration of other alloying elements:
    - Alloys with medium Ni content, like RA 330 alloy and Incoloy 800H, exhibited high or catastrophic corrosion rates, in spite of their excellent oxidation resistance at high temperatures.
    - Corrosion resistance of high Cr ferritic alloys, like 446-type steel and Incoloy MA956, were the highest. FeCrAl ODS alloy, Incoloy MA 956, showed a very good corrosion resistance respect to the other alloys, and a high stability in fuel-oil ashes, so it could be an attractive material for structural components operating in high temperatures flue gases.
    - Ni-base alloys develop low corrosion rates in high sulfate content deposits, but they are seriously internally attacked.

From the results obtained, a model for the global corrosion mechanism by fuel oil ashes at high temperatures is proposed. It was developed from a widely accepted mechanism proposed previously and whose implications were confirmed through the experimental work carried out. The model considers the effect caused by the presence of sodium sulfate on the corrosion process induced by vanadium compounds. Evidence of all the metallic degradation processes included in the model was obtained in this research, which involved a variety of alloys, from low-alloy steels to Ni-base alloys and fuel-oil ash deposits whose composition covers a part of the spectrum of combinations sodium vanadate/sodium sulfate that has not been explored.

SUMMARY

The objective of the research carried out in this thesis was to study the high temperature corrosion process of alloys exposed to fuel-oil ashes through a comparative experimental evaluation of their performance. The experimental work involved the determination of corrosion resistance of 14 different alloys (low- and medium- alloy steels, ferritic and austenitic stainless steels, Ni-base alloys and an ODS FeCrAl alloy). They were exposed to elevated temperatures (580°C - 900°C) to 15 fuel-oil ash deposits with different corrosive potential. The deposits were collected from the high temperature zone of power station boilers. Post corrosion tests examination consisted in the analysis by scanning electron microscopy and microanalysis, in order to determine the effect of Na, V y S on deposit corrosivity and the effect of the main alloying elements on the corrosion resistance of alloys. Such effects were widely documented and discussed for supporting the proposed metallic degradation mechanisms involved in the fuel ash corrosion process. The global analysis of the results, permitted ranking the alloys and to propose the corrosion mechanisms as a function of temperature and deposit composition. The more relevant are:

- **The corrosion mechanism involves the development of three main degradation processes:**

  - Metallic dissolution by molten vanadium compounds.
  - Accelerated oxidation induced by vanadium compounds (sodium vanadates and vanadium pentoxide), and
  - Sulphidation. This process was promoted, depending on temperature, by alkaline sulfates constituting the deposits, or by the formation of eutectics as $MeSO_4$ - Na_2SO_4.

It is widely accepted that the first two mechanisms are characteristic of vanadic corrosion. However, the results obtained from deposits containing sodium vanadates and sodium sulfates, showed the third mechanism, usually associated to corrosion by sodium sulfate liquid films in gas turbines or in coal ashes, can also be induced by fuel-oil ashes. Furthermore, sulphidation process plays a very important role in the total corrosion mechanism because its development enhances the kinetics of the other processes, as a consequence of alloy internal degradation it causes:

- Cr and Al matrix depletion, resulting from both, sulphidation or accelerated oxidation. It was also found Fe depletion at the higher temperatures.
- Internal Oxidation/Sulphidation (sequential) when the Cr level at the interfase metal/oxide has decreased to concentrations lower than 10 wt. %.

- **Temperature determines which of the metallic degradation process (oxidation/corrosion by molten vanadates/sulphidation) is ruling the corrosion rate of an specific alloy, due to the influence of this parameter has a different effect on each of them.**

"CORROSIÓN DE ALEACIONES RESISTENTES A ALTAS TEMPERATURAS EXPUESTAS A CENIZA DE COMBUSTÓLEO PESADO"

INDICE

pag.

RESUMEN

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN 1

Objetivo y Metas 9

CAPITULO 2. GENERALIDADES 11

2.1 Esfuerzos de Investigación sobre la Corrosión por Depósitos de Ceniza del Combustóleo. 12
2.2 Impacto del Fenómeno sobre los Materiales de Caldera. 17
2.3 Origen de los Depósitos de Ceniza 23
2.4 Especies Químicas Involucradas en el Proceso de Corrosión por Cenizas 26
2.5 Corrosividad de los Depósitos de Ceniza del Combustible 32
2.6 Mecanismos Generales de Corrosión por Depósitos 35
2.6.1 Por Especies de Vanadio 36
2.6.2 Por Especies de Sulfatos 45
2.6.3 Efecto de la Temperatura 48
2.6.4 Procesos de Deterioro Involucrados 50
2.7 Ensayos de Corrosión en el Laboratorio para Estudiar el Fenómeno de Corrosión por Cenizas. 51
2.8 Influencia de la Composición de la Aleación sobre su Resistencia a la Corrosión 56
2.8.1 Efecto del Cromo 59
2.8.2 Efecto del Aluminio 61
2.8.3 Efecto del Silicio 63
2.8.4 Efecto del Níquel 65
2.8.5 Efecto de Aleantes Menores 66

pag.

2.9 Selección de Materiales como Alternativa de Solución al Problema de Corrosión por Cenizas del Combustible 71
2.10 Particularidades de la Corrosión por Cenizas de Combustóleos Pesados con Alto Contenido de Azufre 77
2.11 Dificultades con la Extrapolación de Resultados de Desempeño de Aleaciones en Atmósferas de Gases de Combustión 78

CAPITULO 3. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES Y MÉTODOS ANALÍTICOS 81

3.1 Metodología para el Estudio de la Corrosión de las Aleaciones 82
3.2 Aleaciones Evaluadas 83
3.3 Depósitos de Ceniza Utilizados como Agente Corrosivo 92
3.4 Ensayos de Oxidación y Corrosión 94
3.5 Métodos Analíticos para el Estudio de las Probetas Sometidas a los Ensayos de Oxidación y Corrosión 103
3.5.1 Método Gravimétrico 103
3.5.2 Análisis de los Productos de Corrosión por Difracción de Rayos X 103
3.5.3 Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis para el Análisis Metalúrgico de las Probetas y de la Costra de Productos de Corrosión 104

CAPITULO 4. CARACTERIZACION DE ALEACIONES Y DEPÓSITOS 107

4.1 Análisis Químico de Aleaciones 108
4.2 Caracterización de Depósitos 108
4.2.1 Características Macroscópicas 108
4.2.2 Análisis Químico 108
4.2.3 Principales Compuestos Identificados por Difracción de Rayos x 111
4.2.4 Análisis Térmico 129
4.2.5 Aspectos Morfológicos de las Fases Presentes en los Depósitos de ceniza 132

pag.

CAPITULO 5. RESULTADOS SOBRE LA OXIDACION DE LAS ALEACIONES 139

5.1 Determinación de la Velocidad de Oxidación 140
5.2 Aspectos Químicos y Morfológicos de la Capa de Oxido desarrollada por las aleaciones 143

CAPITULO 6. EVALUACIÓN COMPARATIVA DE LA RESISTENCIA DE LAS ALEACIONES A LA CORROSIÓN POR DEPÓSITOS DE CENIZA 157

6.1 Comparación de la Resistencia a la Corrosión de las Aleaciones en Términos de Pérdida de Peso 164
6.2 Efecto de la Temperatura sobre la Velocidad de Corrosión de las Aleaciones 182
6.3 Efecto de la Corrosividad del Depósito de Ceniza sobre las Diversas Aleaciones 211
6-4 Extensión y Naturaleza del Ataque Interno 238

CAPITULO 7. MICROANÁLISIS Y ANALISIS DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN 251

7.1 Microanálisis de la Sección Transversal de las Probetas Corroídas 252
7.1.1 Perfiles de Concentración de los Principales Elementos Aleantes y de S, V y O 253
7.1.2 Efecto de la Temperatura sobre la Difusión de Especies 279
7.1.3 Efecto de la Corrosividad del Depósito de Ceniza sobre la Difusión de Especies 293
7.1.4 Nivel Máximo de Empobrecimiento en los Aleantes Relevantes para la Protección contra Corrosión por Depósitos de Ceniza 307
7.2 Productos de Corrosión - Especies químicas Identificadas 311

pag.

CAPITULO 8. DISCUSION GENERAL DE RESULTADOS 313

8.1 Sobre el Efecto de la Temperatura, la Composición de la Aleación y la Composición del Depósito en la Velocidad de Corrosión 314

8.2 Sobre el Mecanismo Global de Corrosión por Cenizas del Combustóleo 320

8.3 Sobre las Dificultades para la Modelación Matemática del Proceso de Corrosión por Cenizas del Combustóleo 330

CONCLUSIONES 335

SUGERENCIAS PARA OTROS TRABAJOS RELACIONADOS CON ESTE TEMA 340

REFERENCIAS 343

APÉNDICE A: Puntos de Fusión de las Principales Compuestos de las Cenizas y Productos de Corrosión

APÉNDICE B: Espectros Obtenidos por Difracción de rayos X de los Depósitos de Ceniza

APÉNDICE C: Termogramas Obtenidos Mediante Análisis Térmico Diferencial de los Depósitos de Ceniza que Fueron Evaluados.

APÉNDICE D: Microanálisis de La Sección Transversal de las Probetas Corroídas

APÉNDICE E: Resultados del Análisis por Difracción de Rayos X de los Productos de Corrosión Formados por las Aleaciones como Resultado de la Exposición a los Depósitos de Ceniza

LISTA DE TABLAS

		pág.
Tabla 1.1	Análisis representativos de diversas clases de combustóleos	4
Tabla 2.1	Indices utilizados para estimar el potencial corrosivo de depósitos de ceniza de combustóleo	33
Tabla 3.1	Composición química nominal de las aleaciones evaluadas	90
Tabla 3.2	Uso típico de las aleaciones evaluadas y temperatura máxima de servicio	91
Tabla 3.3	Datos de las calderas en las que se recolectaron los depósitos de ceniza	93
Tabla 3.4	Ensayos de oxidación en aire	97
Tabla 3.5	Ensayos de corrosión en depósitos de ceniza a 580°C (500 horas)	98
Tabla 3.6	Ensayos de corrosión en depósitos de ceniza a 600°C	99
Tabla 3.7	Ensayos de corrosión en depósitos de ceniza a 625°C	100
Tabla 3.8	Ensayos de corrosión en depósitos de ceniza a 650°C	101
Tabla 3.9	Ensayos de corrosión en depósitos de ceniza a 750°C (250 horas)	102
Tabla 3.10	Ensayos de corrosión en depósitos de ceniza a 600°C, 675°C, 715°C, 785°C, 805°C, y 825°C (250 horas)	102
Tabla 4.1	Composición química de las aleaciones evaluadas	109
Tabla 4.2	Composición química de los depósitos de ceniza de combustóleo	110
Tabla 4.3	Compuestos químicos identificados por difracción de rayos x en los depósitos de ceniza de combustóleo	113
Tabla 5.1	Cantidad de oxidación experimentada por las aleaciones	141
Tabla 6.1	Pérdida de peso promedio despues de 500 horas de exposición a 580°C en aire estático a depósitos de ceniza de combustóleo	159
Tabla 6.2	Pérdida de peso promedio despues de 500 horas de exposición a 600°C en aire estático a depósitos de ceniza de combustóleo	160
Tabla 6.3	Pérdida de peso promedio despues de 500 horas de exposición a 625°C en aire estático a depósitos de ceniza de combustóleo	161
Tabla 6.4	Pérdida de peso promedio despues de 500 horas de exposición a 650°C en aire estático a depósitos de ceniza de combustóleo	164
Tabla 6.5	Pérdida de peso promedio despues de 250 horas de exposición a en aire estático a depósitos de ceniza de combustóleo	165
Tabla 7.1	Compuestos identificados por difracción de rayos x en la costra de productos de corrosión desarrollada por el acero T11	D-2
Tabla 7.2	Compuestos identificados por difracción de rayos x en la costra de productos de corrosión desarrollada por el acero T22	D-3
Tabla 7.3	Compuestos identificados por difracción de rayos x en la costra de productos de corrosión desarrollada por el acero T9	D-3
Tabla 7.4	Compuestos identificados por difracción de rayos x en la costra de productos de corrosión desarrollada por el acero 446	D-4
Tabla 7.5	Compuestos identificados por difracción de rayos x en la costra de productos de corrosión desarrollada por la aleación Incoloy MA 956	D-5
Tabla 7.6	Compuestos identificados por difracción de rayos x en la costra de productos de corrosión desarrollada por el acero 304H	D-6
Tabla 7.7	Compuestos identificados por difracción de rayos x en la costra de productos de corrosión desarrollada por el acero 321H	D-7

		pag.
Tabla 7.8	Compuestos identificados por difracción de rayos x en la costra de productos de corrosión desarrollada por el acero 347H	D-8
Tabla 7.9	Compuestos identificados por difracción de rayos x en la costra de productos de corrosión desarrollada por el acero 316H	D-9
Tabla 7.10	Compuestos identificados por difracción de rayos x en la costra de productos de corrosión desarrollada por el acero 310H	D-10
Tabla 7.11	Compuestos identificados por difracción de rayos x en la costra de productos de corrosión desarrollada por la aleación RA 330	D-11
Tabla 7.12	Compuestos identificados por difracción de rayos x en la costra de productos de corrosión desarrollada por la aleación RA 333	D-12
Tabla 7.13	Compuestos identificados por difracción de rayos x en la costra de productos de corrosión desarrollada por la aleación Incoloy 800H	D-13
Tabla 7.14	Compuestos identificados por difracción de rayos x en la costra de productos de corrosión desarrollada por la aleación Inconel 601	D-14

LISTA DE FIGURAS

		pag.
Figura 1.1	Contenido de S y V en el combustóleo y en los depósitos de ceniza colectados de bancos de sobrecalentador y recalentador de calderas mexicanas, los cuales fueron evaluados en esta investigación.	5
Figura 2.1	Evolución de la temperatura y presión de vapor en las calderas para generación de electricidad.	14
Figura 2.2	Esquema de una caldera de 300MW en la que se indican las zonas propensas a corrosión a alta temperatura por depósitos de ceniza del combustóleo.	18
Figura 2.3	Depositación de especies a lo largo del paso de gases de combustión por la caldera.	24
Figura 2.4	Diagrama de fases V_2O_5-Na_2O.	29
Figura 2.5	Absorción de oxígeno por diferentes mezclas V_2O_5-Na_2SO_4.	30
Figura 2.6	Efecto de la temperatura y de la composición de mezclas V_2O_5-Na_2SO_4 sobre la corrosión del acero tipo 304H-	30
Figura 2.7	Relación entre el punto de fusión de los depósitos y su potencial corrosivo expresado por el índice (Na +S)/V.	34
Figura 2.8	Modelo propuesto por Wilson para explicar el mecanismo de corrosión por compuestos de vanadio de bajo punto de fusión.	37
Figura 2.9	Mecanismos de transporte propuestos por Wilson en los dos tipos de fundido: semiconductores y totalmente iónicos	40
Figura 2.10	Utilidad y limitaciones de los ensayos de corrosión en crisol.	55
Figura 2.11	Estabilidad de los óxidos de los elementos aleantes más relevantes de las aleaciones para servicio a alta temperatura	57
Figura 2.12	Coeficientes de difusión que controlan la velocidad de oxidación de cromo, aluminio y silicio.	58
Figura 2.13	Efecto del contenido de cromo sobre la resistencia a la oxidación en aire a 982°C.	60
Figura 2.14	Comparación de la resistencia a la oxidación de varios aceros expuestos por 1000 horas en aire a temperaturas en el intervalo de 595°C - 925°C.	60
Figura 2.15	Efecto del contenido de cromo sobre la temperatura máxima para resistencia a la oxidación de aceros en una atmósfera de combustión normal (sin cenizas).	61
Figura 2.16	Efecto del contenido de níquel sobre la resistencia a la oxidación a 982°C de algunas aleaciones FeCrNi bajo condiciones de ciclado térmico.	66
Figura 3.1	Esquema de las mediciones realizadas para caracterizar el proceso de corrosión experimentado por las aleaciones.	106
Figura 4.1	Aspecto de los depósitos de ceniza colectados del sobrecalentador primario de una caldera Combustion Engineering de 84 Mw	114
Figura 4.2	Aspecto de los depósitos de ceniza colectados del recalentador de una caldera Babcock Hitachi de 158 Mw	115
Figura 4.3	Aspecto de los depósitos de ceniza colectados del sobrecalentador de una caldera Mitsubishi (Combustion Engineering)de 300 Mw	116
Figura 4.4	Aspecto de los depósitos de ceniza colectados del sobrecalentador secundario de una caldera Babcock Hitachi de 158 Mw	117
Figura 4.5	Aspecto de los depósitos de ceniza colectados del sobrecalentador primario de una caldera Babcock Hitachi de 158 Mw	118

pag.

Figura 4.6	Aspecto de los depósitos de ceniza colectados del recalentador de una caldera Babcock Hitachi de 158 Mw	119
Figura 4.7	Aspecto de los depósitos de ceniza colectados del sobrecalentador de una caldera Babcock Hitachi de 158 Mw	120
Figura 4.8	Aspecto de los depósitos de ceniza colectados del sobrecalentador secundario de una caldera Babcock Hitachi de 158 Mw	121
Figura 4.9	Aspecto de los depósitos de ceniza colectados del sobrecalentador de una caldera Babcock Hitachi de 158 Mw	122
Figura 4.10	Aspecto de los depósitos de ceniza colectados del recalentador de una caldera Babcock Hitachi de 158 Mw	123
Figura 4.11	Aspecto de los depósitos de ceniza colectados del sobrecalentador de una caldera Mitsubishi (Combustion Engineering)de 158 Mw	124
Figura 4.12	Aspecto de los depósitos de ceniza colectados del recalentador de una caldera Mitsubishi (Combustion Engineering)de 158 Mw	125
Figura 4.13	Aspecto de los depósitos de ceniza colectados de la pantalla entre el sobrecalentador y el recalentador de una caldera Mitsubishi (Combustion Engineering)de 350 Mw	126
Figura 4.14	Aspecto de los depósitos de ceniza colectados en el lado caliente del recalentador de una caldera Combustion Engineering Canada de 300 Mw	127
Figura 4.15	Aspecto de los depósitos de ceniza colectados en el lado frío del recalentador de una caldera Combustion Engineering Canada de 300 Mw	128
Figura 4.16	Relación entre el contenido de vanadio, sodio y sulfatos en los depósitos colectados en la zona de alta temperatura de calderas que utilizan combustóleo	129
Figura 4.17	Fases que alcanzan su punto de fusión en el intervalo de temperatura en el que se llevaron a cabo los ensayos de corrosión	131
Figura 4.18	Fases amorfas cuya composición corresponde al sulfato de sodio y vanadatos metálicos (Fe y Ni)	135
Figura 4.19	Diversas formas cristalinas de los vanadatos de sodio observados en los depósitos de ceniza	136
Figura 4.20	Morfología de los vanadatos de fierro presentes en los depósitos de ceniza	137
Figura 4.21	Morfología de los vanadatos de níquel presentes en los depósitos de ceniza y de los vanadatos de fierro y níquel	137
Figura 5.1	Efecto de la temperatura sobre la velocidad de oxidación de las aleaciones	142
Figura 5.2	Aspectos morfológicos del óxido desarrollado por el acero 304H	147
Figura 5.3	Aspectos morfológicos del óxido desarrollado por el acero 310H	148
Figura 5.4	Aspectos morfológicos del óxido desarrollado por el acero 316H	149
Figura 5.5	Aspectos morfológicos del óxido desarrollado por la aleación RA 330	150
Figura 5.6	Aspectos morfológicos del óxido desarrollado por la aleación RA 333	151
Figura 5.7	Aspectos morfológicos del óxido desarrollado por el acero 446	152
Figura 5.8	Aspectos morfológicos del óxido desarrollado por la aleación In 601	153
Figura 5.9	Aspectos morfológicos del óxido desarrollado por la aleación Incoloy 800H	154
Figura 5.10	Aspectos morfológicos del óxido desarrollado por la aleación In MA 956	155

		pag.
Figura 6.1	Corrosión experimentada por las aleaciones expuestas a 580°C	173,174
Figura 6.2	Corrosión experimentada por las aleaciones expuestas a 600°C	175
Figura 6.3	Corrosión experimentada por las aleaciones expuestas a 625°C	176,177,178
Figura 6.4	Corrosión experimentada por las aleaciones expuestas a 650°C	179
Figura 6.5	Comparación de la cantidad de corrosión de las aleaciones expuestas durante 250 horas al depósito con índice V/(Na+S)=0.55, a temperaturas en el intervalo de 600°C a 825°C	180
Figura 6.6	Corrosión de aleaciones resistentes a alta temperatura expuestas durante 250 horas a tres diferentes depósitos de ceniza a 750°C y 900°C	181
Figura 6.7	Efecto de la temperatura sobre la corrosión por depósitos de ceniza de combustóleo del acero grado T11	188
Figura 6.8	Efecto de la temperatura sobre la corrosión por depósitos de ceniza de combustóleo del acero grado T22	188
Figura 6.9	Efecto de la temperatura sobre la corrosión por depósitos de ceniza de combustóleo del acero grado T9	188
Figura 6.10	Efecto de la temperatura sobre la corrosión por depósitos de ceniza de combustóleo del acero austenítico inoxidable 304H	189
Figura 6.11	Efecto de la temperatura sobre la corrosión por depósitos de ceniza de combustóleo del acero austenítico inoxidable 316H	190
Figura 6.12	Efecto de la temperatura sobre la corrosión por depósitos de ceniza de combustóleo del acero austenítico inoxidable 321H	190
Figura 6.13	Efecto de la temperatura sobre la corrosión por depósitos de ceniza de combustóleo del acero austenítico inoxidable 347H	190
Figura 6.14	Efecto de la temperatura sobre la corrosión por depósitos de ceniza de combustóleo del acero austenítico inoxidable 310H	191
Figura 6.15	Efecto de la temperatura sobre la corrosión por depósitos de ceniza de combustóleo de la aleación austenítica RA 330	192
Figura 6.16	Efecto de la temperatura sobre la corrosión por depósitos de ceniza de combustóleo de la aleación Incoloy 800H	193
Figura 6.17	Efecto de la temperatura sobre la corrosión por depósitos de ceniza de combustóleo de la aleación base níquel RA 333	193
Figura 6.18	Efecto de la temperatura sobre la corrosión por depósitos de ceniza de combustóleo de la aleación Inconel 601	194
Figura 6.19	Efecto de la temperatura sobre la corrosión por depósitos de ceniza de combustóleo del acero ferrítico inoxidable 446	195
Figura 6.20	Efecto de la temperatura sobre la corrosión por depósitos de ceniza de combustóleo de la aleación FeCrAl Incoloy MA 956	196
Figura 6.21	Efecto de la temperatura sobre el potencial corrosivo del depósito con índice V/(Na+S) = 0.55 sobre cuatro tipos de aleaciones	197
Figura 6.22	Comparación de las características de las costras de productos de oxidación-corrosión desarrolladas por el acero T22 a 580°C y 625°C en el depósito con índice 1.96	200
Figura 6.23	Comparación de las características de las costras de productos de oxidación-corrosión desarrolladas por el acero 347H a 580°C y 625°C en el depósito con índice 1.96	201

pag.

Figura 6.24	Morfología típica de ataque corrosivo que involucra disolución metálica por vanadatos de sodio. Acero 304H expuesto al depósito con índice 1.96 a 580°C	203
Figura 6.25	Aspecto de la interfase metal/productos de corrosión de la aleación In 601 expuesta a 750°C al depósito con índice 0.55	204
Figura 6.26	Aspecto de la zona contigua a la interfase metal/costra de la aleación In 601 expuesta a 900°C al depósito con índice 0.55	204
Figura 6.27	Deterioro microestructural de la zona inmediata a la interfase metal/costra y de la costra de productos de corrosión de la aleación RA 330 expuesta al depósito con índice 0.55 a temperaturas mayores y menores a 785°C	205
Figura 6.28	Aspectos microscópicos del acero Fe24Cr (acero 446) expuesta a 805°C, 750°C y 900°C	206
Figura 6.29	Frente de corrosión y estructura de la costra del acero inoxidable 310 expuesto a 750°C y 900°C al depósito con alto contenido de azufre (índice V/(Na+S) =0.55)	208
Figura 6.30	Efecto de la temperatura sobre las características de la costra de óxido y la degradación interna de la aleación In MA 956	209
Figura 6.31	Dependencia entre la corrosión del acero de baja aleación grado T11 y el índice de corrosividad V/(Na+S) a diferentes temperaturas	215
Figura 6.32	Dependencia entre la corrosión del acero de baja aleación grado T22 y el índice de corrosividad V/(Na+S) a diferentes temperaturas	216
Figura 6.33	Dependencia entre la corrosión del acero ferrítico grado T9 y el índice de corrosividad V/(Na+S) a diferentes temperaturas	217
Figura 6.34	Dependencia entre la corrosión del acero austenítico inoxidable tipo 304H y el índice de corrosividad V/(Na+S) a diferentes temperaturas	218
Figura 6.35	Dependencia entre la corrosión del acero austenítico inoxidable tipo 321H y el índice de corrosividad V/(Na+S) a diferentes temperaturas	219
Figura 6.36	Dependencia entre la corrosión del acero austenítico inoxidable tipo 347H y el índice de corrosividad V/(Na+S) a diferentes temperaturas	219
Figura 6.37	Dependencia entre la corrosión del acero austenítico inoxidable tipo 310H y el índice de corrosividad V/(Na+S) a diferentes temperaturas	220
Figura 6.38	Dependencia entre la corrosión de la aleación austenítica RA 330 y el índice de corrosividad V/(Na+S) a diferentes temperaturas	221
Figura 6.39	Dependencia entre la corrosión de la aleación Incoloy 800H y el índice de corrosividad V/(Na+S) a diferentes temperaturas	221
Figura 6.40	Dependencia entre la corrosión de la aleación base níquel RA 333 y el índice de corrosividad V/(Na+S) a diferentes temperaturas	222
Figura 6.41	Dependencia entre la corrosión de la aleación base níquel Inconel 601 y el índice de corrosividad V/(Na+S) a diferentes temperaturas	222
Figura 6.42	Dependencia entre la corrosión del acero inoxidable tipo 446 y el índice de corrosividad V/(Na+S) a diferentes temperaturas	223
Figura 6.43	Dependencia entre la corrosión de la aleación FeCrAl Incoloy MA956 y el índice de corrosividad V/(Na+S) a diferentes temperaturas	223
Figura 6.44	Interfase metal/costra de probetas de la aleación In 601 expuestas a 750°C y 900°C a tres diferentes depósitos de ceniza	225

		Pag.
Figura 6.45	Distribución de Fe, Cr, Ni, V y S en la vecindad de la interfase metal/costra. In 601 expuesto al depósito con índice 0.55 a 750°C	226
Figura 6.46	Oxidación interna intragranular e intergranular. In 601 expuesto a 900°C al depósito con índice 0.55	227
Figura 6.47	Aspecto del frente de corrosión y de la estructura de la costra del acero inoxidable tipo 310 expuesto a 750°C a los depósitos con alto contenido de vanadio, con índices 1.96 y 13.85	228
Figura 6.48	Sección transversal de las probetas de la aleación In MA 956 expuestas a 750°C a tres diferentes depósitos de ceniza	229
Figura 6.49	Detalle de la morfología de los óxidos próximos a la interfase metal/óxido. Incoloy MA956 expuesta a 900°C al depósito con índice V/(Na+S)=13.85. Compárese la compacticidad del óxido de aluminio con los de cromo y fierro	231
Figura 6.50	Secciones transversales de las probetas de la aleación In MA 956 expuestas a 900°C a tres diferentes depósitos de ceniza	233
Figura 6.51	Sección transversal de las probetas de acero 446 expuestas a 750°C y 900°C a tres diferentes depósitos de ceniza	235
Figura 6.52	Efecto de la corrosividad del depósito sobre la presencia de fases ricas en cromo en la zona subyacente a la interfase metal/costra de probetas del acero 446 expuestas a 750°C y 900°C al depósito con índice 1.96	235
Figura 6.53	Imagen de electrones retrodispersados y mapas de Fe y Cromo de la zona del metal subyacente a la interfase metal/costra del acero 446, en la que se aprecian dos tipos de fases ricas en cromo que precipitaron en el acero	236
Figura 6.54	Detalle de la sección transversal de una de las probetas del acero 446 expuesta a 900°C al depósito con mayor contenido de azufre (V/(Na+S)=0.55)	237
Figura 6.55	Pérdida de espesor y extensión y tipo de ataque interno en 250 horas de las aleaciones expuestas a 750°C y 900°C	240
Figura 6.56	Pérdida de espesor y extensión y tipo de ataque interno en 250 horas de las aleaciones expuestas al depósito con índice V/(Na+S)=0.55	241
Figura 6.57	Estructura de la costra desarrollada por la aleación MA956 a 805°C.	243
Figura 6.58	Aspectos microestructurales de la aleación RA 330 expuesta por 125 horas a 785°C	246
Figura 6.59	Corrosión inducida por vanadio, oxidación interna, y precipitación de sulfuros de manganeso en los límites de grano de la aleación RA 330 expuesta a 900°C al depósito con índice V/(Na+S) =0.55	247
Figura 6.60	Espectro típico de los sulfuros de cromo que precipitaron en las aleaciones que exhibieron sulfidación	249
Figura 6.61	Óxidos columnares debajo de la interfase metal/costra. In601 expuesto a 805°C al depósito con índice 0.55	249
Figura 7.1	Aspecto de la sección transversal de las probetas de la aleación RA 330, en la que se indica la línea a lo largo de la cual se efectuó el microanálisis	256
Figura 7.2	Aspecto de la sección transversal de las probetas de la aleación In 800H, en la que se indica la línea a lo largo de la cual se efectuó el microanálisis	259

		pag.
Figura 7.3	Presencia de sulfuros de cromo tanto en el metal como incorporados a la costra de óxido y de oxidación interna intergranular en las probetas del Incoloy 800H expuestas a 750°C y 900°C al depósito con índice V/(Na+S)=0.55	258
Figura 7.4	Aspecto de la sección transversal de las probetas de la aleación In 601 expuestas al depósito con índice V/(Na+S) =0.55, en la que se indica la línea a lo largo de la cual se efectuó el microanálisis	265
Figura 7.4 (cont.)	Aspecto de la sección transversal de las probetas de la aleación In 601 expuestas a los dos depósitos con alto contenido de vanadio evaluados a 750°C y 900°C, en la que se indica la línea a lo largo de la cual se efectuó el microanálisis	266
Figura 7.5	Aspecto de la sección transversal de las probetas del acero 446 expuestas al depósito con índice V/(Na+S) =0.55, en la que se indica la línea a lo largo de la cual se efectuó el microanálisis	270
Figura 7.5 (Cont.)	Aspecto de la sección transversal de las probetas del acero 446 expuestas a los dos depósitos con alto contenido de vanadio evaluados a 750°C y 900°C, en la que se indica la línea a lo largo de la cual se efectuó el microanálisis	271
Figura 7.6	Aspecto de la sección transversal de las probetas de la aleación In MA956 expuesta a los dos depósitos con alto contenido de vanadio evaluados a 750°C y 900°C, en la que se indica la línea a lo largo de la cual se efectuó el microanálisis	277
Figura 7.6 (Cont.)	Aspecto de la sección transversal de las probetas de la aleación In MA956 expuesta al depósito con índice V/(Na+S) =0.55, en la que se indica la línea a lo largo de la cual se efectuó el microanálisis	278
Figura 7.7	Efecto de la temperatura sobre la concentración de cromo a lo largo de la sección transversal de las probetas de la aleación RA 330 expuestas al depósito con índice V/(Na+S) = 0.55	283
Figura 7.8	Efecto de la temperatura sobre la concentración de cromo a lo largo de la sección transversal de las probetas de la aleación Incoloy 800H expuestas al depósito con índice V/(Na+S) = 0.55	284
Figura 7.9	Efecto de la temperatura sobre la concentración de cromo a lo largo de la sección transversal de las probetas de la aleación In 601 expuestas al depósito con índice V/(Na+S) = 0.55	285
Figura 7.10	Efecto de la temperatura sobre la concentración de cromo a lo largo de la sección transversal de las probetas de la aleación In 601 expuestas a los depósitos con índice V/(Na+S) = 1.96 y 13.85	286
Figura 7.11	Efecto de la temperatura sobre la concentración de cromo a lo largo de la sección transversal de las probetas del acero 446 expuestas al depósito con índice V/(Na+S) = 0.55	287
Figura 7.12	Efecto de la temperatura sobre la concentración de cromo a lo largo de la sección transversal de las probetas del acero 446 expuestas al depósito con índice V/(Na+S) = 1.96	288
Figura 7.13	Efecto de la temperatura sobre la concentración de cromo a lo largo de la sección transversal de las probetas de la aleación In MA956 expuestas al depósito con índice V/(Na+S) = 0.55	289

		pag.
Figura 7.14	Efecto de la temperatura sobre la concentración de aluminio a lo largo de la sección transversal de las probetas de la aleación In MA956 expuestas al depósito con índice V/(Na+S) = 0.55	290
Figura 7.15	Efecto de la temperatura sobre la concentración de Cr y Al a lo largo de la sección transversal de las probetas de la aleación In MA956 expuestas al depósito con índice V/(Na+S) = 1.96	291
Figura 7.16	Efecto de la temperatura sobre la concentración de Cr y Al a lo largo de la sección transversal de las probetas de la aleación In MA956 expuestas al depósito con índice V/(Na+S) = 13.85	292
Figura 7.17	Efecto de la corrosividad del depósito de ceniza sobre la difusión de cromo en la aleación RA 330 expuesta a 750°C	296
Figura 7.18	Efecto de la corrosividad del depósito de ceniza sobre la difusión de cromo en la aleación In 800H expuesta a 750°C	297
Figura 7.19	Efecto de la corrosividad del depósito de ceniza sobre la difusión de cromo en la aleación In 601 expuesta a 750°C	298
Figura 7.20	Efecto de la corrosividad del depósito de ceniza sobre la difusión de cromo en la aleación In 601 expuesta a 900°C	299
Figura 7.21	Efecto de la corrosividad del depósito de ceniza sobre la difusión de cromo en el acero 446 expuesta a 750°C	300
Figura 7.22	Efecto de la corrosividad del depósito de ceniza sobre la difusión de cromo en el acero 446 expuesta a 900°C	301
Figura 7.23	Efecto de la corrosividad del depósito de ceniza sobre la difusión de cromo en la aleación In MA956 expuesta a 750°C	302
Figura 7.24	Efecto de la corrosividad del depósito de ceniza sobre la difusión de aluminio en la aleación In MA956 expuesta a 750°C	303
Figura 7.25	Efecto de la corrosividad del depósito de ceniza sobre la difusión de cromo en la aleación In MA956 expuesta a 900°C	304
Figura 7.26	Efecto de la corrosividad del depósito de ceniza sobre la difusión de aluminio en la aleación In MA956 expuesta a 900°C	305
Figura 7.27	Efecto de la temperatura sobre el nivel de empobrecimiento y la profundidad de la zona empobrecida en cromo y aluminio, y sobre la concentración de azufre, vanadio y oxígeno en la costra adyacente a la interfase metal/productos de corrosión del In 601 expuesto al depósito con factor V/(Na+S) = 0.55	309
Figura 7.28	Efecto de la temperatura sobre el nivel de empobrecimiento y la profundidad de la zona empobrecida en cromo y aluminio, y sobre la concentración de azufre , vanadio y oxígeno en la costra adyacente a la interfase metal/productos de corrosión del In MA 956 expuesto al depósito con factor V/(Na+S) = 0.55	310
Figura 7.29	Formación de óxidos externos en aleaciones NiCrAl	308
Figura 8.1	Comportamiento Térmico de tres de los depósitos de ceniza. El depósito con mayor contenido de sulfatos enhibe la mayor pérdida de peso, debido a la descomposición del Na2SO4 que lo constituye	316
Figura 8.2	Presencia de una película de SiO_2 en la interfase metal costra. Acero 446 expuesto a 900°C al depósito con índice 1.96	318

		pag.
Figura 8.3	Esquema de la influencia de la temperatura sobre la corrosión en caliente de los dos tipos genéricos de aleaciones para servicio a alta temperatura	321
Figura 8.4	Modificaciones propuestas al modelo de Wilson derivadas de los procesos de deterioro metálico documentados en la presente investigación	326
Figura B.1	Espectro obtenido por difracción de rayos x del depósito de ceniza con factor V/(Na+S)=0.55	B-2
Figura B.2	Espectro obtenido por difracción de rayos x del depósito de ceniza con factor V/(Na+S)=0.68	B-3
Figura B.3	Espectro obtenido por difracción de rayos x del depósito de ceniza con factor V/(Na+S)=1.12	B-4
Figura B.4	Espectro obtenido por difracción de rayos x del depósito de ceniza con factor V/(Na+S)=1.96	B-5
Figura B.5	Espectro obtenido por difracción de rayos x del depósito de ceniza con factor V/(Na+S)=2.24	B-6
Figura B.6	Espectro obtenido por difracción de rayos x del depósito de ceniza con factor V/(Na+S)=2.51	B-7
Figura B.7	Espectro obtenido por difracción de rayos x del depósito de ceniza con factor V/(Na+S)=3.29	B-8
Figura B.8	Espectro obtenido por difracción de rayos x del depósito de ceniza con factor V/(Na+S)=4.72	B-9
Figura B.9	Espectro obtenido por difracción de rayos x del depósito de ceniza con factor V/(Na+S)=7.63	B-10
Figura B.10	Espectro obtenido por difracción de rayos x del depósito de ceniza con factor V/(Na+S)=8.98	B-11
Figura B.11	Espectro obtenido por difracción de rayos x del depósito de ceniza con factor V/(Na+S)=11.67	B-12
Figura B.12	Espectro obtenido por difracción de rayos x del depósito de ceniza con factor V/(Na+S)=12.59	B-13
Figura B.13	Espectro obtenido por difracción de rayos x del depósito de ceniza con factor V/(Na+S)=13.85	B-14
Figura B.14	Espectro obtenido por difracción de rayos x del depósito de ceniza con factor V/(Na+S)=47.34	B-15
Figura B.15	Espectro obtenido por difracción de rayos x del depósito de ceniza con factor V/(Na+S)=55.5	B-16
Figura C.1	Termograma (Análisis Térmico Diferencial) del depósito con proporción V/(Na+S) = 0.55	C-2
Figura C.2	Termograma (Análisis Térmico Diferencial) del depósito con proporción V/(Na+S) = 0.68	C-2
Figura C.3	Termograma (Análisis Térmico Diferencial) del depósito con proporción V/(Na+S) = 1.12	C-3
Figura C.4	Termograma (Análisis Térmico Diferencial) del depósito con proporción V/(Na+S) = 1.96	C-3
Figura C.5	Termograma (Análisis Térmico Diferencial) del depósito con proporción V/(Na+S) = 2.51	C-4

		pag.
Figura C.6	Termograma (Análisis Térmico Diferencial) del depósito con proporción V/(Na+S) = 3.29	C-4
Figura C.7	Termograma (Análisis Térmico Diferencial) del depósito con proporción V/(Na+S) = C.72	C-5
Figura C.8	Termograma (Análisis Térmico Diferencial) del depósito con proporción V/(Na+S) = 7.63	C-5
Figura C.9	Termograma (Análisis Térmico Diferencial) del depósito con proporción V/(Na+S) = 11.67	C-6
Figura C.10	Termograma (Análisis Térmico Diferencial) del depósito con proporción V/(Na+S) = 12.59	C-6
Figura C.11	Termograma (Análisis Térmico Diferencial) del depósito con proporción V/(Na+S) = 13.85	C-7
Figura C.12	Termograma (Análisis Térmico Diferencial) del depósito con proporción V/(Na+S) = 47.34	C-7
Figura D.1	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación RA 330 expuesta a 600°C al depósito con índice V/(Na+S) = 0.55	D-2
Figura D.2	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación RA 330 expuesta a 675°C al depósito con índice V/(Na+S) = 0.55	D-3
Figura D.3	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación RA 330 expuesta a 715°C al depósito con índice V/(Na+S) = 0.55	D-4
Figura D.4	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación RA 330 expuesta a 750°C al depósito con índice V/(Na+S) = 0.55	D-5
Figura D.5	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación RA 330 expuesta a 900°C al depósito con índice V/(Na+S) = 0.55	D-6
Figura D.6	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación RA 330 expuesta a 750°C al depósito con índice V/(Na+S)=13.85	D-7
Figura D.7	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación In 800H expuesta a 750°C al depósito con índice V/(Na+S) = 0.55	D-8
Figura D.8	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación In 800H expuesta a 900°C al depósito con índice V/(Na+S) = 0.55	D-9
Figura D.9	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación In 800H expuesta a 750°C al depósito con índice V/(Na+S) = 1.96	D-10
Figura D.10	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación In 800H expuesta a 750°C al depósito con índice V/(Na+S)=13.85	D-11
Figura D.11	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación In 601 expuesta a 600°C al depósito con índice V/(Na+S)=0.55	D-12

Figura D.12	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación In 601 expuesta a 675°C al depósito con índice V/(Na+S)=0.55	D-13
Figura D.13	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación In 601 expuesta a 715°C al depósito con índice V/(Na+S)=0.55	D-14
Figura D.14	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación In 601 expuesta a 750°C al depósito con índice V/(Na+S)=0.55	D-15
Figura D.15	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación In 601 expuesta a 785°C al depósito con índice V/(Na+S)=0.55	D-16
Figura D.16	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación In 601 expuesta a 805°C al depósito con índice V/(Na+S)=0.55	D-17
Figura D.17	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación In 601 expuesta a 900°C al depósito con índice V/(Na+S)=0.55	D-18
Figura D.18	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación In 601 expuesta a 750°C al depósito con índice V/(Na+S)=1.96	D-19
Figura D.19	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación In 601 expuesta a 900°C al depósito con índice V/(Na+S)= 1.96	D-20
Figura D.20	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación In 601 expuesta a 750°C al depósito con índice V/(Na+S)=13.85	D-21
Figura D.21	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación In 601 expuesta a 900°C al depósito con índice V/(Na+S)=13.85	D-22
Figura D.22	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta del acero 446 expuesta a 675°C al depósito con índice V/(Na+S)=0.55	D-23
Figura D.23	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta del acero 446 expuesta a 750°C al depósito con índice V/(Na+S)=0.55	D-24
Figura D.24	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta del acero 446 expuesta a 785°C al depósito con índice V/(Na+S)=0.55	D-25
Figura D.25	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta del acero 446 expuesta a 805°C al depósito con índice V/(Na+S)=0.55	D-26
Figura D.26	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta del acero 446 expuesta a 900°C al depósito con índice V/(Na+S)=0.55	D-27
Figura D.27	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta del acero 446 expuesta a 750°C al depósito con índice V/(Na+S)=1.96	D-28

		pag.
Figura D.28	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta del acero 446 expuesta a 900°C al depósito con índice V/(Na+S)=1.96	D-29
Figura D.29	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta del acero 446 expuesta a 750°C al depósito con índice V/(Na+S)=13.85	D-30
Figura D.30	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación In MA956 expuesta a 600°C al depósito con índice V/(Na+S)=0.55	D-31
Figura D.31	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación In MA956 expuesta a 675°C al depósito con índice V/(Na+S)=0.55	D-32
Figura D.32	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación In MA956 expuesta a 750°C al depósito con índice V/(Na+S)=0.55	D-33
Figura D.33	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación In MA956 expuesta a 785°C al depósito con índice V/(Na+S)=0.55	D-34
Figura D.34	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación In MA956 expuesta a 805°C al depósito con índice V/(Na+S)=0.55	D-35
Figura D.35	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación In MA956 expuesta a 825°C al depósito con índice V/(Na+S)=0.55	D-36
Figura D.36	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación In MA956 expuesta a 900°C al depósito con índice V/(Na+S)=0.55	D-37
Figura D.37	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación In MA956 expuesta a 750°C al depósito con índice V/(Na+S)=1.96	D-38
Figura D.38	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación In MA956 expuesta a 900°C al depósito con índice V/(Na+S)=1.96	D-39
Figura D.39	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación In MA956 expuesta a 750°C al depósito con índice V/(Na+S)=13.85	D-40
Figura D.40	Perfil de concentración a lo largo de la sección transversal de la probeta de la aleación In MA956 expuesta a 900°C al depósito con índice V/(Na+S)=13.85	D-41

CAPITULO 1

INTRODUCCION

En esta sección se presenta una breve descripción de. la relevancia tecnológica del fenómeno objeto de estudio en la presente investigación, se enuncian el Objetivo y las Metas establecidas para el desarrollo de la misma, así como las actividades llevadas a cabo para conseguir el objetivo planteado.

1. INTRODUCCION

La corrosión de materiales es uno de los principales factores que afectan la operación, eficiencia, disponibilidad y seguridad de muchos sistemas que involucran procesos a altas temperaturas. En particular, en la industria de generación de energía eléctrica, el impacto económico del fenómeno de corrosión sobre la operación de una planta representa costos muy elevados derivados de mantenimiento, reemplazo de energía y de pérdidas por falta de producción cuando la unidad debe ser sacada de servicio. Somm et. al. [1] reportan que la corrosión es la causa del 27% de las fallas de materiales que se presentan en las plantas productoras de electricidad. Para dar una idea de la relevancia de este problema, en el caso de la industria de generación eléctrica de los Estados Unidos*, se ha estimado que la corrosión en las plantas generadoras de vapor agrega 10% al precio de la electricidad, lo cual significa un impacto importante sobre su costo. La magnitud de este incremento es resultado de la erogación de 3 billones de dólares cada año en costos adicionales de operación y mantenimiento, ya que la corrosión es responsable de aproximadamente el 50% de las salidas forzadas de las plantas [2]. Una de las fracciones más importantes de este costo es la que involucra la utilización de energía de reemplazo cuando la planta debe ser sacada de operación para reparar una falla. Al respecto, Dooley[3] ha estimado que el costo por este concepto, sin considerar los gastos asociados a la reparación y el reemplazo de materiales, es de un millón de dólares por cada 3 días que una planta de 500 MW se encuentra fuera de servicio, mientras que Somm et. al.[1] estimaron que el costo total por una salida de operación de una planta de 1000 MW es de 600,000 dólares por día.

La caldera es uno de los sistemas de esta industria más afectados por la corrosión, ya que ésta causa la degradación severa de los componentes metálicos que operan a temperaturas elevadas en ambientes muy agresivos que contienen ciertos contaminantes derivados del combustible. En particular, uno de los factores que ha limitado la temperatura de diseño de las calderas para generación de electricidad que utilizan combustibles fósiles y que, por lo tanto, es un obstáculo importante para incrementar su eficiencia térmica, es el ataque sufrido por los materiales del sobrecalentador y del recalentador a causa de los depósitos formados a partir de los productos de combustión, la cual es conocida como corrosión por cenizas del combustible[4]. En calderas que utilizan carbón, la temperatura del vapor se ha limitado por diseño a 565°C, mientras que en las que operan con aceite residual de petróleo (combustóleo) ha sido restringida a 538°C debido a la mayor agresividad de sus cenizas[5-9]. Dado que la temperatura de la superficie externa de los tubos que conforman estos equipos es más alta que la temperatura de vapor, deben usarse aleaciones que tengan buenas características de servicio en el intervalo de 590 - 640°C, es decir, se requiere que, además de tener las propiedades mecánicas necesarias, las aleaciones sean suficientemente resistentes tanto a la reacción con vapor de agua, como a la acción de los gases de combustión y de los depósitos de ceniza y escorias.

* no se encontraron cifras nacionales.

En el caso de componentes no refrigerados por el vapor se requiere de resistencia a la oxidación-corrosión hasta temperaturas del orden de los 900ºC.

La velocidad de corrosión de los materiales depende de la composición de los depósitos de ceniza, de la temperatura de metal y de la temperatura de gases de combustión en la zona donde está instalado el componente. A su vez, estos factores dependen de las características del combustible utilizado, del diseño y de las condiciones de operación de la caldera. En particular, la composición del combustible, principalmente su contenido de vanadio, azufre y metales alcalinos, es el factor más importante entre los que determinan la corrosividad de los depósitos de ceniza.

Como una primera etapa en el desarrollo de este trabajo, se recopiló información sobre análisis químicos realizados en el Instituto de Investigaciones Eléctricas a lo largo de aproximadamente 15 años [10, 11] a muestras del combustóleo utilizado en diferentes centrales termoeléctricas mexicanas. En la Tabla 1.1 se presenta una comparación de las clases genéricas de combustóleo que se utilizan en el mundo. Para el caso del combustóleo mexicano se han presentado los intervalos de los valores determinados en los análisis realizados cuyos resultados fueron revisados; la amplitud del intervalo de las propiedades, refleja el hecho de que el combustóleo tiene características que pueden ser diferentes de una planta a otra (y aún en una misma planta las propiedades del combustóleo suministrado puede cambiar a través del tiempo), por lo que ninguna composición puede ser tomada como promedio o típica de los combustóleos utilizados en las calderas mexicanas. Esto tiene por consecuencia que tampoco hay una composición típica de depósitos de la zona de alta temperatura de las calderas mexicanas[12-18]. La Tabla 1.1 muestra que los combustóleos utilizados en México tienen grandes diferencias con la mayoría de los utilizados en el resto del mundo, particularmente en cuanto a su contenido de vanadio y azufre y en los valores de viscosidad y asfaltenos.

La gráfica de la Figura 1.1 se elaboró a partir de los resultados reportados sobre la concentración de azufre y vanadio en el combustóleo[10, 11], dos de las especies más importantes en relación al proceso de corrosión a alta temperatura por cenizas del combustóleo. Para propósitos de comparación, se han incluído la concentración de estos elementos en combustóleos utilizados en otros países[19-25]. Puede apreciarse que el combustóleo utilizado en las centrales mexicanas se caracteriza por tener mayores concentraciones de azufre y vanadio. Esto es debido a que se produce principalmente en la refinación del petróleo conocido como crudo Maya, el cual es un crudo pesado, aunque a veces procede de mezclas de este crudo con otros más ligeros como el tipo Itsmo. En contraste, los combustóleos que se queman en otros países provienen de crudos más ligeros, como el producido por los países árabes, o disponen de plantas desulfurizadoras para procesar el que producen o importan, como es el caso de Japón. Esta diferencia en composición de los combustóleos utilizados, es la razón de que el problema de corrosión por los depósitos de su ceniza sea particularmente notable en México, y que no siempre sea posible extrapolar el conocimiento que se ha generado a nivel internacional sobre el mismo. Estos hechos fueron los que dieron origen a esta tesis, la cual involucra la realización de una extensa evaluación del

comportamiento de corrosión de aleaciones de diverso tipo en depósitos de ceniza de combustóleo reales, cuyas concentraciones de azufre y vanadio se incluyen también en la Figura 1.1.

Tabla 1.1
Análisis Representativos de Diversas Clases de Combustóleos

	Mexicano	Convencional de Alto S		S Intermedio	S Bajo	
	Ref. 10, 11	Ref. 19	Ref. 20	Ref. 19	Ref. 19	Ref. 20
S, %	3.0 - 4.5	2.2	2.6	0.96	0.50	0.15
C, %	80.07 - 86.84	86.25	85.7	87.11	87.94	87.1
H, %	9.93 - 10.77	11.03	11.3	11.23	11.85	12.4
N, %	0.25 - 0.41	0.41	0.27	0.26	0.16	0.13
C/H	8.06	7.81	7.58	7.76	7.48	7.02
Gravedad (°API)		17.3	0.95[f]	21.5	24.7	0.899[f]
Viscosidad (SSU)	296 - 716[a]	3138[b]	419[e]	586[b]	225[b]	261[e]
Carbón Conradson, %	13.28 - 18.19	12.51	9.2	5.64	2.43	3.3
Asfaltenos, %	8.0 - 22.07[c]	10.33[d]		4.72[d]	2.25[c]	
Ceniza, %	0.024 - 0.14	0.08	0.02	0.04	0.02	0.01
Metales Traza, ppm						
V	150 - 456	350	50 - 100	155	70	< 50
Ni	5 - 63	41		20	10	
Na	1 - 146	25		10	<5	
Fe	3 - 26	13		9	<5	
V/Na	0.7 - 85	14		15.5	14	

(a) sSF a 50°C
(b) sSU a 38°C
(c) insoluble en n-pentano
(d) insoluble en hexano
(e) cSt a 50°C
(f) 15/4°C

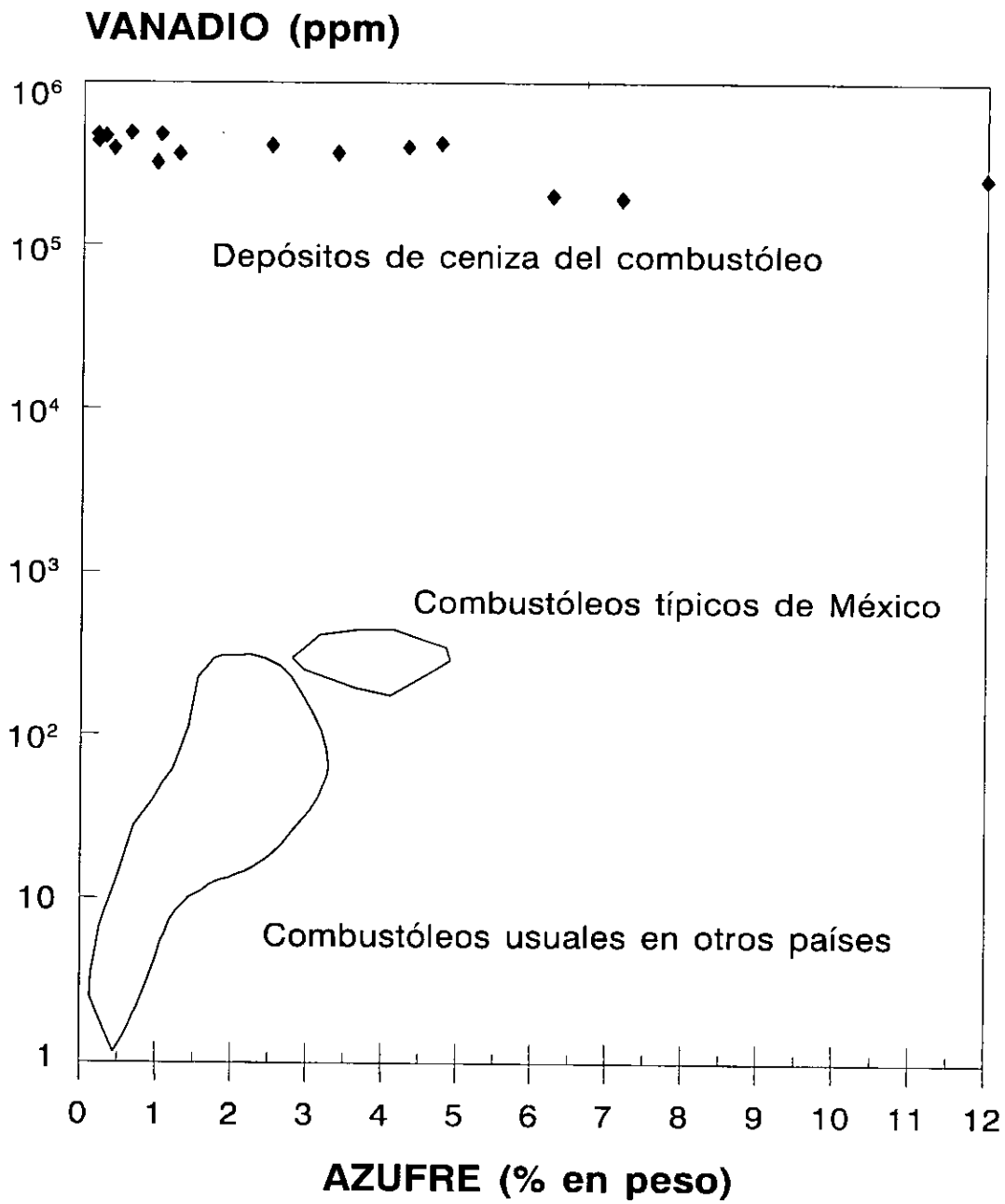


Figura 1.1 Contenido de S y V en el combustóleo y en los depósitos de ceniza colectados de bancos de sobrecalentador y recalentador de calderas mexicanas, los cuales fueron evaluados en esta investigación.

El problema de corrosión a alta temperatura por cenizas del combustóleo no es un problema nuevo, ya que se detectó desde fines de los años 40´s. El problema involucra la presencia combinada de sulfatos y diversos vanadatos de metales alcalinos, cuya concentración está determinada por el tipo de combustible y por la presión parcial de SO_3 en los gases de combustión.

El entendimiento que se obtuvo sobre este complejo fenómeno y sobre los métodos para su control han permanecido esencialmente sin cambios desde principios de los años 80´s. La escasez de esfuerzos de investigación desde entonces es debida en parte a que muchas de las calderas fueron modificadas para que tuvieran la capacidad de quemar carbón y se incrementó la generación de potencia con turbinas de gas que utilizan gas natural o diesel. Antes de la década de los 70´s muchas plantas que utilizaban carbón fueron convertidas a combustóleo por la mayor facilidad de manejo de este combustible y porque el bajo precio del petróleo hizo que la generación de electricidad a base de combustóleo fuese muy atractiva económicamente; es en ese lapso en el que se desarrollaron la mayor cantidad de estudios para controlar el problema de corrosión por cenizas. Con el advenimiento de la primera crisis del petróleo de 1973, países como Estados Unidos decidieron tener carbón como combustible fósil base para la generación de electricidad para no depender de la importación de petróleo[26]. En el caso de los países europeos, en el Reino Unido, un país con reservas tanto de petróleo como de carbón, la generación de energía a base de combustibles fósiles se lleva a cabo principamente con carbón; por ejemplo a fines de los años 80´s casi el 80% de su capacidad instalada era a base de carbón y las plantas a base de combustóleo (con menos del 2% de azufre y menos de 100 ppm de vanadio) operaban con un factor de planta bastante bajo, del orden del 10% en promedio[7]. Países como Holanda que en 1980 generaba el 40% de su electricidad a base de combustóleo, ya en 1985 había incrementado su generación mediante gas natural y carbón teniendo sólo 1% de su capacidad instalada a base de combustóleo, y se planeaba que seria eliminada por completo para 1990[27]. La electricidad generada en las centrales italianas se realiza en su mayor parte a base de carbón, aunque tambien utilizan gas natural y combustóleo de bajo y medio contenido de azufre[6]. Tambien en Alemania, Dinamarca y Polonia, carbón es el principal combustible utilizado en las plantas de potencia, ya que el 60%, 98% y 100%, respectivamente de la electricidad generada es a base de este tipo de combustible[6]. Un caso un tanto distinto es el de Japón, país que hasta el inicio de los 60´s utilizó carbón en sus plantas convencionales de generación de electricidad, pero que a mediados de los años 60´s construyó plantas que utilizaban combustóleo pesado del tipo convencional (3.5% de azufre, 50 - 150 ppm de vanadio). En este país, a partir de los años 70´s, además de carbón y gas natural, empezaron a utilizar combustóleo de mejor calidad (0.15% - 1.5% S, <50 ppm V) para satisfacer las regulaciones sobre el control de emisiones al medio ambiente, y aunque en algunos años de la década de los 80´s, debido al aumento en los precios del petróleo, utilizaron nuevamente un combustóleo un poco más pesado (2.6% S, 50 - 100 ppm V) y resolvieron el problema de las emisiones con plantas lavadoras de gases [6, 20], la tendencia ha sido desde

entonces que el contenido de azufre en los combustóleos que utilizan las compañías eléctricas no supere el 0.5% S[†].

Como puede observarse de lo reseñado en el párrafo anterior, la mayoría de las calderas que utilizan combustibles fósiles en el resto del mundo operan actualmente a base de carbón, el cual produce cenizas generalmente menos agresivas. En las que utilizan combustóleo los problemas de corrosión por cenizas son bastante menos serios que los que enfrentan las plantas termoeléctricas mexicanas, en las cuales es frecuente que se tengan altas velocidades de corrosión (respecto a las esperadas por diseño) y que éstas estén relacionadas a las propiedades del combustible.

Por otra parte, el cambio en las políticas de generación en los países occidentales del primer mundo, en los cuales se había llevado a cabo la mayor cantidad de investigación cuyos resultados fueron publicados, coincidió con la disponibilidad de combustóleos de muy bajo grado a partir de los años 80´s. Por esta razón, es evidente que el conocimiento generado hasta entonces no era suficiente para atacar los problemas de corrosión derivados del uso de combustibles de menor calidad, ya que a pesar de que se habían realizado numerosas investigaciones sobre diversos aspectos del fenómeno, la mayoría de estos esfuerzos fueron orientados a la corrosión causada por depósitos de ceniza producidos por el quemado de combustóleos con alto contenido de sodio y bajas concentraciones de S y V, ya que estas eran las características de los combustóleos utilizados en los países europeos y en los Estados Unidos en la época en la que tuvo su auge el uso de este combustible en esos países.

Si bien se dispone actualmente de aleaciones con mayor resistencia a la corrosión, el problema de corrosión por cenizas del combustóleo es cada vez más severo debido a que las mejoras que se han implementado en los procesos de refinación con el objeto de obtener productos de mayor valor económico resultan en combustóleos de menor calidad. Este tipo de combustóleos más pesados se caracterizan por su alto contenido de azufre y vanadio y por su alta viscosidad, característica que dificulta su quemado, por lo que usualmente su combustión se lleva a cabo con un gran exceso de aire. Bajo estas condiciones de combustión, la velocidad de oxidación de los materiales se incrementa y se favorece la formación de especies agresivas cuyo punto de fusión es del orden de la temperatura de metal de los componentes, por lo que aceleran el problema de corrosión del lado de los gases de los materiales de los equipos instalados en la zona de alta temperatura de la caldera.

El fenómeno de corrosión por cenizas del combustóleo continúa restringiendo los diseños de nuevas calderas y siguen presentándose en las unidades existentes fallas de tubos atribuidas al mismo[3, 4, 28-31], las cuales constituyen una de las causas importantes de indisponibilidad de estos equipos, así como corrosión acelerada de componentes no refrigerados[32-34]. Aunque esta última no representa en forma directa un serio problema económico (en cuanto al volumen de material involucrado), en el caso de los elementos de soportería tiene efectos muy importantes sobre la

[†] H. Kaminosono, "Tendencias Futuras en el Campo de la Energía Eléctrica". Rev. de la Comisión de Integración Eléctrica Regional, Año III, No. 9, Agosto 1994, p. 2-21.

estabilidad estructural del banco de tubos, pudiendo dar origen a otras fallas de tipo mecánico, mientras que en el caso de los componentes del sistema de combustión (estabilizadores de flama y cajas de aire) la corrosión deteriora la geometría de los mismos, incidiendo sobre el proceso mismo de combustión. En ambos casos no es fácil establecer la magnitud de sus efectos indirectos.

En México, la capacidad instalada para la generación de energía eléctrica es de casi 35, 000 Megawatts[‡], de los cuales el 66.84% es generado en centrales termoeléctricas que utilizan combustibles fósiles, en su mayoría combustóleo pesado derivado de los crudos mexicanos[(35)]. El hecho de que el combustóleo sea el principal combustible utilizado en la generación de electricidad y que dadas las reservas de petróleo en nuestro país, no se prevee un cambio notable en el uso de este tipo de combustible en las plantas de potencia, resulta en la necesidad de realizar investigación para conocer las características del proceso de corrosión que su utilización involucra y para buscar soluciones que contribuyan a su control.

Desde el punto de vista metalúrgico, la solución al problema de corrosión por depósitos de ceniza del combustóleo estriba en la selección adecuada de aleaciones. Por un lado, esta selección involucra la identificación de las aleaciones menos caras y con las propiedades mecánicas adecuadas, que puedan tolerar exposición continua a gases de combustión que llevan entre otros compuestos, óxidos de vanadio, de azufre, metales alcalinos y otros compuestos indeseables que inevitablemente se depositarán sobre las superficies intercambiadoras de calor. Por otro lado, requiere del conocimiento del efecto de la composición de los depósitos sobre la velocidad de corrosión de los diferentes tipos de aleaciones para identificar aquellos que podrían causar problemas de corrosión en el sistema en el que serán utilizados, y para seleccionar la aleación más conveniente para cada zona específica de la caldera. Esto es particularmente importante para predecir problemas de corrosión asociados con la utilización de combustóleos tan diferentes a los utilizados en el resto del mundo y, en general, con la de combustibles no convencionales.

Es en esta línea en la que se desarrolla la investigación motivo de la presente tesis. A continuación se enuncia el objetivo de la investigación llevada a cabo, así como las metas establecidas para conseguirlo.

[‡] Capacidad Efectiva de acuerdo al Informe Mensual de Operación 1997 (datos a Mayo). Unidad de Control Supervisión y Control de la Subdirección de Distribución de la Comisión Federal de Electricidad.

OBJETIVO:

INVESTIGAR EL PROCESO DE DEGRADACIÓN POR CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA DE ALEACIONES EXPUESTAS A CENIZAS DE COMBUSTÓLEO PESADO, A TRAVÉS DE UNA EVALUACIÓN COMPARATIVA DE SU DESEMPEÑO QUE PERMITA ESCLARECER LOS MECANISMOS INVOLUCRADOS EN EL FENÓMENO.

Para cumplir con este objetivo se plantearon las siguientes

METAS:

1. *EVALUAR EN FORMA COMPARATIVA EL COMPORTAMIENTO DE CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA DE ALEACIONES EXPUESTAS A DEPÓSITOS DE CENIZA DE COMBUSTÓLEOS PESADOS.*
2. *DETERMINAR EL EFECTO DE V, NA Y S SOBRE LA CORROSIVIDAD DE LOS DEPÓSITOS DE CENIZA.*
3. *DETERMINAR EL EFECTO DE LOS PRINCIPALES ELEMENTOS ALEANTES SOBRE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LAS ALEACIONES EVALUADAS.*

El cumplimiento de la primera meta involucró la determinación, mediante el método de pérdida de peso, de la velocidad de corrosión resultante de la exposición de 14 aleaciones a 15 depósitos de ceniza colectados de la zona de alta temperatura de distintos generadores de vapor. El grupo considerado de aleaciones comerciales incluyó 2 aceros de baja aleación, 1 acero con contenido medio de cromo, 6 aceros inoxidables austeníticos y ferríticos, 2 aleaciones austeníticas de contenido medio de níquel, 2 superaleaciones base níquel y una aleación FeCrAl. Algunas de estas aleaciones son utilizadas en diseños de caldera convencionales, mientras que otras fueron incluídas por su alta resistencia a la corrosión en medios muy agresivos. Los depósitos de ceniza evaluados cubrieron un amplio rango de composición, desde depósitos de alto contenido de azufre hasta depósitos con alto contenido de vanadio. La caracterización realizada a los depósitos consistió en el análisis químico elemental, difracción de rayos x y análisis térmico diferencial de muestras representativas de los mismos.

Las otras dos metas se alcanzaron a través de la caracterización del proceso de corrosión mediante la documentación de la estructura de la costra de productos de oxidación-corrosión y del estado del metal debajo de la costra, por medio de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis y del análisis de los productos de oxidación-corrosión por difracción de rayos x. Los resultados de estos análisis junto

con los resultados de pérdida de peso permitieron determinar el efecto de la temperatura, de la composición del depósito y de la composición de la aleación sobre la resistencia a la corrosión de cada aleación.

La investigación realizada fue bastante extensa. Los resultados experimentales y analíticos obtenidos representan una cantidad de datos importante sobre el comportamiento de los diferentes tipos de aleaciones consideradas, los cuales proporcionaron información que permitió establecer las características de los procesos de deterioro involucrados en el mecanismo de corrosión por cenizas de combustóleo pesado en el intervalo de temperatura de 580°C a 900°C.

Además de contribuir al entendimiento de los mecanismos de corrosión por depósitos de ceniza de combustóleo, los resultados generados pueden ser utilizados como una guía práctica en la selección de materiales y en la evaluación del potencial corrosivo de depósitos formados sobre las superficies de intercambio de calor de la caldera.

CAPITULO 2

GENERALIDADES

En este capítulo se presenta una descripción de los factores involucrados en el desarrollo del proceso de corrosión por depósitos de ceniza del combustóleo y se señalan los componentes de caldera afectados por este fenómeno. Se hace una revisión de los esfuerzos de investigación dedicados al estudio del mismo desde su detección, los cuales clarificaron el papel de los constituyentes de la ceniza que causan este tipo de deterioro y aportaron los mecanismos básicos que lo gobiernan. Se presentan los índices de corrosividad que han sido utilizados para caracterizar el potencial corrosivo de los depósitos y se discute la validez de los ensayos de corrosión en crisol para el tipo de estudios realizados en el presente trabajo. Asimismo, se presenta una revisión del efecto de los principales elementos aleantes sobre la resistencia a la corrosión de las aleaciones para servicio a alta temperatura y sobre los criterios de selección de materiales aplicados para disminuir el impacto de este fenómeno sobre la vida de los materiales de caldera.

La atmósfera que resulta de la combustión de combustóleos, consiste de una mezcla de productos sólidos y gaseosos, cuya naturaleza y composición depende de las impurezas presentes en el combustible. Se considera que la corrosión en fase gas de la superficie externa de los componentes metálicos no es un factor que limite en forma importante su vida en operación, pero que la corrosión que ocurre debajo de los depósitos formados a partir de las especies transportadas por los gases de combustión sí lo hace. Los productos de combustión incluyen oxígeno, óxidos de azufre, bióxido y monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, partículas inquemadas y las cenizas del combustóleo. En principio, los gases de combustión crean un medio ambiente oxidante por naturaleza, pero éste puede ser reductor sobre la superficie metálica cuando hay depósitos presentes. Aunque la corrosión por depósitos sólidos no es despreciable, la corrosión severa de los tubos que transportan vapor, así como la de los componentes no refrigerados de la caldera, se ha asociado a la presencia de depósitos fundidos o semifundidos sobre su superficie. Esta característica de los depósitos, los puede hacer especialmente corrosivos para una aleación en particular, dependiendo de la naturaleza de los gases de combustión (su contenido de óxidos de azufre, carbono, monóxido de carbono y de la cantidad de exceso de oxígeno) y de la temperatura de la superficie.

A continuación se presenta el análisis de la bibliografía recopilada sobre los aspectos generales más relevantes del fenómeno de corrosión por cenizas del combustóleo.

2.1. Esfuerzos de Investigación sobre la Corrosión por Depósitos de Ceniza del Combustóleo.

En 1959, la National Association of Corrosion Engineers (E.E. U.U.) publicó una completa bibliografía de trabajos relacionados con la corrosión a alta temperatura por cenizas del combustóleo, que incluía artículos que reportaban resultados de estudios realizados tanto sobre el vanadio y sus compuestos que ayudaron a entender el fenómeno, como sobre inhibidores de este tipo de corrosión[36]. Es interesante que los primeros artículos en los que se reportan problemas de corrosión en calderas asociados al vanadio y a sulfatos alcalinos datan de 1950, es decir, el reconocimiento del problema en el campo de la generación de potencia coincidió con

- la introducción al mercado de combustóleos procedentes de crudos ricos en vanadio, y

- con el intento de elevar la temperatura de vapor en las calderas por arriba de los 540°C†, ya que con esa condición de vapor, la corrosividad de los depósitos sobre los aceros del sobrecalentador era un factor importante en la vida útil de los componentes metálicos de la caldera[37-39].

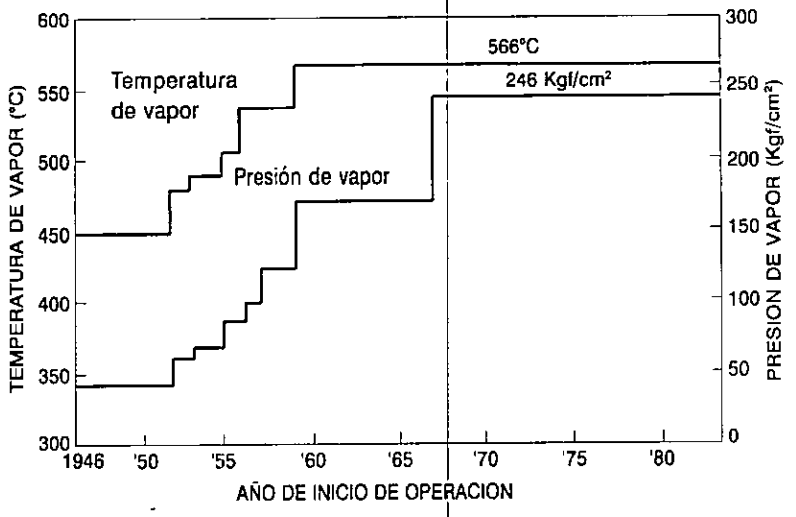
† con el advenimiento de las calderas denominadas supercríticas, que producían vapor a 565 - 650°C y de 246 - 351 Kgf/cm^2.

Por esta razón, en los años 70´s la mayoría de las calderas que utilizaban combustóleo operaban ya de nuevo a temperaturas de vapor de 540°C[6, 40]. La principal razón fue que aunque había materiales disponibles para soportar altas temperaturas y presiones, el medio ambiente de las calderas que queman combustibles fósiles involucra escorias muy corrosivas que afectan seriamente la integridad de los materiales[4]. En la Figura 2.1a se presenta la evolución de la temperatura de vapor en las calderas. En ella puede observarse el estancamiento que ha habido en esos parámetros de diseño de las calderas por la limitación impuesta por el proceso de corrosión por cenizas del combustóleo. En la Figura 2.1b se ilustra la evolución de la temperatura y la presión de vapor en las calderas para generación de energía eléctrica en Japón; estas condiciones de presión y temperatura más altas que se alcanzaron no pudieron ser mantenidas en calderas que utilizaban combustóleo como lo ilustra la figura anterior, por lo que dichas calderas se limitaron al uso de carbón como combustible.

Asimismo, antes de 1950, se documentaron problemas de corrosión por cenizas del combustible en turbinas de gas, principalmente en turbinas de pequeña capacidad, industriales o navales, que utilizaban petróleo crudo o combustóleo[41]. El interés por utilizar combustóleo en turbinas de gas de gran capacidad hizo evidente la severidad del problema de corrosión por cenizas también en superaleaciones base níquel[42]. A la fecha, la utilización de turbinas de gas que operen con combustóleo se ha visto limitada seriamente por los serios problemas de erosión, depositación y corrosión que las cenizas causan a los álabes de la turbina[43].

El trabajo de investigación realizado (principalmente en E.E.U.U. y Europa) de los años 50´s a mediados de los años 60´s [39, 41, 42, 44 - 65], permitió determinar los principales aspectos del fenómeno de corrosión por cenizas y proponer posibles soluciones al mismo, relacionadas básicamente con el uso de inhibidores de corrosión y con el control del sistema de combustión, ya que se reconocía que no había ninguna aleación con excelente resistencia a la corrosión por cenizas del combustóleo en el intervalo de 871°C (1600°F) a 982°C (1800°F)[45] .

a)



b)

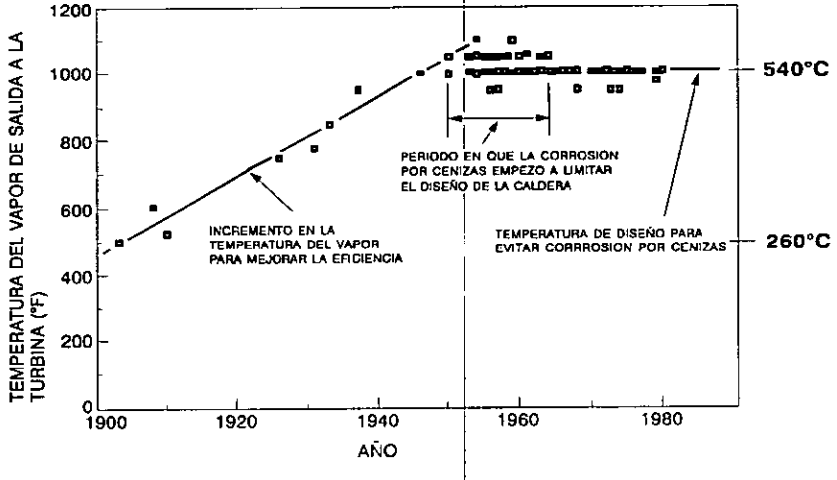


Figura 2.1 Evolución de la temperatura y presión de vapor en las calderas para generación de electricidad[4, 37].

Los primeros tres artículos de revisión sobre el tema datan de 1958 y 1959, y sus autores eran: un fabricante de turbinas de gas (Westinghouse), un fabricante de aleaciones (Int. Nickel Co.) y el más reciente de los tres, fue preparado para la National Association of Corrosion Engineers (E.E.U.U.)[47]. En ellos se resumieron los primeros intentos por definir el mecanismo básico que gobierna el fenómeno, y se estableció el hecho de que la presencia de óxidos o compuestos complejos fundidos era necesaria para promover la oxidación acelerada de los materiales. Ya entonces estaba claro que el problema de corrosión por cenizas del combustóleo se ve complicado e intensificado por la presencia de óxidos y sulfatos alcalinos, los cuales forman una gran variedad de complejos de bajo punto de fusión con el pentóxido de vanadio[48].

En 1963, el Central Electricity Generating Board del Reino Unido (CEGB) organizó una conferencia internacional sobre Mecanismos de Corrosión debida a Impurezas en el Combustible. En ella se propusieron los mecanismos de la corrosión causada por las impurezas, tanto en el carbón como en el combustóleo, considerando las experiencias que se tenían hasta entonces en calderas industriales y para generación de potencia y en turbinas de gas[42, 56, 58, 64]. En 1965 y 1966 Hedley et. al. publicaron artículos donde proponen los mecanismos hasta ahora aceptados de formación de depósitos a partir de las impurezas del combustible que son transportadas por los gases de combustión [55, 66]. En 1967, Wiedersum[67] publicó un resumen de los resultados de los estudios realizados desde 1951 hasta esa fecha, por el ASME Research Committee on Corrosion and Deposits from Combustion Gases los cuales representaban el esfuerzo de investigación hecho en los Estados Unidos en el tema, ya que reconocían que los combustibles americanos, los parámetros de diseño y las condiciones de operación eran suficientemente diferentes como para no depender de las soluciones encontradas en Europa. Luego, en 1968, Hancock[68] publicó un excelente artículo de revisión sobre el tema que incluía los mecanismos hasta entonces propuestos, formas de disminuir el problema, procedimientos de prueba para evaluar resistencia a la corrosión, y algunos resultados de evaluación comparativa de aleaciones para caldera y turbinas de gas. El problema de corrosión por productos de combustión continuó siendo estudiado, y en 1970 el Batelle Memorial Institute (E.E.U.U.) publicó una compilación de los resúmenes en la literatura disponible hasta entonces[69] y en 1971 Reid publicó el primer libro sobre corrosión asociada a los depósitos de ceniza del combustible[70].

El cambio en los años 70´s de un buen número de calderas que utilizaban carbón a combustóleo propició el desarrollo de investigaciones que tuvieron como objetivo un mejor entendimiento del fenómeno que les permitiera operar con mayor eficiencia los equipos. Estos trabajos incluyeron resultados y conclusiones obtenidos de :

- Investigación básica relacionada con la termodinámica de los constituyentes de las cenizas[71 -76], mecanismos de corrosión[77 - 81], y cinética de la corrosión[82, 83].

- Estudios realizados tanto en cámaras de combustión experimentales[84 - 89], como en planta[24,90,91], los cuales estuvieron enfocados a determinar el efecto de la temperatura de los gases y del metal sobre la velocidad de corrosión[5, 24, 92, 93], el efecto del contenido de impurezas en el combustóleo[19, 21, 46, 87, 94, 95], la implementación de métodos de control de este tipo de corrosión[20, 22, 24, 92, 96 - 99] y evaluaciones comparativas de materiales[24, 25, 88, 89, 100 - 106].

Estos resultados fueron presentados y discutidos en diversos foros internacionales especializados que se llevaron a cabo (todos en Europa) en 1971[107], 1978[108] y 1987[6], y en los que se revisaba el conocimiento existente y se planteaban las líneas de investigación a seguir pues la corrosión continuaba afectando la vida útil de los componentes de caldera. En 1985 Radway[109] editó un libro donde compiló

los resúmenes de la literatura generada hasta entonces sobre corrosión por cenizas del combustible (tanto de carbón como de combustóleo), incluyendo tanto la relacionada con el fenómeno en sí, como con los métodos intentados para su control, lo cual da una idea de los enormes esfuerzos de investigación realizados para resolver o controlar el problema.

2.2 Impacto del Fenómeno sobre los Materiales de Caldera.

Las cenizas del combustóleo están constituidas por compuestos que tienen puntos de fusión menores o cercanos a las temperaturas de metal esperadas por diseño en la sección del sobrecalentador y del recalentador de la caldera, o bien, contienen especies que dan lugar a compuestos de este tipo en las superficies en las cuales se depositan. La corrosión ocurre cuando las condiciones de operación de la caldera son tales que la temperatura de metal es cercana al punto de fusión de tales compuestos.

En la Figura 2.2 se presenta un esquema de una caldera donde se señalan las zonas que experimentan corrosión a alta temperatura por depósitos de ceniza del combustóleo. En ella se indican las temperaturas de gases típicas a lo largo de su trayectoria en su recorrido por la caldera.

Los tubos del sobrecalentador y recalentador están sujetos a la combinación más severa de esfuerzos, temperaturas y medio ambiente agresivo, y la corrosión a alta temperatura inducida por los depósitos de ceniza del combustible es una de las causas que conducen a su falla, particularmente si operan a temperaturas de metal mayores a los 600°C. Los más propensos a corrosión son los tubos líderes del sobrecalentador radiante (expuestos a los flujos térmicos más altos por radiación), y los de la etapa final del sobrecalentador y del recalentador, los cuales por ser los que transportan el vapor de más alta temperatura tienen las más altas temperaturas de metal. Este tipo de corrosión tiende a ocurrir también en: tubos fuera de alineación que actúan como tubos líderes, secciones localizadas justo antes de un cambio de material en el banco de tubos y tubos que rodean una cavidad radiante[3].

Los componentes no refrigerados que sujetan y alinean los bancos de tubos de las calderas (denominados elementos de la soportería) también desarrollan altas velocidades de corrosión a alta temperatura por su exposición a los productos de combustión[3, 6, 31 - 33, 36, 45, 77, 110]. Estos elementos operan a la temperatura de los gases de combustión en la zona donde se encuentran instalados ya que no están refrigerados directamente por el vapor, por lo que pueden alcanzar temperaturas en el intervalo de 700°C a 1000°C. Debido a sus altas velocidades de corrosión (con frecuencia $\approx$ 10 mm/año) son con frecuencia considerados elementos de reemplazo durante cada mantenimiento. Su deterioro, particularmente en sitios muy localizados en zonas adyacentes a los tubos, donde la temperatura de metal es tal que resulta en corrosión local debida a sales fundidas[5, 32], tiene un efecto importante sobre la estructura y disposición de los bancos de tubos, e incluso puede generar esfuerzos innecesarios en la pared del tubo y causar falla prematura del mismo[111].

Otros componentes del sistema de combustión, tales como estabilizadores de flama y cajas de aire experimentan también un serio deterioro, al grado de perder la geometría original, lo cual afecta la eficiencia del sistema de combustión, e impacta indirectamente la eficiencia de la caldera y la vida de otros componentes[110, 112]. El

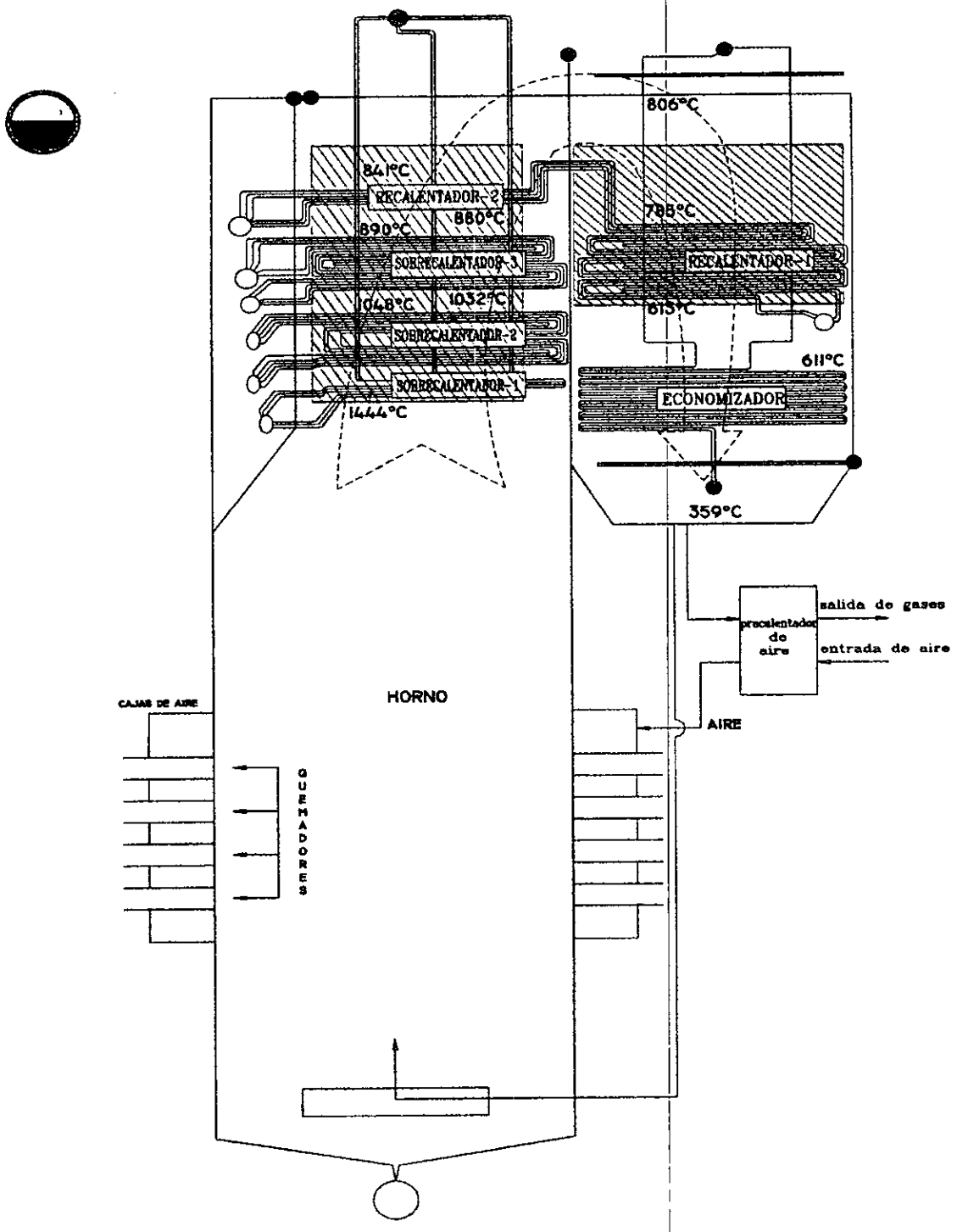


Figura 2.2 Esquema de una caldera en la que se indican las zonas propensas a corrosión a alta temperatura por depósitos de ceniza del combustóleo.

daño surge generalmente cuando el quemador sale de operación y el estabilizador es expuesto sin refrigeración al flujo de calor radiante del hogar, pudiendo alcanzar temperaturas de metal de hasta 1200°C[113]. Por otra parte, los cambios en el diseño del quemador y de la caja de aire para reducir la formación de NOx han incrementado la temperatura de metal de la de la ficha de atomización de combustible, con el consiguiente mayor deterioro por exposición a temperaturas más altas. Estos componentes de caldera, generalmente fabricados de aceros inoxidables, demandan aleaciones con buen desempeño en ambientes de gases de combustión a altas temperaturas (arriba de 650°C).

Las temperaturas de los elementos no refrigerados de la caldera (650°C - 1000°C) exceden o son cercanas a las temperaturas de fusión de muchos de los compuestos que pueden estar presentes en los depósitos de ceniza del combustóleo, por lo que los materiales utilizados en estos componentes deben tener una alta resistencia a la corrosión causada por este tipo de compuestos.

Cutler estimó (1978) que en una planta de 2,000 Mw, las fallas de tubos debidas a corrosión por cenizas son responsables de pérdidas de generación equivalentes a 2 millones de libras esterlinas en energía de reemplazo[5]. Estadísticas publicadas por French en 1983 [114], basadas en reportes de análisis de falla de componentes de calderas realizados en E.E. U.U. por un lapso de 20 años, señalan que en cuanto a los sitios de falla más frecuente, el sobrecalentador y el recalentador ocupaban el primer lugar, con 58.3% del total. La causa del 81% de las fallas reportadas se atribuyó a aspectos mecánicos, y el 19% a corrosión. En el 75% de las fallas asociadas a aspectos mecánicos la termofluencia fue el proceso dominante, es decir, tuvo un papel importante el sobrecalentamiento del tubo‡. De las fallas por corrosión, la causa del 9.2% de ellas se asoció a las cenizas del combustible§. Por otra parte, con frecuencia la participación de la corrosión por cenizas en las estadísticas de fallas es con frecuencia subestimada ya que por el modo final de falla muchas de éstas son atribuidas a aspectos mecánicos. La tendencia observada en México es un tanto diferente ya que la participación de la corrosión por cenizas en la falla de estos elementos es mayor, por ejemplo, de las fallas de tubos de sobrecalentador y recalentador analizadas durante 1996 y 1997 el 34% fueron debidas a este fenómeno y 42% han sido atribuidas a sobrecalentamiento**.

Los factores que tienen un efecto considerable sobre la intensidad del daño por corrosión del lado de los gases asociada a las cenizas del combustóleo son los siguientes: la temperatura de metal del tubo, la composición química de los productos de combustión, las características físicas y químicas de los depósitos de ceniza formados sobre los tubos, y la magnitud de los flujos de calor (los cuales a su vez

‡ En el 66% de los casos el sobrecalentamiento fue de corta duración, y de larga duración en el 9%.

§ Si se toma en cuenta que el combustible fósil principal en ese país es el carbón, podría esperarse que este porcentaje fuese mayor si las calderas utilizaran combustóleo.

** "Análisis de Falla de Sobrecalentador y Recalentador, período 1996-1997". M.P.Cuevas V. XXVII Reunión del Comité de Especialistas de la Comisión Federal de Electricidad en el Area Química, Monterrey, N.L., Enero 1998.

determinan la composición de fases de los depósitos). Estos factores son determinados por diversos aspectos de diseño de las calderas y por las prácticas de operación y mantenimiento, y pueden clasificarse en dos grupos principales:

1. *Factores que conducen a temperaturas de operación mayores a las de diseño, las cuales pueden ser debidas, por ejemplo, a* [3, 4, 28, 92, 115, 116] ***:***

i) Presencia de una capa de óxido en la superficie interna de los tubos (en contacto con el vapor), cuyo espesor se incrementa con el tiempo de operación de la caldera, lo cual causa que las temperaturas de metal excedan a las de diseño. De modo que las calderas con mayor tiempo de servicio en operación son las más propensas a la corrosión por depósitos de ceniza, si no se efectúan lavados periódicos para eliminar la costra del lado del vapor.

ii) Flamas extendidas a los pasos de convección que crean una atmósfera reductora y de excesiva temperatura.

iii) Alta temperatura de los gases de combustión que causa sobrecalentamiento del metal del tubo. Esto puede ser debido, por ejemplo, a una disminución en la transferencia de calor de los gases al vapor en algunas zonas debido al ensuciamiento externo preferencial en los bancos de tubos.

iv) Flujo insuficiente del fluido dentro de los tubos, que da por consecuencia un sobrecalentamiento localizado en los tubos y que puede ser debido a bloqueo o a un error de diseño en cuanto a las velocidades de flujo de vapor.

v) Además, debido a que los depósitos formados sobre las superficies de los tubos tienen una conductividad térmica relativamente baja, se reduce la transferencia de calor a los tubos sobre los cuales se han formado, y esto tiene como consecuencia que el encostramiento severo de algunas zonas resulte en un incremento de la temperatura de metal arriba de la de diseño en otras, propiciando con ello el desarrollo de velocidades de corrosión más altas en los tubos de estas últimas. Por otra parte, la disminución en la transferencia de calor a los tubos también resulta en que las porciones más externas de los depósitos alcanzan una temperatura cercana a la de los gases de combustión, lo cual a su vez acelera la diferenciación de los constituyentes de los depósitos, que se traduce en altas concentraciones de los compuestos corrosivos más volátiles de sodio y vanadio cerca de la superficie metálica[46].

2. *Factores especiales en la composición de las cenizas del combustible que dan lugar a depósitos particularmente corrosivos.*

Los productos de combustión de combustóleo incluyen entre las especies agresivas a los materiales, mezclas complejas de óxidos de azufre, sales de metales alcalinos y óxidos metálicos. La corrosión causada por los gases no es severa, pero la presencia de sales que alcanzan su punto de fusión a las temperaturas de operación de

los componentes, y que reaccionan con los óxidos metálicos o con el metal acelera su deterioro. Se ha encontrado que la corrosión por depósitos a temperaturas por debajo de los 570ºC es prácticamente despreciable, ya que la mayoría de los depósitos son predominantemente sólidos hasta esa temperatura. Si el depósito contiene especies químicas de bajo punto de fusión (en relación a la temperatura de metal a la cual opera la superficie donde se depositan), puede inducir corrosión catastrófica del componente. Ejemplos de estos compuestos son los vanadatos de sodio y potasio, los vanadatos de fierro y níquel, sulfato de sodio y pentóxido de vanadio, todos ellos comúnmente encontrados en depósitos de calderas que utilizan combustóleo. Su concentración relativa en el depósito varía ampliamente dependiendo del tipo de combustóleo, de las condiciones de operación de la caldera y de la zona de la caldera donde el depósito se ha formado[46, 92]. Los gases de combustión son oxidantes en naturaleza, pero pueden ser reductores en la superficie metálica, especialmente cuando hay depósitos presentes, dando lugar a otros procesos de degradación tales como sulfidación y/o carburización[6, 28, 30, 31, 33].

Evidentemente la composición de las cenizas del combustóleo depende del petróleo crudo del cual fue obtenido. En este sentido, debe tenerse en cuenta que la calidad del combustóleo ha estado declinando durante las últimas décadas debido a[117]:

- Aumento en la producción de petróleos crudos pesados, generalmente con mayor cantidad de azufre y asfaltenos. Respecto a esto, se ha reportado que en la última década los suministros de petróleo crudo han sido cada vez más pesados, ya que se ha incrementado la gravedad específica en 2 unidades API, así como el contenido de azufre: de 0.9% a 1.5% en peso[118].

- Menor disponibilidad de residuos de la destilación al vacío debido a su conversión a productos de mayor valor, que satisfagan la demanda de combustibles que permitan satisfacer las regulaciones sobre contaminantes del medio ambiente, cada vez más estrictas.

- A procesos de conversión más intensivos, como cracking catalítico, "visbreaking", etc., que aumentan la concentración de asfaltenos en los fondos de destilación.

- Al aumento en el contenido de vanadio y de otros metales a medida que aumenta la concentración de asfaltenos.

Respecto a la cada vez mayor concentración de azufre en el combustóleo, Yanko et. al. [119] han reconocido que el uso de combustóleos con alto contenido de azufre causa que las velocidades de corrosión a alta temperatura del metal de los tubos de la caldera excedan las expectativas de diseño. El incremento de asfaltenos, por un lado, trae implícito un incremento en el contenido de azufre y vanadio [46] y, por otro, la combustión de combustóleo con alto contenido de asfaltenos produce flamas más largas [120] que alteran el patrón original de diseño de transferencia de calor en la caldera y mayor cantidad de partículas carbonosas[19].

Entre los factores que pueden dar lugar a depósitos especialmente corrosivos puede mencionarse la presencia de carbono en los depósitos de ceniza como resultado de malas condiciones de combustión, la cual puede tener un efecto importante sobre la corrosividad de los depósitos, particularmente de aquellos con alto contenido de sulfato de sodio. Este compuesto, prácticamente innocuo para los aceros de alta aleación, puede reducirse de sulfato de sodio a sulfuro, por efecto de la presencia de carbono, propiciando la formación de mezclas sulfuro/óxido de bajo punto de fusión y la penetración de azufre a la aleación[277]. De modo que carbono es otra especie que puede introducir un cambio en el mecanismo de deterioro de las aleaciones expuestas a depósitos de ceniza. French ha reportado que la presencia de 0.2% de carbono en el depósito de ceniza asegura que existan condiciones reductoras locales en una costra de óxido/productos de corrosión[115]. La presencia de esos niveles de carbono en los depósitos de ceniza induce el desarrollo de un proceso de carburización superficial en tubería de acero inoxidable, que acelera el proceso clásico de corrosión a alta temperatura, debido al empobrecimiento en cromo de la aleación provocado por la precipitación de carburos[34].

Otro de los factores que afectan la composición de fases de los depósitos es la magnitud de los flujos térmicos en las zonas donde éstos se han formado. Altas velocidades de corrosión pueden estar asociadas a altos flujos térmicos (300 - 400 kW/m^2), debido a la conversión de los depósitos externos de los tubos a un estado fundido o semifundido, el cual facilite tanto la subsecuente depositación, como la difusión de especies agresivas al metal[119]. Esta situación podría afectar principalmente a los tubos del sobrecalentador radiante.

De modo que la naturaleza y severidad de los procesos de formación de depósitos han ido cambiando en la medida que los combustibles y sus impurezas han cambiado, y que se incrementaron la capacidad y la eficiencia de los generadores de vapor.

La investigación realizada en el presente trabajo contempla el estudio del comportamiento de corrosión en función de la temperatura de diferentes aleaciones expuestas a una serie de depósitos de ceniza del combustible con características distintas, lo cual permitirá documentar, entre otros aspectos, el efecto de sobrecalentamientos y de la composición de depósitos sobre la corrosión de los materiales.

2.3 Origen de los depósitos de ceniza.

El contenido de ceniza en el aceite residual del petróleo (combustóleo) es usualmente menor al 0.2%, y del orden de 1/3 de esta cantidad es retenida en la caldera como depósitos[108]. Sin embargo, esta pequeña cantidad puede producir severa corrosión a alta temperatura en las calderas. En general, el contenido de ceniza se incrementa con los constituyentes asfálticos en el combustible y, de hecho, hay una relación casi lineal entre la suma del contenido de ceniza y el de asfaltenos con el contenido de azufre[10, 19], es decir, los combustóleos pesados de alto azufre tienen también altos contenidos de vanadio y asfaltenos.

La corrosión externa de componentes de caldera que operan a alta temperatura está ligada en forma importante a los fenómenos que ocurren durante la combustión de los sprays de combustible que se introducen en el hogar de la caldera. Típicamente el combustible atomizado se quema en dos etapas[19, 44]. En la primera, las fracciones más ligeras de las gotas se calientan y se evaporan. Eventualmente, ocurre su ignición y su combustión, con el subsecuente cambio de las gotas de combustible en partículas carbonosas, casi esféricas, porosas, llamadas cenósferas. La materia insoluble en hexano (denominada asfaltenos) es considerada la precursora de las cenósferas[21]. En la segunda etapa, estas cenósferas se queman y los productos de su combustión (las cenizas) determinarán las características de los depósitos que se formen sobre las superficies metálicas. De este modo, la materia no volátil, así como algunas impurezas y metales traza (la mayoría de los compuestos metálicos así como una parte considerable de los compuestos de azufre) que existen en las gotas iniciales de combustible tendrán una concentración mucho más alta en la cenósferas y en los depósitos de ceniza, que en el combustible original[44, 46, 121].

Por ejemplo, aunque la concentración de vanadio en el combustible es relativamente baja (típicamente 200 - 300 ppm en los combustóleos mexicanos[10, 11]), el vanadio se concentra en la ceniza del combustible, como se aprecia claramente en la Figura 1.1, y sus especies pueden constituir tanto como el 85% del depósito [12 - 18]. Por otra parte, la utilización de combustóleos de cada vez menor calidad, que contienen una gran cantidad de impurezas, reviste dificultades que no siempre pueden ser superadas, por lo que es frecuente que durante su combustión se produzcan abundantes partículas de coque. Estos productos de combustión contribuyen al ensuciamiento de la caldera ya que pueden actuar tanto como portadores de impurezas corrosivas, tales como V y S, a las superficies de transferencia de calor. Los principales constituyentes de estas partículas de coque son hidrocarburos extremadamente pesados en los cuales V y S están altamente concentrados. Además, las partículas de coque son muy adhesivas y su superficie es muy "pegajosa" a alta temperatura, lo cual también propicia el ensuciamiento[96].

La depositación de los constituyentes de la ceniza transportada por los gases de combustión es un proceso complejo que depende de muchos factores, algunos de ellos interrelacionados entre sí:

- la composición del combustible y de sus cenizas;

- el diseño de la caldera;
- parámetros aerodinámicos que involucran la velocidad de los gases y de las partículas, así como el tamaño de las partículas; y
- por condiciones de operación tales como la eficiencia de la combustión, la temperatura de flama, el grado de ensuciamiento de las superficies de transferencia de calor, etc.

Estos factores determinan directamente el gradiente de temperatura entre los gases de combustión y la superficie metálica, la concentración en los gases de combustión de las especies que se están depositando, y si ellas existen como vapor en el flujo de gases y condensan directamente, o como partículas[55, 66, 122]. Definitivamente, ellos determinan tanto la distribución de los compuestos agresivos en las diferentes zonas de la caldera como el espesor de los depósitos y, por lo tanto, la corrosión que éstos causan a las superficies metálicas. Como lo muestra la Figura 2.3[††], hay regiones de la caldera que tienen una tendencia particular a la acumulación de especies agresivas, es decir, el tipo y cantidad de especies que se depositan no es uniforme a lo largo de la trayectoria de los gases de combustión[6, 54, 70, 93, 123, 124].

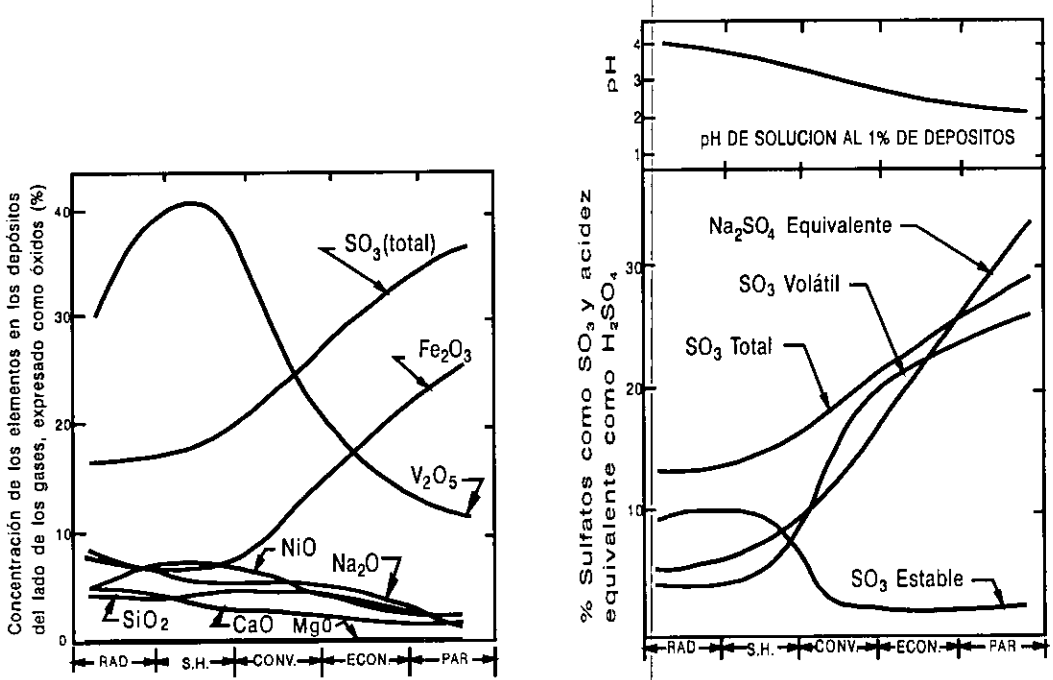


Figura 2.3. Depositación de especies a lo largo del paso de los gases de combustión por la caldera[54].

[††] Los datos de esta figura corresponden a un combustóleo con menor contenido de vanadio y azufre que el utilizado en las calderas mexicanas. En éstas, la concentración de vanadio en los depósitos de ceniza, expresado como V_2O_5, puede constituir hasta el 85% en peso, y la concentración de azufre tiene una pendiente más pronunciada a lo largo de la trayectoria de los gases de combustión.

Incluso, es muy probable que el potencial corrosivo de los depósitos formados en una zona específica en calderas del mismo diseño sea diferente si las condiciones de operación o el tipo de combustible son distintos.

Por otra parte, a medida que las fases líquidas empiezan a depositarse y a solidificar sobre las superficies intercambiadoras de calor, la temperatura de la superficie externa se incrementa, conduciendo a depositación adicional y a la fusión de los depósitos más externos. Este es el modo en que los depósitos de ceniza del combustóleo incrementan el ensuciamiento de las superficies, y por lo tanto propician la corrosión a alta temperatura causada por los productos de combustión.

De acuerdo con Hedley et al.[55, 66], la rapidez con que se depositan las especies en fase vapor es directamente proporcional a la diferencia entre la presión de vapor a la temperatura de la superficie metálica y la presión parcial de las especies en fase vapor; mientras que en el caso de las partículas, a una cierta temperatura de la superficie, la rapidez de depositación es proporcional a la diferencia entre las temperaturas del gas y de la superficie[72, 93]. En cuanto a la composición de las cenizas, se han reportado resultados de hornos experimentales que muestran que las cenizas con proporción molar V:Na de 6:1 (típica de los depósitos que resultan de la combustión del combustóleo mexicano) presentan la más alta rapidez de formación de depósitos[46].

Los depósitos impiden el flujo de gases, son potencialmente corrosivos sobre las superficies metálicas, y reducen la transferencia de calor al vapor que va dentro del tubo. Por ejemplo, se ha reportado que depósitos ricos en sulfatos alcalinos los cuales alcanzaron un poco más de 1/4" de espesor después de 9000 horas de operación, provocaron una disminución de 28°C de la temperatura del vapor sobrecalentado[44] . Este dato puede dar una idea de cómo se afecta la eficiencia de una planta, ya que se considera que un incremento de 10 °C en la temperatura del vapor significan una mejora de la eficiencia térmica de la caldera del 0.4%. La formación de depósitos de ceniza y escorias duras en los bancos de sobrecalentador y recalentador es particularmente notable en muchas de las calderas mexicanas, en las que los depósitos de ceniza alcanzan en algunas zonas espesores de varios centímetros.

En resumen, la corrosión de la superficie externa de los componentes de caldera es esencialmente oxidación acelerada por ciertos constituyentes de los depósitos de ceniza del combustible que se van formando sobre su superficie en contacto con los gases durante la operación. Estos depósitos son los productos finales de una secuencia complicada de reacciones tanto en la flama como en las superficies de calentamiento, entre los constituyentes inorgánicos del combustible y entre éstos y los gases producto de la combustión. Las características físicas y químicas de los productos de corrosión formados a partir de la reacción entre los depósitos y los óxidos metálicos determinarán la velocidad de corrosión que desarrollen los materiales durante la operación de las calderas, siendo los depósitos adyacentes al óxido metálico los que influyen directamente en la corrosión del substrato. Además, los productos de corrosión incrementan la cantidad de depósitos y modifican sus propiedades.

2.4 Especies Químicas involucradas en el Proceso de Corrosión por Cenizas.

La composición de las cenizas del combustible, la cual a su vez depende del crudo de origen, determina, junto con las condiciones de combustión (particularmente del exceso de aire utilizado) y la temperatura de la superficie metálica (la cual está determinada por el diseño de la caldera), la composición química de los depósitos.

Las numerosas investigaciones que se han realizado[109] han permitido establecer que los constituyentes del combustóleo con mayor efecto sobre el proceso de corrosión en alta temperatura por cenizas del combustible, son sodio, vanadio y azufre y cloro. Como ya se mencionó, V y S se concentran en el combustóleo como resultado del proceso de refinación. Na y Cl pueden ser introducidos durante el transporte y manejo del mismo. La reacción a partir de la cual se forman los depósitos es del tipo:

$$aNa + bO_2 + cV + dS + eCl \rightarrow \text{depósito}$$

en la cual Na, O_2, V, S y Cl se encuentran en fase vapor en los gases de combustión.

A continuación se describe en forma breve la influencia de estos constituyentes sobre la corrosión por cenizas que inducen en los materiales de la caldera.

Vanadio: Este elemento es el principal constituyente del combustible asociado con la corrosión por cenizas, ya que aunque otras especies agravan el problema, éste es la causa raíz del proceso, por lo que se ha considerado que la corrosión por cenizas es sinónimo de corrosión por vanadio[22, 24, 29, 56, 57, 90, 97, 98, 100, 102, 125]. Se ha propuesto que durante la combustión los compuestos orgánicos de vanadio presentes en el combustóleo se descomponen térmicamente, y que en la flama el vanadio aparece casi totalmente como partículas de V_2O_3 (p.f. 1970°C) y V_2O_4 (p.f. 1970°C), de un tamaño que depende del de las gotas de combustóleo producidas por el atomizador y de la concentración de vanadio en el combustible. Estas partículas sólidas absorben oxígeno a medida que disminuye la temperatura de los gases de combustión en su paso a través de la caldera, formando V_2O_5 (p.f. 670°C – 690°C). La transformación a este óxido con punto de fusión más bajo, depende también de la cantidad de exceso de aire en los gases de combustión. Así, una gran parte del vanadio presente en el combustóleo existe como V_2O_5 en los gases de combustión[85, 86]. Se ha postulado que, el V permite además la retención en el depósito del corrosivo SO_3[19], y hay evidencia de que su contenido es también importante debido a su potencial para catalizar la formación de hollín[142]. A su vez, el hollín parece catalizar la corrosión, concentrando el ataque del azufre sobre el material[47, 143] y favoreciendo el desarrollo de procesos de carburización en tubos de acero inoxidable [6, 28, 30, 31, 34] y de componentes no refrigerados de la zona de alta temperatura de la caldera[33].

Sodio: Es considerado como el principal elemento que reacciona con el vanadio para producir los compuestos de bajo punto de fusión[22, 24, 29, 56, 57, 90, 97, 98, 100, 102, 125]. Usualmente está presente como NaCl en el combustóleo. Se origina por contaminación con agua de mar durante el transporte, por contacto del petróleo con salmuera, o en álcalis agregados durante el proceso de refinación[58]. Se vaporiza en la zona de flama (como NaOH) y reacciona con los óxidos de azufre en el flujo de gases o después cuando ya se ha depositado sobre las superficies metálicas para formar el Na_2SO_4[86]. Existe una temperatura de `rocío´ (alrededor de los 800°C, dependiendo de la concentración en los gases) a la cual esta especie condensa[126]. Se ha reportado[3] que la velocidad de depositación de Na es proporcional a su concentración, es independiente de la concentración de vanadio y de la cantidad de exceso de aire utilizado en el proceso de combustión. En contraste, la depositación de vanadio se incrementa con el contenido de esta especie en los gases de combustión, aunque grandes cantidades de sodio pueden disminuir la rapidez de su depositación. A temperaturas mayores a los 760°C, tienen lugar las reacciones entre el V_2O_5 y Na_2SO_4, con la formación de una serie de vanadatos complejos que tienen puntos de fusión más bajos que los de los compuestos originales[73] y con la evolución de SO_3 como producto de disociación[47]. Dependiendo de las concentraciones relativas de V y Na en el combustible, es posible que se formen vanadatos de sodio con puntos de fusión tan bajos como 535°C, como puede verse en la lista incluida en el Apéndice A[‡‡]. El grado en el que el sodio contribuye a la corrosión por cenizas varía de un caso a otro. En un estudio realizado por Drake y Harnett[87] el sodio no tuvo efecto en la corrosión, mientras que en otro reportado por Cortier[65] se le consideró la principal causa del desgaste acelerado. Tales discrepancias ejemplifican la naturaleza compleja de las reacciones que ocurren en un medio ambiente de combustión y la necesidad de considerar las características particulares de cada problema de corrosión y los factores involucrados en el mismo.

Azufre: Hay el consenso de que la corrosión por cenizas es generalmente acelerada por el azufre [29, 56, 78, 94, 97, 100]. Durante la combustión, el azufre es liberado y se oxida rápidamente a SO_2; una pequeña cantidad de éste (1 a 2%) es posteriormente oxidado a SO_3 por el oxígeno atómico presente en la zona de flama[67]. Además, puede ocurrir oxidación catalítica de SO_2 a SO_3 a medida que los gases de combustión pasan sobre los depósitos ricos en vanadio[21, 74] y en óxidos de fierro[67]. Los análisis de los depósitos indican que azufre está presente principalmente como sulfato de sodio, y en menor grado como sulfato de potasio o de calcio[15, 16, 18]. El papel exacto del azufre en la corrosión por cenizas no es claro. Se ha propuesto que el SO_3, producto de disociación que resulta de la reacción entre el V_2O_5 y Na_2SO_4, tiene fuertes efectos corrosivos[53], ya que se ha postulado que altera la basicidad del depósito, y, por lo tanto la solubilidad de los óxidos en el mismo, controlando de esta manera su corrosividad[79]. Baker[92] reportó que

[‡‡] En ella se se presentan los puntos de fusión reportados en la literatura, de los principales compuestos de los depósitos de ceniza del combustible, así como los de otros compuestos que pueden resultar de la reacción entre las aleaciones utilizadas a alta temperatura y los depósitos de ceniza. Es notable la discrepancia en los puntos de fusión reportados para numerosos compuestos, particularmente para los vanadatos complejos, por lo que se incluye la referencia de donde fueron obtenidos.

concentraciones de azufre en el combustóleo de hasta 4.5% no afectan la velocidad de corrosión a temperaturas menores a 620°C, pero que arriba de esta temperatura un incremento en el contenido de azufre de 0.5%a 4.5% ocasiona un incremento en la velocidad de corrosión por un factor de 2. Stevens y Laxton[85] confirmaron este efecto del azufre a través de experimentos en una pequeña cámara de combustión, en los que agregan diferentes concentraciones de V, Na y S a un hidrocarburo ligero. Ellos reportaron que con 1% de exceso de aire una reducción en el contenido de azufre de 4% a 0.25% no tiene efecto sobre la velocidad de corrosión de aceros austeníticos del tipo 18Cr8Ni y 20Cr 20Ni hasta temperaturas de metal de 647°C, pero que a 697°C esta reducción causa que la corrosión disminuya a la mitad. Estos resultados ponen de manifiesto la gran importancia de la operación a temperaturas mayores a las de diseño en calderas que utilizan combustóleos de alto contenido de azufre en cuanto a su efecto sobre la velocidad de corrosión de las aleaciones, y son un ejemplo claro de que el efecto de los contaminantes sobre la corrosión de un material específico depende de la temperatura y de las condiciones de combustión, por lo que este efecto no puede ser establecido de manera absoluta. El azufre también puede inducir otros mecanismos de corrosión y causar desgaste acelerado, particularmente de los componentes no refrigerados de la caldera. Estos componentes operan a temperaturas más altas que los tubos, a las cuales los sulfatos inducen lo que se conoce como corrosión en caliente ("*hot corrosion*"), la cual involucra ataque por sulfidación[277, 127]. Los aceros austeníticos y las aleaciones base níquel son particularmente susceptibles a este tipo de ataque corrosivo.

Cloruros: Se ha reportado que los cloruros pueden acelerar el desgaste de los tubos de la pared de agua de calderas que utilizan carbón, y raramente se han asociado a procesos de corrosión en los tubos del sobrecalentador y recalentador de este tipo de calderas[21, 22, 59, 60, 80, 128], aunque sí se ha detectado su efecto en la corrosión de los aceros del sobrecalentador de incineradores de basura[158]. Los cloruros pueden estar presentes en el combustible en concentraciones de hasta 100 ppm[21, 94, 108]. Al igual que con el azufre, el mecanismo exacto por el cual los cloruros aceleran la corrosión por depósitos no está bien entendido[4]. La corrosión inducida por cloruros se relaciona usualmente a la formación de HCl gaseoso o a la depositación de cloruros alcalinos sobre las superficies de los tubos. La corrosión por HCl gaseoso está limitada principalmente a altas temperaturas de los gases de combustión, a altas concentraciones de HCl y a condiciones reductoras. HCl en los gases de combustión no tiene efecto sobre la corrosión por cenizas, lo cual sugiere que es su presencia en el depósito lo que le permite participar en el mecanismo de corrosión [94]. Se sabe que los cloruros y los metales alcalinos reducen el intervalo de fusión de los depósitos mediante la formación de mezclas eutécticas de bajo punto de fusión, empeorando de esa forma la corrosión que pueden causar[128]. Estudios realizados muestran que cantidades tan pequeñas como 0.3% en peso de cloruros presentes en cenizas conteniendo sulfatos producen corrosión severa[129]. También se ha reportado que adiciones de NaCl incrementan la corrosividad de Na_2SO_4 a 750°C[61] y de V_2O_5 [130].

Debido a que los compuestos de metales alcalinos y el pentóxido de vanadio constituyen la fracción mayor de la ceniza del combustóleo, numerosas investigaciones se enfocaron al comportamiento y a las reacciones químicas que involucran estos compuestos[49 - 53, 67, 71, 131, 132]. Monkman y Grant[51] ofrecieron evidencia experimental de que la adición de Na_2SO_4 al V_2O_5 disminuía el punto de fusión del V_2O_5. Se ha reportado que parece haber un umbral más allá del cual la adición de Na_2SO_4 disminuye la corrosividad del V_2O_5; y que en pequeñas cantidades, el Na_2SO_4 controla la fluidez de la escoria fundida a bajas temperaturas, pero que actúa como un diluyente a altas concentraciones y temperaturas[132]. En la Figura 2.4 se presenta el diagrama de fases V_2O_5 - Na_2O, en el que se indican los diferentes vanadatos de sodio que pueden formarse y sus correspondientes puntos de fusión. Puede observarse que la temperatura a la cual funden depende de la composición y de la presión parcial de oxígeno.

Cunningham y Brasunas[52] e Ishihara[40] verificaron que las mezclas V_2O_5 - Na_2SO_4 más corrosivas en el intervalo de 700°C a 900°C, eran las que contenían de 15 a 20% en peso de Na_2SO_4. Estos autores observaron que el máximo en la curva de corrosión parecía estar relacionado con la absorción de oxígeno por las mezclas fundidas, la cual se incrementaba progresivamente a medida que el contenido de Na_2SO_4 se elevaba de 0 a 16.32%; entre 16.32% y 50% de Na_2SO_4, la capacidad de absorción de oxígeno disminuía lentamente, y arriba de 50% se detectaba muy poca absorción de oxígeno (ver Figura 2.5). Sus resultados indicaban que la mezcla que disolvía más oxígeno era la más corrosiva, por lo que propusieron que la corrosión es causada por la reacción entre el metal y el oxígeno disuelto en la mezcla fundida. Este hecho lo muestran claramente los resultados obtenidos por Cunningham sobre la corrosión del acero 304H en mezclas V_2O_5 - Na_2SO_4 y que se presentan en la Figura 2.6.

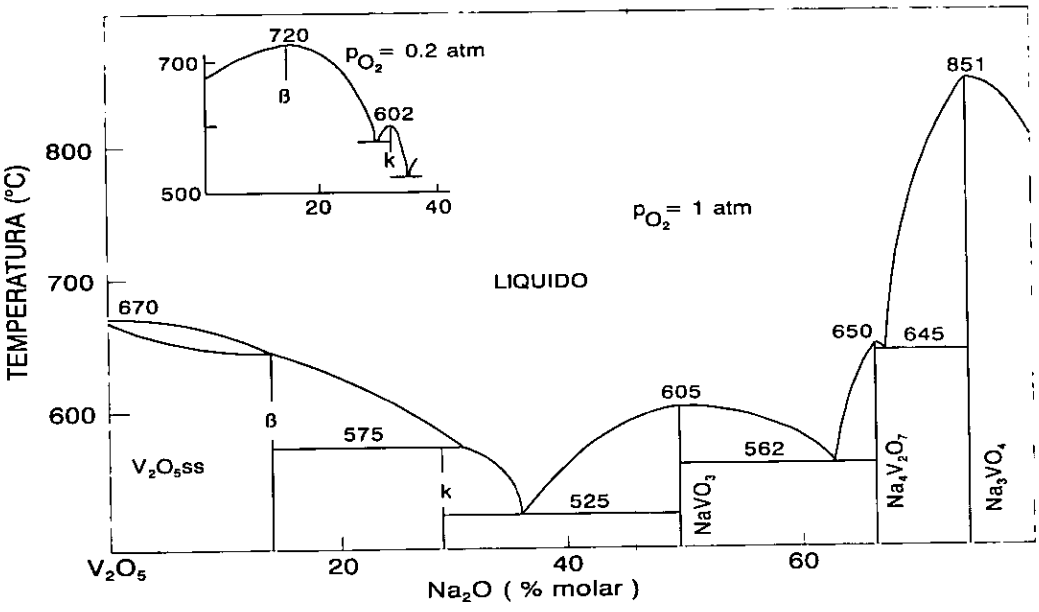


Figura 2.4 Diagrama de fases V_2O_5 - Na_2O[89].

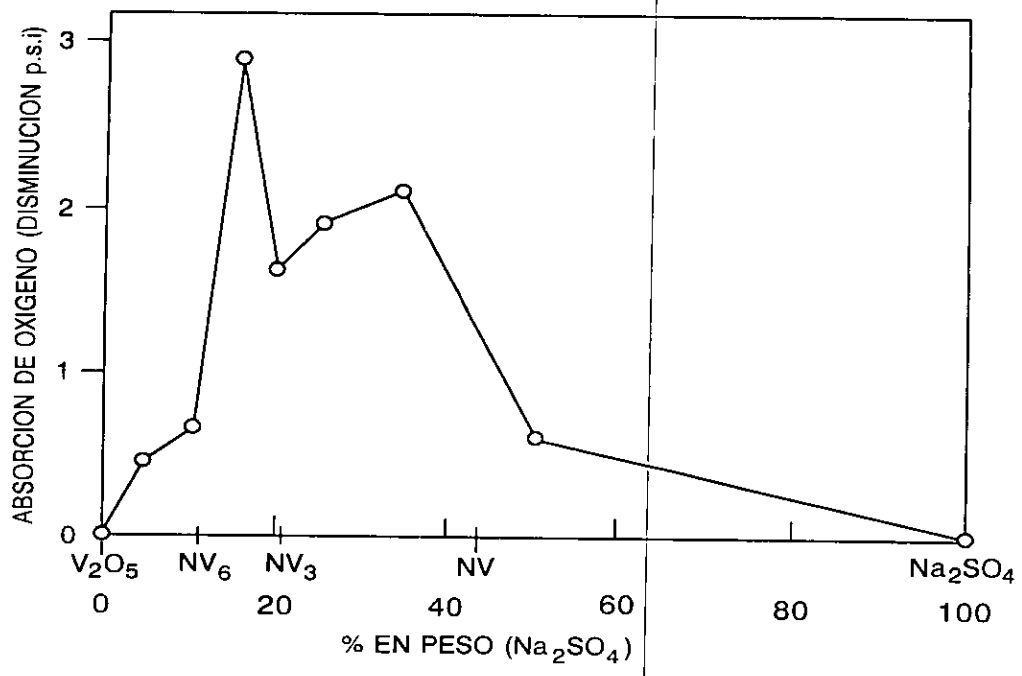


Figura 2.5 Absorción de oxígeno por diferentes mezclas V_2O_5 - Na_2SO_4 [52].

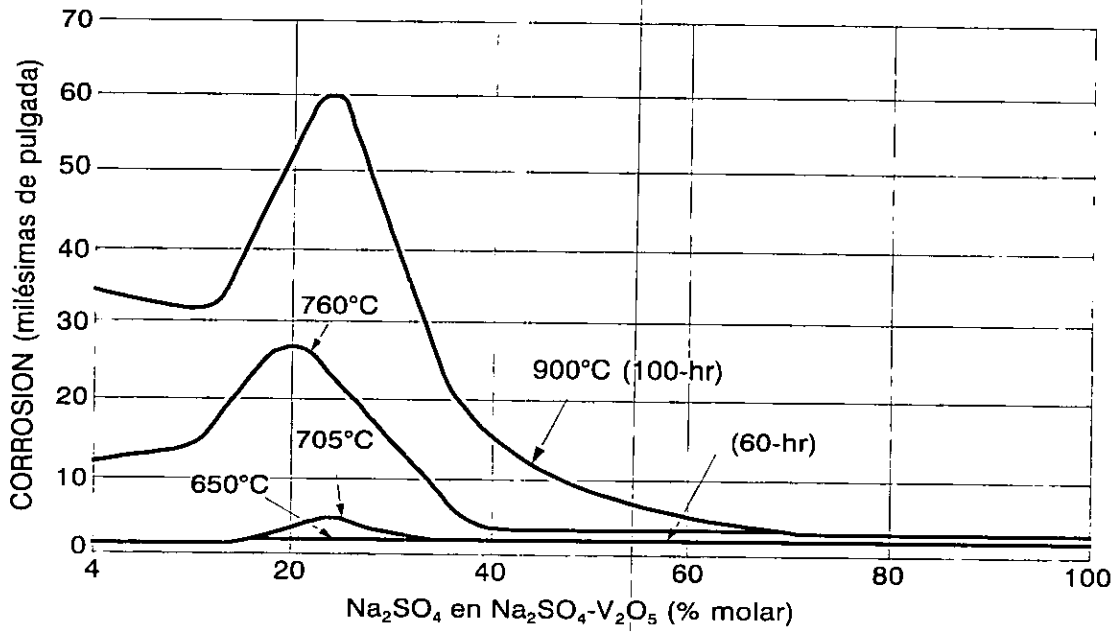


Figura 2.6 Efecto de la temperatura y de la composición de mezclas V_2O_5 - Na_2SO_4 sobre la corrosión del acero tipo 304 [52].

Fueron Foster et al.[53] y Hale y Starnes [131] quienes reportaron que la mezcla extremadamente corrosiva obtenida de la fusión de V_2O_5 y Na_2SO_4 en la proporción molar 1:6 podía ser representada por el β vanadil vanadato de sodio ($Na_2O.V_2O_4.5V_2O_5$) y observaron que este compuesto absorbe oxígeno cuando está fundido y que lo libera durante la solidificación a 626.7°C. De los compuestos complejos de sodio y vanadio, este vanadato es el mayoritario en los depósitos de alto contenido de vanadio [47, 12 - 18] y es el más comúnmente reportado ya que se dispone de sus correspondientes datos de difracción de rayos X para identificarlo. Sin embargo, se ha postulado[47] que no estaría presente como tal en el depósito debido a que absorbe oxígeno durante la solidificación para transformarse en $Na_2O.6V_2O_5$ (referido como NV6). El punto de fusión del β-vanadil vanadato de sodio es del orden de la temperatura de metal en operación de los componentes de zona de alta temperatura de la caldera, por lo que frecuentemente se denomina corrosión por vanadio al ataque sufrido por los materiales expuestos a depósitos que contienen este compuesto.

Como resultado de estudios de equilibrio de fases, Foster et al.[53] reportaron que otros compuestos corrosivos eran $NaVO_3$ y $Na_2O.3V_2O_5$. El exceso de vanadio y sodio en el depósito de ceniza (en relación a la cantidad necesaria para la formación de vanadatos de sodio) puede estar presente como V_2O_5 y Na_2SO_4[36]. Se ha reportado que V_2O_5 sólo existiría en forma libre en mezclas V_2O_5 - Na_2SO_4 que contuvieran más del 88.8% de V_2O_5, y que Na_2SO_4 sólo existe en mezclas que contienen menos de 56% de V_2O_5; la mezcla que contiene 56% de V_2O_5 consiste totalmente de $NaVO_3$, mientras que la que contiene 88.8% de V_2O_5 consiste totalmente de $Na_2O.V_2O_4.5V_2O_5$ [36, 53]. En concentraciones intermedias a éstas, se han identificado los diversos vanadatos de sodio que se listan en la Tabla del Apéndice A.

Los depósitos formados en la zona de alta temperatura de la caldera están constituidos principalmente por compuestos complejos de sodio, vanadio, azufre, fierro, níquel y oxígeno; siendo los tres primeros los responsables de la corrosión que es encontrada en los componentes de la caldera. Los compuestos mayoritarios resultantes del quemado de combustóleo de alto contenido de vanadio son pentóxido de vanadio y/o compuestos complejos de Na y V y eutécticos del sistema V_2O_5 - Na_2O; en el caso de combustóleos de bajo vanadio, los compuestos mayoritarios son esencialmente sulfatos alcalinos (Na, K), con pequeñas cantidades de vanadatos del tipo NV_6, vanadatos del tipo $Na_xV_2O_5$ (x=0.7 a 1.0) y de vanadatos de níquel[12 - 18].

2.5 Corrosividad de los Depósitos de Ceniza del Combustible.

Se han realizado numerosas investigaciones que involucran ensayos de corrosión en base a V_2O_5, mezclas V_2O_5/Na_2SO_4 y $V_2O_5/NaVO_3$, ya que estas especies han sido consideradas como las principales especies involucradas en el fenómeno[32, 39, 40, 42, 45, 61, 64, 83, 85, 95, 100, 101, 103 - 106, 133 - 137]. Asimismo, se han llevado a cabo pruebas realizadas con depósitos reales de caldera o en medio ambiente de caldera, aunque en este caso la mayoría de ellas han involucrado depósitos con alto contenido de sulfatos[25, 32, 40, 57, 63, 84, 87, 90, 91, 93, 94, 99, 100, 105, 138, 139].

A partir de estudios de este tipo, se ha intentado obtener índices de corrosividad tanto para el combustóleo como para la ceniza que resulta de su quemado y se deposita sobre las superficies de transferencia de calor, los cuales relacionan sus características químicas con la corrosión que causan a los materiales. Fundamentalmente estos índices relacionan la concentración en el combustóleo o en las cenizas depositadas de V, Na y/o S. Los índices de corrosividad que se han reportado en la literatura se encuentran enlistados en la Tabla 2.1. Los primeros índices propuestos relacionaban la velocidad de corrosión con la concentración de V o con la suma de Na y V. Posteriormente se llegó al consenso de que la corrosión por cenizas del combustóleo no está relacionada con los niveles absolutos de Na y V, sino con el valor de su cociente[92], y se incorporó el S al índice. Por otra parte, dado que no se indica nada al respecto, todos ellos parecen ser aplicables en todo el intervalo de temperatura involucrado en la zona de alta temperatura de la caldera.

Demo[125] relacionó los niveles de (Na+V) en el combustible con las velocidades de corrosión de diversos tipos de aleaciones reportadas en la literatura a través de un análisis de regresión estadístico y propuso que la velocidad de corrosión V puede determinarse a partir de la concentración de Na y V en el combustible mediante las siguientes ecuaciones, según el tipo de aleación:

- para aleaciones base Fe: $V\ (mpy) = 6.84\ (Na+V)^{0.56892}$
- para aleaciones base Ni: $V\ (mpy) = 15.1\ (Na+V)^{0.41276}$
- para la aleación 50Cr/50Ni: $V\ (mpy) = 0.0136\ (Na+V)^{1.3159}$

Los resultados de Teraube[139] sobre la resistencia a la corrosión por cenizas de diferentes combustóleos, obtenidos en pruebas de 1000 a 3000 horas en una cámara de combustión experimental, son un ejemplo de que la proporción V/Na en el combustóleo no parece ser un índice de corrosividad válido para todo tipo de combustóleo, ya que para valores iguales de este factor se obtuvieron velocidades de corrosión más altas, y con diferente dependencia de la temperatura, si el combustóleo tenía una mayor concentración de azufre.

La mayoría de los índices de corrosividad fueron desarrollados para una fuente específica de combustóleo (del Medio Oriente, Venezuela, etc.), por lo que su aplicación está limitada a combustóleos con características similares. Se ha llegado a la conclusión que ciertos combustóleos pueden ser descritos por un índice de corrosividad, mientras

TABLA 2.1
Indices Utilizados para Estimar el Potencial Corrosivo de Depósitos de Ceniza de Combustóleo

Indice	Aplicación*	Evaluación	Referencia
V (ppm en peso)	Combustóleo	los valores más altos indican mayor potencial corrosivo	21
Na + V (en peso)	Combustóleo	Valores altos son corrosivos	65, 78
Na(K) + V (en peso)	Combustóleo	Valores altos son corrosivos (Para que la corrosión sea menor a 10-20 mpy: <1.5 ppm para aleaciones base Ni <2-7 ppm, para aleaciones base Fe <150-250 ppm para aleaciones 50Cr-50Ni)	125, 140
Na/V (en peso)	combustóleo y ceniza	Valores altos son corrosivos	73, 91, 98
V/Na (en peso)	Ceniza	Valores altos son corrosivos	113, 139
V/(Na+ V) (en peso)	Combustóleo	Valores altos son corrosivos <0.2, usar aceros inoxidables >0.2, usar aleaciones base níquel	141
V_2O_5/Na_2O (proporción molecular)	Ceniza	los valores más altos indican mayor potencial corrosivo	40
Na_2O/SO_3 (proporción molecular)	Ceniza	Valores altos son corrosivos <1 , para evitar corrosión	29
(Na +S)/V (proporción atómica)	Ceniza	Valores bajos son corrosivos >20 , para evitar corrosión	20, 22

*** Por ceniza se entiende la ceniza del combustóleo que ya depositada constituye los depósitos.**

que otros son mejor caracterizados por otro índice diferente. Cabe mencionar que ninguno de ellos se desarrolló para combustóleos con características como las de los provenientes de alguna de las variedades del crudo mexicano. De todos ellos, el que establece que la corrosividad de un depósito depende de la relación atómica entre sus contenidos de Na, S y V, ((Na+S)/V), pudiera ser el que mejor describa la corrosividad

de los depósitos formados en los bancos de tubos de las calderas mexicanas, dado sus altos niveles de S y V. Este índice fue propuesto por Harada[20], en base a que parece haber una clara dependencia entre esta relación y el punto de fusión de los depósitos. La importancia de esta correlación está en el hecho de que existen depósitos con concentraciones particulares de Na, S y V que favorecen la formación de compuestos con puntos de fusión menores a las temperaturas de operación de los componentes metálicos, y a los cuales se les asocia con el desarrollo de altas velocidades de corrosión. En la Figura 2.7 se ilustra esta dependencia para un combustóleo bastante más ligero que el mexicano. Debe ser notado que los índices determinados para los depósitos de ceniza colectados en calderas mexicanas son usualmente menores o iguales al del límite inferior de la figura. Hasta la fecha, no hay un acuerdo general sobre como estimar el valor de la corrosividad de la ceniza de los combustóleos[4].

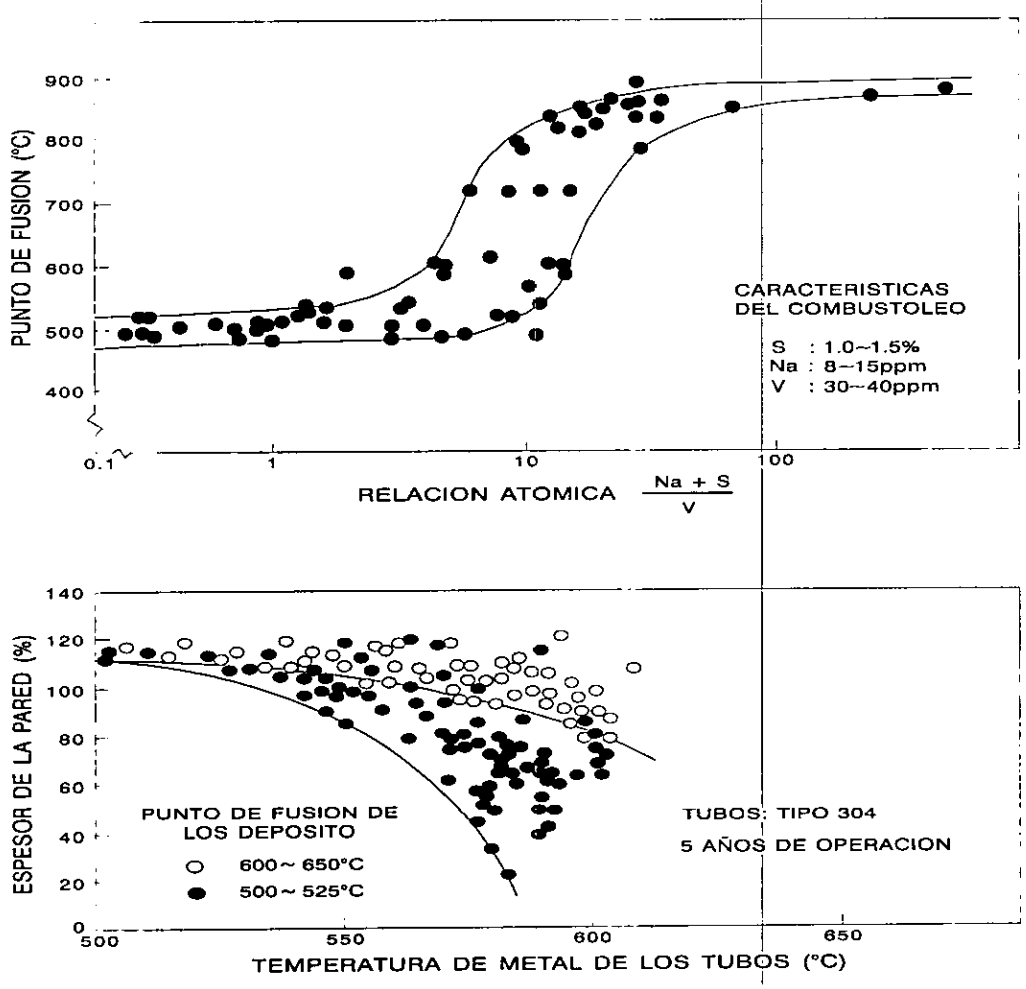


Figura 2.7 Relación entre el punto de fusión de los depósitos y su potencial corrosivo expresado por el índice (Na + S)/V [20].

2.6 Mecanismos Generales de Corrosión por Depósitos

En 1971, el Institute of Fuel (Inglaterra) organizó una reunión internacional a la que asistieron más de 150 especialistas en corrosión en alta temperatura y depósitos, con el propósito de revisar el conocimiento existente a la fecha en estos campos, y tratar de definir áreas en las que se requería realizar trabajo adicional[107]. En lo que respecta a los mecanismos involucrados en la corrosión causada por cenizas de combustóleo a los materiales que operan a alta temperatura, había entonces consenso en los siguientes aspectos del proceso:

- La corrosión acelerada es causada por cenizas que contienen compuestos de vanadio: V_2O_5 y mezclas de óxidos de Na y V con puntos de fusión aún más bajos que los del V_2O_5.

- Al igual que en las calderas que utilizan carbón, una fase líquida está involucrada en la transferencia de iones oxidantes a la superficie metálica y en la difusión hacia fuera de los productos de reacción formados en la superficie metálica.

- Una película líquida acelera la velocidad de corrosión ya que destruye la capa relativamente protectora de óxido que la aleación desarrolla normalmente bajo condiciones oxidantes, mediante disolución de la misma por los compuestos complejos fundidos, haciendo a la aleación vulnerable a la corrosión por depósitos. En consecuencia, el problema será más severo cuando los vanadatos presentes tengan un punto de fusión más bajo que la temperatura del sustrato metálico.

- La corrosión se incrementa con la temperatura ya que es debida fundamentalmente a vanadatos complejos (a diferencia de la causada por las cenizas de carbón, con mayor contenido de metales alcalinos, en la que esta dependencia es descrita por una curva con forma de campana).

- En cuanto a la composición de los materiales, las principales conclusiones establecieron que los aceros ferríticos de alto cromo eran más resistentes a corrosión que los austeníticos, y se tenían ya determinadas para algunas aleaciones las temperaturas umbral a partir de las cuales la corrosión se aceleraba (aquí cabe mencionar que la mayoría de los combustóleos utilizados en esa época eran altos en sodio y de bajo o medio contenido de azufre y vanadio, por lo que la validez de esta conclusión está acotada por la experiencia con el quemado de este tipo de combustibles).

- En cuanto a la composición del combustóleo, se enfatizó la importancia de la concentración de vanadio y se consideró que el contenido de azufre carecía de relevancia para este proceso (aunque debe tomarse en cuenta que en esa época éste generalmente no era mayor al 2%).

Los mecanismos que han sido propuestos para explicar el desarrollo del proceso de corrosión por cenizas involucran los compuestos de vanadio y/o los sulfatos

alcalinos, ya que éstos son los principales constituyentes de los depósitos involucrados en el deterioro de los materiales. A continuación se describen los principales aspectos de los mecanismos propuestos, así como algunos de los resultados más relevantes de estudios que fueron realizados, que junto con el conocimiento entonces existente sirvieron de base a las hipótesis en los que éstos se basan.

2.6.1 *Por especies de vanadio.*

Uno de Los trabajos más relevantes sobre los mecanismos de corrosión por V_2O_5 fueron los llevados a cabo por Pantony y Vasu [72,75]. Estos autores capitalizaron los numerosos resultados de numerosos investigadores para intentar el desarrollo de un modelo que explicara la corrosión causada por este óxido, el cual involucraba consideraciones de difusión a través del fundido. Llegaron a la conclusión de que requerían información de constantes de equilibrio y otros datos termodinámicos de las especies involucradas para resolver las ecuaciones resultantes, los cuales no se tenían y muchos de ellos siguen sin ser obtenidos. El mecanismo que propusieron involucra una difusión secuencial e interdependiente de oxígeno hacia la interfase metal/óxido y de los productos de corrosión hacia fuera. Estos autores realizaron una buena cantidad de trabajo experimental en su búsqueda por parámetros necesarios para su tratamiento matemático, cuyos resultados sirvieron de base para los estudios de otros autores.

Wilson[77] reconoció que la falta de entendimiento del proceso de corrosión era un resultado de que la información básica existente sobre relaciones de fase de los sistemas metal-óxido encontrados en los depósitos y sobre las propiedades físicas y químicas de las cenizas líquidas y sólidas involucradas era inadecuada o insuficiente. Sobre esta base, encabezó un programa (1967-1974) para investigar la corrosión por cenizas del combustóleo, el cual tenía por objetivo obtener un entendimiento fundamental de los mecanismos involucrados y de los posibles procedimientos de control. Parte de estos resultados fueron publicados en 1976, y de ellos se derivó el primer modelo propuesto sobre la corrosión por cenizas constituidas por vanadatos líquidos que involucra el transporte de oxígeno y óxidos de azufre a través del vanadato fundido, el cual ha sido la base de los mecanismos propuestos por otros autores.

En la Figura 2.8 se presenta un esquema del modelo propuesto por Wilson para explicar el proceso de corrosión global, el cual contempla la reacción entre la superficie metálica activa y el oxígeno que es absorbido por las sales fundidas, es decir, se apoya en lo establecido por Cutler[86] y Pantony & Vasu [72,75] en cuanto a que la presencia de una fase líquida facilita el transporte de especies en ambas direcciones: de los iones metálicos hacia afuera y de las especies oxidantes hacia el metal. Según este modelo, la corrosión causada por la presencia de compuestos fundidos en el depósito es atribuida tanto a la acción fundente de la ceniza, la cual reacciona con los óxidos metálicos que la aleación desarrolla para protegerse, como a la relativa facilidad con la que el oxígeno puede transportarse a la superficie metálica a través de la costra porosa

y de la película líquida de ceniza[77]. Por lo tanto, el mecanismo involucra una reacción química entre los compuestos fundidos y los óxidos metálicos, un proceso de oxidación acelerada, y la precipitación de los productos de reacción en la interfase gas/fundido.

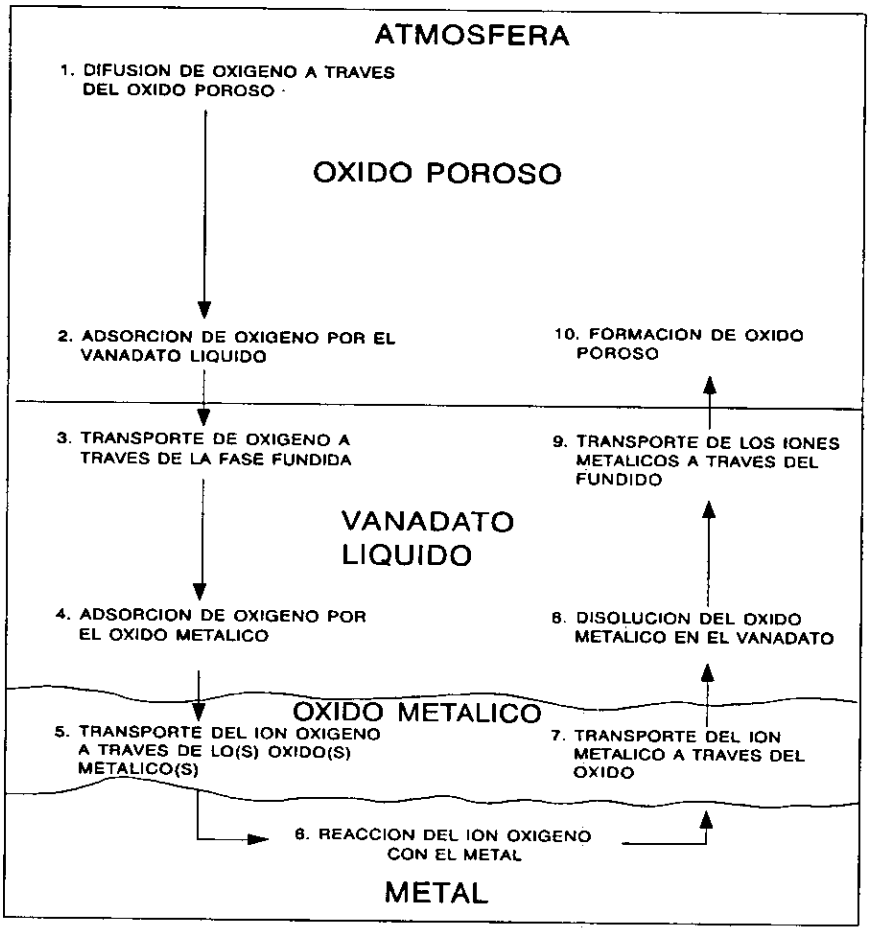


Figura 2.8 Modelo propuesto por Wilson para explicar el mecanismo de corrosión global por compuestos de vanadio de bajo punto de fusión.

Respecto a la extrema facilidad, (ya ilustrada en la Figura 2.5), con la que V_2O_5 y varias de sus mezclas con Na_2O absorben y desorben oxígeno, Wilson propuso que en el sistemá binario Na_2O-V_2O_5 esto se lleva a cabo mediante la siguiente reacción, la cual ocurre durante la solidificación de fundidos que contienen hasta 36% molar Na_2O:

$$Na_2O \bullet 6V_2O_5 \ (NV6) \rightarrow Na_2O \bullet xV_2O_4 \bullet (6\text{-}x)\ V_2O_5 + x/2\ O_2\ (g)$$

Harada[20] generalizó a otras proporciones $Na_2O/6V_2O_5$, a través de la siguiente reacción:

$$mNa_2O \bullet nV_2O_5 \leftrightarrow mNa_2O \bullet qV_2O_4 \bullet (n-q)V_2O_5 + \tfrac{1}{2}\, qO_2$$

La relativa facilidad con la que las sales de vanadio fundidas y el pentóxido de vanadio absorben y desorben oxígeno ha sido con frecuencia utilizada para explicar su relativa agresividad. Estos fundidos son capaces de absorber oxígeno rápidamente en la interfase gas/fundido, y desorberlo rápidamente en la interfase metal/fundido. Ha sido supuesto que el fundido es oxidado en la interfase gas/fundido y reducido en la interfase con el metal, y que el transporte entre las dos interfases ocurre por difusión iónica, por flujo convectivo, o en el caso de fundidos no-iónicos, por difusión acompañada de un mecanismo adicional de transferencia de carga. Además, el transporte de oxígeno a través del fundido estancado o de la capa protectora de óxido en la interfase metal/fundido es lento, particularmente en los fundidos totalmente semiconductores a las temperaturas más bajas.

Wilson establece que la pérdida de oxígeno es una función de la temperatura y de la presión parcial de oxígeno en equilibrio con el fundido (como lo ilustra la Figura 2.4). Sus resultados mostraron que la mayoría de las propiedades físicas del fundido (p. ej. la conductividad eléctrica, viscosidad, el número de transporte, etc.) eran también fuertemente dependientes de la presión parcial de oxígeno, es decir, de la estequiometría del fundido.

Wilson y su grupo estudiaron el efecto de diversas variables sobre la conductividad eléctrica y la viscosidad de los vanadatos fundidos. Encontró que a las temperaturas de interés para el proceso de corrosión por cenizas:

- V_2O_5 exhibe el comportamiento de un semiconductor tipo n.
- el punto de fusión del V_2O_5 no se afecta con la presión parcial de oxígeno, pero sí el de los vanadatos de sodio (aunque el punto de fusión de vanadatos del tipo NV6 parece no afectarse por presiones de oxígeno menores a 0.05 atm.)
- La adición de Na_2O a V_2O_5 incrementa significativamente la conductividad eléctrica del fundido, es decir, la velocidad de transporte, debido a que incrementa la ionicidad del fundido. La temperatura también ejerce la misma influencia sobre la conductividad eléctrica.
- La adición de Fe_2O_3 a V_2O_5 tiene un efecto diferente al de Na_2O, ya que en este caso el fundido retiene sus características semiconductoras, y exhibe una conductividad que se incrementa con la concentración del óxido férrico hasta 3% molar de Fe_2O_3, se mantiene en ese nivel hasta 17%, y a partir de ese valor decrece. En la ausencia de Na_2O, fundidos Fe_2O_3 -V_2O_5 nunca se transforman a iónicos.

- Fundidos que contienen Fe_2O_3 y WO_3 son aparentemente semiconductores. Asimismo, adiciones de Al_2O_3, V_2O_3 y SiO_2 promueven semiconducción intrínseca.

- Los fundidos con alta concentración de V_2O_5 retienen esencialmente sus características semiconductoras, mientras que aquellos que contienen en exceso de 15% molar de Na_2O, aproximadamente, exhiben predominantemente conducción iónica.

- La adición de 6.5% molar de Na_2O reduce drásticamente la viscosidad de V_2O_5, mientras que la presión parcial de oxígeno parece ejercer poca influencia sobre esta propiedad.

- Los resultados de relaciones de fase en los sistemas Cr_2O_3-V_2O_5 y Fe_2O_3-V_2O_5 permitieron concluir a Wilson[77] que éstas no se ven afectadas por la presión parcial de oxígeno, pero que la adición de Na_2O a estos sistemas binarios resulta en un área de la superficie de liquidus en el diagrama ternario resultante que sí es afectada por esta variable. Esta área incluye un intervalo importante de las proporciones de estos compuestos que están presentes en los depósitos y productos de corrosión que se forman en los tubos de la caldera.

Es de esperarse que los procesos de transporte en los fundidos iónicos ocurran sólo por movimiento de iones, es decir, por transporte de masa, mientras que éstos también involucrarán procesos de transferencia de electrones en los fundidos semiconductores. Por otra parte, dada la diversidad de vanadatos de sodio que pueden ser formados en la práctica, es claro que la corrosión por cenizas no involucra un medio iónico simple, sino un medio que es parcialmente iónico en estado fundido, es decir, las cenizas de vanadatos fundidos pueden exhibir conducción iónica (por transporte de cationes) o semiconductora (por transporte de de electrones). Se ha mostrado que los fundidos semiconductores son más corrosivos que aquellos que exhiben conducción iónica.

El transporte de oxígeno a través de la ceniza de vanadatos fundidos puede también controlar la velocidad de corrosión metálica. Fundidos semiconductores corroen los metales debido a que el transporte de oxígeno se realiza por vacancias de oxígeno y en este caso no necesita estar involucrada transferencia de masa. Sin embargo, en fundidos iónicos, oxígeno difunde principalmente como vanadatos complejos, de modo que la transferencia total de oxígeno es mucho más lenta que en cenizas fundidas semiconductoras. Por ej. experimentos han mostrado que los metales se corroen más rápido en V_2O_5 o $Na_2O.6V_2O_5$ que en fundidos iónicos que se aproximan a $Na_2O.V_2O_5$.

El transporte de oxígeno a través del fundido, ilustrado en la Figura 2.8, puede llevarse a cabo por dos tipos de especies, según la naturaleza del fundido:

- Por un mecanismo más complejo que involucra el transporte de electrones a través de un fundido parcialmente semiconductor, o

- Por transporte iónico, en los fundidos simples totalmente iónicos que contienen altos contenidos de Na_2O

En la Figura 2.9 se ilustran estos dos mecanismos de transporte. Puede observarse que el resultado neto es el mismo en cada caso, sólo que el proceso de transporte en el fundido es afectado por el cambio del comportamiento iónico a no-iónico. Dado que no se dispone de números de transporte para ambos casos, no puede deducirse cual de los dos mecanismos es el más lento.

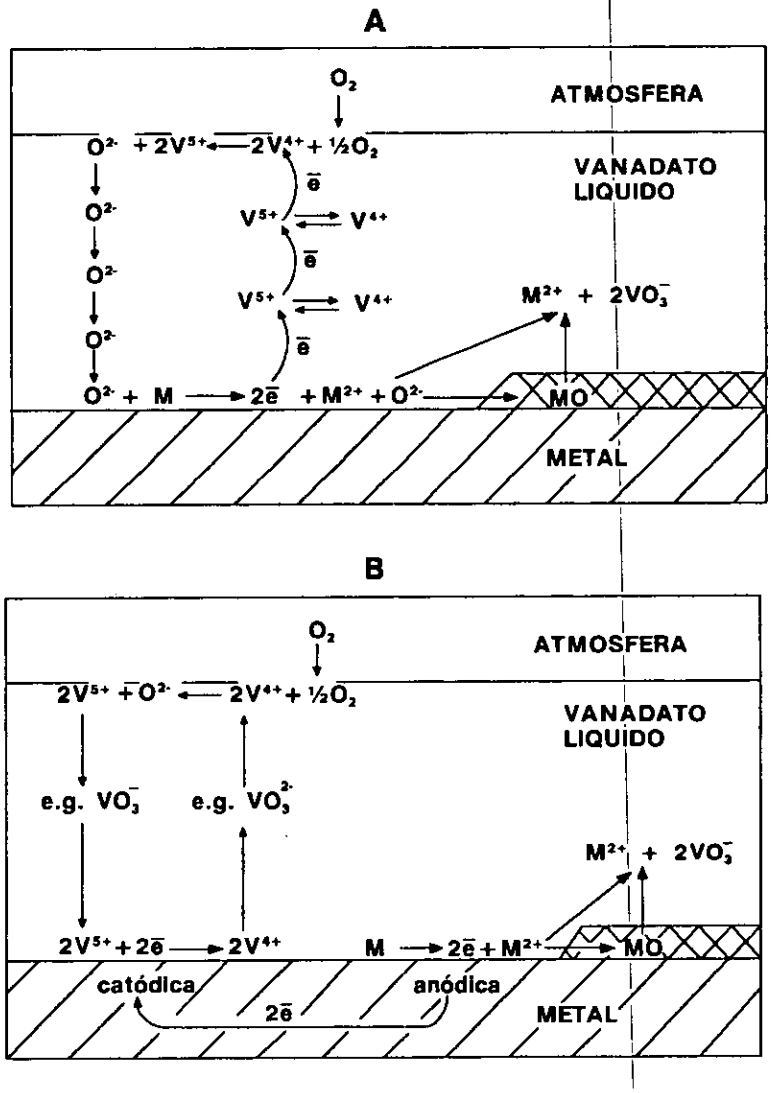


Figura 2.9 Mecanismos de transporte propuestos por Wilson en los dos tipos de fundido. A: Fundidos semiconductores, B: Fundidos simples totalmente iónicos.

Debe ser enfatizado que ninguno de los mecanismos de corrosión puede ser descrito como iónico en el sentido clásico, ni involucran combinaciones ánodo/cátodo convencionales como las usuales en corrosión acuosa. Y en este contexto, debe ser considerado que el potencial obtenido de la medición de la fuerza electromotriz entre dos electrodos inmersos en fundidos de vanadatos no es un potencial iónico simple, sino la suma de un potencial iónico y un potencial termoeléctrico. Con base en lo anterior, Wilson establece que el proceso de corrosión no puede ser interpretado en términos de modelos iónicos simples y que es de esperarse que esta importante diferencia entre el modo de conducción de los diversos vanadatos tenga una influencia importante en el mecanismo y la velocidad de corrosión de los materiales expuestos a cenizas que involucrar este tipo de fundidos. De hecho, Farrell [163] opina que la disolución de óxidos o del metal por las sales fundidas es un problema para el monitoreo electroquímico de la corrosión, ya que la disolución causa que la fase fundida cambie de ser un conductor iónico a ser un conductor electrónico.

El primer paso en el mecanismo de corrosión parece ser la oxidación del metal por el vanadato y la formación de una capa de óxido entre el metal y el depósito. Si la formación del óxido no es más rápida que la velocidad de reacción, los vanadatos pueden disolver directamente el metal, lo cual resulta en velocidades de corrosión catastróficas. Seierstein et al. [89,330] sugieren que la oxidación resulta de la reducción del vanadio en el estado de oxidación $V^{(+V)}$ a $V^{(+III)}$. Esto lo han confirmado por la presencia de V_2O_3 en la costra de óxido, el cual es el único óxido de vanadio soluble en los óxidos desarrollados por las aleaciones. Pantony & Vasu (72,75) señalan que la facilidad con la que oxígeno es transportado por los vanadatos de sodio denominados bronces de vanadio se debe a su deficiencia de oxígeno, ya que se ha medido que en la estructura de estos compuestos hay 0.4% de sitios de oxígeno vacantes.

Elliott et. al. [78] también concuerdan en que el ataque por los vanadatos de sodio o por el V_2O_5 es básicamente una oxidación. Señalan que el factor que controla la reacción está asociado con la disponibilidad de oxígeno en la superficie de la aleación, la cual está determinada por las propiedades fisicoquímicas de la escoria. Ellos establecen que :

- A las temperaturas a las que la escoria es aún sólida, operan los mecanismos básicos de protección de la aleación, es decir formación de una capa de óxido en la interfase rica en Cr_2O_3
- A las temperaturas a las que la escoria está fundida, ocurre corrosión catastrófica, en la que la escoria líquida destruye completamente la capa de óxido y evita la re-formación de una capa de Cr_2O_3 libre de Fe2O3, o sea el mecanismo normal de protección de la aleación es eliminado por la presencia de la escoria. Proponen que ocurren dos reacciones casi simultáneamente durante la corrosión catastrófica: la destrucción del óxido normalmente protector, y la oxidación de la aleación que se queda nuevamente expuesta

El segundo paso en el proceso de corrosión es la disolución de los óxidos metálicos en el vanadato fundido. Las velocidades y la cinética de los procesos de

disolución de los diferentes óxidos pueden ser diferentes. Aparentemente los óxidos de fierro, cromo y aluminio se disuelven más lentamente que el óxido de níquel. Se ha reportado que las solubilidades de Cr_2O_3 y Fe_2O_3 son altas a temperaturas mayores a 650°C y pueden llegar a ser 30-50% molar dependiendo de la composición del vanadato de sodio. La solubilidad de NiO no ha sido determinada exactamente, pero Seierstein et. al. han encontrado que es casi 50% en el beta vanadil vanadato de sodio a 900°C. Sin embargo, en la práctica las capas de óxido expuestas al vanadato fundido no son los óxidos puros para los que se ha medido la solubilidad, ya que en la mayoría de los casos las aleaciones comerciales expuestas a gases de combustión desarrollan capas de óxido constituidas por espineles mezcla dos y las solubilidades de éstos pueden ser diferentes a la de los óxidos puros.

En adición a la formación del óxido y de su disolución en el vanadato fundido, se lleva a cabo lejos de la superficie, entre la capa continua de óxido y el fundido, la precipitación de óxidos y vanadatos metálicos. La presencia de estos precipitados también puede ser explicado por el hecho de que aunque grandes proporciones de óxido son solubles en los vanadatos fundidos, cuando éstos están sólidos (al enfriarse) sólo una pequeña cantidad (3%) es soluble en ellos[330]. Para aleaciones base níquel el precipitado consiste de vanadatos de Ni, mientras que para las base Fe de Fe_2O_3 y soluciones sólidas de $(Fe,Cr)_2O_3$. La mayoría de estos precipitados son formados a las temperaturas de prueba. El NiO es disuelto preferencialmente y precipitado en la parte externa del vanadato como ortovanadato de Ni [$Ni_3(VO_4)_2$]. Este mecanismo requiere de un gradiente de solubilidad negativo en el fundido, y esto puede ser causado por el gradiente hacia adentro de vanadio en el estado de oxidación (+V) (ya sea como VO_4^{3-} o como V2O5) a través de la capa de vanadato. Próximo a la interfase metal/capa de óxido la concentración de VO_4^{3-} (o V_2O_5) es relativamente baja y en este lugar el producto de solubilidad K_{sp} del ortovanadato de Ni no es excedido, i.e.,

$$(C_{NiO}) \bullet (C_{V2O5}) < K_{sp}$$

Sin embargo, a medida que el NiO difunde hacia fuera y encuentra una concentración cada vez mayor de V_2O_5 (o VO_4^{3-}), el producto de solubilidad es eventualmente excedido y precipita el $Ni_3(VO_4)_2$. El tamaño de los precipitados es más grande a medida que se incrementa la temperatura. A medida que el NiO es disuelto preferencialmente, la capa interior de óxido es enriquecida en los espineles. La capa interior de óxido crece por transporte de oxígeno hacia adentro a través de límites de grano. Alternativamente, los límites de grano del óxido pueden ser mojados por el vanadato fundido y el oxígeno puede ser transportado en esta fase fundida.

Por otra parte, el proceso de corrosión por cenizas está determinado además por la velocidad de difusión, tanto del oxígeno como de los iones metálicos, a través de productos intermedios semi-protectores en la superficie del metal que está corroyéndose. Halstead[94] ha propuesto que el óxido metálico puede tener aniones de S incorporados en su red. Asimismo, este autor señala que si el producto de corrosión es estable (i.e. no se agrieta ni se desprende dejando al metal expuesto nuevamente a la sal) la corrosión ocurrirá por difusión iónica a través de una capa cada vez más gruesa de productos de corrosión y la ley de la velocidad de corrosión

será parabólica. Sin embargo, si un depósito líquido está presente sobre la superficie un factor adicional debe ser tomado en cuenta, es decir la capacidad del depósito para disolver el producto de corrosión. Esto puede ser por solución total de los varios componentes de la capa de óxido o por la solución selectiva de uno o dos de las especies presentes. Si la solución total ocurre, la velocidad a la cual la capa de producto de corrosión se engruesa será menor que en un ambiente puramente gaseoso y la velocidad de corrosión total será mayor. Si ocurre solución selectiva, la red del producto de corrosión puede ser debilitada por la pérdida de alguno de sus componentes, pudiendo ocurrir el agrietamiento y el desprendimiento, también en este caso la velocidad de corrosión es mayor que en un ambiente gaseoso.

Wilson también concuerda en que la velocidad de corrosión por cenizas está determinada por la estabilidad de los productos de corrosión sólidos intermedios que se forman en la interfase con el metal. A su vez, la estabilidad de estos compuestos está determinada por la temperatura, puesto que muchos de ellos funden incongruentemente para formar productos secundarios inestables a medida que se incrementa la temperatura. A temperaturas a las que no se tiene un producto sólido estable sobre la superficie del metal corroído, la velocidad de corrosión puede estar determinada por el transporte de oxígeno a través del fundido, puesto que no hay una película sólida en la interfase metal/fundido. Se esperaría que la solubilidad de los óxidos de Fe y Cr que decrezca rápidamente a medida que se eleva la temperatura. Además de que el V hace posible que los depósitos permanezcan líquidos a temperaturas relativamente bajas, V también puede jugar un papel directo en la solución del óxido a través de reacciones del tipo:

$$V_2O_5 + O^{2-} = 2VO^{3-}$$

Por otra parte, el punto de fusión de los vanadatos de sodio puede ser reducido por otros vanadatos como $FeVO_4$, $CrVO_4$ y $Ni_3V_2O_8$, disueltos en ellos, ya que se han encontrado dos eutécticos de bajo punto de fusión en los sistemas NiO - V_2O_5 - Cr_2O_3 (p.f. 550°C) y V_2O_5 - Cr_2O_3 - Fe_2O_3 (480°C)[331].

La velocidad de corrosión de metales por V_2O_5 o por vanadatos alcalinos es afectada por las siguientes variables, algunas de ellas independientes [122, 203]:

- mecanismo de conducción de la ceniza fundida
- capacidad de transporte de oxígeno de la ceniza
- presión parcial de oxígeno
- características de los vanadatos metálicos formados
- velocidad de disolución de las películas de óxido presentes
- composición de la ceniza

Metales que forman películas de óxido con alto contenido de Cr_2O_3, NiO y CoO se corroen a una velocidad mucho más lenta que aquellos que forman costras de óxido que están constituidas mayoritariamente por Fe_2O_3. Se piensa que esto se debe a varias razones:

1. Cr_2O_3, NiO y CoO tienden a cambiar la naturaleza de la conducción del fundido a iónica, disminuyendo así la corrosividad relativa.
2. Las películas de estos óxidos son más adherentes, por lo que pueden actuar como barreras a la difusión de oxígeno.
3. Las velocidades de disolución de estos óxidos son bastante bajas, y así retardan la velocidad global de corrosión.

Los vanadatos que se forman a partir de estos óxidos son refractarios y tienden a formar costras que actúan como barreras a la difusión de oxígeno y de la ceniza fundida a la superficie metálica. Fe_2O_3 es disuelto por vanadatos con composición en el rango de $Na_2O.6V_2O_5$ a $5Na_2O.V_2O_5$, y pueden ser disueltos en cantidades iguales al peso del fundido antes de que el punto de fusión sea elevado arriba de los 704°C. Puesto que estos vanadatos de sodio cubren el rango de composición de los encontrados en la mayoría de las cenizas del combustóleo, la corrosión de aleaciones base Fe es extensiva cuando se ponen en contacto con estas cenizas fundidas.

Por otra parte, también se ha discutido este tipo de corrosión en términos de acidez y basicidad de los óxidos líquidos y sólidos involucrados. Comparada con la corrosión por Na_2SO_4, la corrosión a alta temperatura por vanadio, a la cual Jones [325] denomina 'vanadic hot corrosion' parece potencialmente más compleja porque existen 5 compuestos en el sistema Na-V-O. Estos vanadatos de sodio, que resultan de la reacción entre diferentes proporciones de Na_2O y V_2O_5 se listan en orden de acidez decreciente del producto de reacción. El primero es de alta actividad de V_2O_5 y el último de alta actividad de Na_2O:

1. $Na_2V_{12}O_{31}$ (bronce de vanadio I)
2. NaV_3O_8 (bronce de vanadio II)
3. $NaVO_3$ metavanadato de sodio
4. $Na_4V_2O_7$ pirovanadato de sodio
5. Na_3VO_4 ortovanadato de sodio

Rapp et. al. [79,81] han realizado investigación sobre la termoquímica de fundidos sulfato-vanadato, considerando que los dos primeros vanadatos pueden ser representados por $NaVO_3$, a falta de datos termodinámicos suficientes para el resto de los vanadatos. Sus cálculos de concentraciones de equilibrio involucran un sistema simplificado :

$$V_2O_5 - NaVO_3 - Na_3VO_4$$

Sus resultados han sido ampliamente presentados y discutidos por Porcayo[160], quien a través de cálculos de concentraciones de equilibrio similares a los de estos autores, concluyó que la hipótesis de que el metavanadato de sodio, propuesta por Rapp y por otros autores, representa a los vanadatos del tipo NV6 y NV3 no es válida, y

propone otros compuestos complejos con diferentes proporciones de metavanadato de sodio y pentóxido de vanadio como los precursores de los vanadatos NV6 y NV3. Porcayo también propone que las especies electroactivas resultantes de estas complejos serían aniones VO_3^- (aportados tanto por el metavanadato de sodio como por el pentóxido de vanadio) y cationes VO_2^+, las cuales serían las responsables de la transferencia de oxígeno en el fundido.

En el caso de combustóleos con altos niveles de vanadio, se ha aceptado que el modelo de Wilson puede considerarse válido[72, 75, 77, 82, 144, 145, 160]. Sin embargo, aún no se dispone de datos termodinámicos suficientes y sobre las propiedades físicas de los vanadatos de sodio fundidos y la forma en que éstas se ven modificadas por los productos de corrosión, que permitan la elaboración de un modelo teórico del tipo del elaborado por Cutler[144] para sulfato de sodio. Quedan también cuestiones sobre las que aún existe incertidumbre, como el papel del trióxido de azufre disuelto en los vanadatos.

2.6.2 *Por especies de sulfatos.*

En el caso de depósitos resultantes del quemado de combustóleos como los derivados del crudo del Golfo Pérsico o del Mar del Norte (típicamente 20-50 ppm V, 70 –100 ppm Na, 2.5% S máx.) las escorias son esencialmente sulfatos alcalinos y vanadatos de sodio del tipo NV y NV3, con pequeñas cantidades de NV_6 (N: Na_2O, V: V_2O_5), por lo que la velocidad de corrosión es controlada también por la disolución de las costras de óxido (inicialmente protectoras) por los sulfatos alcalinos líquidos.

El efecto del sulfato de sodio ha sido estudiado a través de numerosos trabajos, por la relevancia que tiene el deterioro de las aleaciones de turbinas de gas, por lo que la mayoría de ellos fueron realizados en condiciones similares a las que se tienen en estos equipos (películas delgadas de sal, altas presiones de oxígeno, temperaturas mayores a los 900C, etc.)[47, 62, 79, 144]. Cutler[144] elaboró un modelo teórico para describir la dependencia entre la velocidad de corrosión ocasionada por sulfato de sodio y la temperatura aplicable a las condiciones prevalecientes en calderas, según el cual la rapidez de disolución de los productos de corrosión en el sulfato de sodio fundido es la que controla la velocidad de corrosión, la cual también es afectada por el espesor de la capa de depósito y por el flujo térmico a través del depósito.

Los resultados de estos trabajos mostraron que Na_2SO_4 podía tener severos efectos corrosivos a temperaturas más bajas a la de su punto de fusión. Por ejemplo, Shirley[62] reportó severa penetración intergranular de azufre y oxidación acelerada a 705°C en ciertas aleaciones en contacto con Na_2SO_4 contaminado con 1% NaCl, incluso aún mayor (en el caso de aleaciones base níquel) a la obtenida como resultado de la exposición a compuestos gaseosos de azufre; un efecto similar se encontró en el caso del acero 18Cr 8Ni expuesto a $CaSO_4$ combinado con NaCl.

Na_2O, SO_2 - SO_3 y V_2O_5 tienen fuertes características ácido-base. Estos óxidos corroen a los metales por reacciones ácido-base con los óxidos superficiales que éstos desarrollan. Cuando están presentes depósitos de sales fundidas, las reacciones ácido-base son mejor tratadas por la Teoría de Lux-Flood donde los varios compuestos de las sales fundidas son descritos por reacciones reversibles tales como[325]:

Na_2O (base) + SO_3 (ácido) = Na_2SO_4 (sal)

Y las actividades de los componentes ácidos y básicos en el fundido son fijadas por la constante de disociación de la reacción, p. Ej. $10^{-16.7}$ a 1200K para la reacción anterior. En las reacciones de óxidos en estado sólido, la Teoría de Lewis es más útil, definiendo el comportamiento ácido-base en términos de la capacidad de las especies para donar (base) o para aceptar (ácido) electrones.

Las reacciones ácido-base con sulfatos fundidos han sido examinadas por Rapp a través de la medición de las solubilidades de óxidos en función de la actividad de Na_2O en Na_2SO_4 fundido a 1200K[79]. Sus resultados muestran claramente la influencia de la actividad de Na_2O sobre la solubilidad del óxido y sirve para comparar el carácter ácido-base de los óxidos individuales. Al_2O_3 y Cr_2O_3 son más ácidos que CoO, y reaccionan como ácidos con Na_2O formando cromato y aluminato de sodio hasta que la actividad de SO_3 excede 10-1.2 (a 1200K), a la cual empiezan a actuar como bases. Rapp no encontró evidencia de reacción de SiO_2 ni con Na_2O ni con SO_3, sólo solubilidad física.

La iniciación del ataque corrosivo a 900°C, i.e., en el llamado régimen de corrosión en caliente a alta temperatura, parece involucrar la disolución ácida del óxido protector, p. ej.,

Na_2O (base) + Al_2O_3 (ácido) = $2NaAlO_2$ (sal soluble)

Donde la actividad del Na_2O en el sulfato fundido es elevada por la formación de sulfuros. A 700°C, i.e., en el régimen de corrosión en caliente a baja temperatura, la causa de ataque es la disolución ácida de los óxidos metálicos por el SO_3, p. ej.

Fe_2O_3 + SO_3 = $Fe_2(SO_4)_3$

Cr_2O_3 + SO_3 = $Cr_2(SO_4)_3$

Al_2O_3 + SO_3 = $Al_2(SO_4)_3$

NiO + SO_3 = $NiSO_4$

La estabilidad de los sulfatos metálicos depende de la temperatura. Los primeros dos sólo son estables en el rango de 560°C-590°C[94], aunque algunos otros autores establecen que la descomposición del primero a Fe_2O_3 ocurre a 480°C, 636°C y a T>675°C. El tercero sólo es estable hasta 770°C[46], mientras que el cuarto es

estable a temperaturas menores a 650°C[94], aunque algunos otros autores establecen que su descomposición a NiO ocurre a 675°C, 783°C o 840°C (ver Apéndice A).

Jones[325] sugiere que una diferencia principal entre la corrosión causada por sulfatos y la causada por vanadatos es la capa de óxido interno que se forma debajo de los depósitos fundidos ricos en vanadio. No hay evidencia de un fase líquida en este óxido interno, por lo que la corrosión en la interfase metálica no involucra una fase líquida (como los sulfatos fundidos o los sulfuros postulados para la corrosión por sulfatos) sino que se lleva a cabo por transporte sólido/gas, el cual es promovido por la incorporación de trazas de vanadio en las redes de óxido. Otras diferencias son la capacidad para formar vanadatos refractarios, la existencia de una capa de óxido interno, la interacción entre las especies de S y V. Las aleaciones y recubrimientos que se han desarrollado y optimizado para resistencia a la corrosión por sulfatos alcalinos pueden no ser satisfactorios cuando hay niveles de V significativos, y Jones ve la necesidad de diseñar nuevos materiales que soporten la acción simultánea de ataque por vanadio y por S.

Hay numerosos aspectos de la corrosión por cenizas que no están claramente entendidos. Las relaciones de equilibrio de fases pueden ser de considerable ayuda en la predicción de los fenómenos de corrosión, pero debe reconocerse que los diagramas de equilibrio representan un equilibrio termodinámico que rara vez es obtenido en situaciones reales, por lo que puede no corresponder con fases o fenómenos observados en la práctica. Por ejemplo, la excelente resistencia a la corrosión de las aleaciones de alto cromo no es predecible de consideraciones conocidas de equilibrio de fases, puesto que la protectividad de Cr_2O_3 y/o de los productos de corrosión de óxidos espineles que se producen surge principalmente de su baja velocidad de disolución en el medio corrosivo[77].

Por otra parte, es bastante aceptado tanto el mecanismo de corrosión por vanadio (para situaciones en las que la proporción molar V:Na en las cenizas exceden los valores de 6:1), como el mecanismo de corrosión en caliente (para los casos en los que Na >> V). Sin embargo, con la tendencia actual hacia el uso de mezclas de combustóleos que satisfagan la legislación ambiental, es decir, con menor contenido de azufre, la proporción de contaminantes metálicos se ha quedado entre estos dos extremos. Esto da lugar a revisar los mecanismos de corrosión observados por los materiales expuestos a las cenizas de estos combustibles. Y es en este contexto, que el presente trabajo pretende aportar conocimiento sobre el comportamiento de corrosión tanto de aleaciones utilizadas convencionalmente en calderas para generación de electricidad, como de otras cuyo desarrollo es relativamente reciente, y enfatizar el hecho de que datos comparativos de aleaciones probadas para otros combustóleos no han sido aplicados con éxito en todos los casos en las calderas que utilizan combustóleo con las características del mexicano.

2.6.3 *Efecto de la Temperatura.*

Es bien conocido que las altas temperaturas aceleran los procesos de oxidación y corrosión. Sin considerar las especies que causan las fases líquidas, un incremento en la temperatura de metal del tubo abre el rango de composiciones de ceniza que podrán formar fases líquidas. De modo que además de incrementarse la velocidad de corrosión por efecto de la temperatura más alta, existe la posibilidad de que ésta se incremente también a causa de otros constituyentes que alcanzan su punto de fusión a tal temperatura.

Por otra parte, dependiendo de la composición de los depósitos, el efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión por depósitos es diferente. Hay dos tendencias generales reconocidas:

- para depósitos sulfáticos, es decir constituidos por sulfato de sodio (o de Na/K) la curva de la dependencia de la corrosión con la temperatura tiene forma de campana[84 - 86, 144], es decir, las temperaturas más altas causan una transformación tal del agente corrosivo que disminuye su corrosividad, y

- para depósitos vanádicos la velocidad de corrosión depende exponencialmente de la temperatura[85, 145].

La temperatura a la cual ocurre la máxima corrosión en el caso de los depósitos de alto contenido de sulfatos o la pendiente de la curva exponencial en un intervalo dado de temperatura parece depender también de la aleación. Por ejemplo, de acuerdo con Dooley[3], la velocidad de corrosión se incrementa abruptamente para aceros austeníticos (en menor medida para los ferríticos) entre 600°C y 650°C (aunque no indica bajo que tipo de depósitos); cita por ejemplo valores menores a 50 nm/h para 600°C, y de hasta 200 nm/h a 650°C; esto indica que en el caso de que no se advierta la ocurrencia de sobrecalentamientos de esta magnitud, el incremento en la velocidad de corrosión por un factor de 4 afectará en forma importante la vida residual del componente.

A continuación se presentan las ecuaciones que han sido propuestas para la velocidad de corrosión en función de la temperatura por dos grupos de investigadores:

En 1991 Paul y Seeley[4] propusieron que la dependencia entre la velocidad de corrosión por cenizas de combustóleo y la temperatura estaba dada por la ecuación de tipo Arrhenius:

$$\log (v) = \log A + Q/2.303RT$$

donde:

v: es la velocidad de corrosión en mpy
A : es un factor preexponencial
Q: es la energía de activación en cal/mol

R: es la constante de los gases = 1.987 cal/mol/K
T: es la temperatura en K

Estos autores derivaron la ecuación a partir de un análisis de velocidades de corrosión publicadas para los aceros con designación UNS K21590 (T22), K81590 (T9), S41000, S32100, S34700, S31600, y S31000. Solo consideraron los datos correspondientes a temperaturas mayores a 538°C, provenientes de pruebas en calderas comerciales, y supusieron que la cinética de corrosión era lineal. A continuación se presentan los valores que obtuvieron para A, Q, el coeficiente de correlación C y se señala el intervalo de temperatura involucrado en los datos colectados, así como la cantidad de valores de datos de corrosión considerados en su análisis:

Acero	A	Q cal/mol	C	Temperatura (°C)	No. de datos considerados
T22	5.252	-14,030	- 0.772	538 - 849	10
T9	2.989	- 6.602	- 0.309	543 - 691	11
410	7.126	-33.554	- 0.805	577 - 849	21
321	7.126	-21,943	- 0.695	577 - 849	33
347	3.933	- 9,680	- 0.448	571 - 850	39
316	6.800	-19,905	- 0.729	558 - 788	37
310	4.344	-11,463	- 0.300	571 - 580	34

También Epik et. al. [93] caracterizaron la acción corrosiva de las cenizas de combustóleo sobre dos tipos de aceros: 18Cr12NiTi y 12Cr1MoV, las cuales expusieron en sondas refrigeradas en diferentes zonas de una caldera, es decir dispusieron de testigos con diferentes temperaturas de metal , expuestos a diferentes temperaturas de gases de combustión. La caldera quemaba un combustóleo de alto azufre y producía 950 ton/h de vapor (550 °C/25 MPa) Estos autores propusieron que la pérdida Δe de espesor por corrosión de los testigos podía ser expresada por las siguientes ecuaciones:

para el acero austenítico 18Cr12NiTi:

$$\ln(\Delta e) = -10.35 + 921\,T^{-1} + (-0.53 + 0.00149\,T)\ln t \text{ , y}$$

para el acero ferrítico 12Cr1MoV:

$$\ln(\Delta e) = -17.55 + 9670\,T^{-1} + (-3.19 + 0.00429\,T)\ln t$$

donde T es la temperatura de metal en grados Kelvin, y t es el tiempo de exposición en horas.

Como puede verse, ambas ecuaciones no involucran explícitamente la composición de los depósitos o de las cenizas y el azufre del combustible, por lo que es de suponerse que estos factores están implícitos en las constantes determinadas.

2.6.4 *Procesos de Deterioro Involucrados.*

Dependiendo del tipo de aleación y de la composición de la ceniza, la corrosión inducida por los depósitos de ceniza puede involucrar oxidación acelerada, corrosión por sales fundidas[127, 145], sulfidación[113, 146] y/o carburización [6, 20, 28, 30, 31, 33, 34, 114, 147, 148]. Esto significa que las reacciones de corrosión no sólo se llevan a cabo en la superficie, (es decir, el daño no sólo puede reflejarse en pérdida de espesor de los componentes metálicos), sino que en algunos casos las reacciones pueden ocurrir en el interior del material, dentro de los granos o a lo largo de las fronteras de grano, lo cual resulta en una pérdida de integridad estructural del componente y en la modificación de sus propiedades mecánicas.

Las reacciones en el interior de la aleación pueden ser de oxidación, carburización o de sulfidación. El azufre penetra al metal vía las fronteras de grano, principalmente debido a su mayor velocidad de difusión, y se combina con cromo para formar sulfuros de cromo, lo cual resulta en un empobrecimiento de cromo en las áreas que rodean las fronteras de grano, con lo cual se vuelven susceptibles a oxidación. Posteriormente, el sulfuro de cromo es descompuesto por el oxígeno ya que la estabilidad del óxido es mayor, lo cual resulta en una liberación del azufre para continuar las reacciones de sulfidación. En casos muy extremos, el severo empobrecimiento en cromo puede conducir a la formación de sulfuros de níquel, con la posible consecuencia de la formación de fases fundidas[149] (eutécticos de bajo punto de fusión, de sulfuros de níquel con el Ni de la aleación). También se han detectado niveles de empobrecimiento de cromo muy elevados en numerosos casos de aceros inoxidables carburizados que operan en medio ambientes de caldera [147].

2.7 Ensayos de Laboratorio para Estudiar el Fenómeno de Corrosión por Cenizas.

La selección de aleaciones para su aplicación a altas temperaturas está basada no sólo en la resistencia a la deformación mecánica del material, sino también en su resistencia al ataque del medio ambiente al que será expuesto. Por esta razón, cuando se intenta seleccionar materiales para operación en estas condiciones, se requiere de un conocimiento detallado de su respuesta al medio ambiente, por lo que es importante tener medios confiables para predecir su comportamiento.

Idealmente los materiales deberían ser probados bajo condiciones representativas de las que se esperan durante la operación de la planta. Desde este punto de vista, la exposición en planta es de enorme valor para conocer el comportamiento de los materiales candidatos. Sin embargo, las pruebas en planta tienen la desventaja de que algunos de los factores más relevantes (como la temperatura y la composición de los gases) no siempre pueden mantenerse bajo control, lo cual dificulta precisar las condiciones de operación a las cuales estuvieron expuestos los materiales, ya que por lo general éstas no permanecen constantes. Por esta razón, se considera que aunque este método de prueba es bastante útil para realizar evaluaciones comparativas de materiales, su principal debilidad es que los resultados pueden ser válidos para alguna planta específica, o incluso, algunas veces sólo para alguna parte específica de la planta o para algunas condiciones de operación particulares[150]. Ciertamente, se puede extraer información valiosa mediante la experiencia ganada en la operación de una planta, sin embargo, la introducción de nuevos materiales o de diferentes condiciones de operación requiere de datos que sean producidos a partir de procedimientos de prueba en el laboratorio, antes de llevar a cabo las con frecuencia costosas pruebas en planta.

Baxter et al.[150] consideran que estudios sistemáticos de laboratorio debieran proporcionar un conocimiento de los mecanismos de degradación de materiales en medio ambientes que simulen los de la planta, con lo cual sería posible desarrollar modelos de los procesos de degradación que permitan predecir el comportamiento de materiales. Además, las pruebas de laboratorio pueden ser utilizadas para proporcionar datos de desempeño de materiales bajo condiciones específicas de planta y así, las exposiciones en la planta serían utilizadas para elucidar las diferencias específicas entre el comportamiento en una instalación individual y el comportamiento genérico de los materiales en el laboratorio.

Por otra parte, el conocimiento que se ha obtenido del fenómeno de corrosión por cenizas del combustible, ha puesto de manifiesto la imposibilidad de simular en el laboratorio todas las condiciones que prevalecen en el sistema de conversión de energía, por lo que si no es posible efectuar pruebas en planta, se considera que lo más cercano serían las pruebas en cámaras de combustión experimentales. Las pruebas en estos equipos suelen ser costosas pues se requiere de períodos de prueba relativamente largos (2000 horas al menos) para obtener resultados que puedan ser

extrapolados a las condiciones de la caldera, pero son las que pueden permitir obtener información fundamental sobre el proceso de corrosión[90].

Muchos autores ven en las pruebas de laboratorio una guía útil para experimentos más elaborados[4, 103, 151], pero definitivamente tienen la desventaja de que generalmente no son capaces de reproducir las variaciones dinámicas de temperatura y composición del medio ambiente. Con frecuencia, estas pruebas han ofrecido resultados valiosos de aplicación general, que después fueron corroborados mediante ensayos un tanto más sofisticados. Por ejemplo, ya antes de 1959, había resultados de experimentos de laboratorio, tanto con materiales comerciales como con aleaciones fabricadas en el laboratorio, que mostraron el efecto benéfico de Cr, Al y Si en la resistencia a la corrosión por cenizas conteniendo vanadio, y la susceptibilidad de algunas aleaciones base níquel a sulfidación por mezclas de cenizas con alto contenido de Na_2SO_4[47, 152].

Para seleccionar las condiciones de un ensayo de corrosión que involucre sales fundidas es recomendable que se considere la aplicación de los resultados del mismo, y que se cuente con cierto conocimiento de los procesos de degradación que experimentarán los materiales, especialmente los cambios microestructurales y morfológicos que éstos podrían inducir. Las reacciones que ocurren cuando una aleación es expuesta a sales fundidas a alta temperatura dependen de varios factores, entre los más importantes pueden mencionarse los siguientes: composición y cantidad de la sal fundida, cantidad de la sal fundida (especialmente su espesor o profundidad), composición de la aleación, composición del gas sobre la sal fundida y la temperatura. En particular, se considera que la fase gas tiene poca influencia si el depósito es muy grueso, el cual es el caso de las pruebas de inmersión en crisol[153].

A la fecha no hay estándares para caracterizar el comportamiento de materiales en sales fundidas, es decir no hay pruebas establecidas que puedan ser utilizadas para todos los tipos de sales fundidas. Han sido utilizadas técnicas electroquímicas (impedancia electroquímica y polarización de corriente directa) para estudiar el efecto de sulfatos alcalinos sobre la corrosión en caliente de diversos materiales utilizados en turbinas de gas [86, 154 - 159, 327, 333] y han estado utilizándose recientemente para estudiar el proceso de corrosión por mezclas Na_2SO_4 - V_2O_5 y Na_2SO_4 - $NaVO_3$ [83, 136, 137, 160 - 163, 326], pero no se han aplicado a depósitos reales de caldera, por lo que no se serán abordadas en este trabajo. A continuación se enumeran los pros y contras de las pruebas de inmersión en crisol, las cuales son uno de los ensayos de corrosión más simples a nivel laboratorio, cuyo uso sigue aún vigente y que fue la que se utilizó en el presente trabajo.

Técnica de inmersión en crisol

Schlapfer et al.[164], Evans[48], Buckland et al.[165], Skinner & Kozlik[166], Sykes & Shirley[61], Fitzer & Schwab[152], Mc Farland [167] y Mc Dowell & Mihalisin[45] fueron

de los primeros investigadores que usaron las pruebas en crisol en trabajo exploratorio de aleaciones y de observación del efecto de algunas variables involucradas en el proceso de corrosión en alta temperatura, tales como la concentración de los elementos aleantes. Swisher y Shankarnarayan[168] las utilizaron para simular el efecto de bajo exceso de aire durante la combustión y para evaluar el efecto de sustancias inhibidoras de la corrosión por vanadio. Bishop [169] publicó un artículo de revisión de resultados obtenidos por numerosos autores con este tipo de pruebas.

Una de las ventajas que la técnica muestra es que es barata, fácil de llevar a cabo y proporciona resultados en tiempos relativamente cortos. Sus resultados son bastante razonables como una prueba inicial de selección de materiales. A diferencia de las pruebas en atmósferas simuladas en cámaras de combustión o en las reales de la planta, dado el espesor de las sales en las que son inmersas las probetas, estas pruebas no son tan sensibles al medio ambiente gaseoso encima de la sal[89, 170].

Hancock y Pettit [68, 153] coinciden en que estas pruebas no son buenas para reproducir el ataque experimentado en condiciones de mínima depositación, pero para aplicaciones en las que se espera una cantidad apreciable de depositación, pueden proporcionar resultados preliminares útiles, y que en cuanto a mecanismos de ataque, puede ser obtenida cierta información si los resultados de las mismas son complementadas con resultados de técnicas metalográficas y de microanálisis, ya que debe considerarse el ataque interno el cual no es reflejado por los datos de cambio de peso de los especímenes. Smith[171] considera que las pruebas en crisol ganan cada vez mayor credibilidad pues sus resultados pueden ser correlacionados con datos de planta. Al respecto, recientemente investigadores japoneses[172, 173] han estudiado una serie de aleaciones en depósitos de hornos incineradores de basura, complementando las determinaciones de pérdida de peso con observación microscópica de las aleaciones corroídas para realizar una evaluación comparativa de las mismas, y al comparar los datos obtenidos de planta con los obtenidos a partir de las pruebas en crisol, concluyen que la correlación entre ambos grupos de datos es bastante buena.

Pruebas de este tipo son un intento limitado para simular las condiciones corrosivas que pueden existir en una planta industrial operando a temperaturas elevadas. Dadas las características del fenómeno de corrosión en alta temperatura, aunque no es válido deducir velocidades de corrosión a partir de los resultados obtenidos mediante esta técnica, sí es totalmente confiable la comparación en forma cualitativa o semicuantitativa del potencial corrosivo de un depósito sobre diversos materiales. Por otra parte, este tipo de ensayos son muy útiles para la investigación sistemática del efecto de los elementos aleantes sobre la resistencia a la corrosión de un tipo específico de aleación, y del efecto de los constituyentes del agente corrosivo sobre la corrosión que los materiales desarrollan [45, 158, 170, 175]. En resumen, hay el consenso de que los resultados obtenidos a través de este tipo de pruebas pueden ser aplicados para:

- establecer la resistencia relativa a la corrosión de un grupo de aleaciones, de modo que pueden ser clasificadas en un orden tentativo de mérito,

- el efecto de los elementos aleantes sobre la resistencia a la corrosión de un tipo específico de aleación,

- la comparación del potencial corrosivo de compuestos químicos encontrados en los depósitos de calderas, y

- el estudio de los mecanismos involucrados en el proceso de corrosión.

Debe ser enfatizado que la inmersión en sales por períodos prolongados en una prueba de crisol puede resultar en un empobrecimiento de las especies reactivas, lo cual modificará los resultados de corrosión. La mayoría de estas pruebas tienen por objetivo obtener una evaluación comparativa de un grupo de aleaciones, y no intentan obtener datos cinéticos cuantitativos ni simular el medio ambiente de servicio en el cual las sales se están depositando continuamente. Además, generalmente se usan depósitos más gruesos que los que se encuentran en las condiciones típicas de servicio, con el objeto de obtener datos medibles en tiempos razonables, por lo que evidentemente las velocidades de corrosión son usualmente mayores[176].

Ya se ha mencionado que hay un efecto significativo de la composición del combustóleo sobre la velocidad de corrosión. El cambio a un combustible con características que lo hacen más agresivo para los materiales de la caldera puede cambiar significativamente el daño por corrosión. En este caso, los ensayos en crisol para determinar la corrosividad de los depósitos son una herramienta útil para evaluar el efecto del cambio del combustible en el desempeño de los materiales. En ocasiones se requiere realizar un cambio de material, es decir, por un material más resistente, en alguna zona donde otras medidas implementadas no han sido capaces de solucionar el problema de corrosión. La selección de este nuevo material requiere del conocimiento de que tanto más resistente es con relación al que ha estado instalado. También en este caso las pruebas de corrosión en crisol ofrecen una guía comparativa. En general, los resultados de ensayos de corrosión en crisol pueden servir como guías generales para la selección de materiales, es decir para condiciones particulares de composición de depósitos y temperatura de metal. En la Figura 2.10 se resumen los principales aspectos tanto para lo que son útiles como las principales limitaciones de los ensayos de corrosión en crisol.

ENSAYOS DE CORROSION EN CRISOL

UTILIDAD	*LIMITACIONES*
la comparación en forma cualitativa o semicuantitativa del potencial corrosivo es totalmente confiable, por lo que sus resultados sirven como guías generales en la selección de materiales	no es válido deducir velocidades de corrosión a partir de los resultados obtenidos, ya que las obtenidas son usualmente mayores pues se usan depósitos más gruesos que los que se encuentran en condiciones típicas de servicio
son útiles para la investigación sistemática del efecto de los elementos aleantes sobre la resistencia a la corrosión de un tipo específico de aleación y del efecto de los constituyentes del agente corrosivo sobre la corrosión que los materiales desarrollan, por lo que proporcionan información importante sobre los mecanismos de corrosión.	no pueden obtenerse datos cinéticos cuantitativos
son una guía útil para experimentos más elaborados	no intentan simular el medio ambiente de servicio en el cual las sales se están depositando continuamente

Figura 2. 10 Utilidad y Limitaciones de los Ensayos de Corrosión en Crisol.

2.8 Influencia de la Composición de la Aleación sobre su Resistencia a la Corrosión.

Una de las propiedades fundamentales que determina si un material de construcción es adecuado para componentes industriales que operan a alta temperatura es su resistencia al medio ambiente. Esta propiedad depende de manera muy importante de la composición de la aleación. En el caso de atmósferas de gases de combustión, las aleaciones que son apropiadas para servicio a temperaturas elevadas necesitan tener buenas propiedades mecánicas (principalmente resistencia a termofluencia, a ruptura bajo esfuerzo y tenacidad) y buenas propiedades de resistencia a la oxidación y a la corrosión por los productos de combustión. Muchos de estos materiales están basados en Fe, Ni o Co, puesto que estos metales tienen relativamente altos puntos de fusión y pueden ser fabricados en las formas requeridas sin mucha dificultad. Las aleaciones comerciales tienen además elementos tales como Cr, Al y Si, para conseguir que las costras de óxido que desarrollen sean más protectoras, así como otros elementos que les confieran las propiedades mecánicas adecuadas a las temperaturas a las que serán aplicadas.

A continuación se presenta una descripción del papel que juegan los principales elementos aleantes en las aleaciones utilizadas con mayor frecuencia en sistemas que operan a altas temperaturas, sobre la base de lo que ha sido reportado en la literatura. La mayoría de las reacciones a alta temperatura inducidas por medio ambientes derivados de la combustión de combustibles fósiles involucra procesos de oxidación, por lo que la discusión que se presenta gira principalmente en torno del efecto de los aleantes sobre la resistencia a la oxidación.

Sin embargo, estas atmósferas pueden también contener compuestos de azufre, por lo que sulfidación es otro proceso de degradación al que están sujetas las aleaciones en esos ambientes. Si bien el comportamiento ante sulfidación de las aleaciones es esencialmente similar al de oxidación, hay algunas diferencias notables. Quizá la más importante sea la velocidad de los procesos, ya que la sulfidación se desarrolla a una velocidad varios órdenes de magnitud más alta que oxidación; además, las morfologías de las costras de sulfuros son bastante más complejas que las características de los procesos de oxidación[177, 178].

Incluso, aunque los gases de combustión son fundamentalmente oxidantes, puede ocurrir que atmósferas locales, producidas por partículas parcialmente quemadas, sean reductoras y den lugar a que se desarrollen procesos de carburización en los materiales [6, 28, 30, 31, 33, 34, 147, 178]. Además de los constituyentes gaseosos, las cenizas del combustible transportadas por los gases de combustión agregan un proceso adicional de deterioro por corrosión.

De modo que la estabilidad de una aleación depende de la formación y mantenimiento durante su servicio de costras superficiales de óxido que la protejan contra el ataque de la atmósfera corrosiva, es decir de las propiedades de la costra de óxido que desarrolla. A partir de numerosas investigaciones sobre resistencia a

corrosión a alta temperatura hay el consenso de que idealmente, los requerimientos básicos para que una costra muestre un efecto protector son los siguientes[179]:

- alta estabilidad termodinámica del óxido en el medio ambiente en el estará en servicio.
- lentas velocidades de autodifusión de los elementos que formarán la costra de óxido.
- baja presión de vapor del óxido.
- resistencia contra las impurezas del medio ambiente en el que operará.
- impenetrabilidad del óxido a especies agresivas del medio ambiente (p. ej. S, C, N)

Por lo tanto, el buen desempeño de las aleaciones para servicio en aplicaciones tecnológicas a alta temperatura radica en su habilidad para formar costras protectoras de Cr_2O_3 , Al_2O_3 ó SiO_2 ya que estos óxidos se caracterizan por lentas velocidades de crecimiento (de cinética parabólica), buena adherencia, baja permeabilidad a gases y alta estabilidad termodinámica, los cuales son los requisitos para que puedan ofrecer protección a la aleación [180 -182]. En la Figura 2.11 se compara la estabilidad de los óxidos de los principales elementos constituyentes de las aleaciones que se utilizan a temperaturas elevadas.

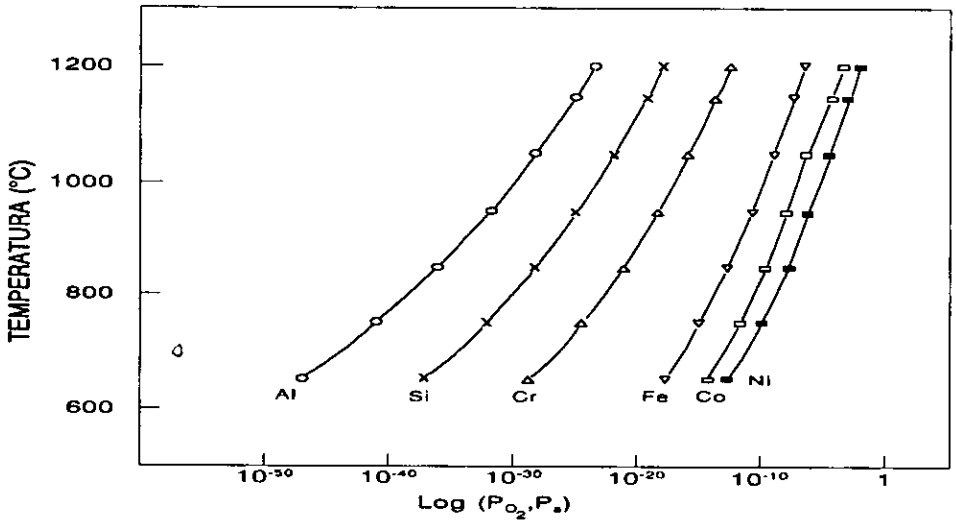


Figura 2.11 Estabilidad de los óxidos de los elementos aleantes más relevantes de las aleaciones para servicio a alta temperatura.

El primer requisito es que estos elementos formen una película continua de óxido a la temperatura a la que operará el componente donde la aleación será aplicada. La formación de dicha película depende de la concentración del aleante y de la temperatura. Respecto a la temperatura, hay diferencias entre los diferentes elementos aleantes que surgen de su cinética de formación.

En la Figura 2.12 se puede comparar la rapidez con la que el oxígeno difunde a través de costras de óxidos de cromo, aluminio, y silicio. A partir de los datos cinéticos de esa gráfica es evidente que SiO_2 proporciona mejor protección que las costras de Cr_2O_3. También en ella se aprecia que las costras de Al_2O_3 son superiores a las de SiO_2 a las temperaturas de operación de calderas y turbinas de gas, pero que a temperaturas mayores a 1500°C SiO_2 es la barrera más efectiva para inhibir la oxidación, por lo cual los recubrimientos de siliciuros se desarrollaron para ese intervalo de temperaturas. Sin embargo, a temperaturas menores a 1500°C, el silicio es menos efectivo que el aluminio para desarrollar y mantener una costra de óxido, ya que su cinética de formación es más lenta.

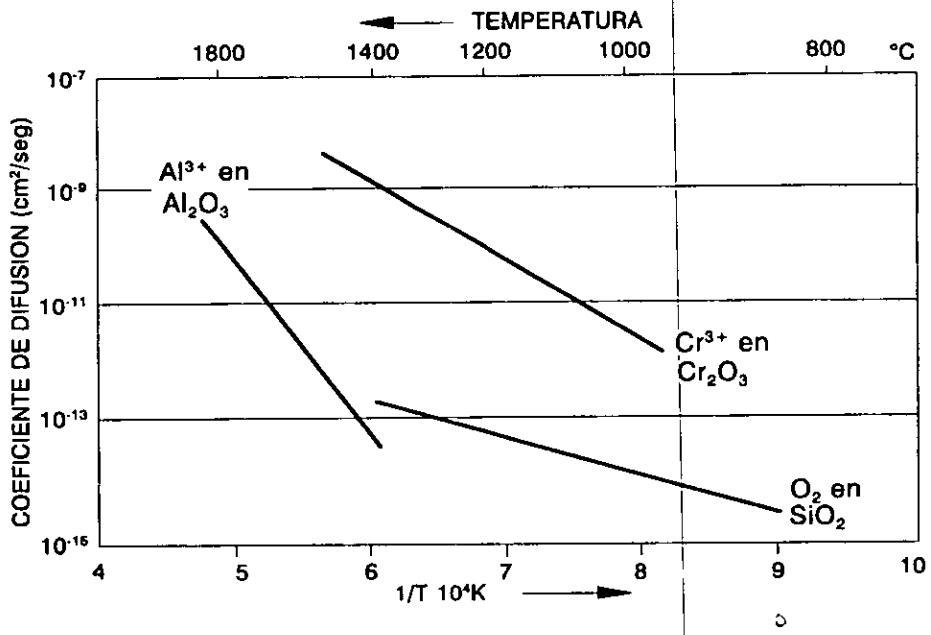


Figura 2.12 Coeficientes de difusión que controlan la velocidad de oxidación de cromo, aluminio y silicio [227].

Por otra parte, Wilson ha sugerido[77] que Cr, Al y Si reducen significativamente las velocidades de corrosión debido a la lenta disolución de sus óxidos en la ceniza líquida. Por tal razón, se considera que estos elementos son los aleantes de mayor relevancia para servicio en atmósferas de gases de combustión a alta temperatura.

2.8.1 *Efecto del Cromo*

Es un hecho muy conocido que el aleado de Fe o Ni con cromo produce un marcado efecto sobre su resistencia a la oxidación a alta temperatura, y ésta es la razón por la que cromo es incorporado en muchas aleaciones. Este efecto benéfico es debido a la formación de una capa de Cr_2O_3, resultado de la oxidación selectiva de cromo a altas temperaturas, la cual es una excelente barrera a la difusión de especies agresivas hacia el metal[183, 184]. Esta capa de óxido crece principalmente por difusión de cationes hacia afuera vía fronteras de grano, ya que la difusión de oxígeno es 3 órdenes de magnitud más baja que la difusión de cromo [185, 186].

Cromo es un elemento clave para la resistencia a la oxidación tanto de aleaciones base Fe como base Ni, siempre y cuando la temperatura no exceda los 950°C -1000°C por largos períodos de tiempo, ya que arriba de esa temperatura se ha propuesto que en atmósferas oxidantes, el cromo se vaporiza y libera CrO_3, con lo cual la costra rica en Cr_2O_3 o en el espinel $M_2Cr_2O_4$ pierde sus características protectoras, lo cual se ve reflejado en un cambio en la cinética de oxidación, de parabólica a lineal, de aleaciones que contienen cromo, [187 - 189]. También ha sido señalado que el cromo incrementa la resistencia a la sulfidación de aleaciones base Fe y base Ni [177, 190].

La presencia de cromo en todos los aceros inoxidables es la causa de su resistencia a la corrosión. De los tres constituyentes principales de los aceros, cromo es el más importante en cuanto a que determina el grado de resistencia a la oxidación[191]. Bajo condiciones oxidantes isotérmicas, aleaciones base Fe con al menos 10.5% en peso de cromo, forman una película protectora de óxido bajo condiciones atmosféricas normales, a temperaturas en el intervalo de 600°C a 1000°C, requieren un mínimo de 14% en peso y al menos 20% para temperaturas superiores a 1000°C [130, 192, 193]. Las aleaciones base níquel y base cobalto expuestas a alta temperatura, requieren de 20% y 25% Cr, respectivamente, para desarrollar de una capa externa de Cr_2O_3 [130, 194]. Estos porcentajes pueden ser menores si en la aleación están también presentes otros elementos que contribuyen a su resistencia a la corrosión, tales como Al y Si [195]. En la Figura 2.13 se ilustra el efecto del contenido de cromo sobre la resistencia a la oxidación a 982°C de aceros en aire, y en la Figura 2.13 se puede apreciar el efecto de la temperatura y de la presencia de ciertos aleantes sobre la resistencia de algunos aceros a la oxidación en aire en el intervalo de 595°C – 925°C. En las Figuras 2.13 y 2.14 es claro que a una temperatura específica, a medida que el cromo se incrementa también se incrementa su resistencia a la oxidación.

Sin embargo, bajo condiciones de ciclado térmico o en medio ambientes de baja presión parcial de oxígeno y con contaminantes tales como azufre o cenizas del combustible, la protectividad de las costras de óxido formadas por las aleaciones puede perderse, por lo que se requieren mayores concentraciones de cromo para formar una película continua de Cr_2O_3 [192, 196 -199]. Por ejemplo, se ha reportado que, en atmósferas que contienen azufre, aleaciones Fe-Cr y Ni-Cr con menos de 18% Cr forman costras de óxido discontinuas y desarrollan oxidación interna [200], mientras que con más de 20% Cr se ha observado una capa continua de óxido que retarda la

formación de sulfuros[192, 200, 201]. También se ha establecido que se requieren niveles mínimos de cromo en la aleación entre 18% y 20% para que ésta tenga buena resistencia a la oxidación en atmósfera de gases de combustión (sin cenizas) y al ataque por V_2O_5 [78]. En la Figura 2.15 se presenta el nivel mínimo de cromo requerido en función de la temperatura para la resistencia a la oxidación de aceros en atmósferas de gases de combustión.

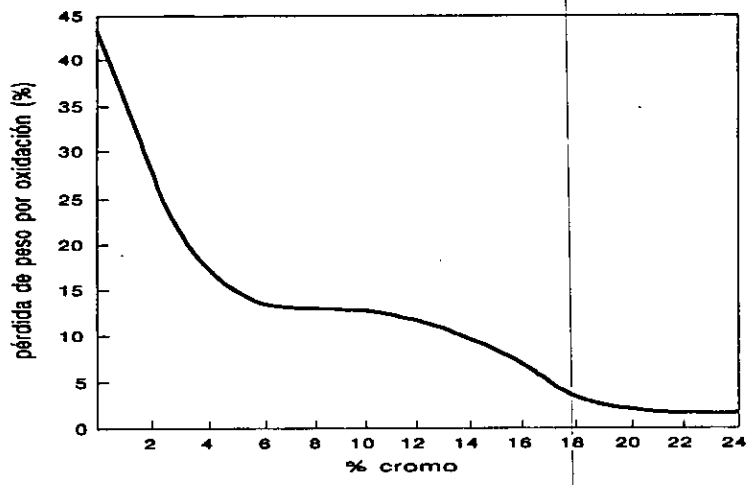


Figura 2.13 Efecto del contenido de cromo sobre la resistencia a la oxidación en aire a 982°C [129].

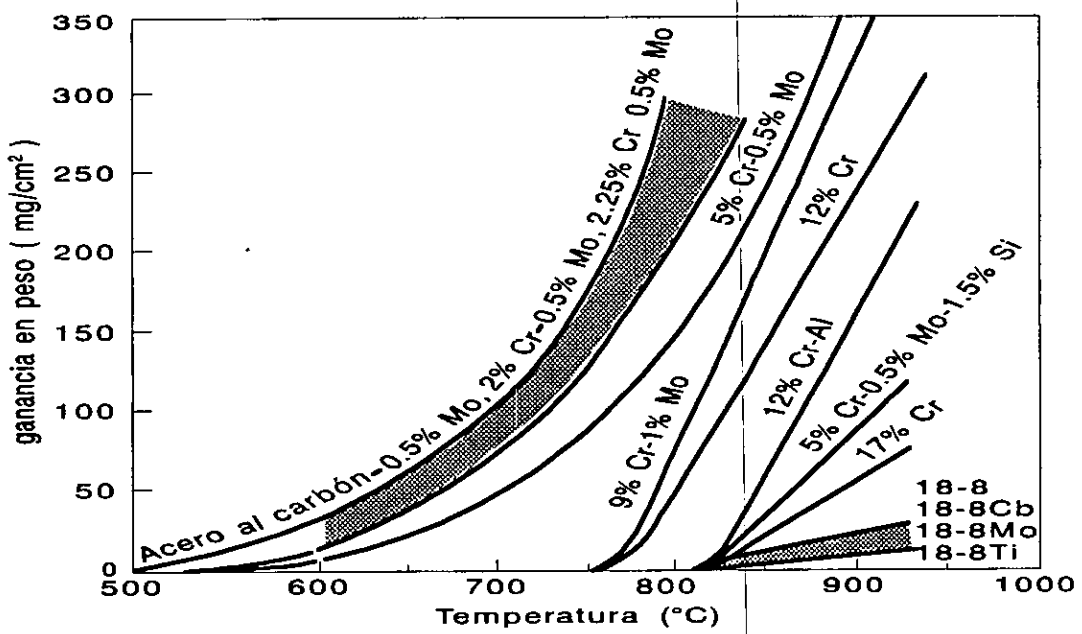


Figura 2.14 Comparación de la resistencia a la oxidación de varios aceros expuestos por 1000 horas en aire a temperaturas en el intervalo de 595°C - 925°C [129].

El cromo le confiere a la aleación mejor resistencia a la corrosión a alta temperatura por depósitos de ceniza, ya que Cr_2O_3 es muy resistente a los compuestos que los constituyen, y es debido a esto que se considera que las aleaciones base Fe y base Ni con altos contenidos de cromo son las que pueden exhibir mayor resistencia a la corrosión [44, 130, 141, 202 - 204]. Resultados en esta dirección han sido reportados por Bolt, quien evaluó diversos tubos coextruídos fabricados con aleaciones con contenidos de cromo entre 18 y 50% cromo para la sección externa, en gases producto de la combustión de un combustóleo que contenía 200 ppm V, 50 ppm Na y 2.2% S. Sus resultados muestran que la resistencia a la corrosión se incrementa con el contenido de cromo en la aleación[88]. Dooley [104] también caracterizó el comportamiento de la aleación 50Cr 50Ni en varios sistemas que incluyen vanadatos líquidos en el intervalo de 750°C a 900°C, y lo comparó con el de otros materiales. Este autor concluye que su buen desempeño se debe a su alto contenido de cromo. De hecho, han sido desarrollados recubrimientos (cromizado) con alto contenido de cromo (40% - 60%) con muy buena resistencia a la corrosión por mezclas 20% V_2O_5 - 80% Na_2SO_4 a temperaturas en el intervalo de 600°C a 800°C [100, 205], y a gases de combustión [206].

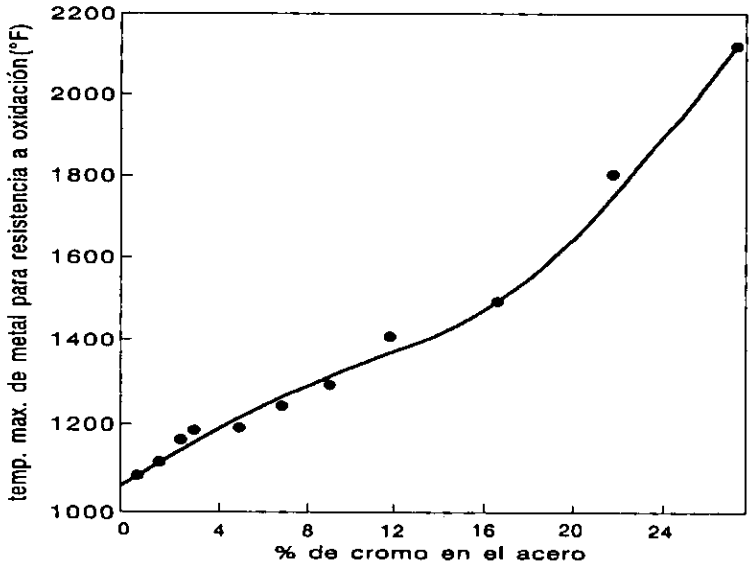


Figura 2.15 Efecto del contenido de cromo sobre la temperatura máxima para resistencia a la oxidación de aceros en una atmósfera de combustión normal (sin cenizas) [129].

2.8.2 *Efecto del Aluminio*

El aluminio también proporciona resistencia a la oxidación ya que forma en la costra una capa muy compacta de Al_2O_3 en la interfase metal/óxido, constituyendo una

excelente barrera al transporte de oxígeno. En la Figura 2.12 se aprecia el efecto de este aleante sobre la oxidación del acero 12Cr. Cuando Cr y Al están ambos presentes en una aleación, compiten entre sí para formar la película superficial de óxido. Por ejemplo, en una aleación con 5% Al y 5% Cr, Al_2O_3 se desarrolla en preferencia a Cr_2O_3 [189]. Al_2O_3 es termodinámicamente más estable que Cr_2O_3 y es menos susceptible a vaporización[189, 202]. Por esta razón las aleaciones para servicio a temperaturas arriba de los 1000°C, además de cromo contienen Al ó Si, ya que a estas temperaturas las características protectoras de sus óxidos son más notables. A temperaturas más bajas, la cinética de formación de la costra de Al_2O_3 es a menudo demasiado lenta (un orden de magnitud con respecto a Cr_2O_3, dos con respecto a NiO y 6 con respecto a FeO) para desarrollar una costra protectora bajo condiciones industriales, particularmente cuando constituyentes corrosivos tales como los depósitos de sales están involucrados[202]. De hecho, se ha encontrado que el aluminio como aleante tiene efectos adversos sobre la resistencia a la corrosión en caliente de materiales con bajo contenido de cromo[207]. Además, aleaciones base níquel cuya resistencia depende de la formación de una costra de Al_2O_3 son muy susceptibles a ataque por sulfidación [204].

Las costras protectoras de alúmina se forman a ciertas concentraciones críticas de Al en la aleación, la cual depende linealmente de la temperatura: a 980°C, es necesario al menos 4%, mientras que a 680°C, 1% Al es suficiente para proporcionar una excelente resistencia a la oxidación de aleaciones base Fe, Ni ó Co que contienen al menos 15% cromo[130, 202, 208]. Evidentemente, mientras mayor sea el contenido de aluminio, es más factible que Al_2O_3 se desarrolle como una costra externa. Sin embargo, concentraciones del orden del 4% en aleaciones base níquel formarán cantidades significativas de precipitados gamma prima a temperaturas en el intervalo de 600°C - 815°C, y esto implica problemas con la forjabilidad y la soldabilidad de la aleación [204].

Hay aún una considerable controversia sobre los mecanismos de crecimiento de las costras de Al_2O_3. Muchos autores sugieren que Al_2O_3 crece por difusión de oxígeno vía fronteras de grano del óxido a la interfase metal/óxido[186, 202, 209], mientras que otros han encontrado que la costra de Al_2O_3 crece por difusión hacia afuera de aluminio [210]. Otros investigadores consideran que Al_2O_3 es un óxido muy estequiométrico y los coeficientes de difusión catiónica y aniónica son muy similares[210]. Al parecer, estas discrepancias surgen de la presencia de carbono o de otras impurezas en la aleación o en la costra de óxido o en el medio ambiente, de modo que las impurezas controlan el mecanismo de crecimiento de este tipo de óxido. Al respecto, Huang et. al. [211] han precisado que esto depende de la atmósfera a la que son expuestas las aleaciones, ya que en estudios en los que utilizaron marcadores de paladio, encontraron que en ambientes donde el oxígeno es el único oxidante presente, la difusión de oxígeno hacia la interfase es el mecanismo predominante de crecimiento de la costra de óxido, mientras que en ambientes que contienen azufre, el óxido crece principalmente por difusión de aluminio. En el primer caso, la reacción entre el oxígeno difundiendo hacia adentro y los iones aluminio difundiendo en la dirección opuesta se lleva a cabo en la región de las fronteras de grano del óxido, especialmente ceca de la interfase

aleación/óxido, La formación del óxido dentro de la capa existente produce el crecimiento lateral de la capa de óxido, lo cual propicia el desarrollo de esfuerzos compresivos que conducen eventualmente al desprendimiento localizado del óxido. La presencia de azufre en el medio ambiente cambia el mecanismo de crecimiento, y como el azufre se disuelve en el óxido de aluminio, incorporándose a la red del óxido, el transporte predominante es por iones aluminio a través de los granos de óxido, los cuales reaccionarán con el oxígeno cerca de la interfase gas/óxido, donde los esfuerzos generados por el crecimiento del óxido pueden ser relevados más fácilmente. Esta es la razón que estos autores establecen como la responsable de la mejor adherencia de las costras de Al_2O_3 en ambientes que contienen azufre.

A partir de estudios realizados mediante microscopía de fuerza atómica y SIMS, se ha concluído que el crecimiento del óxido a temperaturas de hasta 1000°C en aleaciones FeCrAl que contienen dispersoides de óxido de Ytrio se lleva a cabo mediante la difusión hacia la interfase metal/óxido de oxígeno, y que este óxido es α-Al_2O_3 [209, 212 - 214]. Las aleaciones FeCrAl que no contienen adiciones de Ytrio ó de Y_2O_3 crecen por el transporte combinado de aniones y cationes[213, 215]. Algunos autores han atribuído la supresión del transporte de cationes y el incremento de la difusión de oxígeno en costras de alúmina debido a las adiciones de dispersoides, a la transformación de fase de la alúmina, de los óxidos metaestables θ-Al_2O_3 y γ-Al_2O_3 a α-Al_2O_3, y/o a la formación en las fronteras de grano del óxido, de compuestos que contienen Ytrio y que promueven la difusión de oxígeno. Ytrio se ha encontrado tanto en las fronteras de grano de la alúmina como en la superficie del óxido, principalmente en la forma de óxido de Y/Ti [215]. Otros autores señalan que esta transformación de fase es promovida por el cromo presente en las aleaciones FeCrAl, el cual en las etapas iniciales de oxidación forma óxidos que actúan como sitio de nucleación para la formación de α-Al_2O_3, debido al isomorfismo de este óxido con Cr_2O_3 [212].

En resumen, se considera que las aleaciones que contienen aluminio presentan una buena resistencia a gases sulfurosos, ya que Al_2O_3 reduce la penetración de azufre [177,178,199, 200, 202, 216 - 218], y a atmósferas carburizantes [218, 219], ambientes en los cuales parece ser más efectiva que Cr_2O_3. En base a lo anterior, recubrimientos de tipo aluminizado son recomendados por su resistencia a carburización [189].

2.8.3 *Efecto del Silicio*

El silicio es un elemento presente en los aceros puesto que es utilizado como desoxidante durante la fabricación de los mismos. Además de aluminio y cromo, silicio es uno de los elementos más favorables para la formación de costras protectoras de óxido. En la Figura 2.12 se aprecia el efecto de la adición de 1.5% de Si sobre la resistencia a la oxidación del acero 5%Cr 0.5%Mo. Al igual que el aluminio, puede formar la película de óxido a presiones parciales de oxígeno considerablemente más bajas que cromo[220]. Como aleante de aceros de alta aleación, los cuales forman capas superficiales de Cr_2O_3, silicio forma películas continuas de SiO_2 entre los óxidos

metálicos y la aleación que son una excelente barrera a la difusión de especies agresivas, lo cual tiene un efecto benéfico sobre su resistencia a la oxidación [221, 222]. Se ha reportado que SiO_2 es amorfo a temperaturas en el intervalo de 850°C - 1000°C[202]. Como en el caso de aluminio, el silicio actúa conjuntamente con el cromo para mejorar la resiliencia de la costra en medio ambientes agresivos[189, 201]. Sin embargo, si su concentración es baja, como en el caso de algunos aceros comerciales, no alcanza a formar la película de óxido y más bien tiene un efecto adverso sobre la protectividad de la costra, contribuyendo así a la degradación de la aleación [198]. Por ejemplo, ha sido reportado que el silicio promueve la degradación del acero 310 en medio ambientes que contienen mezclas de O_2 - S_2 [197]. En aceros austeníticos el silicio reduce drásticamente la solubilidad y la difusividad de carbono en la matriz Fe-Ni, con lo cual mejora su resistencia a la carburización[221, 223 - 226]. Por otra parte, el silicio tiende a disminuir la resistencia mecánica de las aleaciones a alta temperatura[129, 184].

Se ha señalado que se requiere de al menos 4 - 5 % Si para formar una costra externa de SiO_2[227]. Sin embargo, no pueden utilizarse esos niveles de silicio en aleaciones base níquel, ya que puede disminuir significativamente el punto de fusión, e inducir la formación de siliciuros que le causan problemas de fragilización[204]. Resultados sobre el efecto de silicio en aleaciones 20%Cr5%Ni/Nb han mostrado que parece haber una concentración óptima para cada aleación, dependiendo de la temperatura y de la atmósfera a que esté expuesta pues, por ejemplo, para esta aleación expuesta a 900°C a gases con alta concentración de CO_2, la concentración que le confiere mejor resistencia es 0.6% en peso[193, 222]. Se ha señalado que en aleaciones Ni-Cr promueve la formación de costras complejas de óxido que contienen Ni_2SiO_4, el cual resulta ser muy efectivo para limitar el transporte iónico[228]. Un efecto similar se ha observado en aleaciones Fe-Cr que contienen pequeñas cantidades de silicio [229].

En resumen, su efecto benéfico sobre la resistencia a la corrosión de las aleaciones se debe principalmente a los siguientes aspectos[227]:

- formación de costras de SiO_2 amorfo en la interfase aleación / costra de óxido, que actúan como barrera a la difusión de los iones metálicos,
- baja difusividad de oxígeno molecular en estas costras,
- parece promover la formación de la capa de óxido de cromo, y contribuye a disminuir la oxidación interna.
- SiO_2 es inerte a la sulfidación.
- disminuye la difusividad y la solubilidad de carbono en aceros austeníticos y aleaciones base níquel.
- alta flexibilidad del SiO_2 para formar silicatos modificados como resultado de la incorporación de elementos del sustrato o contaminantes del medio ambiente,
- las costras de SiO_2 tienen la propiedad de recuperarse tras su desprendimiento.
- es posible el ajuste de los coeficientes de expansión térmica de tales costras por la adición de elementos tales como germanio y boro

Hay numerosos trabajos que demuestran el efecto benéfico del silicio en materiales que experimentan oxidación a alta temperatura[41, 110, 183, 192, 227], corrosión en caliente a temperaturas de hasta 850 °C, y cierto grado de carburización y sulfidación, ya sea como elemento aleante o como constituyente de recubrimientos metálicos[178, 189, 200, 201, 225 - 227, 230, 231]. En el caso de cenizas de combustóleo, Zetlmeisl [232] ha concluído que a 650°C, silicio juega un papel más importante que aluminio en la resistencia a la corrosión de las aleaciones por cenizas de combustóleos con alto contenido de vanadio y bajo de sodio, mientras que aluminio es más importante que silicio en cenizas de alta concentración de sodio y baja de vanadio.

Se ha reportado que recubrimientos de siliciuros tienen buena resistencia a ataque por vanadio a temperaturas en el intervalo de 700°C a 900 °C [152], así como a mezclas V_2O_5 - Na_2SO_4 a temperaturas en el intervalo de 900°C a 1000 °C [233]. Estos recubrimientos son más resistentes que el cromizado o aluminizado de aleaciones base níquel expuestas a V_2O_5 y a condiciones de oxidación cíclica a 925°C [234]. También se ha reportado que recubrimientos FeSi de alto contenido de silicio exhiben buena resistencia a corrosión en la mezcla corrosiva $80\%V_2O_5$ - $20Na_2SO_4$ [160]. Aparentemente la razón del buen desempeño de costras de SiO_2 en compuestos de vanadio estriba en dos hechos: por un lado, el sistema de sales fundidas es altamente ácido y en ese tipo de sistemas las costras de SiO_2 tienen la mínima solubilidad y, por otro lado, silicio y vanadio no forman ningún compuesto[160, 227].

En cuanto a la resistencia de costras de SiO_2 en sulfato de sodio fundido, bajo las condiciones prevalecientes en turbinas de gas (sustanciales presiones de SO_x y capas muy delgadas de Na_2SO_4 condensado), éstas son pasivas a esta sal, y las reacciones de formación de silicatos solo ocurren a muy bajas presiones de SO_2 o SO_3 en el ambiente[227]:

$$\mathbf{SiO_2 + Na_2SO_4 = Na_2SiO_3 + SO_3\,(g)} \quad \mathbf{\Delta G°_{1200K} = +\,36.8\ kcal/mol}$$

$$\mathbf{2SiO_2 + Na_2SO_4 = Na_2Si_2O_5 + SO_3\,(g)} \quad \mathbf{\Delta G°_{1200K} = +\,33.9\ kcal/mol}$$

Se tienen bien entendidos los mecanismos que explican su protectividad en procesos de oxidación y carburización a alta temperatura, pero se ha considerado que no está suficientemente clara su resistencia a la corrosión en caliente[310].

2.8.4 *Efecto del Níquel*

Bajo condiciones oxidantes, Ni forma NiO, un óxido menos estable y menos estequiométrico que Cr_2O_3, y que crece a una velocidad más alta que éste[202]. Se ha reportado que níquel parece tener un efecto benéfico sobre la resistencia de aleaciones Fe-Cr-Ni a la oxidación a temperaturas elevadas. Este efecto ha sido atribuído a que níquel restringe la difusión de fierro o cromo a la interfase metal/óxido en costras de Cr_2O_3[192]. Sin embargo, se ha encontrado que el comportamiento de oxidación de aleaciones Fe-Cr-Ni es bueno cuando Ni está presente en concentraciones importantes

y en la presencia de 20% o más cromo, ya que la adición de níquel a aceros con 11-16% de cromo parece actuar en detrimento de su resistencia a la oxidación[183]. Por otra parte, el níquel mejora la adherencia y las propiedades mecánicas de la película de óxido de los aceros inoxidables, debido aparentemente a que reduce la expansión térmica diferencial entre el metal base y el óxido, reduciendo así los esfuerzos en la interfase metal/óxido durante el enfriamiento[129]. En cuanto al efecto de la adición de níquel a aleaciones expuestas a atmósferas no oxidantes, se ha señalado que este aleante contribuye a la resistencia a la carburización de la aleación[277, 231], pero que altos contenidos de níquel pueden ser peligrosos en ciertas atmósferas de este tipo, por lo que en esos casos se requiere del aleado con cromo y aluminio [192]. Por ejemplo, se ha reportado que en atmósferas que contienen altos niveles de azufre, al igual que fierro, níquel, tiene un efecto adverso sobre la resistencia a la corrosión, debido a la formación de sulfuros no protectores los cuales pueden tener bajos puntos de fusión o formar eutécticos de bajo punto de fusión con la aleación[177, 190, 235]. En la Figura 2.16 se presenta el efecto de níquel sobre la resistencia a la oxidación de varios aceros inoxidables bajo condiciones de ciclado térmico.

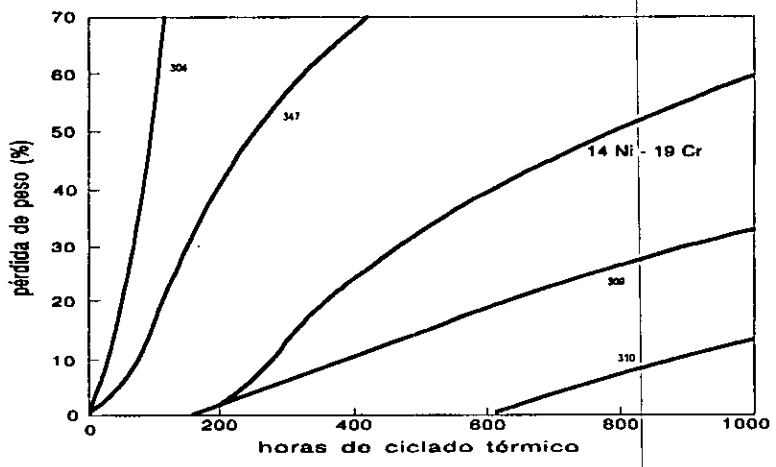


Figura 2.16 Efecto del contenido de níquel sobre la resistencia a la oxidación a 982°C de algunas aleaciones FeCrNi bajo condiciones de ciclado térmico (15 min en horno, 5 min en aire)[129].

2.8.5 *Efecto de Aleantes Menores*

Adiciones de Elementos Reactivos:

Se han realizado numerosos estudios sobre el efecto benéfico de la adición de pequeñas cantidades (0.1 - 1 % en peso) de elementos reactivos con oxígeno sobre la formación y la adherencia de las costras de óxido de cromo y aluminio formadas durante la exposición a alta temperatura de aleaciones. Ejemplos de los elementos reactivos más utilizados son Zr y los elementos de las tierras raras (Y, Ce, La, Th, Hf,

principalmente, y con menor éxito Nd, La, Sm y Gd). Estos elementos son adicionados tanto en forma metálica como en forma de óxidos. Se ha reportado que promueven la formación de una costra mas resiliente, la cual disminuye la oxidación y otros procesos de corrosión a alta temperatura, como sulfidación[189, 192, 202, 216, 217, 236, 237,329]. Asimismo, incrementan la resistencia a la oxidación tanto de aleaciones Fe-Cr, Fe-Cr-Ni y Ni-Cr, las cuales forman una costra de Cr_2O_3 [110, 198, 202, 238], como de aleaciones FeCrAl, la cual forma una costra de Al_2O_3[202,329].

Ytrio es uno de los elementos reactivos que ha recibido mayor atención por sus pronunciados efectos sobre la costra de óxido. Se ha observado que Ytrio mejora la resistencia a la oxidación a alta temperatura de aleaciones del tipo M-Cr-Al (M=Fe, Co, Ni), independientemente de la composición de la aleación, del proceso de incorporación de este elemento y de la naturaleza de la costra que forma la aleación (Cr_2O_3 o Al_2O_3), [199, 213 - 215, 236, 238 - 241, 329].

Hay el consenso de que Ytrio tiene un efecto benéfico sobre la adherencia de la costra de óxido de Al_2O_3 y se ha reportado que la influencia de ytrio sobre las propiedades de transporte del óxido está directamente relacionada con su efecto sobre la microestructura del Al_2O_3[240, 241]. La adición de óxido de ytrio también tiene un efecto benéfico similar sobre la resistencia a la oxidación, aunque menor que el de ytrio metálico[236, 238], pero tiene la ventaja de que le proporciona una resistencia mecánica más alta que la adición de ytrio metálico[180]. Este importante resultado condujo al desarrollo de las aleaciones ODS (Oxide Dispersion Strengthened) las cuales son producidas por aleado mecánico[329]. La aleación MA956, la cual ha sido evaluada en este trabajo, es una aleación de este tipo. Czyrska et. al. [212] han reportado que los dispersoides se encuentran en la aleación MA956 como $Y_3Al_5O_{12}$ y que su distribución de tamaño de partícula es bimodal con diámetros medios de 14 y 322 nm.

Han sido propuestos una variedad de mecanismos, para explicar el efecto benéfico de estas adiciones, y algunos de ellos han sido verificados experimentalmente para ciertas aleaciones dopadas bajo condiciones específicas. Aparentemente, los mecanismos sugeridos dependen de la cantidad de elemento activo o de la temperatura de oxidación, y se ha sugerido, a raíz de resultados experimentales, que el principal mecanismo de acción de estas adiciones consiste en la modificación de las propiedades de transporte del óxido[213, 214, 238, 240 - 242]. Los mecanismos propuestos sugieren que los elementos reactivos:

- actúan como sitios preferenciales de nucleación para la oxidación y reducen (en comparación con las aleaciones que no contienen estas adiciones) el contenido de cromo y aluminio necesario para formar una costra protectora de Cr_2O_3 ó Al_2O_3.
- pueden reducir la rapidez de crecimiento del óxido, ya que reducen en forma importante el transporte de cationes.
- pueden suprimir la migración de iones vía fronteras de grano ya que estos elementos se segregan en esas zonas.
- pueden promover una difusión preferencial catiónica o aniónica en la costra y, consecuentemente, inducir la formación de un óxido en una interfase preferencial.

- pueden modificar la microestructura del óxido, i.e., el tamaño de grano, los fenómenos de segregación y precipitación, la textura, la concentración de defectos iónicos, etc., y como una consecuencia pueden modificar las velocidades de difusión y mejorar su plasticidad (los esfuerzos en la costra de óxido).
- pueden modificar las propiedades mecánicas de la costra de óxido.
- pueden formar una capa de óxido interna (tal como Y_2O_3 o ZrO_2), la cual actúa como una barrera a la difusión de las especies agresivas.
- reducen la acumulación de huecos en la interfase aleación - óxido, ya que sirven como sumideros de vacancias.
- mejoran la adherencia del óxido actuando por un efecto de anclaje mecánico de la costra a través de protrusiones de óxidos que se extienden desde la costra de óxido hacia el metal subyacente.
- pueden inhibir la segregación de azufre en la interfase metal/costra.

Carbono:

Carbono puede disolverse en la matriz dependiendo de la composición y de la temperatura involucrada. Debido a que cromo es un fuerte formador de carburos ricos en este elemento, se ha reportado que en altas concentraciones carbono afecta adversamente la resistencia a la oxidación, particularmente de los aceros ferríticos y de las aleaciones FeCrAl; en los aceros austeníticos no ha sido documentado un efecto similar debido probablemente a la mayor solubilidad de carbono en la austenita que en la ferrita[183, 243]. El control del contenido de carbono es un factor importante para la resistencia a la termofluencia de los aceros inoxidables[129]. Se ha reportado también, que la adición de carbono incrementa la profundidad de sulfidación interna de aceros y aleaciones base níquel expuestas a atmósferas sulfidantes, lo cual indica que los carburos juegan un papel importante en el comportamiento de sulfidación de los materiales expuestos a altas temperaturas[196].

Elementos formadores de carburos (aleantes menores):

Algunos elementos, como Mo, V, W, Nb y Ti, son agregados a los aceros ya que ellos forman carburos, lo cual tiene una influencia importante sobre varias de sus propiedades. Deadmore [195] ha encontrado que el efecto de estos elementos sobre la resistencia a la corrosión en caliente (por sulfato de sodio) de aleaciones base níquel depende del contenido de aluminio de la aleación, ya que señala que parecen ser benéficos para altos contenidos de aluminio, pero desde inocuos hasta ligeramente nocivos para bajas concentraciones de aluminio en la aleación. Titanio y Niobio son agregados a aleaciones base níquel para mejorar su resistencia a la sensibilización intergranular, la cual es un aspecto microestructural que afecta seriamente la resistencia a la corrosión[244]. Truman y Pirt, quienes evaluaron una gran cantidad de aleaciones, señalan que estos elementos tienen muy poco efecto sobre la resistencia a la oxidación a altas temperaturas [183].

El titanio es generalmente agregado en muy baja concentración a las aleaciones para servicio a alta temperatura, por lo que se encuentra casi totalmente ligado a carburos, y en la costra de óxido se encuentra disuelto en óxidos de cromo o de Cr-Mn[219], ó en forma de TiO_2, un óxido más estable que Cr_2O_3, que usualmente se desarrolla dentro de la aleación en las fronteras de grano, debajo de la costra de Cr_2O_3 [202] o en las regiones más externas de la costra[111]. Quadakkers señala que el Ti prece incrementar la velocidad de crecimiento de las costras de Cr_2O_3 y afecta adversamente su adherencia[236]. En contraste, Santorelli et. al. [190] encontraron que la formación de TiO_2 puede mejorar la protectividad de la película de Cr_2O_3 desarrollada por aleaciones que contienen Ti tales como MA956, Udimet 720 e In 738. Clemens et. al.[245] han precisado que adiciones de Ti de hasta 2% en peso no tienen efecto significativo sobre la oxidación isotérmica en el intervalo de 950°C - 1100°C de aleaciones NiCrAlY, pero que sin embargo tiene un efecto adverso bajo condiciones de ciclado térmico.

Fujikawa ha concluído que el contenido de niobio es la causa de la mejor resistencia a la corrosión por mezclas V_2O_5 - Na_2SO_4 en el intervalo de 600°C a 800°C, del acero 347H en comparación con el acero 304H (el cual no contiene elementos estabilizadores) y el 321H (el cual contiene Ti). Al parecer niobio no difunde como titanio para formar parte de la costra de óxido y promueve la formación de costras tipo espinel que contienen Fe, Cr y Ni [100]. Asimismo, ha sido reportado que adiciones de niobio promueven la formación de la capa de óxido del acero 310 expuesto a medio ambientes que contienen mezclas de O_2-S_2 [197, 198]. Sin embargo, en atmósferas de baja actividad de azufre, los carburos de niobio influyen sobre el modo de corrosión interna, ya que actúan como núcleos para la precipitación de sulfuros, promoviendo el ataque por sulfidación de la aleación[218].

Manganeso:

El manganeso se agrega a los aceros durante la producción en cantidades pequeñas (como desoxidante), razón por la cual está presente siempre en algún grado. De acuerdo con Stott[111, 202] este elemento generalmente tiene una influencia nociva sobre la resistencia a la oxidación de aleaciones que forman costras de Cr_2O_3, ya que no apoya el desarrollo de la costra de óxido y sí es muy habil para difundir rápidamente (más rápido que cromo o fierro) a través de ella para formar una capa de $MnCr_2O_4$ sobre la superficie externa del óxido. Truman y Pirt [183] han concluído que este aleante es inocuo cuando se agrega en cantidades menores al 2%, pero que tiene efectos adversos en mayores concentraciones en aleaciones expuestas a atmósferas oxidantes. Ha sido reportado que manganeso promueve la degradación de aleaciones Fe-Cr-Ni en medio ambientes que contienen mezclas de O_2-S_2, y O_2-S_2-C, y que, aparentemente, la sulfidación y la corrosión se incrementan con el contenido de Mn en la aleación[197, 198, 200, 218]. Se ha encontrado que la adición de 1% de Mn a una aleación Fe-26%Cr causa un incremento en su velocidad de oxidación a 870°C y 1090°C debido a la formación del espinel $MnO \bullet Cr_2O_3$, a través del cual la difusión de

oxígeno es más rápida que en Cr_2O_3 [246]. En contraste, otros autores reportan que ha sido detectado en costras protectoras de óxido en la forma de $MnCr_2O_4$[192, 219].

Molibdeno:

La presencia de Mo en una aleación parece ser nociva para su resistencia al ataque por mezclas de sulfato de sodio y pentóxido de vanadio[247]. Otsuka et. al. [172] han atribuido a la presencia de molibdeno en el acero 316, su menor resistencia a la corrosión que las de los aceros 321 y 347 expuestos a mezclas 80%V_2O_5 - 20% Na_2SO_4 en una atmósfera simulada de gases de combustión a 600°C, y han sugerido que la causa de su velocidad de corrosión más alta es la formación de una costra de óxido muy defectuosa con pobre adherencia bajo condiciones de variaciones de carga de la caldera. Samms y Smith[247] también atribuyen el mejor comportamiento del acero 347 en relación al del 316 a la falta de Mo del acero 347. Se ha reportado que pequeñas cantidades de este elemento pueden ser toleradas en aceros inoxidables a altas temperaturas, pero que cantidades importantes (2 -3 % en aceros austeníticos como los del tipo 316 y 317) pueden conducir a la destrucción severa del óxido, dando como consecuencia la oxidación catastrófica de la aleación [189]. Al parecer la concentración crítica de Mo depende del contenido mismo de Mo y del de cromo (en el caso de aceros) o del de níquel (en el caso de aleaciones base níquel), y de la temperatura[192, 248]. También se ha señalado que el efecto de Mo depende de si el MoO_3 que se forma se acumula o es removido por la atmósfera fluyendo; por ejemplo, se ha reportado que la aleación N06333 (45%Ni, 3% Mo) mostró muy buen desempeño en gases a 1190°C producto de la combustión de gas, pero que es muy posible que bajo condiciones de estancamiento, esta aleación presente oxidación catastrófica[248] . Mo es agregado a aleaciones base Ni para mejorar su resistencia a medio ambientes fuertemente reductores, y para mejorar su resistencia a corrosión localizada [244]. Respecto al papel de Mo en este tipo de aleaciones, se ha reportado que las de alto níquel son las menos sensibles a los efectos adversos del Mo en ambientes oxidantes[248], pero que bajo condiciones de exposición a sulfato de sodio, la presencia de Mo y de W incrementa la solubilidad de NiO en esta sal, por lo que estos aleantes se consideran nocivos para la resistencia a la corrosión en caliente[249].

Nitrógeno:

Este elemento es agregado para mejorar la resistencia mecánica de las aleaciones a alta temperatura[129]. Truman y Pirt[183] concluyeron que, al igual que Cu y Co, nitrógeno tiene relativamente poco efecto sobre la resistencia a la oxidación de las aleaciones, mientras que Hamer y Skarda[110] atribuyen la mejor resistencia del acero 304 modificado a su microaleado con N, Si y Ce.

2.9 Selección de Materiales como Alternativa de Solución al Problema de Corrosión por Cenizas del Combustible.

Todos los materiales tienen sus limitaciones, y la solución a los problemas a alta temperatura es a menudo un compromiso entre una selección cuidadosa de materiales entre los que están disponibles, el control del proceso en el cual se encuentra operando el material, mejores especificaciones de diseño, y su costo. El primero de estos factores requiere del conocimiento de los procesos de degradación a los que puede estar sujeto el material durante operación. El segundo requiere conocer el efecto de las variables del proceso sobre dichos procesos de degradación para poder establecer límites seguros de operación para los componentes. El tercer factor involucra el reconocimiento de las restricciones mecánicas a alta temperatura de los materiales. En cuanto al factor costo, la identificación del material más adecuado involucra el cálculo de todos los costos asociados a los materiales candidatos sobre el ciclo de vida del componente, tales como vida esperada de servicio, costo de instalación, incluyendo la remoción de los materiales fallados, y costos anuales de operación y mantenimiento[2]. En algunos casos, en los cuales el medio ambiente es de características agresivas tales que no existe un material que las soporte durante la vida de servicio de la planta, es incluso razonable aceptar que el componente tendrá una corta vida útil con un alto factor de confiabilidad y que tendrá que ser reemplazado en un período de tiempo que puede ser previsto.

El control de la corrosión por cenizas del combustóleo ha sido intentado a través de diversos métodos, ninguno de los cuales ha sido completamente satisfactorio. En 1959, se llegó a la conclusión de que ninguna de las aleaciones disponibles que eran resistentes a alta temperatura podía ser recomendada para uso bajo todas las condiciones de esfuerzo y temperatura que existen en la zona de alta temperatura de calderas y turbinas de gas que utilizan combustóleo[47]. Después, en 1973 de Santis[250] concluyó que la corrosión a temperaturas mayores a 600ºC era aún un problema irresuelto, y que a pesar de la intensiva labor de investigación realizada hasta entonces, no se había encontrado aún una solución metalúrgica o de cualquier otro tipo. En los años 70´s y 80´s, las líneas de investigación para atacar el problema de corrosión a temperaturas elevadas por cenizas del combustóleo se dirigieron con mayor interés hacia la optimación de formulaciones de inhibidores de corrosión adicionados al combustible o rociados en la flama o en los gases de combustión, que modificaran tanto las propiedades corrosivas como el potencial de formación de escorias duras de los depósitos [22, 24, 96 - 98, 203, 247, 251, 252], a la formulación y el desarrollo de técnicas para la aplicación de recubrimientos con mejor resistencia a la corrosión que el material base [89, 100, 113, 205, 206, 253], y a la implementación de medidas de control de algunos factores operacionales[21, 22, 24, 42, 84, 92, 123, 203, 251]. Los primeros han tenido un éxito limitado y a veces cuestionable o no reproducible y con algunas desventajas por el incremento de sólidos en la caldera. La formulación química de recubrimientos en sí misma ya no era desde entonces un gran problema, pero sí sus propiedades de adherencia y de modificación del patrón de transferencia de calor, así como su aplicación económica, por lo que en este campo se ha avanzado bastante lentamente en el caso de calderas (aunque con bastante éxito en turbinas de gas que utilizan gas o

diesel). La filosofía de las medidas operacionales para el control de la corrosión vigente es también la que desde entonces se visualizó (básicamente, control de exceso de aire y de la temperatura de metal), pero éstas no siempre son fáciles de implementar ya que se requiere de instrumentación adecuada y de su óptimo funcionamiento. Respecto a la selección de materiales como método de control de la velocidad de corrosión, éste ha sido parcialmente satisfactorio a través del uso de aleaciones, tanto base hierro como base níquel, más resistentes a la exposición a elevadas temperaturas[520]. Sin embargo, ninguna aleación es resistente a la corrosión a alta temperatura por todo tipo de cenizas, por lo que la selección debe considerar el tipo de ceniza y el intervalo de temperatura en que opera el componente.

A continuación se presenta en forma resumida la evolución que han tenido los materiales para la zona de alta temperatura de calderas que utilizan combustibles fósiles. Se dedica especial atención a los principales tipos de aleaciones que han ofrecido mejores resultados en el intento por resolver o controlar vía materiales el problema de la corrosión por depósitos de ceniza del combustible.

Desde el punto de vista de materiales, antes de 1970 el diseño de tubos de caldera se hacía sobre la base de propiedades mecánicas, y se consideraba una tolerancia para corrosión dentro de un factor de seguridad[113]. La aleación predominante durante los años 50´s y principios de los 60´s, operando en ese entonces con temperaturas de vapor de hasta 540°C, era el acero ferrítico de baja aleación 1.25Cr0.5Mo; durante los años 60´s se introdujo el acero 2.25Cr1Mo; ambos materiales mostraron en general un desempeño satisfactorio en el intervalo de temperaturas de metal de 450°C a 570°C[37, 255]. La necesidad de aceros con mejores propiedades mecánicas y mayor resistencia a la corrosión por vapor de agua para las calderas de mayor capacidad, fue la causa de que se adoptaran en los diseños aceros más aleados como los aceros austeníticos del tipo 18Cr-8Ni (tipos 304, 316, 321 y 347), los cuales tienen mejores propiedades mecánicas y mayor resistencia a la oxidación a alta temperatura que los aceros de baja aleación, y son menos caros que las aleaciones base níquel, razón por la cual han sido utilizados desde entonces en la tubería de sobrecalentador y recalentador de calderas convencionales que utilizan combustibles fósiles[37].

La persistencia del problema de corrosión por cenizas del combustóleo, renovó el interés en la solución del mismo a través de la identificación de los materiales más adecuados para soportar las condiciones de operación de las calderas que utilizan combustóleos con altas proporciones de metales alcalinos, azufre y/o vanadio. De hecho, este enfoque fue el adoptado en las centrales inglesas, por considerarlo como el más efectivo, dado el estado del conocimiento que se tenía sobre el problema[113]. A mediados de los 70´s, en las calderas inglesas que operaban con combustóleo, se trató de disminuir los problemas de corrosión externa de los tubos de sobrecalentador, utilizando aceros ferríticos con 12 % de cromo ya que se consideraba entonces que los aceros austeníticos del tipo 18% Cr 12%Ni exhibían menor resistencia a este medio ambiente, y determinaron la temperatura umbral más allá de la cual se acelera la

corrosión de varias aleaciones (aunque debe tenerse en cuenta que los depósitos de ceniza de las centrales inglesas, al menos los reportados en esa época, eran ricos en sulfatos alcalinos)[92, 107].

Halstead publicó en 1969 [71] y 1970 [94] interesantes artículos donde abordó algunos aspectos químicos y termodinámicos de la corrosión del lado de los gases de tubos de calderas que utilizan combustóleo. En el segundo de ellos[94] reporta ya datos comparativos de aleaciones, obtenidos en pruebas en una caldera inglesa durante 9,500 horas, a partir de los cuales considera un gran avance el haber ya establecido que los aceros ferríticos con 9 a 12% de cromo eran más resistentes que los aceros austeníticos del tipo 18Cr8Ni, a temperaturas de metal del orden de los 600°C. Aunque no menciona la composición de los depósitos a los que los aceros estuvieron expuestos, generaliza la conclusión de que mientras mayor sean los contenidos de Cr y Ni en el acero, mayor será la velocidad de corrosión por cenizas del combustóleo, es decir, plantea una relación lineal entre la velocidad de corrosión y la suma de Cr + Ni. Holland et. al.[24] confirmaron el mejor desempeño del acero 9Cr1Mo en el intervalo de 500°C a 650°C, con relación al acero austenítico tipo 316, a la aleación Eshette 1250 y a un acero 12Cr. Sus pruebas involucraron la exposición de sondas de corrosión durante 1000 horas en una central inglesa en las que se utilizó un combustóleo con 90 ppm V, 95 ppm Na y 3.34% S, el cual produce depósitos en los que el compuesto mayoritario es Na_2SO_4.

A mediados de los años 70´s se desarrolló el acero 9Cr1Mo modificado (ASME SA335 P91), que de los aceros ferríticos especificados por el código ASME para tubería de presión, es el que soporta los más altos esfuerzos. Esta composición fue modificada por investigadores japoneses en los 90´s para conseguir una más alta resistencia a la ruptura, desarrollándose los aceros 9Cr0.5Mo1.8WNbV (NF616) y 11Cr0.4Mo2W1CuNbV (HCM12A), con el objetivo de que fuesen aplicados a los componentes para alta temperatura en las futuras calderas ultra supercríticas bajo condiciones de vapor de 29.4 MPa/625°C, o posiblemente más altas[256].

Desde el punto de vista de selección de materiales, el uso de aleaciones base Fe y base Ni con alto contenido de cromo, como solución al problema de corrosión por depósitos, ha sido la tendencia que ha obtenido cierto éxito[4, 37, 130]. Ya en 1961, Whitthingham[44] señalaba que la resistencia a la corrosión de los aceros del sobrecalentador se incrementa con el contenido de cromo, y que aleaciones de alto cromo son más resistentes que aleaciones base Ni a depósitos producto de la combustión de combustóleos con bajo contenido de vanadio; esta menor resistencia de las aleaciones base Ni se ha atribuido a que este tipo de depósitos causan sulfidación a aleaciones con alto contenido de níquel[277, 196]. Para elementos de caldera no refrigerados directamente por el vapor (soportes y espaciadores de tubos), a mediados de los años 70´s, Baker et. al.[92] propusieron el uso de aleaciones tales como Sichromal (acero ferrítico con 25% Cr, 1% Al, y 1% Si), aceros austeníticos con 25-30% Cr y 20% Ni, y aleaciones CrNi tales como Inconel 671 e Inconel 657. Sin embargo, el alto costo de las aleaciones con alto contenido de cromo, así como las dificultades en su fabricación, limitaron su uso hasta los años 70´s, pero a partir de

entonces se han realizado enormes avances en la fabricabilidad y las propiedades mecánicas de estas aleaciones resistentes a altas temperaturas, por lo que actualmente se dispone de una enorme variedad de materiales que pueden satisfacer los requerimientos de resistencia mecánica y de resistencia a la corrosión a temperaturas elevadas.

Desde los años 50´s la temperatura de vapor se ha mantenido sin cambio en las calderas convencionales, debido al problema de falta de materiales resistentes a los productos de combustión, de modo que los materiales mencionados (aceros T11 y T22, y aceros del tipo 18Cr8Ni) que desde entonces se especificaron para tubería a presión de caldera, son los que se siguen utilizando en los diseños que se encuentran operando actualmente.

Para los componentes no refrigerados, en los diseños convencionales de calderas se encuentran especificadas usualmente aleaciones como AISI 304, 309, 310 y 316, HK-40 y ACI tipo HH[45], mientras que en los diseños más recientes se han estado instalando aleaciones del tipo 60%Cr-40%Ni, SA297-HH (24-28%Cr, 11-14%Ni, 2% Mn, 2%Si, 0.5%Mo), y SA351-CFC8C (18-21%Cr, 9-12%Ni, 1.5% Mn, 2% Si, 0.5% Mo) [257].

Aleación 50 Cromo 50 Níquel :

Esta aleación se desarrolló en los años 70´s para combatir el problema de corrosión por cenizas del combustible. Swales reportó un buen número de casos en refinerías y plantas petroquímicas, en los que esta aleación mostró un excelente desempeño en componentes no refrigerados expuestos a temperaturas menores a 900°C[258]. También Antikain et. al.[32] reportaron su excelente desempeño y el de aleaciones FeCrAl en el intervalo de 700°C a 800°C, al ser expuestas a depósitos sintéticos con proporción V_2O_5/Na_2SO_4 de 87/13 en peso, y en depósitos de caldera con proporción V_2O_5/Na_2O de 37.5/7.2 en peso. Sedriks[259] reportó que esta aleación tuvo una pérdida de peso por corrosión a 750°C en mezclas 80% V_2O_5/20% Na_2SO_4 4 veces menor al acero 304 y 3 veces menor al acero 310. Demo[125] reporta velocidades de corrosión de 10 y 20 mpy para la aleación 50Cr50Ni para niveles de Na(K) + V en el combustóleo de 150 y 250 ppm, respectivamente. Teraube[139] reportó velocidades de corrosión de la aleación 50Cr50Ni menores a 0.25 mm/3000 horas a temperaturas de metal en el intervalo de 600 a 725°C en productos de combustión a 1140°C de un combustóleo con 3.3% S y una proporción V/Na=3.3. Rahoi reportó velocidades de corrosión de esta aleación de 1.9 mpy después de 32 meses de operación en una carboeléctrica[254]. Meadowcroft[7] reporta una velocidad de corrosión (también bajo condiciones de operación de una central carboeléctrica) de una aleación 50Cr50Ni mucho menor que la de los aceros austeníticos típicos de caldera de la serie 300; sin embargo, considera que no es un material atractivo porque es una aleación de dos fases fabricada por metalurgia de polvos, lo cual la hace muy

cara, por lo que propuso el desarrollo de aleaciones con 30-40% Cr, que sean más resistentes que el acero 310, pero más baratas que las del tipo 50Cr 50Ni.

Otra solución al problema de altas velocidades de corrosión que se ha implementado para componentes no refrigerados expuestos a alta temperatura son los recubrimientos metálicos. La composición de los recubrimientos que han mostrado cierta efectividad involucra altos contenios de cromo o silicio[113, 160, 230, 253].

Tubos coextruídos:

En cuanto a materiales alternativos, en la década de los años 70´s se desarrollaron tubos coextruídos. El interés en estos materiales era el de disminuir las severas velocidades de corrosión que presentaban los tubos de la pared del hogar y los del sobrecalentador y recalentador. El desempeño de estos materiales fue evaluado durante casi 30,000 horas de operación, en calderas que utilizaban carbón[260] con capacidades de 200 a 550 Mw en Gran Bretaña. Para la pared del hogar se usaron combinaciones de 304/acero al carbón y 310/acero al carbón (no se usaron inoxidables en la parte interna por el riesgo de corrosión bajo esfuerzo) logrando reducciones hasta en un orden de magnitud en la velocidad de corrosión. En vista del buen desempeño de las aleaciones del tipo 50Cr50Ni, éstas fueron consideradas para la sección externa de tubos coextruídos. Para la zona del sobrecalentador y recalentador, se utilizaron 310/Esshete 1250 y 50Cr50Ni/Incoloy 800, como alternativa al acero 347H, con bastante éxito, ya que la velocidad de corrosión disminuyó por un factor entre 3 y 5 en el caso del acero 310 y de un orden de magnitud con el 50Cr50Ni [92]. También fueron reportados buenos resultados con tubos coextruídos Incoloy 800H/Inconel 671, los cuales fueron evaluados en una prueba de 22,000 horas en una caldera alemana que utilizaba carbón[261]. A fines de los 80´s, Bolt evaluó diversos tubos coextruídos fabricados con aleaciones con contenidos de cromo entre 25 y 50% cromo para la sección externa y comparó su desempeño con el del acero 347H. Las expuso durante 2000 horas en una caldera experimental que utilizó un combustóleo más parecido al mexicano que el utilizado en las centrales inglesas y alemanas, ya que contenía 200 ppm V, 50 ppm Na y 2.2% S. Sus resultados muestran que la operación con variaciones de carga tiene efectos muy pronunciados sobre la velocidad de corrosión del acero 347H, y que la resistencia a la corrosión se incrementa con el contenido de cromo en la aleación[88].

El alto costo de este tipo de tubos compuestos (del orden de 1.5 veces mayor al costo de un tubo fabricado con el componente más caro [92]) fue la principal limitación para su uso, pero desde el punto de vista metalúrgico, representan una buena alternativa, por lo que es interesante evaluar materiales que puedan representar una opción atractiva para el componente externo del tubo. De hecho, los excelentes resultados obtenidos con estos materiales impulsaron en forma importante el desarrollo de tubos coextruídos, y actualmente se dispone de una gran variedad de combinaciones para servicio en diversos medio ambientes agresivos[5, 113, 260, 262]. Para considerarlos como una alternativa a los materiales convencionales instalados en

los diseños que se encuentran en operación, es preciso evaluar su resistencia a la corrosión por las cenizas generadas en cada sistema específico.

Aleaciones FeCrAl :

Las aleaciones FeCrAl se encuentran entre los materiales metálicos más resistentes a oxidación a temperaturas de hasta 1100°C [212, 213]. Su contenido de aluminio (≈ 5%) conduce a la formación de una costra de óxido superficial de alúmina, la cual crece lentamente y que inhibe en buena medida la subsecuente degradación de la aleación.

Debido a sus pobres propiedades mecánicas, las aleaciones FeCrAl son principalmente utilizadas para componentes en los cuales el principal requisito al material es la resistencia a la oxidación más que la resistencia a la fluencia. Su rango de aplicación puede ser extendido a componentes altamente esforzados si se mejoran sus propiedades mecánicas a altas temperaturas[203] . El intento por conseguir esta combinación de buenas propiedades mecánicas con una alta resistencia a la oxidación a alta temperatura condujo al desarrollo de las aleaciones base FeCrAl reforzadas por dispersión de óxidos (ODS). Las partículas dispersoides (p.ej. Y_2O_3), las cuales son incorporadas en el material por aleado mecánico en cantidades del orden de ≈ 0.5 % en peso, tienen una estabilidad termodinámica más alta que partículas tales como carburos o la fase γ', que están presentes en aleaciones convencionales. Debido a esto, el efecto de los dispersoides es retenido hasta temperaturas más altas, y con ello se consigue que las aleaciones ODS posean una alta resistencia a la termofluencia. Se ha reportado además, que las aleaciones ODS FeCrAl son superiores a aleaciones no-ODS con la misma composición base, en cuanto a la oxidación selectiva de Al, su velocidad de crecimiento y su adherencia[236]. Esta ventaja ha sido atribuída a la adición de pequeñas cantidades de elementos reactivos, que como ya se había mencionado en la sección anterior, tienen un efecto positivo sobre la resistencia a la oxidación [203, 213] . De esta manera, las aleaciones ODS están actualmente siendo consideradas como materiales de construcción para una variedad de aplicaciones tecnológicas que implican condiciones demandantes de esfuerzos y medio ambientes corrosivos, tales como turbinas de gas, máquinas diesel e intercambiadores de calor, componentes estructurales del sistema de combustión de calderas y los derivados de la gasificación del carbón[113, 180, 215, 225, 236, 263].

2.10 Particularidades de la Corrosión por Cenizas de Combustóleos Pesados con Alto Contenido de Azufre.

A diferencia de la mayoría de las calderas a nivel mundial en las que se utilizan combustóleos de bajo contenido de vanadio y azufre y relativamente alto contenido de sodio, en la mayoría de las calderas mexicanas se utilizan combustóleos más pesados y con mayor cantidad de azufre y vanadio (la excepción sería las que queman combustóleo importado o mezclas de éste con el mexicano). Esta diferencia se refleja en la composición los depósitos que se forman sobre las superficies de intercambio de calor. Por consiguiente, en las primeras la corrosión por cenizas es básicamente debida a sulfatos alcalinos con pequeñas concentraciones de vanadatos de sodio (fundamentalmente de baja proporción V/Na), y es en este tipo de cenizas o mezclas sintéticas con composición similar que se han llevado a cabo la mayoría de los estudios reportados en la literatura. En contraste, en la mayoría de las calderas mexicanas la corrosión por depósitos de ceniza es fundamentalmente debida a vanadatos de sodio con proporción V/Na= 6 que participan en el proceso de corrosión en presencia de atmósferas con altos contenidos de SO_2 y SO_3 y partículas carbonosas producto del alto contenido de asfaltenos de los combustóleos pesados. En este último tipo de cenizas se han realizado bastante menos estudios comparativos de resistencia a corrosión de aleaciones.

En el caso de los que utilizan combustóleos con contenido medio de azufre, y por lo tanto, también de contenido medio de vanadio, como es el caso de Japón e Italia, las regulaciones ambientales para disminuir las emisiones de óxidos de azufre y de nitrógeno han obligado a la operación con bajos excesos de aire, lo cual ayuda al control de la corrosión por vanadio [6, 20, 264]. En nuestro país las regulaciones ambientales han sido un tanto estrictas en algunas plantas, pero con todo, los niveles de vanadio y azufre en el combustible que se quema en esas plantas son tan altos, que el problema de altas velocidades de corrosión continúa afectando la vida de los materiales de la caldera. Además, la alternativa de utilizar mezclas de combustóleos que resulten en uno de menor contenido de azufre y vanadio (en las plantas más sujetas a los controles ambientales), aparentemente no eliminará el problema de corrosión externa de los aceros, ya que en algunas de estas mezclas no se abate el contenido de asfaltenos[11], sino por el contrario, algunas mezclas parecen mostrar cierta incompatibilidad, que resultan en estratificaciones en los tanques de almacenamiento y en cambios bruscos en la combustión[35]. Estos cambios frecuentemente conllevan la emisión de numerosas partículas inquemadas, las cuales pueden propiciar problemas de corrosión por depósitos asistida por carburización ó por carburización/sulfidación[6, 28, 30, 31, 33, 34]. El desarrollo de procesos de carburización y sulfidación, no esperados que ocurran en calderas que utilizan combustóleo, obliga a revisar la especificación de aleaciones para la zona de alta temperatura, ya que en tales casos, éstas deben ser resistentes tanto a la corrosión por depósitos de ceniza como a la carburización y a la sulfidación.

2.11 Dificultades con la Extrapolación de Resultados de Desempeño de Aleaciones en Atmósferas de Gases de Combustión.

Hay muchas investigaciones con resultados interesantes, en las que se han llevado a cabo numerosas evaluaciones comparativas de materiales en el laboratorio o en planta con el objetivo de obtener criterios guía de selección, pero que al no documentar todos los factores involucrados en la prueba hacen difícil la extrapolación de los valores de velocidad de corrosión determinados, o al menos éstos deben ser tomados con reserva. Algunas de estas evaluaciones tienen la particularidad de que fueron realizadas en tiempos muy cortos; en cierta forma esto puede haber sido razonable cuando involucraron el uso de técnicas muy sensibles en la determinación de la velocidad de corrosión, pero la extrapolación debe tomar en cuenta este parámetro de la prueba[64, 103 - 105, 151, 152, 168, 175]. Otras han sido realizadas en planta o en cámaras de combustión experimentales durante tiempos razonables por lo que las tendencias de comportamiento de las aleaciones son más confiables, aunque para su extrapolación debe considerarse las características del combustible utilizado[24, 32, 63, 84, 87, 89, 94, 99, 102, 106, 123, 138, 139, 265].

Este es uno de los principales problemas con muchos de los datos de corrosión publicados a la fecha, ya que no pueden ser usados directamente por diseñadores o por operadores de planta, debido a que la metodología usada para obtener estos datos no es reportada y no son descritos detalles importantes relacionados con los parámetros experimentales. Ya Bellan y Elgobashi [46] hicieron notar esta falta de información cuantitativa bien caracterizada sobre la corrosión por un cierto compuesto bajo una variedad de condiciones, debido en parte a la falta de procedimientos de prueba estandarizados y, de hecho, recomendaron compilar la información cuantitativa que existía para detectar cuales eran las necesidades de investigación que aún se requerían para mejorar la comprensión del fenómeno.

Por otra parte, el diseño de experimentos de laboratorio que simulen aspectos críticos de la operación de la planta bajo condiciones reales deberá tomar en cuenta la necesidad de generar resultados que puedan ser reproducidos tanto por el mismo laboratorio como por otros laboratorios, lo cual es muy importante porque con métodos de prueba reproducibles se podría disponer de una base de datos útiles, pero sin ellos, la validez de los datos es cuestionable. A este respecto, Baxter et. al.[150, 266] han insistido en la necesidad de desarrollar una estandarización para las pruebas de desempeño de materiales sometidos a temperaturas elevadas bajo condiciones corrosivas específicas, y en que la metodología a desarrollar incluya la forma en que los datos deben ser reportados. También Kihara et. al. [264] y Cutler et. al. [86] habían ya señalado el hecho de la gran dispersión de resultados de velocidades de corrosión por cenizas del combustible de los diferentes materiales reportados, y lo atribuyen a la enorme complejidad del fenómeno, en cuanto a la gran cantidad de factores involucrados (en la composición del combustible, condiciones operacionales y características de diseño), lo cual no siempre permite realizar predicciones para condiciones un tanto distintas.

Por ejemplo, Dooley reporta[3] que el acero 310 exhibe una resistencia a la corrosión mayor por un factor de 3 que los aceros ferríticos, aunque no precisa el contenido de cromo en los aceros ferríticos con los que lo compara. Asimismo, Dooley[3] menciona que la aleación 50Cr50Ni, la cual se usa generalmente en tubos coextruídos, mostró excelente resistencia a la corrosión a temperaturas menores a 700°C, pero no precisa en que tipo de depósito de ceniza (i.e., si tiene alto contenido de sulfatos o de vanadio).

El cada vez menor grado de calidad de los combustóleos que se utilizan actualmente ha continuado limitando la temperatura máxima de vapor de las calderas, a pesar de que ya hay una gran diversidad de aceros especiales y aleaciones base níquel con las propiedades mecánicas adecuadas para operación a altas temperaturas y altas presiones[37]. Debido al interés de los usuarios de combustibles residuales, muchas de las investigaciones que se han realizado se han enfocado a encontrar materiales de construcción que soporten el ambiente corrosivo. Esta orientación de la investigación en el tema condujo a enormes esfuerzos dedicados a la evaluación de la resistencia a la corrosión de muy diversas aleaciones resistentes a alta temperatura, con la idea de encontrar un material útil o de obtener resultados que indicaran la dirección en la que debería hacerse trabajo de desarrollo de materiales más resistentes[41, 102, 152, 267 - 278]. Este trabajo propició además que fueran saliendo a flote los numerosos factores involucrados que debían ser tomados en consideración (interacciones complejas de los productos de combustión, cantidad de ceniza, temperatura de la superficie metálica, temperatura y velocidad y tiempo de residencia de los gases de combustión, ciclado térmico, etc.).

El desarrollo de aleaciones para resistir los esfuerzos y el medio ambiente corrosivo de una caldera es una tarea compleja, y es un hecho conocido que las aleaciones que tienen las mejores características de resistencia a la corrosión por cenzias del combustible, usualmente poseen las propiedades mecánicas mas pobres[32, 127, 138, 139], y que no existe una aleación cuyo desempeño sea satisfactorio para toda la gama de depósitos que pueden ser formados. El desarrollo de aleaciones más sofisticadas y el entendimiento de que hay que buscar soluciones específicas para cada caso, ya que no hay aleación ni grupo de aleaciones resistentes a cualquier condición corrosiva, ha puesto de nuevo el énfasis en la importancia de la selección adecuada de los materiales.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

CAPITULO 3

PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES Y METODOS ANALITICOS

A través de esta investigación se llevó a cabo una evaluación comparativa de la resistencia a la corrosión a alta temperatura de una serie de aleaciones, las cuales fueron expuestas a diferentes depósitos de ceniza de combustóleo pesado colectados de la zona de alta temperatura de calderas utilizadas para la generación de electricidad. En este capítulo se describen las aleaciones evaluadas, las características de los depósitos de ceniza probados, la técnica experimental utilizada y los métodos empleados para la evaluación de la corrosión experimentada por los materiales, así como los análisis que fueron realizados a las probetas después de haber sido expuestas a los depósitos de ceniza.

3.1 Metodología para el Estudio de la Corrosión de las Aleaciones.

La metodología que se utilizó para estudiar el comportamiento de las aleaciones expuestas a alta temperatura a cenizas de combustóleo involucró la caracterización de las aleaciones evaluadas y de los depósitos de ceniza utilizados como agentes corrosivos, la evaluación de la resistencia a la corrosión de las diversas aleaciones, el análisis de sus productos de reacción así como la caracterización microscópica del proceso de corrosión experimentado por el material. A continuación se enumeran las diversas etapas de la experimentación llevada a cabo y en las secciones subsecuentes de este capítulo se describen en más detalle los procedimientos y técnicas utilizadas :

Para la verificación de la especificación de las aleaciones evaluadas
- Determinación de su composición química elemental

Para la caracterización de los depósitos de ceniza del combustóleo:
- Documentación de sus características macroscópicas
- Caracterización química
- Determinación de las especies químicas mayoritarias
- Análisis térmico diferencial
- Documentación de la morfología de las principales fases que los constituyen

Para la realización de los ensayos de oxidación/corrosión:
- Pulverización de los depósitos de ceniza
- Obtención y preparación metalográfica de las probetas
- Obtención de peso y dimensiones iniciales de las probetas
- Exposición de las aleaciones a los depósitos de ceniza a las temperaturas de prueba

Para el análisis de los productos de corrosión:
- Extracción de los productos de corrosión
- Pulverizado
- Análisis por difracción de rayos x

Para la determinación de la cantidad de corrosión/oxidación:
- Extracción de los productos de oxidación/corrosión
- Obtención de peso y dimensiones finales
- Determinación de la cantidad de oxidación/corrosión (pérdida de peso)

Para la caracterización del proceso de corrosión:
- Preparación metalográfica de una de las probetas de las aleaciones expuestas a condiciones de prueba seleccionadas, previamente encapsulada en sección transversal en bakelita
- Observación de las características del ataque corrosivo al microscopio electrónico de barrido
- Microanálisis de las probetas corroídas y de su costra de productos de corrosión
- En su caso, determinación de la magnitud de ataque interno experimentado por las aleaciones

3.2 Aleaciones Evaluadas

El grupo de materiales considerado, y cuya composición química nominal se presenta en la Tabla 3.1, incluye aceros de baja aleación y de contenido medio de cromo, aceros inoxidables ferríticos y austeníticos, aleaciones base níquel y una aleación Fe-Cr-Al. Se realizó el análisis químico elemental de muestras tomadas de cada aleación para verificar que satisficieran la especificación. El contenido de metales se obtuvo en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer 5000, observando los métodos ASTM D-1971[279] y E-1024[280]. El contenido de carbono y azufre se realizó en un Analizador Elemental LECO CS-244 de acuerdo con el método ASTM E-1019[281]. Para la determinación de fósforo se utilizó el método E-1070[282].

Como puede verse en la Tabla 3.2, se seleccionaron aleaciones comúnmente utilizadas en la zona de alta temperatura de calderas que queman combustóleo y otras aleaciones comerciales que pueden ser una alternativa a las ya utilizadas en los diseños convencionales. Por ejemplo, en lo que se refiere a materiales alternativos para tubería de caldera, se evaluó un acero ferrítico de contenido medio de cromo, del cual se ha reportado un buen desempeño en calderas japonesas[264] como alternativa a los aceros de baja aleación CrMo, o a los austeníticos inoxidables para condiciones en las que no se requieran las propiedades mecánicas de éstos, sino una resistencia a corrosión mejor o al menos comparable. En la Tabla 3.2 se ha incluido la temperatura máxima de servicio en aire tanto bajo condiciones isotérmicas como de ciclado térmico. Estas temperaturas pueden servir como una guía, pero debe considerarse que pueden ser menores cuando la atmósfera a la que son expuestas las aleaciones contiene contaminantes o cuando hay sales fundidas presentes.

Asimismo, la inclusión de aceros inoxidables tuvo como objetivo verificar si existe alguna diferencia, en cuanto a resistencia a la corrosión por cenizas, entre aceros del tipo 18Cr 8Ni tales como los grados 304H, 316H, 321H y 347H, los cuales son aceros comúnmente especificados para tubería de sobrecalentador y recalentador en las calderas mexicanas de mayor capacidad. Hay mucha discrepancia en los datos reportados en la literatura, en cuanto a su desempeño relativo, p. ej., Meadowcroft[113] menciona que no hay diferencia significativa entre ellos en ese aspecto (±25% bajo condiciones de pruebas en calderas que utilizan carbón), mientras que autores japoneses enfatizan la mejor resistencia del acero 347H (desarrollado para mejor resistencia a la oxidación por vapor) en una amplia variedad de cenizas sintéticas elaboradas con mezclas V_2O_5-Na_2SO_4[100, 103] (particularmente en mezclas con alto contenido de sulfato de sodio) y otros autores reportan que es el de mayor resistencia a sulfidación de los de esa clase[263].

En cuanto a las aleaciones que podrían ser una alternativa a los aceros inoxidables 304, 316 y 310 utilizados para elementos no refrigerados expuestos a temperaturas mayores a 675°C, se incluyeron aleaciones de contenido de cromo similar, pero con diferente concentración de níquel y otros aleantes menores como aluminio, titanio y óxidos de tierras raras. De estas aleaciones seleccionadas, algunas han sido reportadas como resistentes a ambientes sulfidantes u oxidantes a

temperaturas elevadas que prevalecen en sistemas de gasificación de carbón, de lecho fluidizado, turbinas de gas, componentes de hornos industriales, etc., ya sea como único componente estructural [32, 37, 78, 189, 263, 283 -289], o como la sección externa de tubos coextruídos [6, 113, 260, 262].

A continuación se presenta una breve descripción de las características generales de las aleaciones seleccionadas para esta investigación así como algunas de sus aplicaciones.

Aceros grados T11 y T22:

Son aceros ferríticos CrMo de baja aleación, utilizados ampliamente desde los años 30´s en tubería de intercambiadores de calor de calderas de baja y mediana capacidad, en los cuales las temperaturas de metal no son demasiado altas y que no requieren de la fortaleza de los aceros inoxidables. El grado T11, de menor contenido de Cr y Mo, se especifica usualmente para las primeras etapas del sobrecalentador, mientras que el grado T22 es el acero frecuentemente utilizado para las últimas etapas, donde la temperatura de metal es mayor. Su costo relativamente bajo respecto al de los inoxidables, y su desempeño satisfactorio bajo condiciones no muy agresivas (tanto de diseño como de operación, que resulten en temperaturas por debajo de su temperatura límite de oxidación) son factores que contribuyeron a su amplio uso en calderas.

Acero grado T9:

Es un acero ferrítico CrMo con contenido medio de cromo. Tiene las mismas aplicaciones que los grados T11 y T22, pero su mayor contenido de cromo le confiere mejor resistencia a la oxidación a altas temperaturas. En los 80´s se resolvió el problema de soldabilidad que tenía, dando lugar a un grado modificado (con menor contenido de silicio) denominado P91. Su resistencia mecánica a temperaturas elevadas es superior a la del grado T22 y comparable a la de un acero 12Cr, posee buenas propiedades de impacto y ductilidad, y resistencia a la corrosión comparable a las de otras aleaciones ferríticas de contenido de cromo similar[290, 291]. Como consecuencia de ello, a fines de esa década hubo un amplio programa de utilización en centrales inglesas en tubería de vapor y cabezales. Su especificación en calderas que utilizan combustibles fósiles no es tan común, pero ha tenido amplio uso en reactores enfriados por gas de plantas nucleares [291, 292].

Aceros 304H, 316H, 321H y 347H:

Estos son aceros austeníticos inoxidables del tipo denominado 18Cr 8Ni. Son soluciones sólidas de una sola fase, por lo que no pueden ser endurecidos por tratamiento térmico. Por su alto contenido de cromo y níquel son aceros resistentes a la oxidación y corrosión a temperaturas elevadas. Son aceros no magnéticos, aunque el trabajado en frío puede ocasionar que adquieran un ligero magnetismo. Cuando se exponen a altas temperaturas (550°C - 800°C) tienden a precipitar carburos, que en el caso de los aceros 304 y 316, ocasionan problemas de sensibilización debido al

empobrecimiento preferencial de cromo en los límites de grano. En el caso de los aceros estabilizados con titanio (321H) o niobio (347H) los carburos del elemento estabilizador son formados preferencialmente, lo cual permite que el contenido de cromo se mantenga elevado y evita, en principio, el problema de sensibilización, y con ello el riesgo de corrosión intergranular. Los carburos de Ti y Nb son muy estables y permanecen en solución en la matriz austenítica. Generalmente el Nb se encuentra junto con Ta y es difícil de separar de éste, por lo que se especifica su contenido como la suma de ambos elementos. Estos aceros tienden a fragilizarse cuando se exponen a temperaturas muy elevadas (> 800°C) debido a la precipitación de fase sigma. Como consecuencia de su buena resistencia a la corrosión y a la oxidación en alta temperatura, los medio ambientes en los que pueden ser utilizados son numerosos y variados, con las excepción de aquellos que contienen carbono y azufre, elementos por los que se ven severamente afectados[293 - 295]. En calderas se utilizan estos aceros en tubería de intercambiadores de calor. El acero 304 también se utiliza en componentes no refrigerados por vapor como los elementos de la soportería de los bancos del sobrecalentador y recalentador y en partes del equipo del sistema de combustión, como las cajas de aire y los estabilizadores de flama.

Acero 310 :

Es un acero austenítico, con excelente resistencia a la oxidación bajo condiciones de ciclado térmico moderado a temperaturas de hasta 1100 °C, sin embargo, no se recomienda para condiciones de choque térmico severo. Debido a su alto contenido de cromo y medio de níquel tiene buena resistencia a la sulfidación y otras formas de corrosión en caliente. Es usado ampliamente en atmósferas moderadamente carburizantes tales como las que se encuentran en ambientes petroquímicos. Es una aleación que es formada y maquinada en la misma manera que los aceros inoxidables convencionales y su soldado se lleva a cabo por los métodos comúnmente utilizados.

El acero 310 se utiliza en componentes de motores de turbina, tubos expuestos a radiación, elementos estructurales de caldera que no están refrigerados directamente por el vapor, en tubería de sobrecalentador de calderas de vapor y para refinación de petróleo, componentes internos de gasificadores de carbón, termopozos, tornillos de anclaje en refractario, quemadores y cámaras de combustión, cajas de aire y estabilizadores de flama, retortas y muflas para recocido, equipos de procesamiento de alimentos, etc.[293 - 296].

Aleación RA 330 :

Es una aleación austenítica, resistente al calor y a la corrosión que ofrece una buena combinación de resistencia mecánica y resistencia a la carburización, oxidación y choque térmico. La resistencia a la oxidación y a la carburización a temperaturas de hasta 1200°C se incrementa por la adición de 1.25% de silicio. Tiene buena estabilidad metalúrgica ya que permanece completamente austenítica a cualquier temperatura, y no está sujeta a fragilización por formación de fase sigma. Tiene

además una alta resistencia a agrietamiento por corrosión bajo tensión causada por iones cloruro. Los procedimientos de formado y maquinado son similares a los utilizados con los aceros austeníticos inoxidables o con las aleaciones Ni-Cr. No requiere tratamiento térmico después de las operaciones de formado o soldado. Tiene amplia aplicación en ambientes industriales a altas temperaturas donde uno de los requisitos principales es tener buena resistencia a los efectos combinados de carburización y ciclos térmicos, por ejemplo, en hornos para carburizado, carbonitrurado, canastas para tratamiento térmico, intercambiadores de calor, tubos radiantes, partes de turbinas de gas, componentes de hornos petroquímicos, etc.[293 - 296]. Se consideró incluirla considerando los problemas reportados de degradación severa por carburización y sulfidación de elementos no refrigerados de calderas [33].

Acero AISI 446 :

Es una aleación ferrítica con alto contenido de cromo, resistente al calor, con alta conductividad térmica, bajo coeficiente de expansión térmica y con excelente resistencia a la oxidación a temperaturas de hasta 1200 °C. También es resistente a sulfidación y otras formas de corrosión en caliente. Es comúnmente utilizada entre 815 y 1200 °C, aún cuando su resistencia mecánica a temperaturas elevadas es baja. La aleación presenta fragilización por fase sigma tras la exposición prolongada en el intervalo de 538ºC a 705ºC. La soldadura puede ser realizada por métodos convencionales. En calderas que operan con carbón se ha utilizado como el material de las corazas o vendajes para sitios que presentan altas velocidades de corrosión[92]. Entre otras aplicaciones pueden mencionarse: tolvas para el transporte de aleaciones de cobre fundido, componentes de quemadores de combustóleo, recuperadores de calor, componentes de cámaras de combustión, revestimientos de hornos, compuertas de chimenea, mamparas de calderas, etc. [293 - 296].

Aleación RA 333 :

Es una superaleación austenítica base níquel, diseñada para utilizarse a temperaturas elevadas. Tiene una buena resistencia mecánica a temperaturas de hasta 1200ºC, y excelente resistencia a oxidación, carburización y a la corrosión en caliente, así como a ácido sulfúrico caliente y otros ambientes corrosivos. Tiene excelente resistencia a la fatiga y al choque térmico. El alto contenido de cromo le confiere resistencia bajo condiciones oxidantes. El Co y el Si mejoran el desempeño de la aleación en medio ambientes donde puede presentarse corrosión en caliente. El Mo, y en menor grado el W, contribuyen a la resistencia a la corrosión por picaduras. Estos dos formadores de carburos, también funcionan como elementos estabilizadores cuando el material ha sido estabilizado por recocido a 925 °C. Este permite que resista la corrosión intergranular y al agrietamiento por corrosión bajo tensión, después de la exposición a temperaturas de sensibilización. Entre sus aplicaciones se pueden mencionar: equipo para tratamiento térmico, equipo para procesos químicos y de vidrio, para elementos no refrigerados (p. ej. soportes de tubos) de calderas de potencia y para refinación de petróleo, equipos para el lavado de gases de combustión, de cámaras de combustión de turbinas de gas, muflas, retortas, termopozos, intercambiadores de calor, partes de hornos industriales, etc. [296]. Como en el caso de

las aleaciones 330 y 446, esta aleación fue incluida en los ensayos de corrosión por su mencionada resistencia a oxidación, carburización y corrosión en caliente.

Aleación base níquel Inconel 601 [297 - 300]

Inconel 601 es una aleación Ni-Cr con adición de aluminio que le proporciona resistencia a oxidación y a otras formas de corrosión a alta temperatura. Es una solución sólida cúbica centrada en las caras Ni-Cr-Fe, con un alto grado de estabilidad metalúrgica. Las fases normalmente presentes en la microestructura de la aleación incluyen carburos de cromo y nitruros de titanio. No presenta precipitación de fases intermetálicas fragilizantes tales como fase sigma. El que la aleación sea base níquel en conjunción con su sustancial contenido de cromo, le proporciona resistencia a muchos medios corrosivos y medio ambientes a alta temperatura. Sus principales características son:

- alta resistencia a la oxidación a temperaturas de hasta 1260 °C, la cual está relacionada con su contenido de níquel, cromo y aluminio, ya que estos elementos forman una película de óxido muy protectora y adherente, resistente incluso a condiciones severas de exposición cíclica a altas temperaturas
- buena resistencia a atmósferas carburizantes y que contienen azufre
- alta resistencia mecánica, la cual retiene a altas temperaturas
- no se fragiliza como consecuencia de exposición prolongada a altas temperaturas
- puede presentar sensibilización (susceptibilidad a ataque intergranular) en algunos medios agresivos, por exposición prolongada a temperaturas en el intervalo de 540 - 760 °C
- tiene baja ductilidad a temperaturas en el intervalo de 650 - 1230 °C
- buena resistencia a ruptura por termofluencia
- buena formabilidad, maquinabilidad y soldabilidad
- alto grado de resistencia a muchos medio ambientes corrosivos húmedos
- buena resistencia a agrietamiento por corrosión bajo tensión

Debido a estas propiedades, es un material ampliamente utilizado para equipos y componentes que deben soportar exposición prolongada a altas temperaturas, como los que se tienen en industrias de procesos tales como las de procesos térmicos, químicos y petroquímicos, en la industria aerospacial y de generación de potencia eléctrica, así como en equipos para control de la contaminación. Ejemplos de su uso son: chaquetas protectoras para termopares expuestos a gases corrosivos a alta temperatura, partes estructurales de hornos y quemadores, componentes de turbinas de gas tales como carcazas, tubería de transporte de aire y sellos, placas para la zona de salpicado de escoria y componentes de hornos industriales y de equipo de tratamiento térmico.

Aleación Incoloy 800H [298 - 302]

La aleación Incoloy 800H es una solución sólida FeNiCr con un alto contenido de níquel, que le proporciona una estructura austenítica estable durante exposición prolongada a altas temperaturas, buena resistencia mecánica a altas temperaturas, y buena resistencia a medio ambientes carburizantes. Tiene un porcentaje de cromo que le imparte resistencia a la oxidación, a sulfidación y a la corrosión, y un contenido de fierro que le proporciona resistencia a oxidación por vapor de agua a alta temperatura. El níquel también contribuye a su resistencia a la oxidación, a corrosión y a agrietamiento por corrosión bajo tensión. En la microestructura de la aleación normalmente se observan nitruros, carburos de titanio y de cromo. Los nitruros son estables a todas las temperaturas por debajo del punto de fusión, por lo que no son afectados por el tratamiento térmico. Los carburos de cromo precipitan en la aleación a temperaturas entre 540 °C y 1095 °C. Por lo tanto, esta aleación es similar a otras aleaciones austeníticas en cuanto a que puede ser susceptible a corrosión intergranular (sensibilizada) en ciertos medio ambientes agresivos por exposición a temperaturas en el intervalo de 540 °C a 760 °C. La fase gamma prima (γ': estructura cúbica centrada en las caras, rica en níquel, aluminio y titanio) puede precipitar por exposición por más de 100 horas a temperaturas en el intervalo de 540 °C a 705 °C. Esta fase incrementa la resistencia a la tensión y la resistencia a la cedencia, y disminuye el % de elongación, aunque pueden obtenerse valores relativamente altos de elongación (20% ó más altos) aún con la fase presente.

Es una aleación que además de tener una excelente resistencia a la oxidación a alta temperatura (incluso bajo condiciones de ciclado térmico), exhibe alta resistencia al impacto y que retiene una alta tenacidad después de exposiciones prolongadas a temperaturas elevadas (600 °C - 1000 °C). Por sus excelentes propiedades a altas temperaturas, es un material de construcción ampliamente utilizado en una variedad de aplicaciones que involucran exposición a medio ambientes corrosivos (oxidación, corrosión o carburización) y altas temperaturas, y que requieren de óptimas propiedades de resistencia a fluencia y a la ruptura. Por ejemplo, esta aleación es utilizada en diversos componentes de equipos para tratamientos térmicos; en intercambiadores de calor y otros sistemas de tuberías de plantas de procesos químicos y petroquímicos, especialmente donde se requiere de resistencia a agrietamiento a la corrosión bajo tensión; para componentes estructurales de hornos (como placas deflectoras del flujo de gases), quemadores y toberas de quemadores; en difusores, ductos de transición y cámaras de combustión de turbinas de gas; en tuberías de generación de vapor en calderas de plantas nucleares de potencia, para sellos de ceniceros de calderas que queman carbón, para chaquetas de termopares, etc. Ha sido aprobado como material de construcción para calderas y recipientes a presión por el Código de la American Society of Mechanical Engineers en sus secciones I (calderas de potencia), III (vasijas nucleares) y VIII (recipientes a presión).

Aleación Incoloy MA956:

Incoloy MA956 es una aleación FeCrAl del tipo conocido como ODS (Oxide Dispersion Strengthened) ya que está reforzada por la adición de Ytrio como elemento

reactivo, el cual es agregado como partículas de óxido de este elemento, y es producida por aleado mecánico. Este proceso permite que una fina distribución de partículas de óxido de ytrio se incorporen en la matriz ferrítica de la aleación FeCrAl altamente resistente a corrosión. Entre las ventajas de las aleaciones ODS se encuentran su alta resistencia mecánica hasta una relativamente alta fracción de su punto de fusión por un período prolongado, excelente resistencia a la oxidación y satisfactoria resistencia a carburización y a la corrosión en caliente a temperaturas de hasta 1100 °C[303].

Se ha publicado que la aleación MA956 combina una alta resistencia a exposición prolongada a altas temperaturas con una excelente fabricabilidad y resistencia mecánica sobre un amplio intervalo de temperaturas. Se considera que su buena resistencia a medio ambientes agresivos es resultado de su contenido de cromo y aluminio, ya que forma una costra de óxido que se desarrolla lentamente y que posee una alta adherencia. Su resistencia a la carburización es considerablemente mayor a la de las aleaciones convencionales Ni-Fe-Cr y Ni-Cr. Puede ser maquinada fácilmente por todas las técnicas convencionales y puede ser soldada por una variedad de técnicas, con la excepción de TIG convencional ya que mediante esta técnica se producen uniones soldadas de baja resistencia mecánica. Tiene una densidad casi 12% más baja que la de las aleaciones base níquel, por lo que es atractiva tanto desde el punto de vista económico como por menores esfuerzos sobre componentes adyacentes, por su bajo peso por unidad de área. Su punto de fusión es bastante más alto que el de las aleaciones base níquel y el coeficiente de expansión es más bajo, sobre un amplio intervalo de temperatura, que el de la mayoría de las aleaciones que contienen níquel. Como consecuencia de estas propiedades, la aleación tiene buena estabilidad dimensional a temperaturas hasta 1100 °C [300, 304].

Fue desarrollada como un material de alto desempeño para componentes de turbinas de gas aerospaciales, y por sus excelentes propiedades es un buen candidato para muchas aplicaciones industriales a alta temperatura, tales como componentes de hornos para tratamiento térmico (en particular para carburizado y al vacío), componentes de lecho fluidizado, toberas de quemadores, componentes de equipo para procesamiento de vidrio fundido, etc.[300, 303, 304]. La experiencia de servicio ha mostrado que retiene su resistencia mecánica y su ductilidad hasta temperaturas de 1260°C. Ha sido reportado que la aleación MA 956 tiene alta resistencia a oxidación, a carburización y sulfidación a temperaturas elevadas[190, 283 - 286, 305], a vanadatos de sodio fundidos[330]. Ha sido propuesta para uso en estabilizadores de flama[263, 287] y para elementos no refrigerados de caldera[113, 263].

TABLA 3.1

Composición Química Nominal de las Aleaciones Evaluadas [306, 307]

(% en peso, máximo a menos que se indique como un rango o como mínimo)

UNS No.	ALEACION	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Fe	Otros
K11597	A213GRADOT11	0.15	0.5 – 1.0	0.3 - 0.6	0.03	0.03	1.0 - 1.5		0.44 - 0.65		Bal.	
K21590	A213GRADOT22	0.15	0.50	0.3 - 0.6	0.03	0.03	1.9 - 2.6		0.87 - 1.13		Bal.	
K81590	A213GRADOT9	0.15	0.25 - 1.0	0.3 - 0.6	0.03	0.03	8 - 10		0.9 - 1.1		Bal.	
S30400	A213TP304H	0.04 – 0.1	0.75	2.0	0.04	0.03	18 - 20	8 – 11			Bal.	
S31600	A213TP316H	0.04 – 0.1	0.75	2.0	0.04	0.03	16 - 18	11 - 14	2.0 - 3.0		Bal.	
S32100	A213TP321H	0.04 – 0.1	0.75	2.0	0.04	0.03	17 - 20	9 – 13			Bal.	5 x C mín. Ti, 0.6 máx
S34700	A213TP347H	0.04 – 0.1	0.75	2.0	0.04	0.03	17 - 20	9 – 13			Bal.	10 x C min. (Cb+Ta), 1.0 máx
S31000	A213TP310	0.15	0.75	2.0	0.04	0.03	24 - 26	19 - 22			Bal.	
N08330	RA330	0.08	0.75-1.5	2.0	0.03	0.03	17-20	34-37			Bal.	Sn 0.025 max, Cu 1.0 max, Pb 1.0 max.
N06333	RA333	0.08	0.75 - 1.5	2.0	0.03	0.03	24 - 27	44 - 47	2.5 - 4.0		Bal.	2.5 - 4.0 Co; 2.5 - 4.0 W
S44600	RA446	0.20	1.0	1.5	0.04	0.03	23 - 27				Bal.	0.79N
N06601	INCONEL 601	0.10	0.50	1.0		0.008	21 - 25	58 - 63		1.0 - 1.7	Bal.	1.0 max. Cu
N08810	INCOLOY 800H	0.10	1.0	1.50		0.015	19 - 23	30 - 35		0.15 - 0.60	39.5 min	Al+ Ti: 0.3-1.2, Cu 0.75 máx.
S67956	INCOLOY MA 956	0.10	0.30	0.30	0.02	0.02	18.5 –21.5			3.75 – 5.75	Bal.	0.3 – 0.7 Y_2O_3, 0.2 – 0.6 Ti, 0.15 Cu

TABLA 3.2
Uso Típico de las Aleaciones Evaluadas y Temperatura Máxima de Servicio

Aleación	Uso típico					Temperatura máxima recomendada de exposición en aire (°C) I : uso intermitente C: uso continuo
	sobrecalentador y recalentador		elementos no refrigerados de caldera		poco o nula utilización en calderas, posible opción para situaciones de altas velocidades de corrosión	
	zona de baja temperatura (≤ 580°C)	zona de alta temperatura (580°C - 625°C)	zona de baja temperatura (≤ 700 °C)	zona de alta temperatura (700°C - 900°C)		
A213GRADOT11	*					3102 [308]
A213GRADOT22	*	*				579 [308]
A213GRADOT9	*	*			*	≈ 600 [292]
A213TP304H		*	*	*		I: 870 [307], 843 [310] C: 925 [307], 899 [310]
A213TP316H		*	*			816 [308] I: 870 [307], 843 [310] C: 925 [307], 899 [310]
A213TP321H		*	*			I: 870 [307], 843 [310] C: 925 [307], 899 [310]
A213TP347H		*	*			I: 870 [307], 843 [310] C: 925 [307], 899 [310]
A213TP310		*	*	*		I: 1035 [307], 1038 [310] C: 1150 [307], 1121 [310]
330					*	I: 1035 [309] C: 1150 [309]
333					*	≈ 1200 [296]
446			*	*	*	I: 1175 [307], 1121 [310] C: 1095 [307], 1066 [310]
INCONEL 601					*	≈ 12260 [289]
INCOLOY 800					*	≈ 1050 [290]
INCOLOY MA 956					*	≈ 1100 [303, 304]

3.3 Depósitos de Ceniza Utilizados como Agente Corrosivo

Como puede observarse en la Tabla 3.3, las calderas de donde fueron colectados los depósitos de ceniza son de diferentes diseños, utilizan combustóleos con diferentes características y tienen capacidades en el intervalo de 75 a 350 Mw. La razón de haber colectado depósitos de ceniza de diferentes calderas fue evaluar los materiales en depósitos con diferentes características químicas, es decir, con diferente potencial corrosivo. En la Tabla se indica la marca y capacidad de la caldera, la zona de la caldera de donde fueron colectados, y el rango de las principales propiedades del combustóleo (relevantes para el proceso de corrosión en alta temperatura) en el período inmediato anterior a su recolección. Para el muestreo , examen y análisis de los depósitos se observó la norma BS 2455 [311].

Para su utilización en los ensayos de corrosión, los depósitos de ceniza tal como se colectaron en las calderas fueron fragmentados manualmente y posteriormente pulverizados en un molino hasta malla 100. Su caracterización involucró la determinación de su composición química elemental (metales, carbono y azufre), de su contenido de sulfatos, pH, y de sus especies mayoritarias (por difracción de rayos x). Asimismo, se determinó su intervalo de fusión mediante Análisis Térmico Diferencial.

El contenido de metales se determinó en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer 5000 utilizando los métodos ASTM D-1971[279] y E-1024[280], C y S se determinaron en un Analizador Elemental LECO CS-244 de acuerdo con el método E-1019[281]. El contenido de sulfatos se determinó mediante el método gravimétrico de precipitación con cloruro de bario establecido en la norma NOM-AA-074 [312]. El comportamiento térmico de los depósitos se obtuvo en un Analizador Térmico Diferencial Dupont Mod. 910, observando la norma ASTM E-794[313]. La determinación de las especies químicas mayoritarias que constituyen los depósitos de ceniza se realizó en un Difractómetro Siemens D-500, utilizando radiación de Cu Kα. La interpretación de los difractogramas obtenidos se realizó utilizando la información disponible en el X-Ray Powder Diffraction Data File[323].

Para efectos de documentación de la morfología de las principales especies presentes en los depósitos, antes de pulverizarlos fueron tomadas secciones representativas para ser observados por Microscopía Electrónica de Barrido apoyada con Microanálisis, en un equipo Zeiss DSM960 que cuenta con espectrómetros de rayos X. EDAX DXPrime 60 y Microspec WDX-3PC, los cuales utilizan las técnicas de Dispersión de Energía y de Dispersión de Longitud de Onda, respectivamente.

TABLA 3.3

Datos de las Calderas en las que se Recolectaron los Depósitos de Ceniza

Déposito de ceniza	Datos de la caldera donde se colectó el depósito de ceniza			Intervalo típico de concentración en el combustóleo de los elementos relevantes al proceso de corrosión en alta temperatura		
	Tipo	Capacidad (Mw)	zona de muestreo	Na (ppm)	V (ppm)	S (% en peso)
1	Combustion Engineering	75	sobrecalentador primario	31 - 43	135 - 189	3.15 - 3.40
2	Babcock - Hitachi	158	recalentador	14 - 146	62 - 275	2.30 - 4.20
3	Mitsubishi (C.E.)	300	sobrecalentador	1 - 86	118 - 339	2.70 - 4.10
4	Babcock - Hitachi	158	sobrecalentador secundario	13 - 63	138 - 280	3.20 - 4.00
5	Babcock - Hitachi	158	sobrecalentador primario	3 - 63	154 - 254	3.40 - 4.50
6	Babcock - Hitachi	158	recalentador	13 - 63	138 - 280	3.20 - 4.00
7	Babcock - Hitachi	158	sobrecalentador	14 - 146	62 - 275	2.30 - 4.20
8	Babcock - Hitachi	158	sobrecalentador secundario	3 - 63	154 - 254	3.40 - 4.50
9	Babcock - Hitachi	158	sobrecalentador	12 - 45	205 - 345	3.35 - 4.15
10	Babcock - Hitachi	158	recalentador	3 - 63	154 - 254	3.40 - 4.50
11	Mitsubishi (C.E.)	158	sobrecalentador	9 - 77	118 - 251	2.95 - 4.05
12	Mitsubishi (C.E.)	158	recalentador	9 - 68	130 - 245	3.20 - 3.80
13	Mitsubishi (C.E.)	350	pantalla entre el sobrecalentador y el recalentador	9 - 49	210 - 276	3.30 - 3.90
14	Combustion Eng. Canada	300	Recalentador	8 - 98	200 - 319	3.20 - 4.00
15	Combustion Eng. Canada	300	Recalentador	8 - 98	200 - 319	3.20 - 4.00

3.4 Ensayos de Oxidación y Corrosión

Obtención y preparación metalográfica de las probetas: Las probetas de las diferentes aleaciones comerciales (nuevas) fueron obtenidas mediante el rectificado de secciones longitudinales planas de tubos sin costura (aceros T11, T22, T9, 304, 316, 321, 347 y 310) o de barras cilíndricas (Inconel 601, Incoloy 800 e Incoloy MA956), o cortadas de placas (en el caso del acero 446 y de las aleaciones 330 y 333). Las probetas tuvieron forma de paralelepípedo rectangular con dimensiones aproximadas de 15 x 12 x 3 mm, a excepción de las obtenidas de placas, las cuales tuvieron un espesor de 1.5 mm. La preparación metalográfica efectuada a cada una de las probetas consistió en el desbastado y pulido con lijas de Carburo de Silicio con tamaños de grano 120, 220, 320, 400 y 600, atendiendo las indicaciones del método ASTM E3 [314].

Obtención de peso y dimensiones iniciales: Después de la preparación metalográfica de su superficie, las probetas fueron medidas para calcular el área superficial inicial. Las dimensiones iniciales se tomaron con un vernier, con una precisión de 0.02 mm, después las probetas se desengrasaron con acetona, se secaron y se pesaron en una balanza analítica con sensibilidad de 0.1 mg.

Ensayos de oxidación: Estos ensayos fueron realizados para comparar el comportamiento de oxidación de las aleaciones evaluadas en el intervalo en el que se llevarían a cabo los ensayos de corrosión. Esto era importante para determinar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de oxidación como para documentar las características de las costras de óxido desarrolladas por los materiales, ya que éstas determinan su resistencia a la corrosión. Las 110 condiciones aleación/temperatura consideradas en estos ensayos se indican en la Tabla 3.4. Las probetas preparadas metalográficamente, medidas, pesadas y desengrasadas se expusieron en crisoles de porcelana durante 500 horas a temperaturas en el intervalo de 570°C a 950°C, en atmósfera de aire estático en hornos de laboratorio tipo caja con control de temperatura dentro de los ± 5°C. En la realización de estas pruebas se atendieron las indicaciones de la práctica ASTM G54 [315].

Ensayos de corrosión: La técnica utilizada para exponer las probetas de las diversas aleaciones a los depósitos de ceniza fue la de inmersión en crisol. En ella, los especímenes metálicos son calentados en contacto con los depósitos de ceniza previamente pulverizados durante periodos preestablecidos de tiempo en un crisol que contiene los reactantes. Los crisoles que se utilizaron son de porcelana resistente a ataque químico a temperaturas elevadas. Una vez obtenidos su peso y dimensiones iniciales, se coloca la probeta en el crisol y se le agrega la cantidad de depósito que le corresponde, en relación al área inicial de la probeta. En la presente investigación se utilizaron 500 mg/cm^2, ya que con esta cantidad las probetas de las dimensiones utilizadas, quedan completamente inmersas en el depósito y se los resultados que se obtienen una repetibilidad razonable[324]. Cada aleación se expuso por triplicado a cada condición de temperatura y agente corrosivo. Se utilizaron probetas de control de acero T22 y 304 en cada ensayo para verificar que se mantenían las condiciones de prueba establecidas. Las condiciones de experimentación que se utilizaron fueron las siguientes:

- ***Atmósfera:*** Las pruebas se realizaron en aire estático bajo condiciones isotérmicas.

- ***Temperatura:*** Las pruebas se llevaron a cabo en hornos eléctricos de laboratorio (tipo caja) con un control de temperatura dentro de los ± 5°C. Además del propio sistema de control de temperatura del horno se introdujo un termopar tipo K hasta el centro de la cámara del mismo, con el objeto de asegurar que se tenía la temperatura de prueba establecida, ya que por el volumen de las pruebas, éstas fueron realizadas en varios hornos simultáneamente. La señal de este termopar fue monitoreada al menos dos veces al día. El horno se encendió con las probetas introducidas previamente, y cuando éste alcanzó la temperatura establecida y la mantuvo dentro de los ± 5°C (aproximadamente 30 – 40 minutos), se inició el conteo del tiempo de exposición. Las temperaturas de prueba consideradas son las temperaturas de metal típicas encontradas en la zona de alta temperatura de las calderas (≈500-900°C). A las temperaturas más bajas (500-650°C) se sometieron los aceros que se utilizan usualmente en los tubos que conforman los bancos del sobrecalentador y recalentador y otros que pueden ser una alternativa para solucionar problemas de altas velocidades de corrosión. En el intervalo superior de temperatura se consideraron las aleaciones que pueden ser alternativa para componentes no refrigerados de la caldera, los cuales se compararon con las aleaciones comúnmente utilizadas para la fabricación de los mismos.

- ***Tiempo de exposición:*** Inicialmente se estableció que la duración de los ensayos de corrosión fuese de 500 horas. Sin embargo, los resultados de la primera etapa sugirieron que la duración de las pruebas dependería de la temperatura de prueba, ya que 500 horas era un tiempo muy largo de prueba para los ensayos que involucraban condiciones muy agresivas (en cuanto a temperatura y corrosividad del depósito). De modo que las que se realizaron a temperaturas menores a los 650°C tuvieron una duración de 500 horas, mientras que las que se llevaron a cabo a las temperaturas más altas tuvieron una duración de 250 horas y, en algunos casos, se realizaron ensayos adicionales de 125 horas debido a que las probetas se encontraron consumidas totalmente en los ensayos de 250 horas. Estos tiempos se consideran razonables para las pruebas de selección de materiales en atmósferas oxidantes[316].

La matriz de experimentación diseñada para lograr el objetivo del proyecto de investigación se presenta en las Tablas 3.5 a 3.10. En ellas se señalan las 284 combinaciones aleación-depósito de ceniza-temperatura que se llevaron a cabo. En el caso de los aceros de baja y media aleación y de los aceros austeníticos, se indica la especificación correspondiente a los tubos sin costura de los cuales fueron extraídas las probetas, y en el caso de las otras aleaciones el respectivo nombre comercial. Los ensayos de corrosión de las aleaciones In601, RA 330, In MA956 y 446 expuestas a 600°C, 625°C y 650°C tuvieron una duración de 250 horas, a diferencia de los de las otras aleaciones indicadas en las tablas correspondientes, las cuales se expusieron durante 500 horas. Esto fue realizado con el fin de uniformizar la duración de los ensayos a los que estas cuatro aleaciones se sometieron, ya que todos los llevados a

cabo a temperaturas mayores a 650ºC tuvieron una duración de 250 horas. Por otra parte, debe ser mencionado que inicialmente se habían programado una cantidad mayor de combinaciones, pero posteriormente se eliminaron algunas de ellas en base a los resultados que se fueron obteniendo, ya que se consideró que la información adicional que aportarían no cambiaba las tendencias ya obtenidas y sí representaba un esfuerzo experimental importante. Esto último se realizó atendiendo la observación del comité tutoral y de los sinodales del examen predoctoral en cuanto a intentar disminuir el número de ensayos a realizar.

TABLA 3.4
Ensayos de Oxidación en Aire (500 horas)

Aleación	Temperatura (°C)										
	570	580	600	625	650	700	750	800	850	900	950
A213GrT11		•		•							
A213GrT22		•	•	•	•	•	•				
A213GrT9		•	•	•							
A213TP304H	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
A213TP316H	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
A213TP321H		•	•	•	•						
A213TP347H		•	•	•	•						
A213TP310	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
RA 330	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•
RA 333	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•
RA 446	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•
Inconel 601	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•
Incoloy 800	•		•		•	•	•	•	•	•	•
Incoloy MA956	•		•		•	•	•	•	•	•	•

Tabla 3.5
Ensayos de Corrosión en Depósitos de Ceniza a 580°C (500 horas)

Aleación	Factor V/(Na+S) de la ceniza														
	0.55	0.68	1.12	1.96	2.24	2.51	3.29	4.72	7.63	8.98	11.67	12.59	13.85	47.34	55.5
A213 Gr T11	◆						◆		◆	◆			◆		
A213 Gr T22	◆	◆	◆	◆		◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	
A213 Gr T9	◆	◆	◆				◆	◆	◆	◆		◆	◆	◆	
A213TP304H	◆	◆		◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆		◆	◆	◆	
A213TP321H	◆	◆				◆			◆				◆		
A213TP347H	◆	◆				◆			◆				◆		
RA 446	◆			◆						◆			◆		
A213TP310H	◆			◆			◆			◆			◆		

Tabla 3.6
Ensayos de Corrosión en Depósitos de Ceniza a 600ºC

Aleación	Factor V/(Na+S) de la ceniza														
	0.55	0.68	1.12	1.96	2.24	2.51	3.29	4.72	7.63	8.98	11.67	12.59	13.85	47.34	55.5
A213Gr T22 (1)	◆	◆	◆	◆		◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	
A213TP304H (1)	◆	◆		◆	◆	◆	◆	◆		◆			◆		
RA 330 (2)	◆														
Inconel 601 (2)	◆														
Incoloy MA956 (2)	◆					◆							◆		

(1) se expuso durante 500 horas
(2) se expuso durante 250 horas

Tabla 3.7
Ensayos de Corrosión en Depósitos de Ceniza a 625°C

Aleación	Factor V/(Na+S) de la ceniza														
	0.55	0.68	1.12	1.96	2.24	2.51	3.29	4.72	7.63	8.98	11.67	12.59	13.85	47.34	55.5
A213GrT11 (1)	◆						◆		◆	◆			◆		
A213GrT22 (1)	◆	◆	◆	◆		◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	
A213GrT9 (1)	◆	◆	◆				◆	◆	◆	◆		◆	◆	◆	
A213TP304H (1)	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆
A213TP321H (1)	◆	◆		◆		◆		◆	◆				◆	◆	
A213TP347H (1)	◆	◆		◆		◆		◆	◆				◆	◆	
A213TP316H (1)	◆	◆						◆							
RA 446 (1)	◆	◆		◆				◆		◆			◆		
A213TP310H (1)	◆	◆		◆			◆	◆		◆			◆		
RA 330 (2)	◆			◆									◆		
RA 333 (2)	◆						◆			◆					
Inconel 601 (2)	◆	◆		◆				◆					◆		

(1) se expuso durante 500 horas
(2) se expuso durante 250 horas

Tabla 3.8
Ensayos de Corrosión en Depósitos de Ceniza a 650°C

Aleación	Factor V/(Na+S) de la ceniza														
	0.55	0.68	1.12	1.96	2.24	2.51	3.29	4.72	7.63	8.98	11.67	12.59	13.85	47.34	55.5
A213TP304H (1)	◆	◆		◆	◆	◆		◆					◆	◆	◆
A213TP321H (1)	◆	◆						◆					◆	◆	◆
A213TP347H (1)	◆	◆						◆					◆	◆	◆
A213TP316H (1)	◆	◆						◆							
RA 446 (1)	◆	◆						◆							
A213TP310H (1)	◆	◆						◆					◆		
Inconel 601 (2)	◆	◆						◆							

(1) se expuso durante 500 horas
(2) se expuso durante 250 horas

Tabla 3.9
Ensayos de Corrosión en Depósitos de Ceniza a 750°C y 900°C (250 horas)

Aleación	Factor V/(Na+S) de la ceniza														
	0.55	0.68	1.12	1.96	2.24	2.51	3.29	4.72	7.63	8.98	11.67	12.59	13.85	47.34	55.5
A213TP304H	◆			◆									◆		
A213TP310H	◆			◆									◆		
RA 446	◆			◆									◆		
Incoloy 800H	◆			◆									◆		
RA 330	◆			◆									◆		
RA 333	◆			◆									◆		
Inconel 601	◆			◆									◆		
Incoloy MA 956	◆			◆									◆		

Tabla 3.10
Ensayos de Corrosión en Depósitos de Ceniza a 600°C, 675°C, 715°C, 785°C, 805°C y 825°C (250 horas)

Aleación	Factor V/(Na+S) de la ceniza														
	0.55	0.68	1.12	1.96	2.24	2.51	3.29	4.72	7.63	8.98	11.67	12.59	13.85	47.34	55.5
RA 446	◆														
RA 330	◆														
Inconel 601	◆														
Incoloy MA 956	◆														

3.5 Métodos Analíticos para el Estudio de las Probetas Sometidas a los Ensayos de Oxidación y Corrosión.

A continuación se describen los estudios realizados a las probetas oxidadas y a las corroídas y a sus productos de oxidación y corrosión, así como los métodos utilizados en estos estudios.

3.5.1 *Método Gravimétrico.*

Los óxidos desarrollados por las aleaciones sometidas a los ensayos de oxidación, así como los productos de reacción entre las probetas de los diversos materiales y los depósitos, fueron extraídos manualmente hasta donde fue posible, completándose la limpieza de las probetas mediante su inmersión en citrato de amonio al 15%, a una temperatura de 70 - 75 °C, de acuerdo con las normas para extracción de productos de corrosión ASTM G1 y BS 7545 [317, 318]. Asimismo, estas normas fueron observadas para la determinación de la cantidad de corrosión experimentada por los materiales por el método de pérdida de peso, en el cual, una vez que la probeta está completamente limpia de productos de oxidación-corrosión se determina su peso final, para calcular la pérdida de material experimentado a causa de los procesos de oxidación/corrosión. Es usual que los resultados se presenten normalizando por el área inicial de la probeta, es decir, en unidades de masa por unidad de área :

$$\text{Pérdida de peso } (mg/cm^2) = \frac{\text{Peso final (mg)} - \text{Peso inicial (mg)}}{\text{Area inicial } (cm^2)}$$

Cada una de las pruebas se hizo por triplicado, estableciéndose como una repetibilidad razonable : ± 15% máximo. En los casos en que la dispersión de los valores de pérdida de peso de alguna aleación específica fue alta (mayor al 15% respecto del promedio de las tres) se repitió la prueba para disminuir el error estadístico. El dato que se indica en las gráficas que muestran los resultados de los ensayos de corrosión es el promedio aritmético de al menos 3 valores determinados (p. ej. en las gráficas de barras), aunque en algunas de ellas se graficaron todos los datos experimentales. Esta determinación permitió establecer un orden de mérito en cuanto a la resistencia a la corrosión de las diversas aleaciones evaluadas, en función de la temperatura y del potencial corrosivo del depósito.

3.5.2 Análisis de los Productos de Corrosión por Difracción de Rayos x.

Los productos de reacción entre las probetas y los depósitos de ceniza fueron extraídos manualmente para ser analizados por difracción de rayos x. La muestra obtenida de productos de corrosión (y algo de depósitos aún adheridos fuertemente) fue pulverizada en un mortero y sometida al análisis. Este análisis se efectuó en una Difractómetro Siemens D-500, que utilizó radiación de Cu Kα. (En el caso de los óxidos desarrollados por las aleaciones sometidas a los ensayos de oxidación, no fue posible realizar este análisis debido a que la cantidad de muestra extraída no era suficiente

para el análisis). Los difractogramas obtenidos fueron interpretados con la información reportada en el X-Ray Powder Diffraction Data File[323]. En total, se llevó a cabo el análisis por difracción de rayos x de 128 muestras de productos de oxidación-corrosión.

3.5.3 Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis para el Análisis Metalúrgico de las probetas y de la costra de los productos de corrosión

Se efectuó la documentación por microscopía electrónica de barrido y espectrometría de rayos x de las características del óxido superficial formado por 43 de las probetas sometidas a los ensayos de oxidación.

Se analizó la morfología, estructura y composición de la costra de productos de corrosión desarrollada por 60 probetas expuestas a los depósitos de ceniza, las cuales fueron seleccionadas a partir de los resultados de pérdida de peso. A una de las probetas corroídas expuestas a cada condición de prueba, se le encapsuló en bakelita en sección transversal y se le preparó metalográficamente en seco hasta lija 1200, con el fin de evitar que los compuestos solubles en agua fuesen removidos de la costra de productos de corrosión. La probeta así preparada fue observada por medio de un microscopio electrónico de barrido Zeiss DSM 960, con el fin de caracterizar el proceso de corrosión por depósitos que experimentaron los materiales, documentar la estructura de la costra de productos de oxidación-corrosión (tipo de ataque, distribución de los elementos aleantes y de las especies agresivas del depósito de ceniza), y determinar (en su caso) la naturaleza, las características y la profundidad de ataque interno del material, así como la precipitación de fases por efecto de la degradación del material inducida por la corrosión, etc.. A 40 de estas probetas se les efectuó el microanálisis de la sección transversal.

La degradación de las aleaciones no es medida únicamente por el material consumido durante el proceso de corrosión. En ocasiones se generan procesos de degradación interna a lo largo de una banda casi paralela al frente de corrosión, la cual repercute tanto en la resistencia a la corrosión como en las propiedades mecánicas. Por tal razón debe ser determinada la profundidad máxima de ataque interno o profundidad de penetración. Este valor describe la magnitud de la zona justo debajo de la interfase metal/costra, en la cual se llevó a cabo la formación de huecos o de precipitados internos. Los huecos están generalmente asociados con las fronteras de grano, ya que éstos son las rutas de rápida difusión del elemento aleante en que la aleación se ha empobrecido. Como consecuencia del empobrecimiento selectivo de la aleación en uno de sus constituyentes, el cual ha difundido para formar la costra de productos de corrosión, puede desarrollarse un proceso de oxidación interna de la aleación. Si estos precipitados son sulfuros entonces se habla de un proceso de sulfidación. También se observó en algunos casos el desarrollo de un proceso de corrosión intergranular, es decir de la difusión de especies del depósito de ceniza a través de los límites de grano empobrecido en los elementos aleantes responsables de la protección de la aleación. Generalmente la extensión de la precipitación es bastante

uniforme. En el caso de la corrosión intergranular se consideró la máxima profundidad del ataque. Se recomienda que esta medición se haga hasta el más cercano 0.02 mm[316].

En este estudio, la profundidad máxima de ataque interno se determinó según se describe en el esquema de la Figura 3.1. Para ello se utilizó una de las probetas corroídas, la cual se encapsuló en bakelita conductora en sección transversal y se pulió en seco por procedimientos metalográficos estándares. Se observó al microscopio electrónico de barrido sin efectuársele ningún ataque para medir el ancho promedio de la zona degradada. De acuerdo con lo recomendado en la literatura, la medición de profundidad de ataque interno, fue realizada al menos en tres sitios a lo largo de la sección metalográfica de la probeta y se reporta el promedio aritmético de las determinaciones obtenidas[316].

Otro de los aspectos que fue observado en estas probetas es la ocurrencia de cambios microestructurales en el sustrato metálico, como resultado del empobrecimiento de la aleación y de efectos térmicos. La disolución de carburos cerca de la superficie debido a la pérdida de carbono y de elementos formadores de carburos resultantes de la exposición a alta temperatura, es un cambio microestructural típico derivado del empobrecimiento de la aleación. Un efecto térmico común es la precipitación de fases como Mu, Sigma, etc., dentro de ciertos intervalos de altas temperaturas.

Los mapas de rayos x se obtuvieron con un espectrómetro Microspec WDX-3PC que utiliza la técnica de dispersión de longitud de onda y el cual se encuentra acoplado al microscopio electrónico de barrido. El microanálisis del metal subyacente a la costra de óxido, así como el de la costra de productos de corrosión y de las diferentes fases precipitadas que fueron analizadas, se efectuó con un espectrómetro de rayos x EDAX Prime 60, que utiliza la técnica de Dispersión de Energía. Este análisis junto con los resultados de pérdida de peso permitieron determinar el efecto de la temperatura, de la composición del depósito y de la composición de la aleación sobre el comportamiento de corrosión de cada aleación.

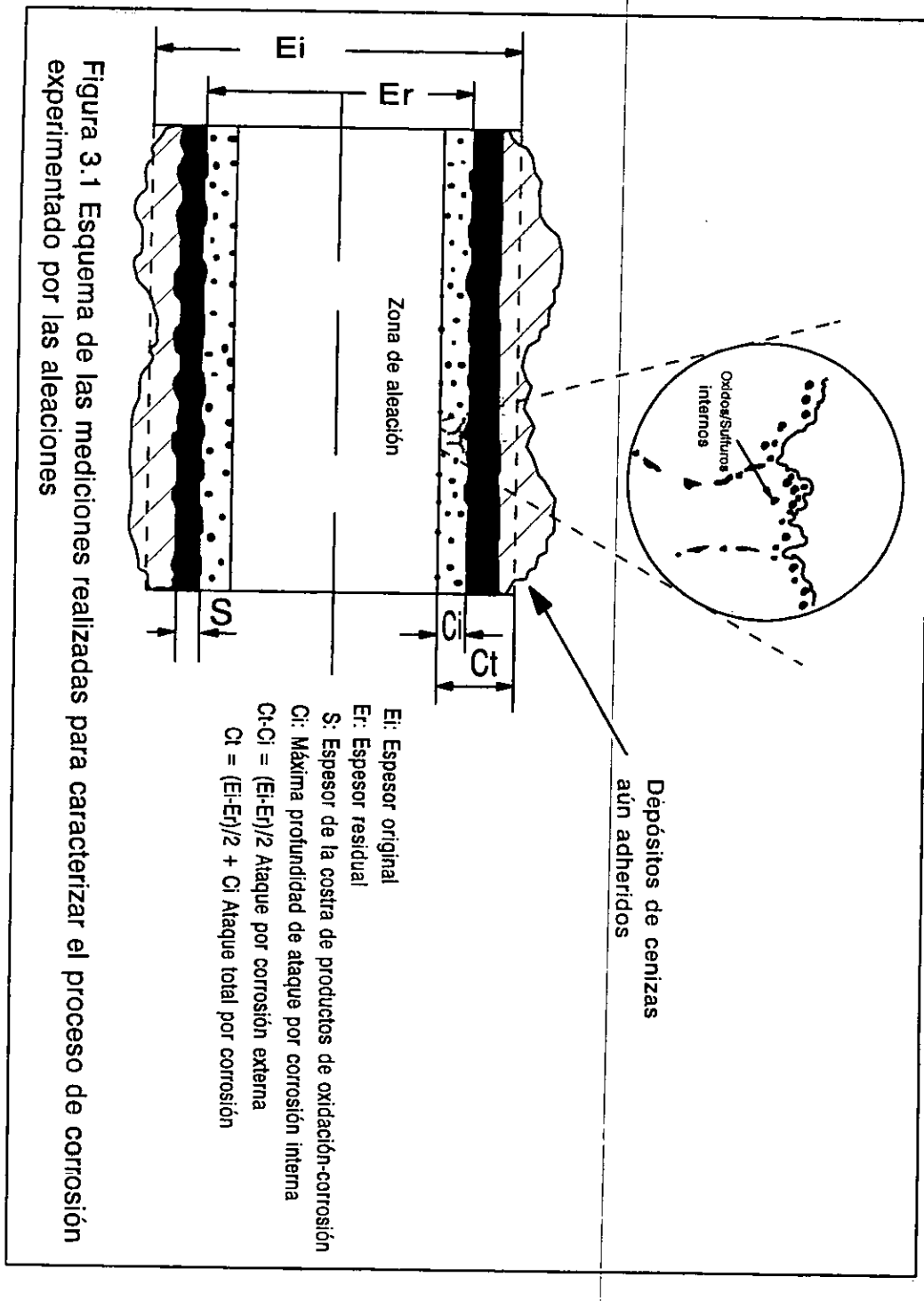


Figura 3.1 Esquema de las mediciones realizadas para caracterizar el proceso de corrosión experimentado por las aleaciones

CAPITULO 4

RESULTADOS SOBRE ALEACIONES Y DEPOSITOS

En este capítulo se presentan los resultados del análisis químico efectuado a las aleaciones evaluadas y los resultados de la caracterización realizada a los depósitos de ceniza utilizados en los ensayos de corrosión, la cual involucra su análisis químico elemental, morfológico, térmico y por difracción de rayos x..

4.1 Análisis Químico de Aleaciones.

La composición química de las aleaciones evaluadas determinada mediante análisis químico elemental se presenta en la Tabla 4.1. De acuerdo con estos resultados, todas las aleaciones satisfacen su especificación, la cual fue presentada en la Tabla 3.1.

4.2 Caracterización de Depósitos

4.2.1 *Características Macroscópicas*

El aspecto de los diferentes depósitos de ceniza que se colectaron se presenta en las Figuras 4.1 a la 4.15. En ellas puede apreciarse que los depósitos varían en textura y color dependiendo de su composición química, desde polvos ligeramente sinterizados hasta materiales bastante duros, en los cuales se observa la presencia de sólidos con apariencia de haber alcanzado su punto de fusión. En cuanto a la coloración, pueden observarse desde los grises (con alto contenido de sodio) hasta los negros (con alto contenido de vanadio).

4.2.2 *Análisis Químico*

En la Tabla 4.2 se presenta la composición química de los depósitos utilizados en los ensayos de corrosión. La composición química de los depósitos varía en un amplio intervalo: desde depósitos que se caracterizan por tener alto contenido de sodio y sulfatos hasta depósitos con alto contenido de vanadio. Puede apreciarse que el contenido de vanadio en los depósitos de ceniza utilizados se encuentra en el intervalo de 19.26 a 48.8, que el de azufre varía entre 0.02 y 12.0, el de sulfatos varía entre 0.06 y 31.1, y el de sodio entre 0.32 y 12.36. El intervalo del factor V/(Na+S) en el grupo de depósitos considerado es desde 0.55 hasta 55.5, es decir, hay un orden de magnitud entre los índices de corrosividad del depósito con mayor contenido de vanadio y el de mayor contenido de sulfatos. Hay una relación directa entre Na y $SO4^{=}$, e inversa entre V y $SO4^{=}$, como se muestra en las gráficas de la Figura 4.16 elaborada con los datos de la Tabla 4.2, lo cual indica que la tendencia observada es que al incrementarse el contenido de sulfatos en los depósitos de ceniza, se incrementa la proporción de sodio y disminuye la de vanadio, y viceversa. El pH de los depósitos se encuentra en el rango ácido (2.7 a 5.2).

TABLA 4.1
COMPOSICION QUIMICA DE LAS ALEACIONES
(% en peso)

UNS No.	ALEACION	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Co	Cu	Al	Ti	Fe	OTROS
K1197	A213GRADOT11	0.15	1.20	0.41	0.015	0.012	0.89	_	0.77	--	--	--		Bal.	
K21590	A213GRADOT22	0.09	0.31	0.49	0.015	0.010	2.19	_	0.91		--	--		Bal.	
K81590	A213GRADOT9	0.10	0.60	0.43	0.022	0.005	8.52	_	0.93	--	--	--	--	Bal.	--
S30400	A213TP304H	0.08	0.50	1.73	0.026	0.003	18.47	10.13	--	----	----	----	----	Bal.	-----
S31600	A213TP316H	0.07	0.48	1.51	0.025	0.001	16.43	12.85	2.11	--	--	----	----	Bal.	
S32100	A213TP321H	0.08	0.64	1.53	0.023	0.002	17.28	10.84	--	--	--	--	0.45	Bal.	
S34700	A213TP347H	0.08	0.49	1.50	0.024	0.004	18.45	12.30	--	--	--			Bal.	0.86 (Cb+Ta)
S31000	A213TP310	0.07	0.56	0.50	0.024	0.001	25.47	20.72	0.25	0.13	0.12	----	----	Bal.	-----
N08330	RA330	0.03	1.20	1.75	0.016	0.003	19.28	34.95	0.02	0.34	0.05	----	----	Bal.	-----
N06333	RA333	0.06	0.889	1.58	0.017	0.002	24.96	46.15	3.34	3.06	0.16	--	--	Bal.	3.06W
S44600	RA446	0.06	0.55	0.37	0.026	0.002	23.80	0.21	0.02	----	0.10	----	----	Bal.	0.79 N
N06601	INCONEL 601	0.05	0.20	0.51	-----	0.023	22.8	Bal.	----	----	0.20	1.35	0.45	14.16	
N08810	INCOLOY 800H	0.07	0.37	0.70	-----	0.001	20.9	31.08	----	----	0.23	0.45	0.54	Bal.	-----
S67956	INCOLOY MA 956	0.018	0.11	0.12	0.01	0.004	19.78	0.14	----	0.02	0.03	4.61	0.37	Bal.	0.53 Y_2O_3 0.18 N

TABLA 4.2

Análisis Químico de los Depósitos de Ceniza de Combustóleo

Depósito de ceniza	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
V (% peso)	25.65	19.26	20.06	41.99	39.80	36.71	32.10	40.80	36.4	48.8	39.16	46.73	47.83	47.86	43.55
Na (% peso)	12.36	7.57	3.58	6.26	4.90	4.18	3.70	2.10	1.24	2.00	1.22	1.46	0.82	0.32	0.34
K (% peso)	0.43	N.A.	0.26	0.19	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0.09	N.A.	0.09	0.09	0.04	0.06	0.02
Al (% peso)	0.58	N.A.	N.A.	0.36	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0.69	N.A.	N.A.
Si (% peso)	N.A.	N.A.	N.A.	0.99	N.A.	1.14	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Fe (% peso)	2.89	11.78	1.22	1.27	0.80	4.13	2.50	1.22	1.95	1.60	1.11	1.25	1.03	1.33	1.16
Ni (% peso)	1.95	4.20	2.91	1.47	5.20	3.63	9.80	7.20	13.8	4.20	5.85	4.71	6.26	6.72	8.06
Ca (% peso)	1.02	1.23	0.23	1.31	1.10	2.46	1.0	1.72	1.22	0.90	0.06	0.11	0.47	0.04	0.04
Mg (%peso)	0.71	0.50	5.24	0.19	0.10	0.19	0.8	0.22	0.05	0.20	N.A.	N.A.	0.06	N.A.	N.A.
S (% peso)	12.00	7.18	6.26	4.76	4.32	3.38	0.98	2.50	1.27	0.63	0.41	0.30	1.03	0.19	0.02
C (% peso)	0.04	0.20	0.05	0.05	0.05	0.14	0.06	0.07	0.03	0.03	0.05	0.14	0.03	0.03	0.05
SO_4 (%peso)	30.17	23.35	31.10	12.47	12.40	10.59	2.20	6.59	3.72	1.61	1.72	1.43	2.79	0.57	0.06
pH (1 g/100 ml agua)	3.8	3.7	3.9	3.5	2.7	4.2	5.2	3.4	3.7	3.5	3.5	3.2	3.4	3.4	3.4
V/(Na+S) Molar	0.55	0.68	1.12	1.96	2.24	2.51	3.29	4.72	7.63	8.98	11.67	12.59	13.85	47.34	55.5
V/Na Molar*	0.93	1.15	2.53	3.03	3.67	3.96	3.92	8.77	13.25	11.02	14.50	14.44	26.32	67.5	57.81

*Equivale a V_2O_5/Na_2O y a V_2O_5/Na_2SO_4 (si se considera que todo el Na está como Na_2SO_4).

4.2.3 *Principales Compuestos Identificados por Difracción de Rayos X.*

En las Figuras B.1 a B.15 que se incluyen en el Apéndice B, se presentan los difractogramas de rayos x de los depósitos de ceniza que fueron evaluados. En la Tabla 4.3 se indican los compuestos mayoritarios identificados en cada uno de ellos. Cabe señalar que la sensibilidad de la técnica es, en promedio, del 5% en peso, lo cual significa que compuestos cuya concentración esté por debajo de este valor no pueden ser identificados concluyentemente por esta técnica. Por otra parte, debe ser mencionado que algunos de los vanadatos de sodio con estequiometría muy similar tienen espectros cuyas líneas principales se traslapan entre sí, variando en algunos casos sólo su intensidad y algunas líneas secundarias, lo cual hace la tarea de identificación un tanto difícil. La estructura de la tabla 4.3 se preparó de modo que se presentan por grupos los tipos de compuestos: primero se enlista el Na_2SO_4, luego los grupos de vanadatos de sodio con proporciones V/Na entre 2 y 3, y aquellos con dicha proporción igual a 6, enseguida el V_2O_5 , y por último los vanadatos y óxidos metálicos y otro compuesto presente en los depósitos como resultado de prácticas operativas en e la caldera.

Puede observarse que en cuanto a composición estructural de los depósitos la tendencia observada es la siguiente:

- todos los depósitos están constituidos por 2 tipos de vanadatos de sodio con proporción V/Na=6:

$$\mathbf{NaV_6O_{15}} \quad \mathbf{y} \quad \mathbf{Na_{1/3}V_{1/3}V_{5/3}O_5}$$

- además, los depósitos que tienen un índice V/(Na+S) menor o igual a 3.29 están constituidos por Na_2SO_4 y vanadatos de sodio en los que la proporción V/Na se encuentra entre 2 y 3:

$$\mathbf{5Na_2O{\bullet}xV_2O_4{\bullet}(12\text{-}x)V_2O_5}\mathbf{,\ x \cong 1}$$
$$\mathbf{Na_8V_{24}O_{63}\ ,}$$
$$\mathbf{Na_5V_{12}O_{32}\ ,}$$
$$\mathbf{Na_xV_2O_5\ ,\ x = 0.7\ -\ 1.0}$$

- mientras que los que tienen un índice V/(Na+S) con valor mayor o igual a 4.7, están constituidos por otros vanadatos de sodio en los que la proporción V/Na es de 6 :

$$\mathbf{Na_2O{\bullet}xV_2O_4{\bullet}(6\text{-}x)V_2O_5,}$$
$$\mathbf{Na_2O{\bullet}V_2O_4{\bullet}5V_2O_5,}$$

y por

$$\mathbf{V_2O_5\ ,}$$

esta última especie también es constituyente de los depósitos. Su proporción se incrementa al aumentar el valor del factor V/(Na+S). V_2O_5 es uno de los dos

compuestos mayoritarios en los depósitos con factor V/(Na+S) de 8.98, 11.67 y 12.59, y es la mayoritaria en los depósitos en los que este factor es mayor o igual a 13.85.

También se encontraron los vanadatos metálicos $FeVO_4$ y $Ni_2V_2O_7$. El primero de ellos es fundamentalmente el producto de reacción entre los óxidos de fierro del acero del tubo y los vanadatos de sodio que constituyen el depósito de ceniza formado sobre el mismo, mientras que el otro proviene principalmente de la ceniza del combustóleo, ya que ésta contiene níquel en una proporción similar a sodio. También se identificó la presencia de Fe_2O_3 (producto de la oxidación de la aleación) en uno de los depósitos (el que contenía una cantidad apreciable de $FeVO_4$), y en dos de ellos (procedentes de la misma caldera, pero de diferente zona) se encontró $CaSO_4$, el cual puede haberse agregado en los gases de combustión como un neutralizador durante el apagado de la caldera.

TABLA 4.3

Compuestos Químicos Identificados por Difracción de Rayos X en los Depósitos de Ceniza de Combustoleo

Compuesto y Clave de su ficha de identificación		*factor V/(Na+S) del depósito*														
		0.55	0.68	1.12	1.96	2.24	2.51	3.29	4.72	7.63	8.98	11.67	12.59	13.85	47.34	55.5
Na_2SO_4	5-0631	••	o	o	o	o	o	o								
$5Na_2O.xV_2O_4(12-x)V_2O_5$	28-1181					•	•	•								
$Na_8V_{24}O_{63}$	19-1258	••	•	•••												
$Na_5V_{12}O_{32}$	24-1156	o	••		•	o	o	•								
$Na_xV_2O_5$ (x = 0.7 - 1.0)	24-1157	•	o	••	•	o	•	•••								
NaV_6O_{15}	28-1172													•	•	•
NaV_6O_{15}	19-1259		••	••	••	•	•	•		••		••				
$Na_{1/3}V_{1/3}V_{5/3}O_5$	19-1052	•••	••	•	•••	•••	•••	•	•••	•••	•••	•••	•••	••		
$Na_2O•xV_2O_5•(6-x)V_2O_5$	28-1173								•							
$Na_2O•V_2O_4•5V_2O_5$	20-1170								•	•	•	•	•	o		
V_2O_5	9-387								•	•	•••	•••	•••	•••	•••	•••
$FeVO_4$	24-541	o	•••		o		•	o	o	o	o					
$Ni_2V_2O_7$	29-945		•	o	o	•	o	•	•	•	•	•	•	•	•	•
Fe_2O_3	13-534		•													
$CaSO_4$	6-226				o		o									

Intensidad de la señal: o traza • baja •• media ••• alta

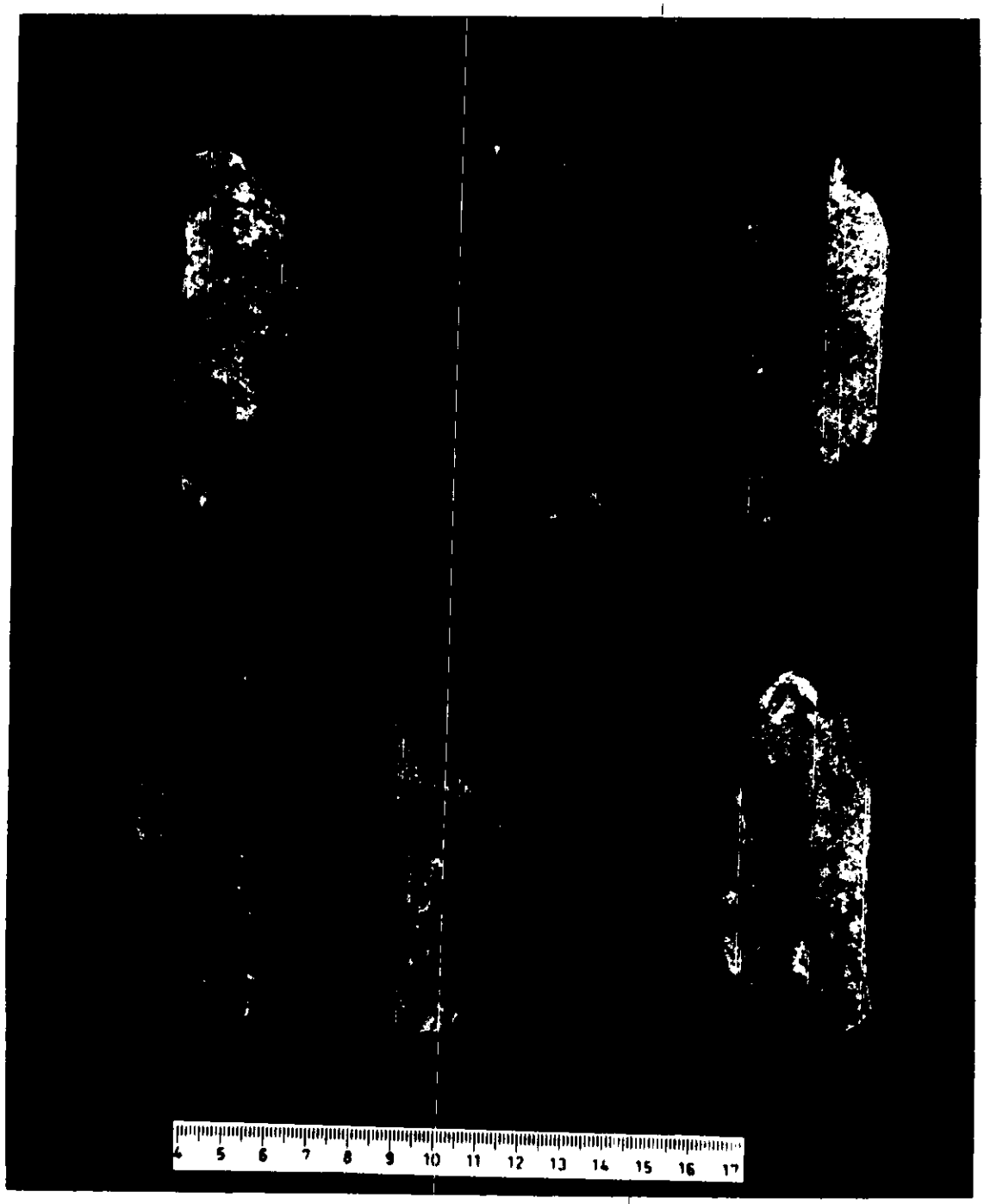


Figura 4.1 Aspecto de los depósitos de ceniza con factor V/(Na+S)= 0.55, colectados del sobrecalentador primario de una caldera Combustion Engineering de 84 Mw.

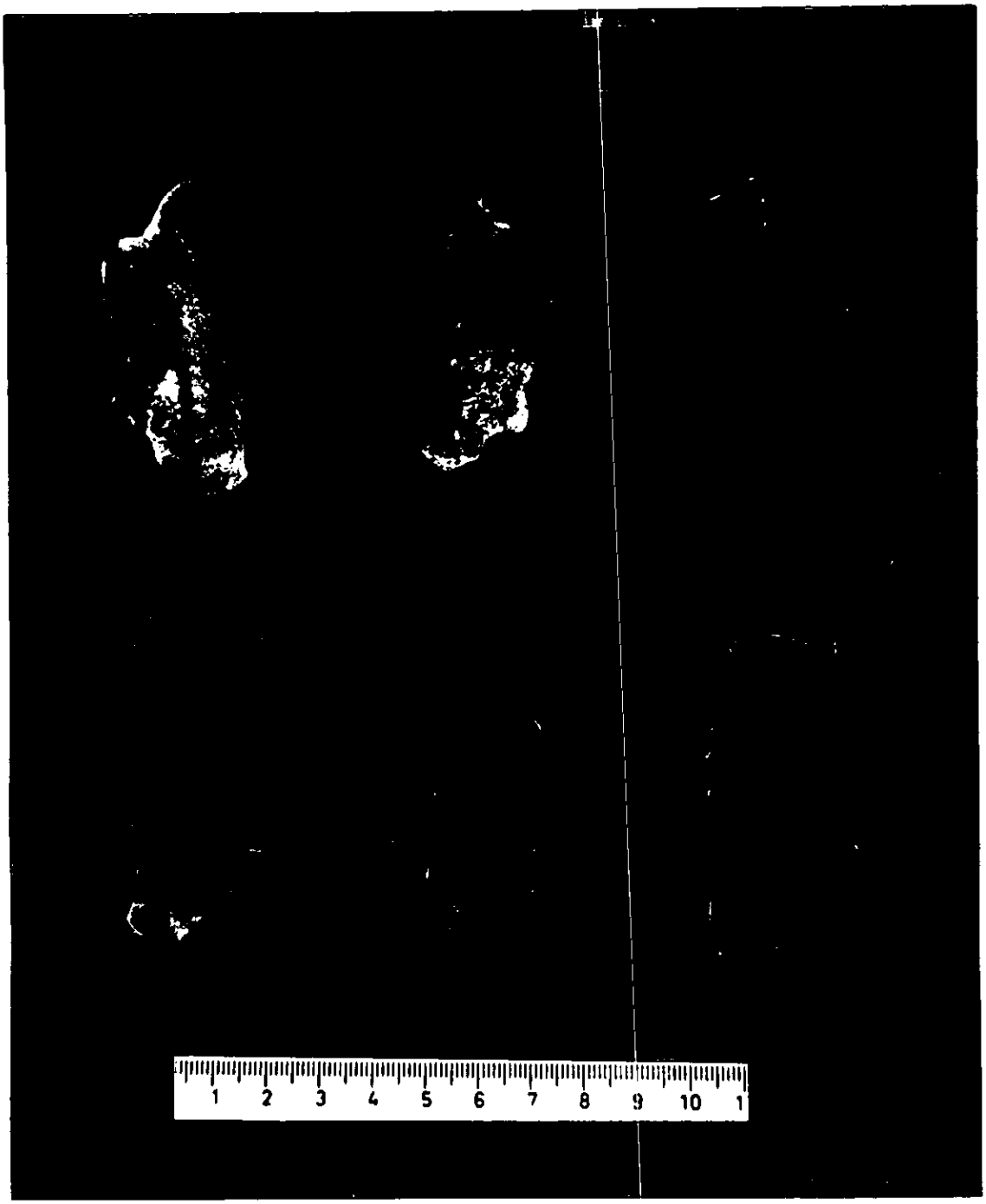


Figura 4.2 Aspecto de los depósitos de ceniza con factor V/(Na+S)=0.68, colectados del recalentador de una caldera Babcok Hitachi de 158 Mw.

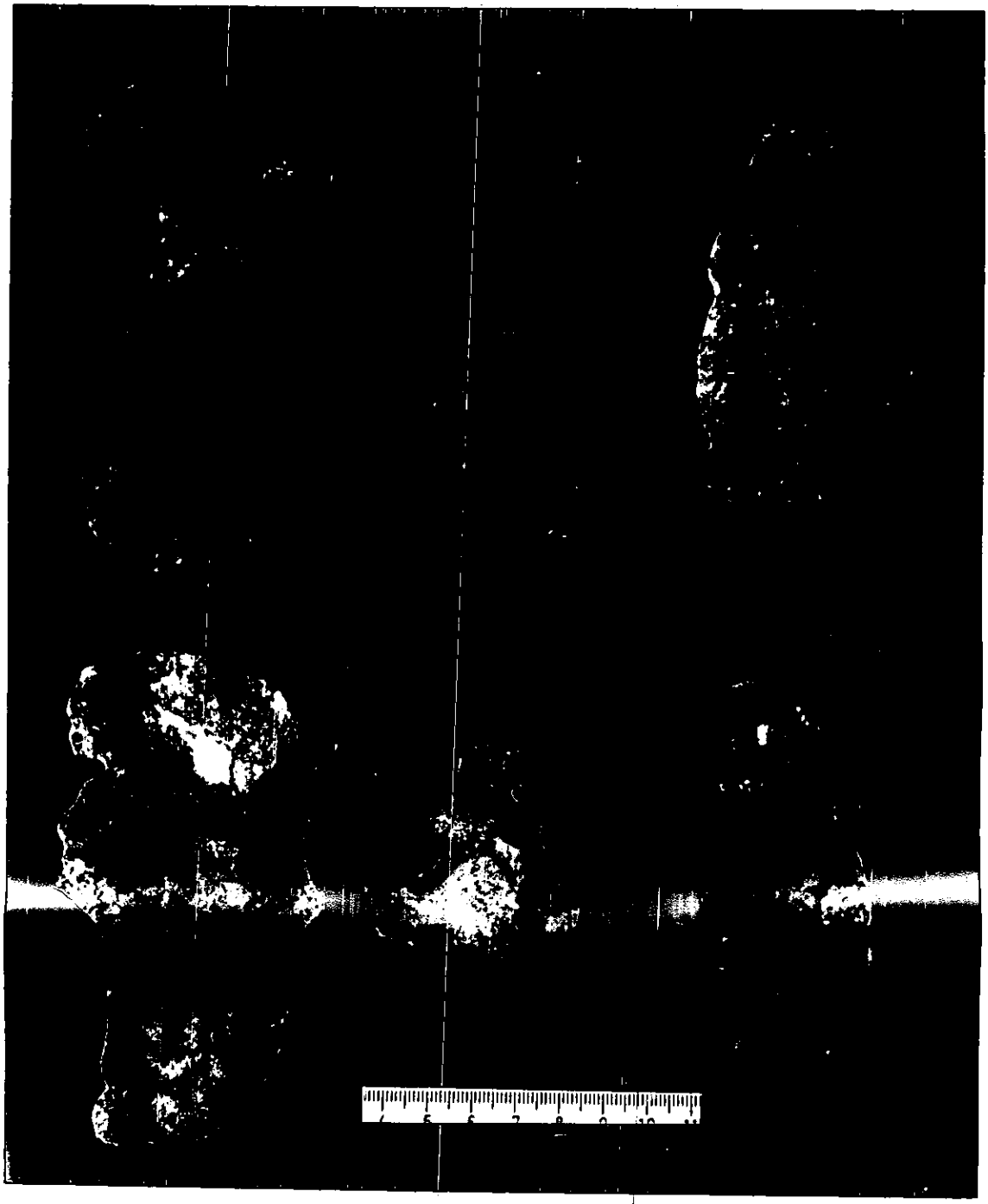


Figura 4.3 Aspecto de los depósitos de ceniza con factor V/(Na+S)= 1.12 , colectados del sobrecalentador de una caldera Mitsubishi (Combustion Engineering)de 300 Mw.

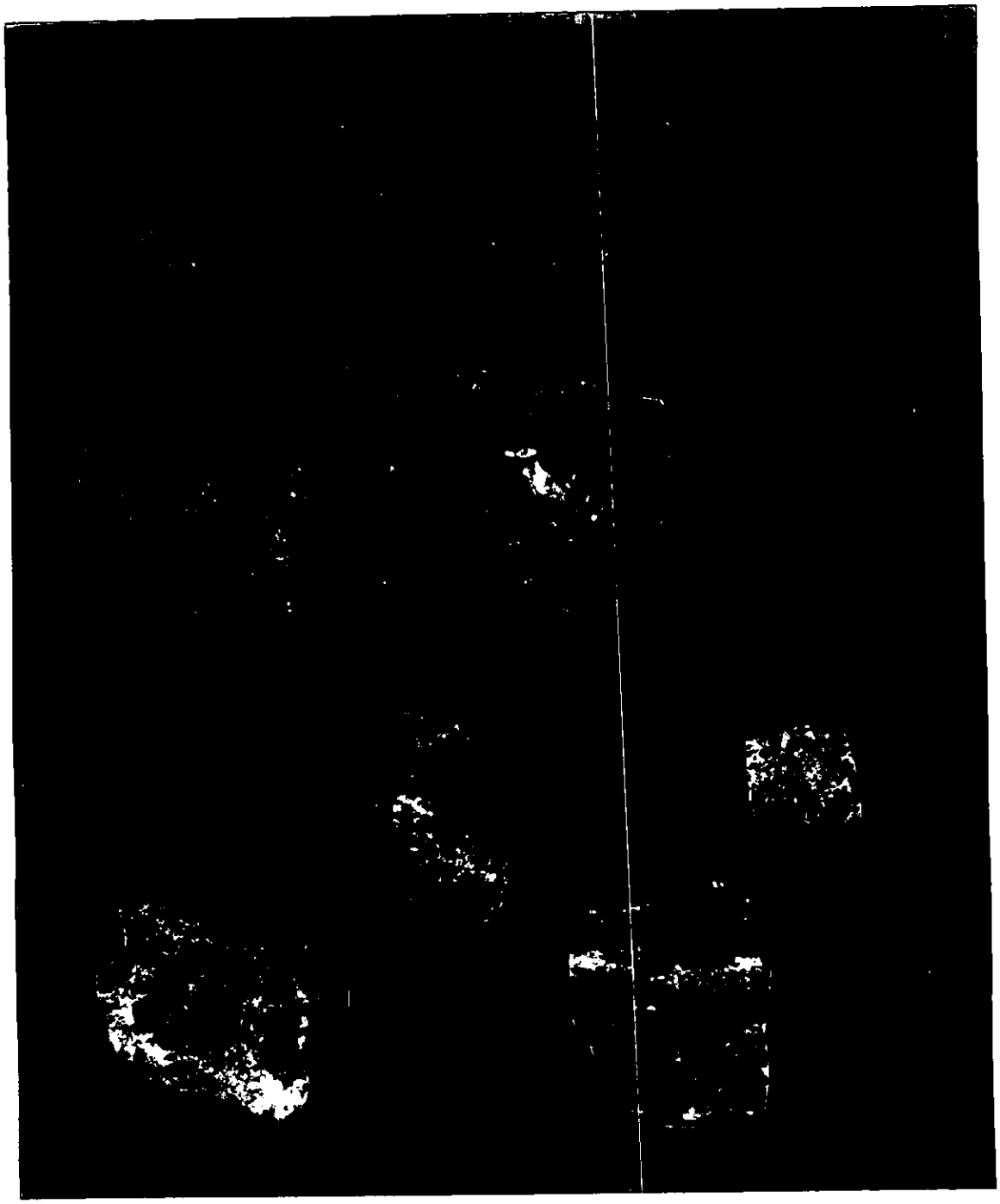


Figura 4.4 Aspecto de los depósitos de ceniza con factor V/(Na+S)= 1.96 , colectados del sobrecalentador secundario de una caldera Babcok Hitachi de 158 Mw.

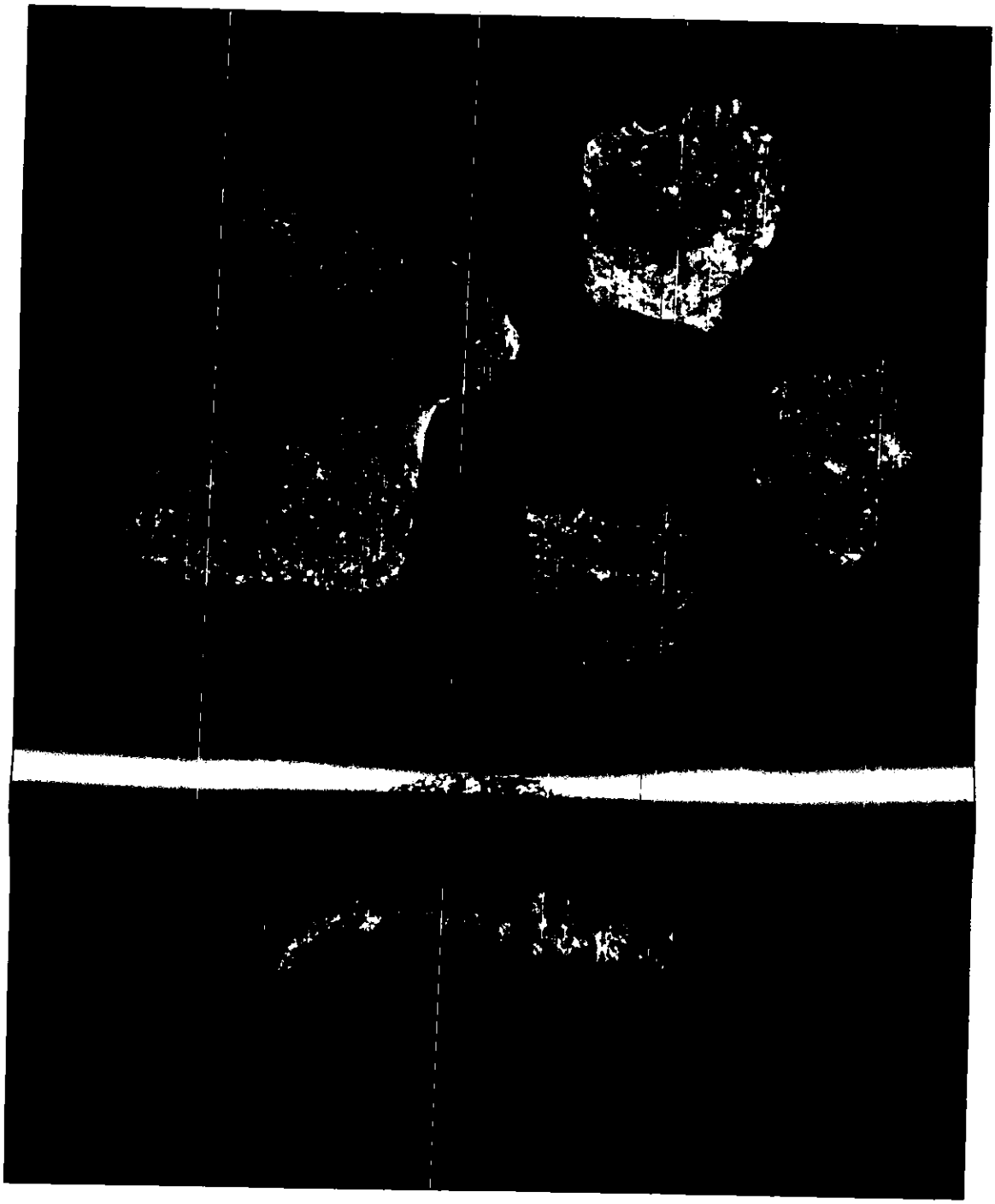


Figura 4.5 Aspecto de los depósitos de ceniza con factor V/(Na+S)= 2.24 , colectados del sobrecalentador primario de una caldera Babcock Hitachi de 158 Mw.

Figura 4.6 Aspecto de los depósitos de ceniza con factor V/(Na+S)= 2.51 , colectados del recalentador de una caldera Babcok Hitachi de 158 Mw.

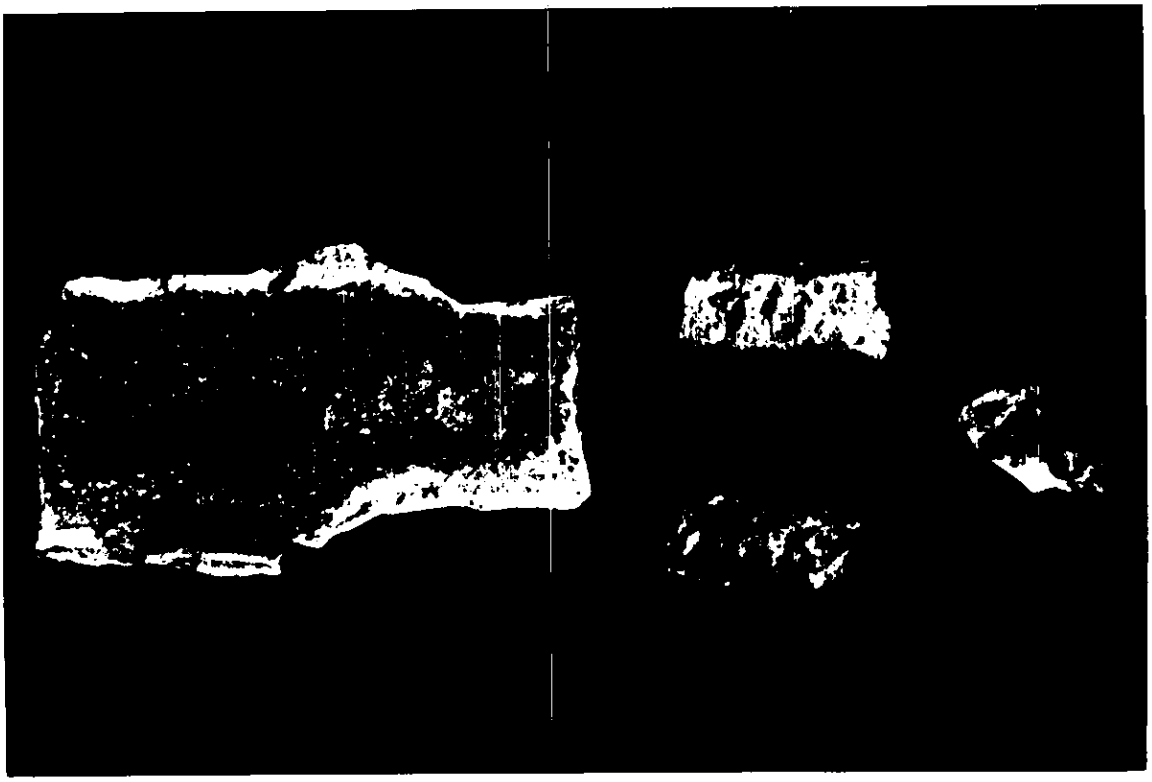


Figura 4.7 Aspecto de los depósitos de ceniza con factor V/(Na+S)= 3.29 , colectados del sobrecalentador de una caldera Babcok Hitachi de 158 Mw.

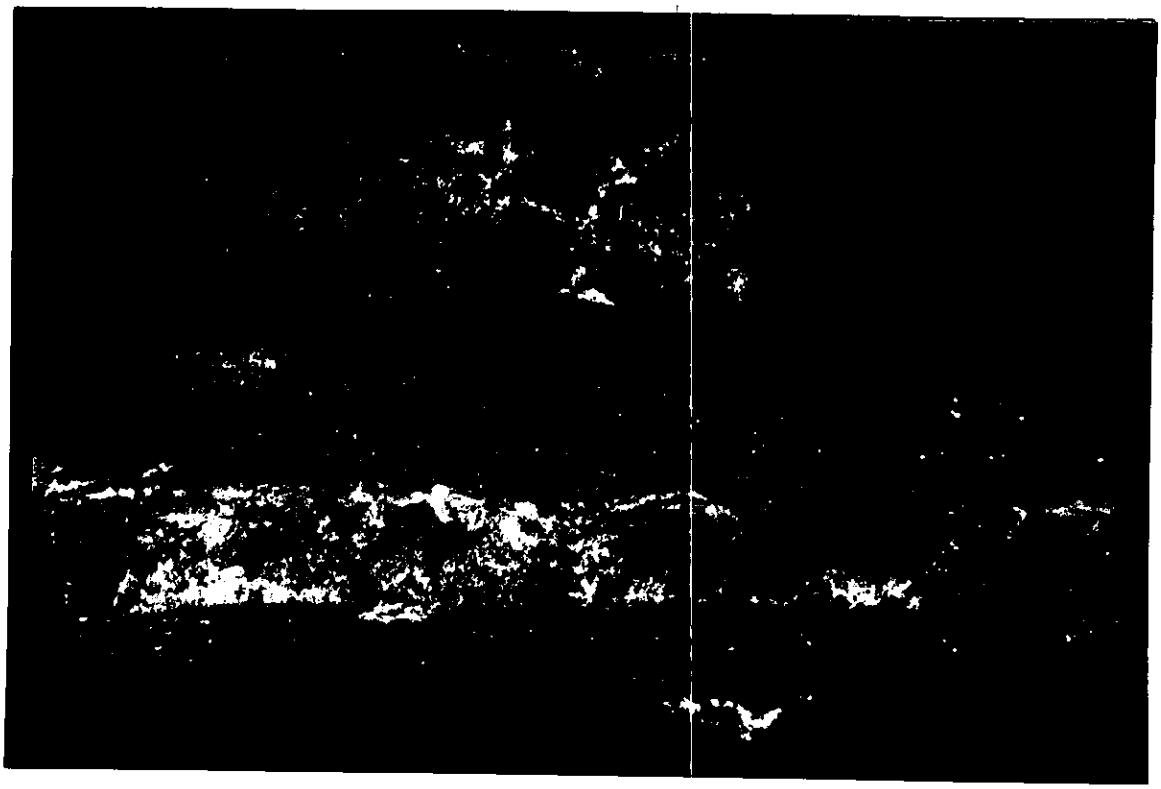


Figura 4.8 Aspecto de los depósitos de ceniza con factor V/(Na+S)= 4.72, colectados del sobrecalentador secundario de una caldera Babcock Hitachi de 158 Mw.

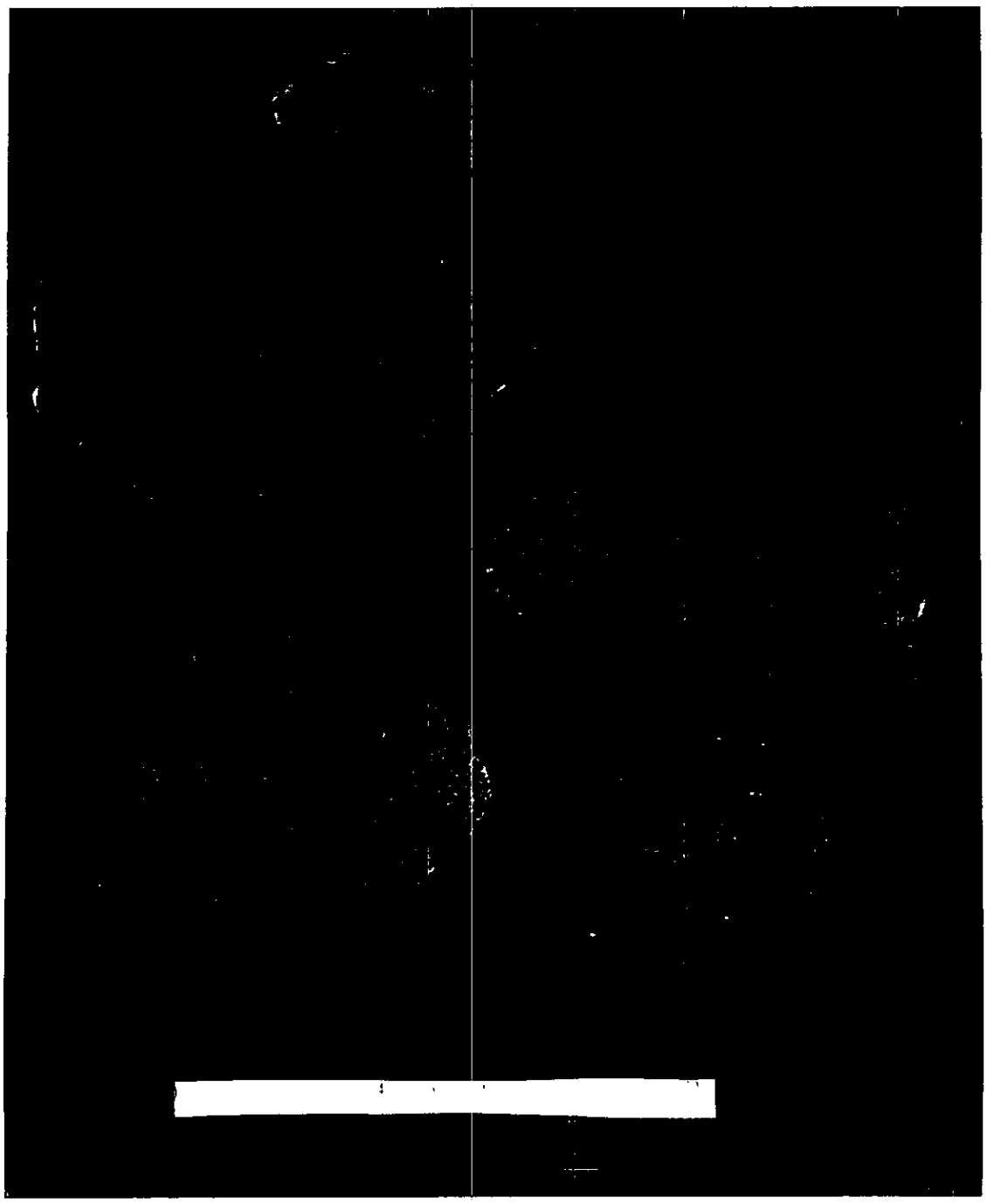


Figura 4.9 Aspecto de los depósitos de ceniza con factor V/(Na+S)= 7.63, colectados del sobrecalentador de una caldera Babcock Hitachi de 158 Mw.

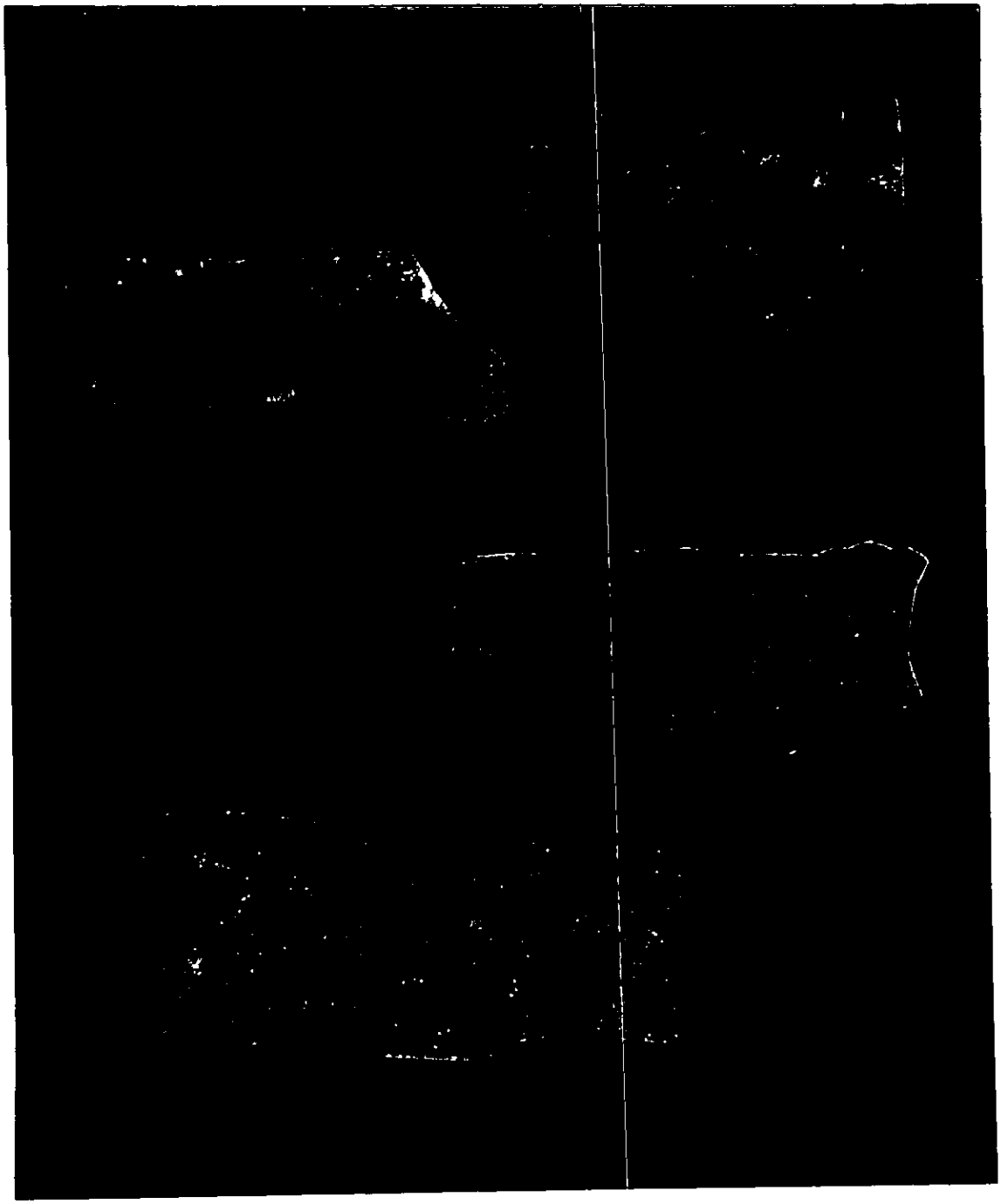


Figura 4.10 Aspecto de los depósitos de ceniza con factor V/(Na+S)= 8.98, colectados del recalentador de una caldera Babcock Hitachi de 158 Mw.

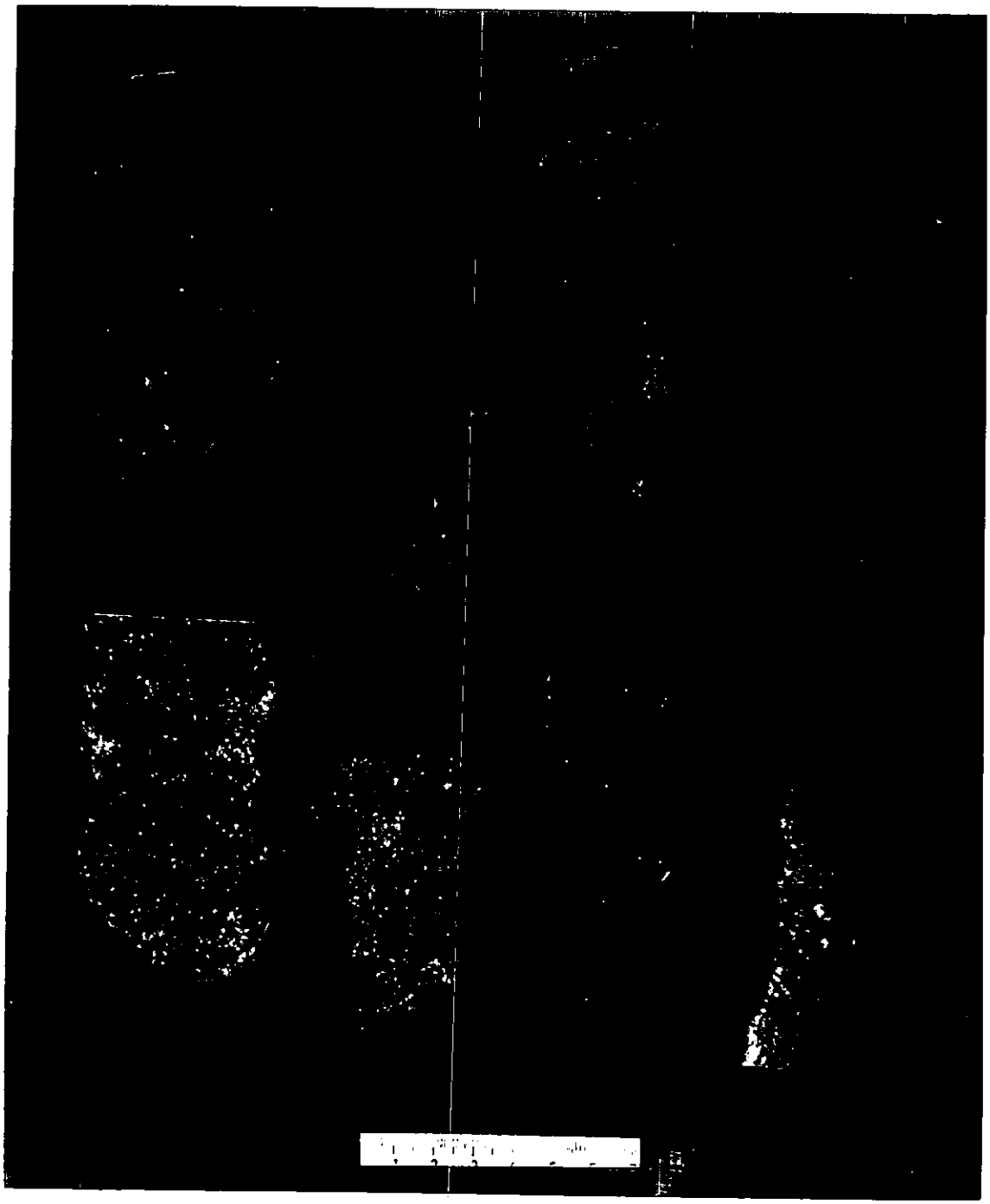


Figura 4.11 Aspecto de los depósitos de ceniza con factor V/(Na+S)= 11.67, colectados del sobrecalentador de una caldera Mitsubishi (Combustion Engineering)de 158 Mw.

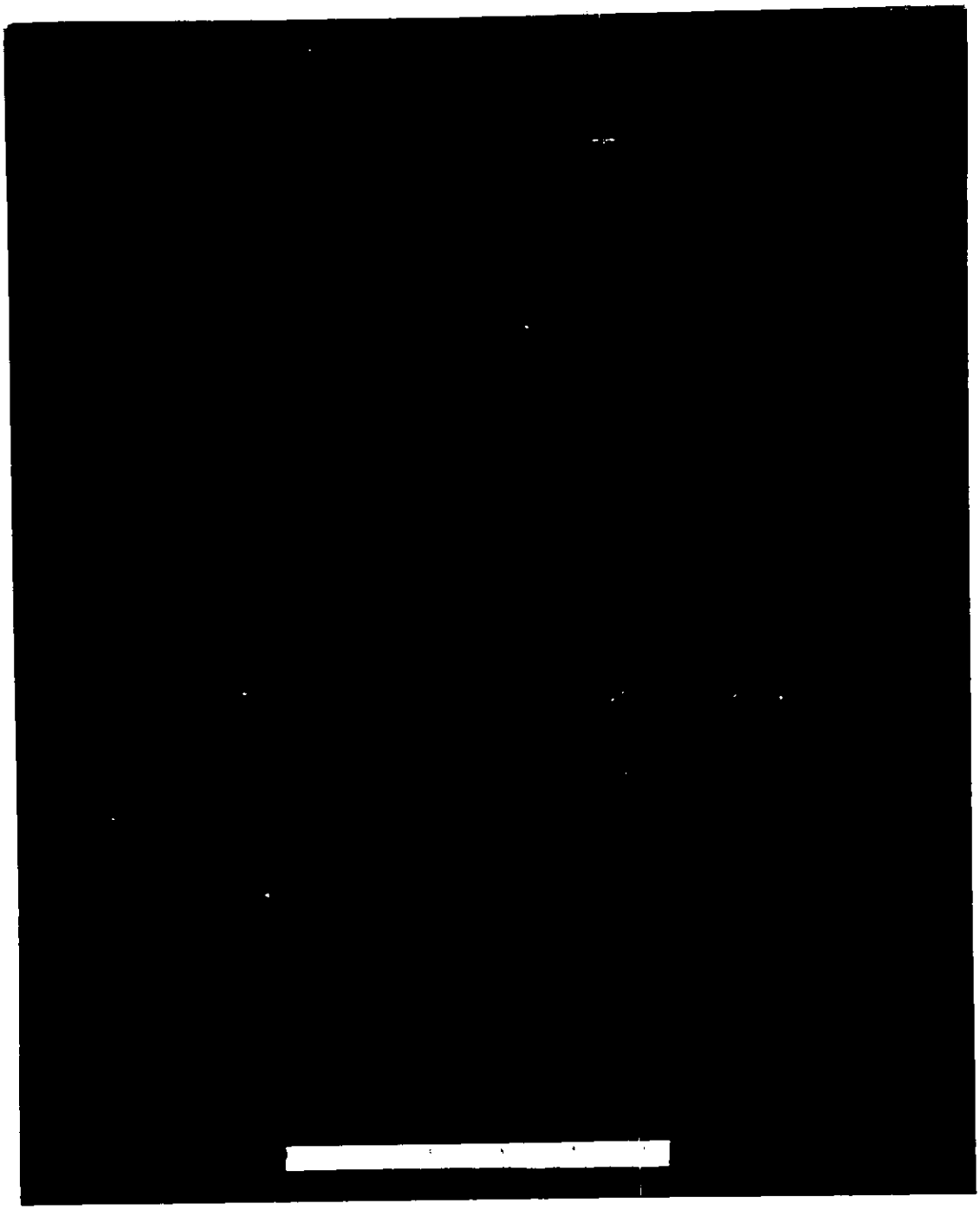


Figura 4.12 Aspecto de los depósitos de ceniza con factor V/(Na+S)= 12.59, colectados del recalentador de una caldera Mitsubishi (Combustion Engineering) de 158 Mw.

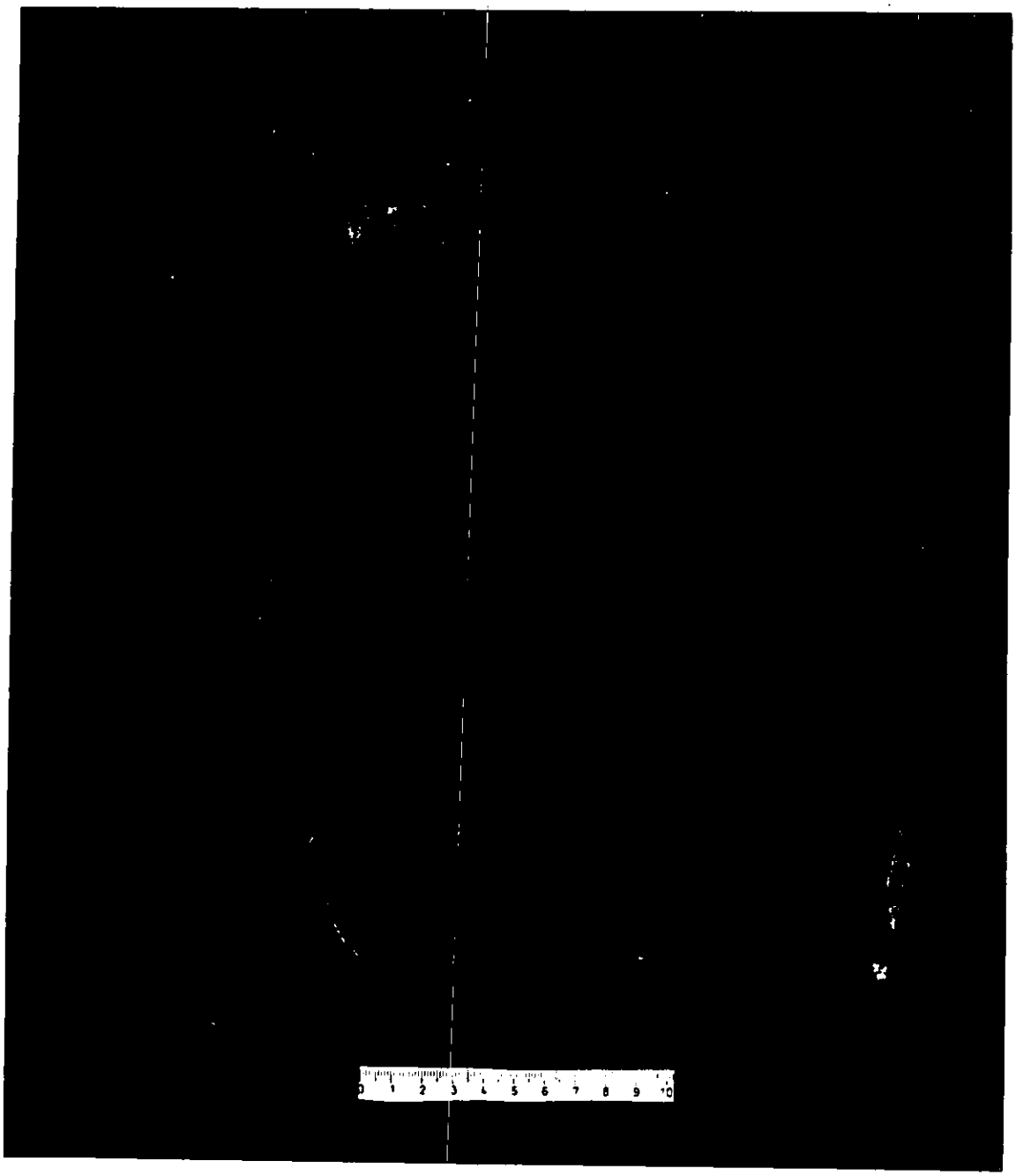


Figura 4.13 Aspecto de los depósitos de ceniza con factor V/(Na+S)= 13.85, colectados de la pantalla entre el sobrecalentador y el recalentador de una caldera Mitsubishi (Combustion Engineering) de 350 Mw.

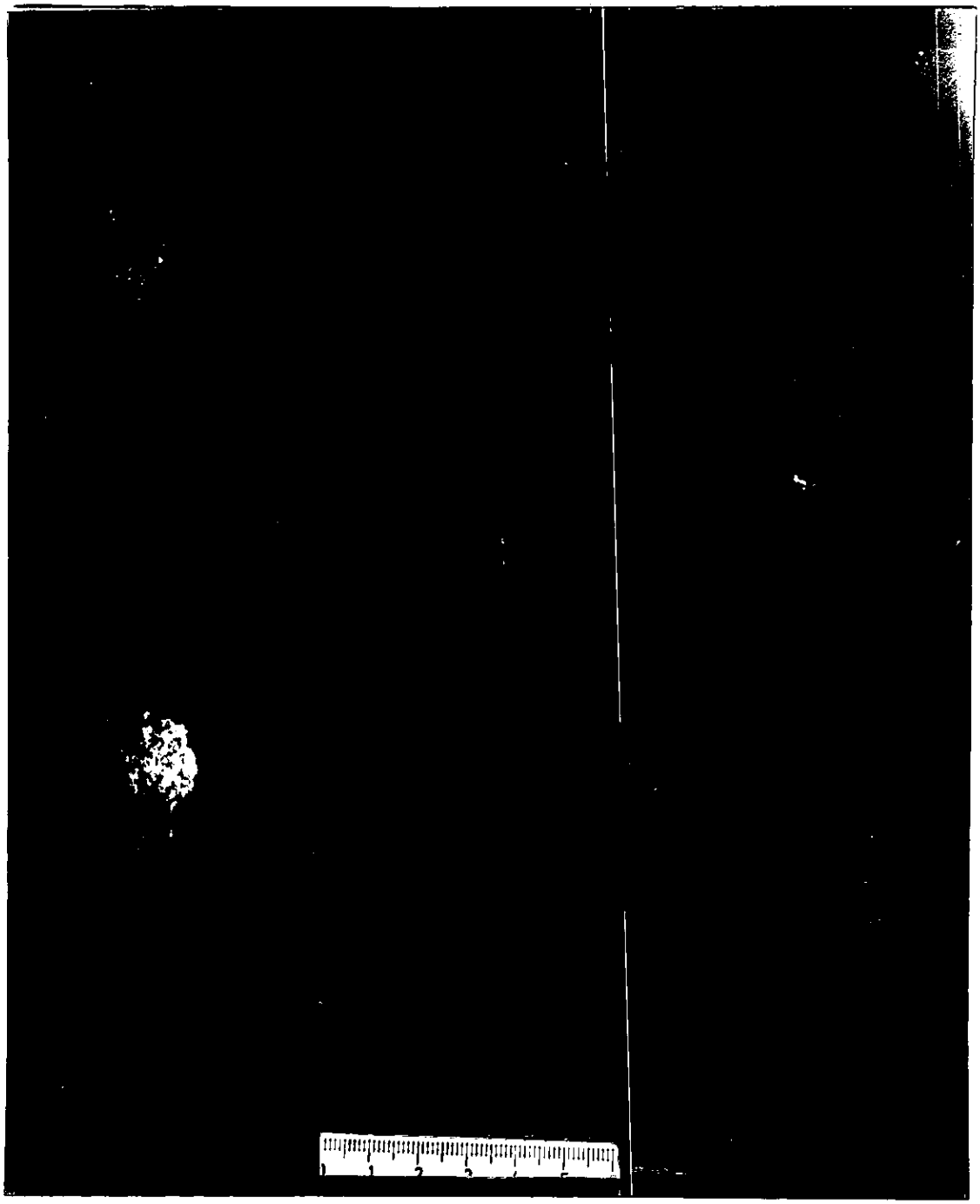


Figura 4.14 Aspecto de los depósitos de ceniza con factor V/(Na+S)= 47.34, colectados en el lado caliente del recalentador de una caldera Combustion Engineering de 300 Mw.

Figura 4.15 Aspecto de los depósitos de ceniza con factor V/(Na+S)= 55.5, colectados en el lado frío del recalentador de una caldera Combustion Engineering de 300 Mw.

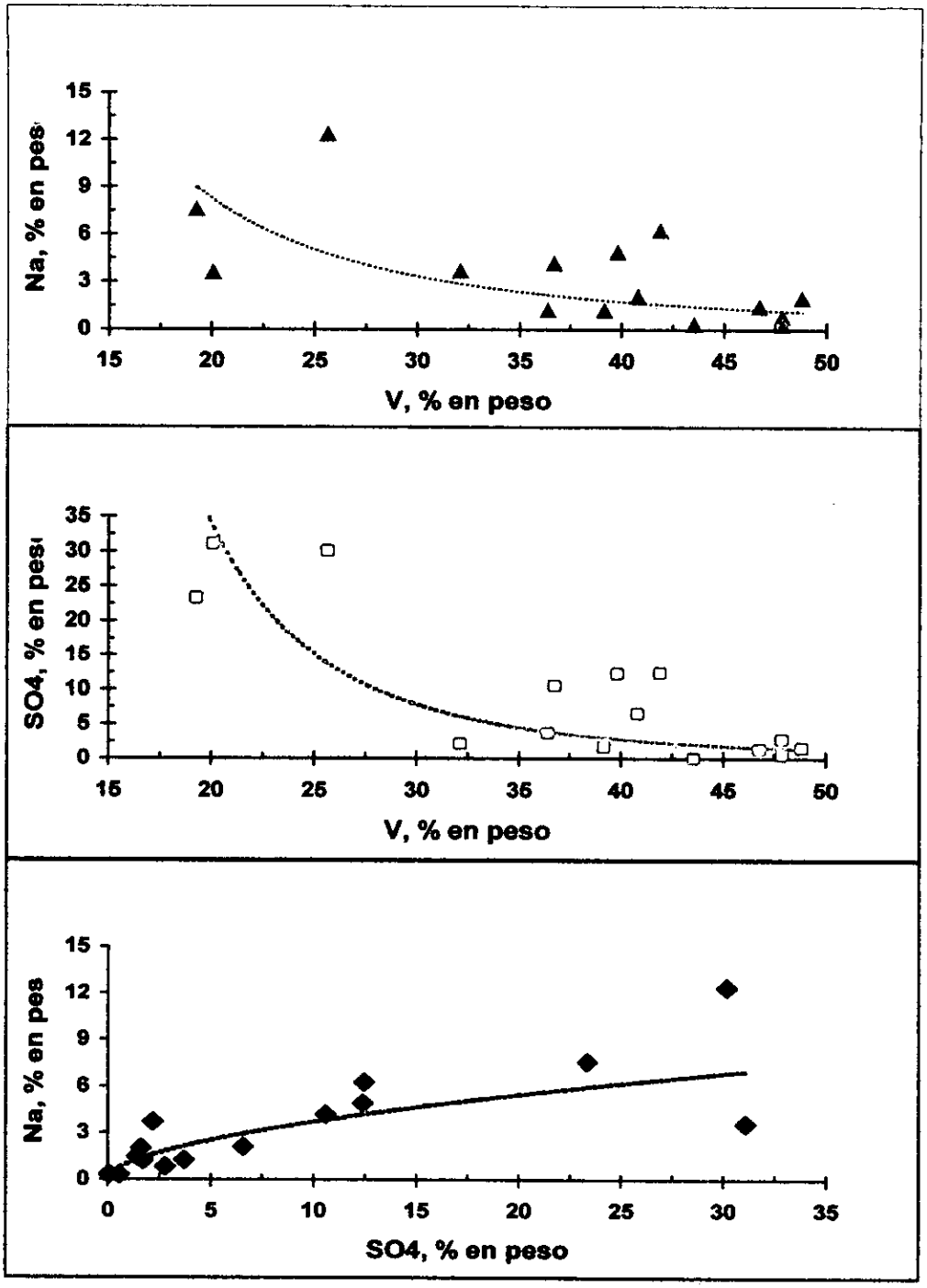


Figura 4.16 Relación entre el contenido de vanadio, sodio y sulfatos en los depósitos colectados de la zona de alta temperatura de calderas que utilizan combustóleo.

4.2.4 Análisis Térmico

El análisis del comportamiento térmico de los depósitos de ceniza se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno, con una velocidad de calentamiento de 20°C/min, en el intervalo de 200°C hasta una temperatura cercana a 1000°C. En las Figuras C.1 a la C.12 que se incluyen en el Apéndice C se presentan los termogramas obtenidos del análisis térmico diferencial, en los cuales se observan los rangos de fusión de 12 de los 15 depósitos considerados en la experimentación realizada.

Con los datos obtenidos de estas curvas (las temperaturas a las que ocurre una transición de fase en cada uno de los depósitos analizados) y los de la Tabla 4.3 en la cual se indican los compuestos químicos identificados por difracción de rayos x se preparó el esquema que se presenta en la Figura 4.17, con el fin de ilustrar las fases identificadas por difracción de rayos x que pueden alcanzar su punto de fusión en el intervalo de temperatura en el que se llevaron a cabo los ensayos de corrosión. Los datos incluidos en el esquema provenientes de las curvas obtenidas del análisis térmico diferencial son los correspondientes al mínimo de los picos de fusión determinados, sin embargo, es claro de las curvas de las figuras C.1 a C.12, que la transición empieza (es decir, la curva se aparta de la línea base) a una temperatura mucho menor, observándose un rango de fusión bastante amplio en la mayoría de los casos, lo cual puede ser interpretado como la superposición en esa región de transiciones de fase, correspondientes a varios compuestos, lo cual refleja su compleja composición química.

Asimismo, como referencia, el esquema de la Figura 4.17 incluye los puntos de fusión de la mayoría de los compuestos identificados por difracción de rayos x, los cuales fueron obtenidos de la literatura y han sido graficados sobre el eje *y* del gráfico, señalando el compuesto al que corresponden.

Como puede apreciarse en la figura 4.17 todos los depósitos contienen compuestos de vanadio que alcanzan su punto de fusión en el intervalo de temperatura en el que se llevaron a cabo los ensayos de corrosión.

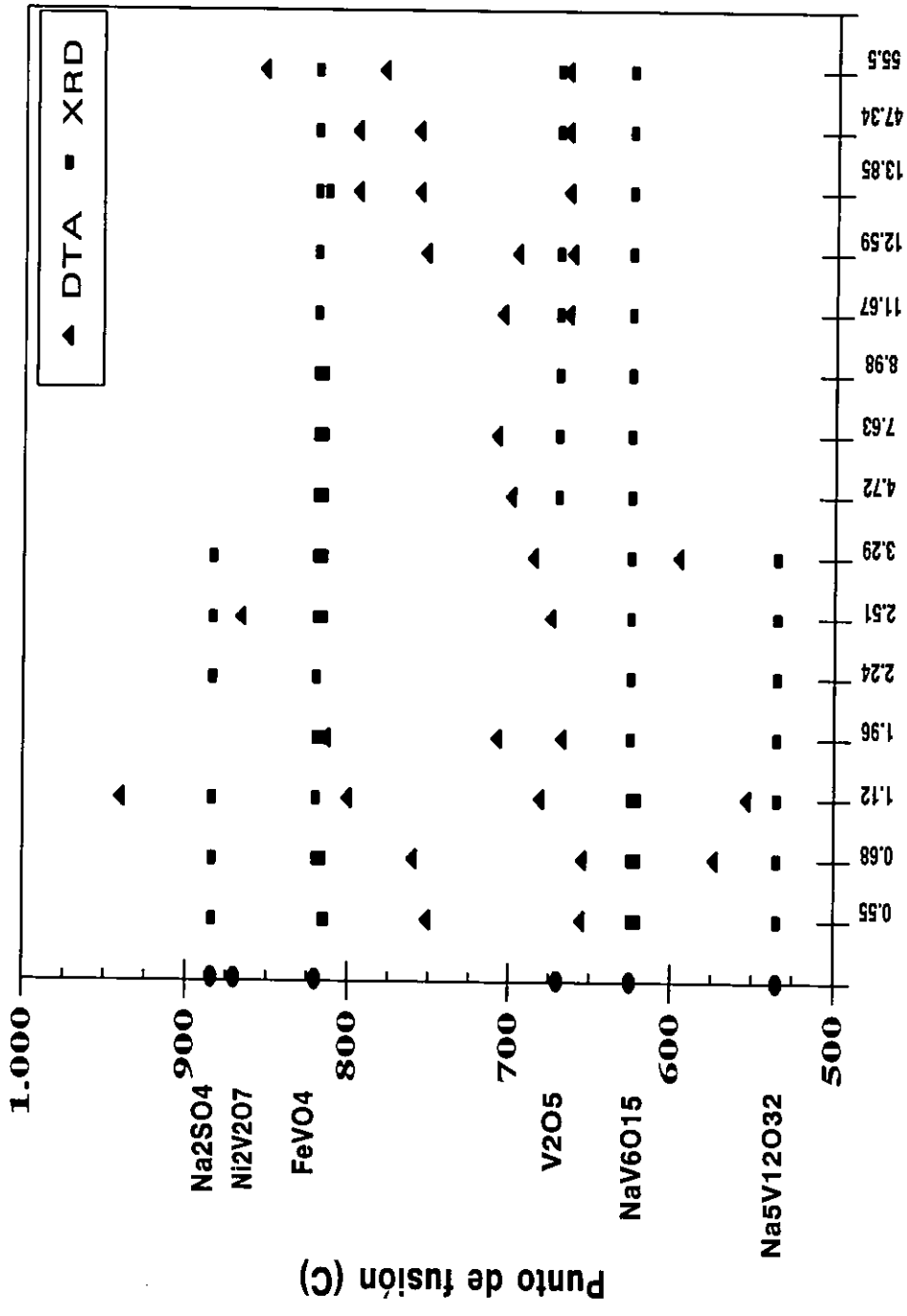


Figura 4.17 Fases que alcanzan su punto de fusión en el intervalo de temperatura en el que se llevaron a cabo los ensayos de corrosión.

4.2.5 Aspectos Morfológicos de las Fases Presentes en los Depósitos de Ceniza.

Se observaron al Microscopio Electrónico de Barrido la superficie de muestras tomadas de las secciones de los depósitos de ceniza mostradas en las Figuras 4.1 a 4.15, con el fin de documentar los aspectos morfológicos más relevantes de las fases mayoritarias que los constituyen. Se encontró que fundamentalmente son de tres tipos:

- Fases amorfas constituidas por sodio, azufre y oxígeno.
- Cristales en forma de aguja, algunas más delgadas que otras, y otras un tanto más gruesas y planas. El análisis por dispersión de rayos X mostró que todos ellos son vanadatos de sodio con ligeras diferencias en composición: los cristales en formas de agujas delgadas son más ricos en sodio que los más gruesos y planos.
- Cristales con formas poliédricas, las cuales difieren en la proporción de Fe, Ni y V.

Ejemplos de estas formas cristalinas se presentan en las Figuras 4.18 a 4.21. En la Figura 4.18 se aprecian fases amorfas sobre las cuales se encuentran pequeños cristales de forma poliédrica. Los mapas de rayos x indican que la fase amorfa está constituida por sodio y azufre, mientras que en la zona donde se observan los cristales coinciden los mapas de V, Fe y Ni. Esto sugiere que la fase amorfa es sulfato de sodio y los cristales vanadatos metálicos (de Fe y Ni). Esta fase fue observada en los depósitos de ceniza con índice $V/(Na+S) \leq 3.29$, en mayor proporción en el depósito con índice de 0.55.

En la Figura 4.19 se presentan diversas formas cristalinas de los vanadatos de sodio. Las agujas más delgadas que se presentan en la micrografía a) tienen una proporción V/Na entre 2 y 3, y fueron observadas en los depósitos de ceniza con índice $V/(Na+S) \leq 3.29$, por lo que puede considerarse que se trata de los vanadatos de sodio del primer grupo mostrado en la Tabla 4.3 (de los de mayor proporción de sodio). Los cristales más gruesos y planos que se presentan en las micrografías b) a la f) tienen proporción $V/Na \approx 6$, por lo que corresponden a los vanadatos de sodio del segundo grupo de la Tabla 4.3. Las fases que se muestran en la micrografía b) fueron observadas en los depósitos de ceniza con índice 1.96 y 2.51, mientras que las formas cristalinas de las demás micrografías fueron observadas en todos los depósitos. En las micrografías g) y h) se aprecia el aspecto típico de numerosas zonas de la superficie externa de depósitos con índice mayor a 4.72, en los cuales además de los vanadatos de sodio con proporción V/Na=6 se identificó V_2O_5; dicho aspecto sugiere que en estas zonas hubo fases fundidas que al enfriarse adquieren ese patrón de solidificación.

En las Figuras 4.20 y 4.21 se aprecian los dos tipos de formas cristalinas de los vanadatos metálicos. El de la Figura 4.20 está constituido por Fe y V (y oxígeno), y es representativo de los compuestos de este tipo observados en todos los depósitos; se advierte alrededor de él la presencia de una fase amorfa de sodio y azufre, por lo que se concluye que es un vanadato de fierro el cual se encuentra inmerso en sulfato de

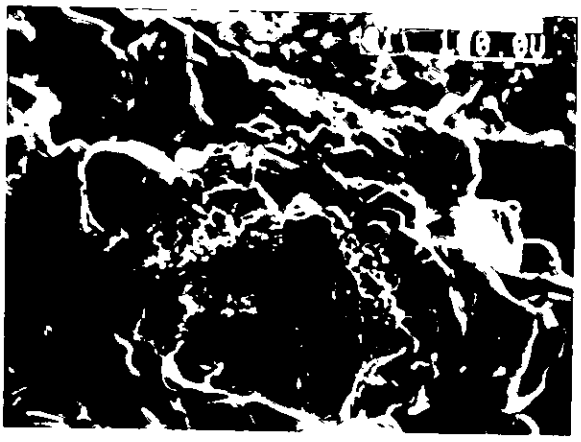
sodio (estas micrografías fueron obtenidas del depósito con índice V/(Na+S)= 0.55, en el cual el sulfato de sodio es una de las fases mayoritarias). Los poliedros de la Figura 4.48 están constituidos por V y Ni, como lo indican los mapas de rayos x de estos elementos. Ambos tipos de vanadatos de metálicos se identificaron como constituyentes de los depósitos de ceniza. También se observaron formas poliédricas similares que contenían Fe, V y Ni, típicamente 55V/35Fe/10Ni (% en peso) cuya superficie no es tan lisa como la de los dos tipos anteriores. El aspecto típico de este tipo se presenta en la micrografía d) de la Figura 4.21.

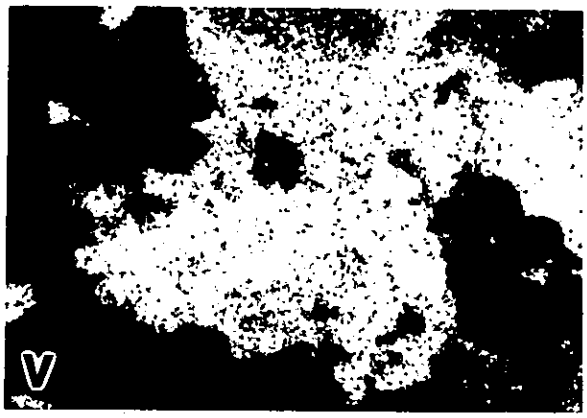
Página 135 ↗

Figura 4.18 Fases amorfas cuya composición corresponde al sulfato de sodio presente en los depósitos de ceniza de menor índice V/(Na+S). Los pequeños cristales de la zona central son vanadatos metálicos (Fe y Ni).

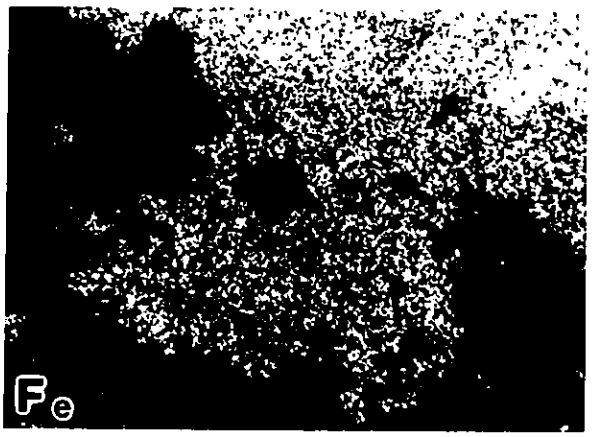
Página 136 ↗

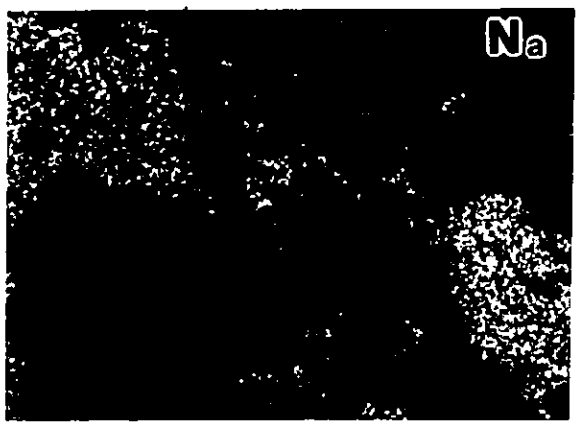
Figura 4.19 Diversas formas cristalinas de los vanadatos de sodio observados en los depósitos de ceniza.



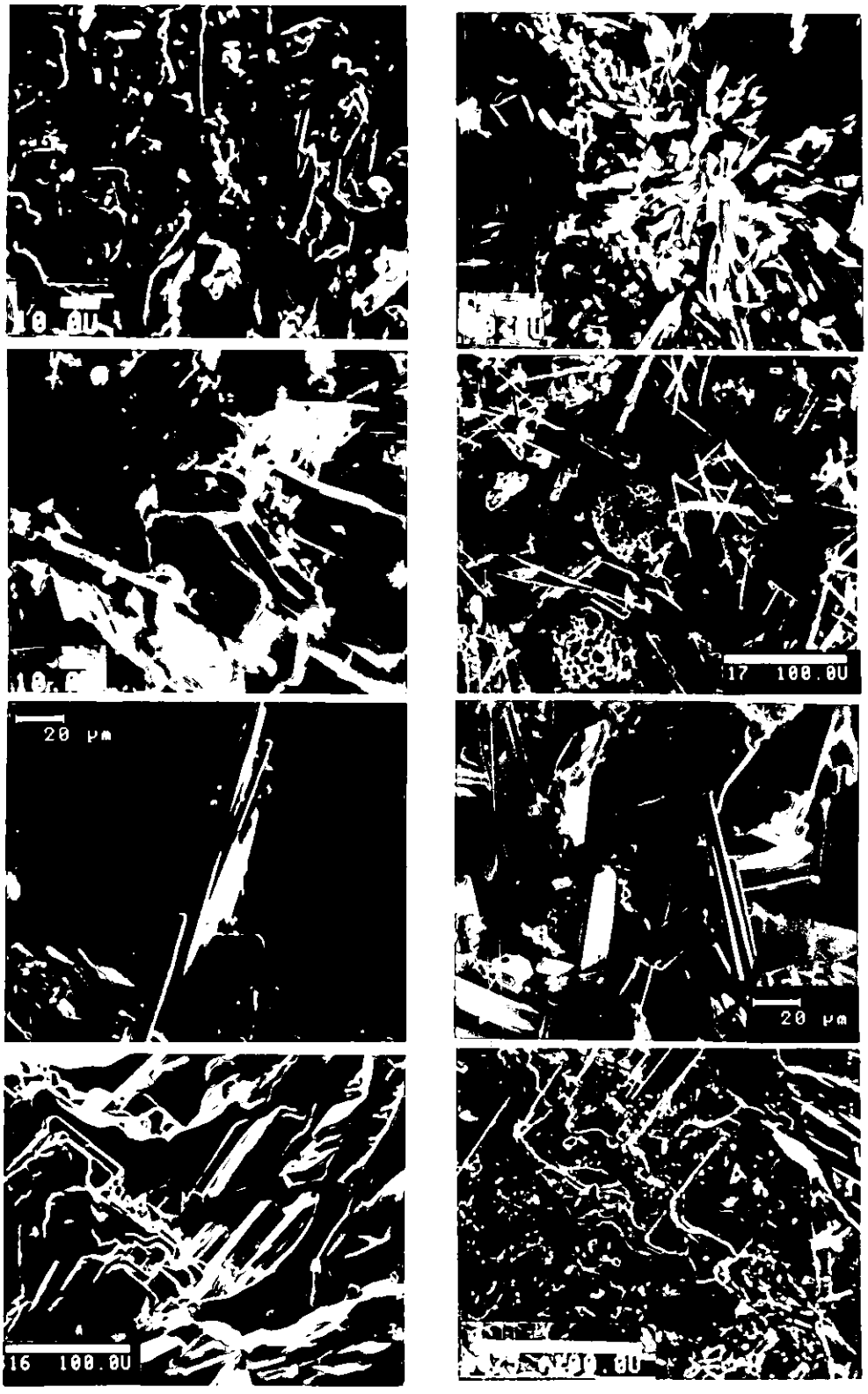

V

S


Fe


Na

Ni


17 100.0U
20 µm
20 µm
16 100.0U

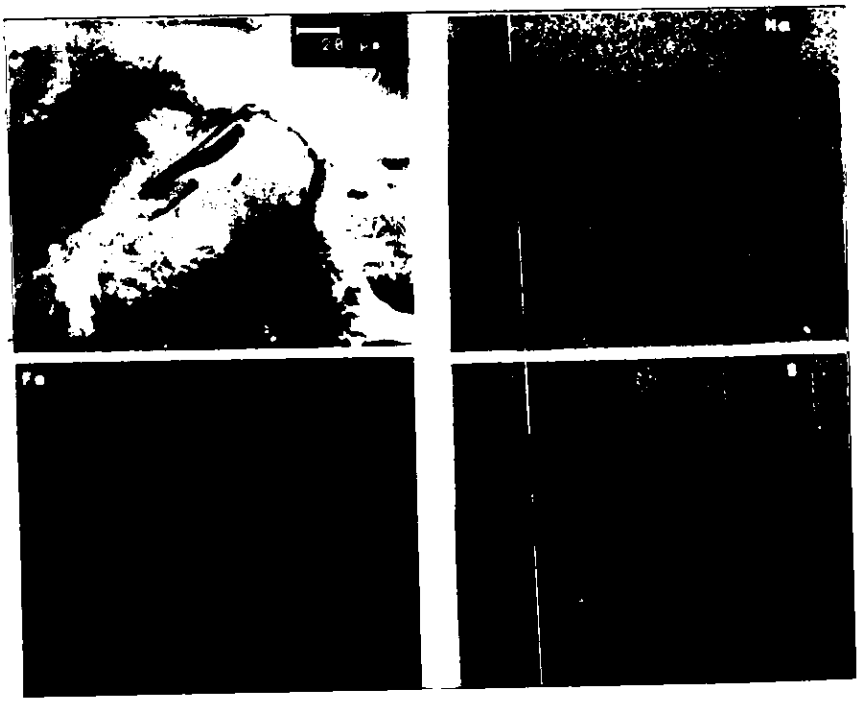


Figura 4.20 Morfología de los vanadatos de fierro presentes en los depósitos de ceniza.

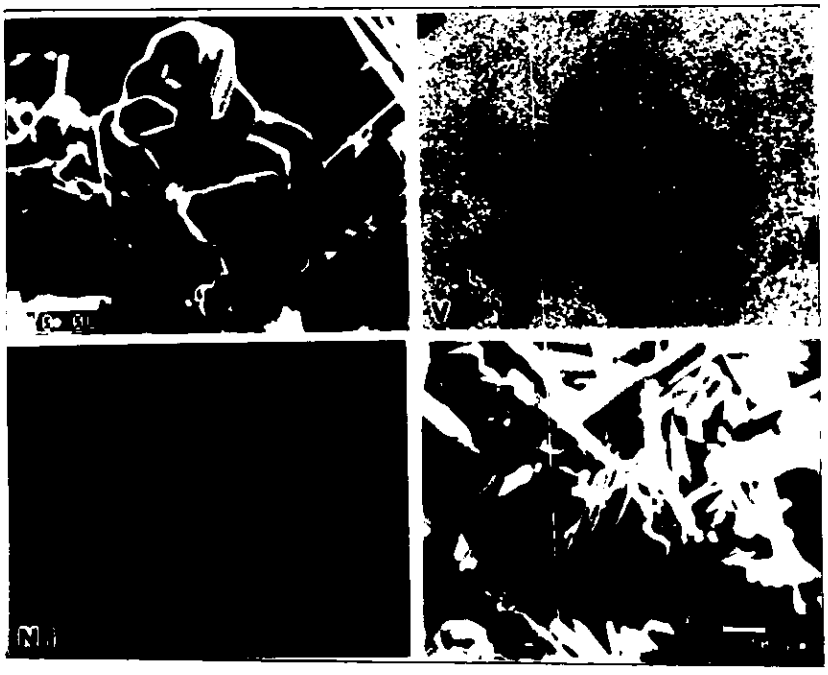


Figura 4.21 Morfología de los vanadatos de níquel presentes en los depósitos de ceniza y de los vanadatos de fierro y níquel (última micrografía).

CAPITULO 5

RESULTADOS SOBRE LA OXIDACION DE LAS ALEACIONES

En este capítulo se presentan los resultados de los ensayos de oxidación llevados a cabo, así como la documentación de diversos aspectos químicos y morfológicos de la costra de óxido desarrollada por las aleaciones, realizada mediante microscopía electrónica de barrido apoyada por espectrometría de rayos x.

El diseño confiable de componentes expuestos a altas temperaturas en un medio ambiente corrosivo, depende crucialmente del conocimiento de las capacidades de los materiales en el medio ambiente en el que se pretende que operen. La documentación de las características de la capa de óxido que forma la aleación y la interacción de ésta con el agente corrosivo es uno de los estudios que deben ser realizados en el análisis de desempeño de aleaciones. En este trabajo, la comparación de la resistencia a la oxidación de las aleaciones evaluadas contribuyó a disponer de criterios para definir las condiciones de exposición a los depósitos de ceniza de cada una de los materiales estudiados y la documentación de las características del óxido desarrollado por las aleaciones proporcionó información relevante para explicar la corrosión que experimentaron al ser expuestas a los depósitos de ceniza.

En este capítulo se presentan los resultados de los ensayos de oxidación llevados a cabo y de la caracterización realizada por medio de microscopía electrónica de barrido y espectrometría de rayos x a las costras de óxido desarrolladas por las aleaciones a las diversas temperaturas de prueba.

5.1 Determinación de la Velocidad de Oxidación

Los resultados de los ensayos de oxidación en aire estático se presentan en la Tabla 5.1. Como fue señalado en el capítulo 3, después de los ensayos de oxidación, el óxido fue extraído para determinar la pérdida de peso del material causada por la formación del óxido. En la Tabla se indica la cantidad promedio de peso perdido por cada aleación a cada temperatura de prueba. Estos datos han sido graficados en la Figura 5.1. De los datos de la Figura 5.1 es claro que:

- Como era de esperarse, las dos aleaciones con menor contenido de cromo -los aceros de baja aleación T11 (1.25Cr0.5Mo) y T22 (2.25Cr1Mo)- mostraron las más altas velocidades de oxidación en aire.
- El acero T9 (9Cr1Mo) desarrolló una velocidad de oxidación casi un orden de magnitud más baja que los aceros ferríticos de baja aleación grados T11 y T22.
- Todas las aleaciones consideradas con contenido de cromo mayor al 16%, muestran una buena resistencia a la oxidación a las temperaturas menores a los 700°C. A temperaturas superiores a ésta los aceros 304H y 316H, que son los de menor contenido de cromo de ese grupo, incrementan notablemente su velocidad de oxidación con relación a las otras aleaciones (al menos en un orden de magnitud).
- Hasta 700°C el acero 446 (Fe24Cr) es el que presenta la mejor resistencia a la oxidación en aire, pero arriba de esa temperatura su comportamiento cambia, ya que su velocidad de oxidación se incrementa sensiblemente con la temperatura.
- A temperaturas entre 750°C y 950°C la aleación FeCrAl, Incoloy MA956, es la que presenta la mejor resistencia a la oxidación. Como se verá en la siguiente sección, su comportamiento puede ser atribuido a la costra de estructura muy fina, rica en aluminio y a la excelente adherencia de la misma, conferida por la adición de óxido de Ytrio que tiene la aleación.

TABLA 5.1
Cantidad de Oxidación Experimentada por las Aleaciones
pérdida de peso en 500 horas (mg/cm^2)

Temperatura (ºC)	570	580	600	625	650	700	750	800	850	900	950
A213 Gr T11		6.7		47.9							
A213 Gr T22		5.4	20.3	40.7	270	480	1030				
A213 Gr T9		0.38	0.75	1.8							
A 213 TP304H	0.41	0.44	0.5	0.55	0.6	0.8	5.0	18.6	25.8	31.6	62.9
A 213 TP316H	0.4	0.42	0.5	0.6	0.9	2.0	15.2	25.0	25.6	46.5	103.2
A 213 TP321H		0.46	0.52	0.65	0.8						
A 213 TP347H		0.4	0.48	0.52	0.7						
A 213 TP310H	0.3	0.32	0.4	0.5	0.6	1.1	1.6	2.6	2.8	4.0	6.9
RA 330	0.4		0.5	0.6	0.7	1.4	2.2	2.6	3.1	3.8	3.9
RA 333	0.3		0.4	0.6	0.9	1.2	1.6	2.0.	2.6	2.9	3.5
RA 446	0.2		0.3	0.36	0.4	0.5	0.6	1.1	1.8	3.1	7.5
Inconel 601	0.5		0.6	0.7	1.1	1.5	2.0	2.4	2.7	2.9	5.5
Incoloy 800H	0.4		0.5		0.8	1.0	1.3	1.6	1.9	2.9	6.6
Inccoloy MA956	0.3		0.4		0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.1	1.2

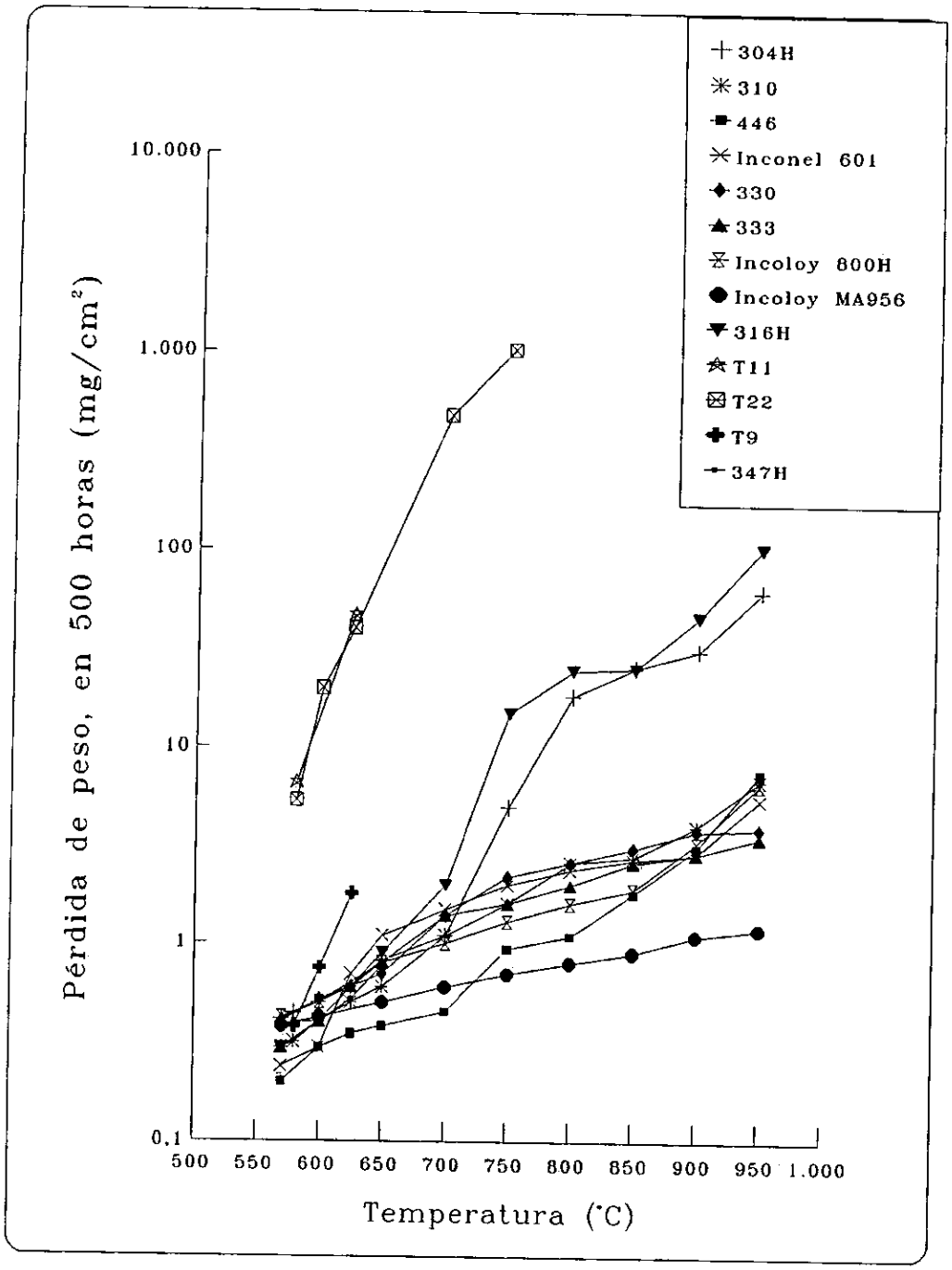


Figura 5.1 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de oxidación de las aleaciones

5.2 Aspectos Químicos y Morfológicos de la Capa de Oxido Desarrollada por las Aleaciones.

En las Figuras 5.2 a la 5.10 se presenta la documentación realizada mediante microscopía electrónica de barrido de la morfología del óxido desarrollado en la superficie de las probetas de las aleaciones con mayor resistencia a la oxidación a alta temperatura. Se ha incluido su gráfica correspondiente de pérdida de peso por oxidación para ilustrar el efecto de la temperatura sobre la morfología del óxido y la cantidad de oxidación que experimentaron.

En términos generales, el análisis realizado permite establecer que :

- En cuanto a las características morfológicas, los resultados obtenidos confirman que el grado de porosidad observado en la costra de óxido guarda relación directa con la resistencia a la oxidación de la aleación. Asimismo, la plasticidad de la costra de óxido también determina su protectividad, ya que cuando los esfuerzos generados en la costra son de tal magnitud que ocasionan su fractura, se favorece el transporte del oxidante al metal [319]. Por ejemplo, pueden compararse las características morfológicas del óxido y la resistencia a la oxidación del acero 446 con las de las aleaciones que exhibieron costras de óxido desprendidas.

- En cuanto al grado de porosidad de la costra, puede observarse que, en términos generales, éste se incrementa con la temperatura de exposición. El mismo patrón se observó en cuanto a la plasticidad (reflejado por la adherencia).

- En cuanto a las características químicas de la costra de óxido desarrollada por las aleaciones, con apoyo del espectrómetro de rayos x dispersivo de energía pudo documentarse que las capas de óxido compactas formadas por cristales globulares son ricas en cromo (a 950°C parecen contener también Mn), con excepción de la del Incoloy MA956, que está constituida por una capa base de óxido de aluminio sobre la que han crecido cristales de forma poliédrica de óxido de titanio.

A continuación se describen algunos aspectos particulares de los óxidos desarrollados por cada una de las aleaciones:

Acero austenítico inoxidable 304H (18Cr 12Ni):

A 600°C este acero presenta un óxido muy delgado rico en Cromo (nótese que éste reproduce las marcas del pulido) con núcleos aislados de óxido creciendo sobre la película inicial, los cuales tienen alto contenido de Fe. A 700°C ya se ha formado sobre toda la superficie una capa de óxido más gruesa base Fe, con algunos poros aislados, y con pequeños cristales globulares de óxido de cromo en su superficie. La presencia de poros en las películas de óxido es debida al tipo de transporte involucrado en la formación de las mismas. El transporte de cationes (en este caso Fe, Cr y Mn)está asociado con la generación de vacancias en la aleación subyacente, y la

condensación de vacancias en la interfase metal/costra conduce a la formación de poros y al eventual desprendimiento del óxido[213]. A 750°C, la temperatura a la que se dispara la velocidad de oxidación, se observaron nuevos núcleos de un óxido rico en Fe y Mn. A 800°C hay un mayor crecimiento del óxido (óxido de fierro) en las zonas correspondientes a los límites de grano, debido a que estas son vías de rápida difusión. La capa externa es rica en fierro, mientras que la capa interna tiene alto contenido de cromo y níquel. A 900°C se observó una costra de óxido abombada rica en Fe, con cristales de óxido de fierro del tipo denominado 'whiskers' (Fe_2O_3); se incluye el detalle de capa base de óxido en la que se aprecia que no es ya tan compacta. A 950°C el óxido ha perdido su adherencia al sustrato en numerosas zonas.

Acero austenítico inoxidable 310H (25cromo 20Ni):

Las características de la capa de óxido desarrollada por este acero son muy similares a las del acero 304H, con la diferencia de que las capas son más delgadas y ricas en cromo y tienen mejor plasticidad. Asimismo, el patrón de crecimiento preferencial de óxido en las zonas correspondientes a los límites de grano se observó a 850°C, 50°C más alto que en el caso del acero 304H. A 950°C la capa de óxido es gruesa, pero compacta y con buena adherencia al metal. A 800°C se observaron laminillas de óxido en la superficie de la costra externa, las cuales son ricas en cromo y contienen Mn y Fe, y son similares a las reportadas por Wei y Stott [111].

Acero austenítico inoxidable 316H (16Cr 12Ni Mo):

El óxido desarrollado por este acero presenta características similares al de los aceros 304H y 310H hasta 700°C, si acaso con mayor porosidad a la de éstos. Sin embargo, a 750°C se eleva su velocidad de oxidación debido a la falta de adherencia de su costra de óxido. La capa base del óxido es rica en cromo, y los fragmentos desprendidos tienen alto contenido de Fe y Ni. A 900°C y 950°C se observó un óxido rico en Fe cuya falta de compacticidad es la causa de la alta cantidad de oxidación exhibida por este acero. A estas temperaturas juega un papel importante la volatilización del Mo, aleante en este acero.

Aleación austenítica RA 330 (19Cr 35ni):

Esta aleación es resistente a la oxidación a altas temperaturas. El óxido que desarrolló a las temperaturas más altas contiene Fe, Cr y Ni, probablemente en la forma de espineles de estos elementos. Como puede observarse en la Figura 5.5 a las temperaturas superiores a 850°C retiene buena compacticidad, aunque se encuentra fracturado en algunas zonas (ver micrografía correspondiente a 900°C). A 900°C se observaron algunos cristales poliédricos y otros de forma piramidal. Los cristales en forma poliédrica con tamaños promedios entre 5 y 10 micras están constituidos por

óxido de fierro mayoritariamente, y los de forma piramidal están constituidos por óxidos de Cr y Mn, con mayor contenido de manganeso que los de forma globular.

Aleación base níquel RA 333 (45Ni 25Cr).

El óxido externo desarrollado por esta aleación es rico en cromo y níquel y mantiene buena adherencia hasta 850°C. A 900°C se observa un ligero fisuramiento de la capa de óxido, que se hace más notable a 950°C.

Acero ferrítico inoxidable 446 (Fe 24Cr):

Este acero forma una capa de óxido rico en cromo que crece lentamente hasta temperaturas menores a 700°C (nótese las marcas del pulido). A 750°C ya se observa una capa uniforme de óxido. A 900°C y 950°C la buena plasticidad de una capa relativamente gruesa y compacta de Cr_2O_3 soporta el crecimiento lateral del óxido sin desprenderse del sustrato.

Aleación base níquel Inconel 601 (23Cr 60Ni Al Ti).

La aleación base níquel desarrolló una delgada capa de óxido a temperaturas menores a 800°C, cuya base es NiO con cristales globulares de Cr_2O_3 en la parte externa. A 850°C se observó una capa uniforme y compacta de óxido rico en Ni y Cromo (probablemente NiO y $NiCr_2O_4$ [213]). En la micrografía correspondiente a 900°C se observa un núcleo de cristales de TiO_2 sobre la película de óxido. La costra mantiene buena adherencia a 950°C.

Aleación Austenítica Incoloy 800H (20Cr31Ni):

Esta aleación tiene una composición similar a la de la aleación RA 330, aunque con 4% menos níquel. La capa de óxido que desarrolla a 850°C tiene características que la hacen más protectora que la de la aleación 330, probablemente debido a su ligeramente mayor contenido de cromo. Sin embargo, a 900°C presenta un crecimiento más rápido del óxido en las zonas correspondientes a los límites de grano y a 950°C el óxido se ha desprendida en numerosos sitios dejando al descubierto una capa interior de óxido rico en fierro con algunos poros. Este resultado confirma el papel del níquel en la resistencia a la oxidación de las aleaciones a temperaturas elevadas.

Aleación FeCrAl Incoloy MA956 (20cromo 4.5Al 0.5 Y_2O_3):

La morfología del óxido desarrollado por esta aleación a las temperaturas más altas del intervalo considerado, explica por sí mismas su alta resistencia a la oxidación. Aún a 950°C se aprecia que ha formado un óxido delgado (lo cual significa bajas velocidades de crecimiento del mismo) ya que apenas cubre el patrón de las marcas dejadas por el pulido. Esta baja velocidad de oxidación redunda en una mejor adherencia del óxido, puesto que los esfuerzos inducidos durante el crecimiento y durante el enfriamiento son menores en costras delgadas que en gruesas [213]. Como puede concluirse de los mapas de aluminio y titanio de la micrografía correspondiente a 950°C, la capa de óxido es rica en aluminio con cristales discretos de 1 - 2 μ de TiO_2 encima de ella, es decir, esta aleación exhibe la oxidación selectiva de aluminio. El espectro de rayos x obtenido de la capa externa de óxido se incluye en la figura y muestra que aluminio es el constituyente mayoritario del óxido. Es por esta razón que a este tipo de aleaciones se les conoce como formadoras de alúmina (Al_2O_3). Por la forma de los cristales de alúmina puede deducirse que se trata de la fase α - Al_2O_3, la cual se caracteriza por velocidades más lentas de crecimiento que δ- y θ-alúmina[320]. Sasayama ha reportado que las fases de alúmina estables a 850°C - 950°C formada por aleaciones FeCrAl (sin elementos dispersoides) en atmósferas oxidantes son δ- y θ-alúmina, las cuales tienen forma de whiskers[320]. El desarrollo de la fase α en la aleación MA956 debe haber sido promovido por la presencia de Y_2O_3. Los tres aspectos involucrados en la protectividad de la costra de óxido (adherencia, baja velocidad de crecimiento y oxidación selectiva de aluminio) son atribuidos a la presencia entre los aleantes de este material de Y_2O_3 [213].

Figura 5.2 Aspectos morfológicos del óxido desarrollado por el acero 304H

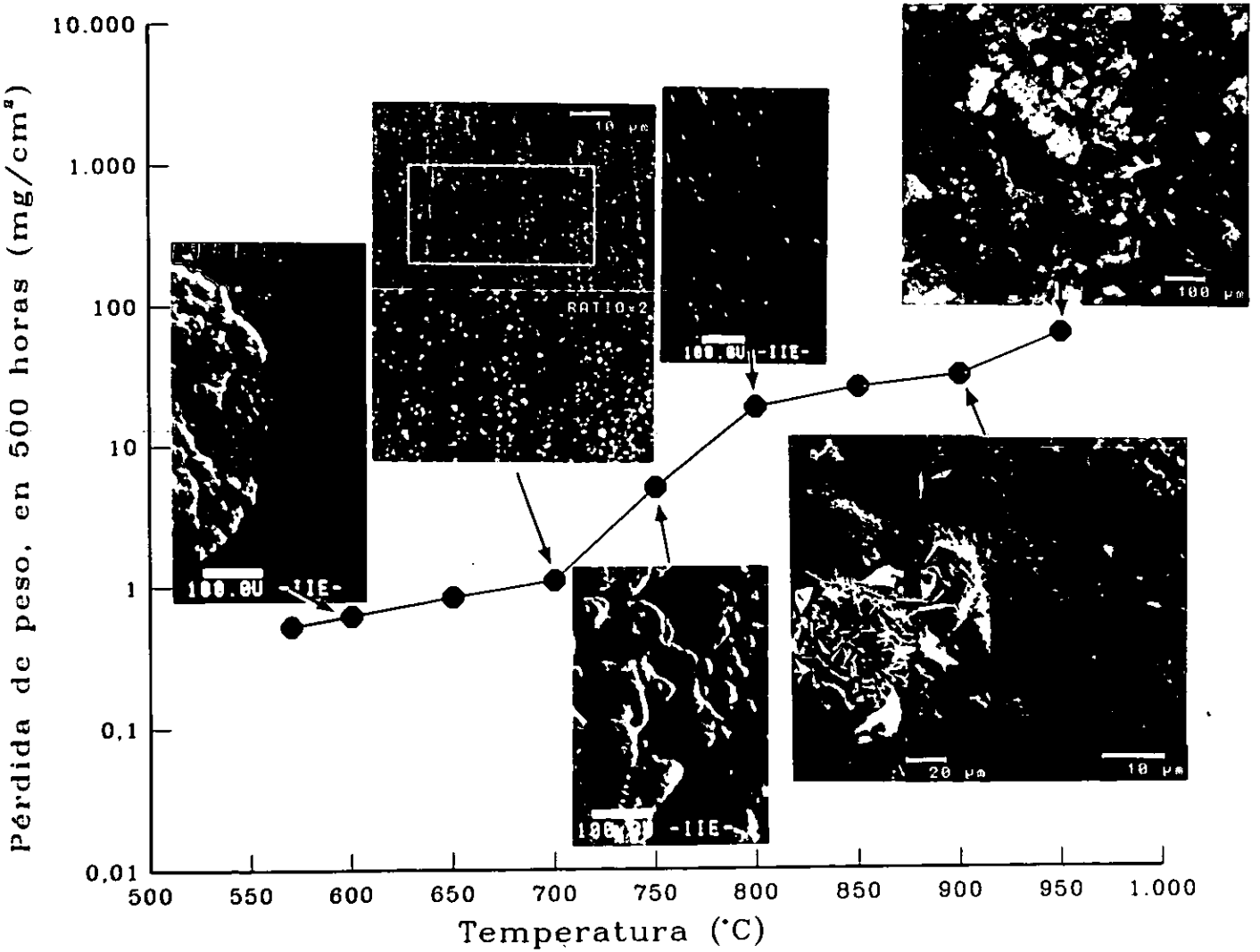


Figura 5.3 Aspectos morfológicos del óxido desarrollado por el acero 310H

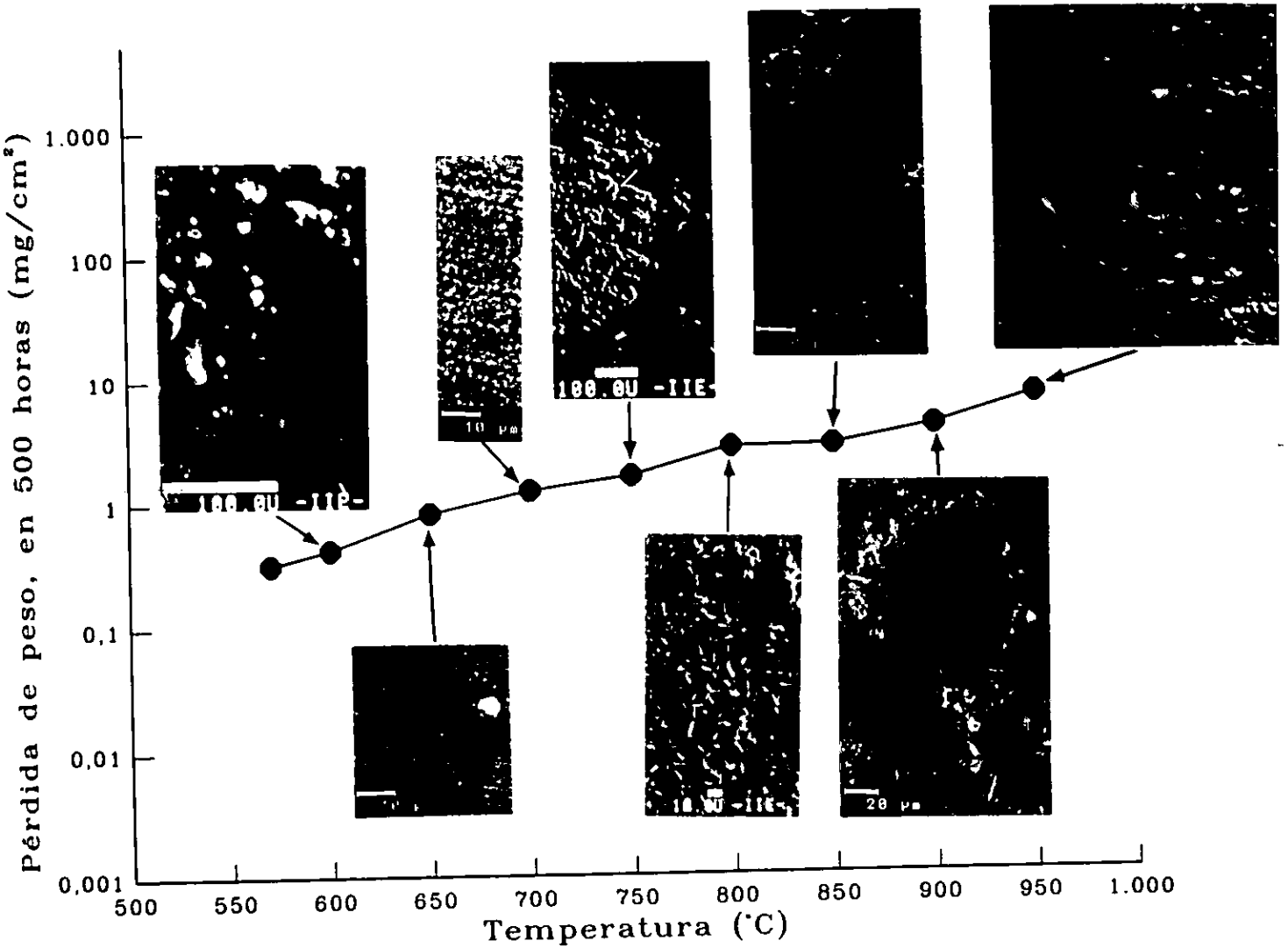


Figura 5.4 Aspectos morfológicos del óxido desarrollado por el acero 316H

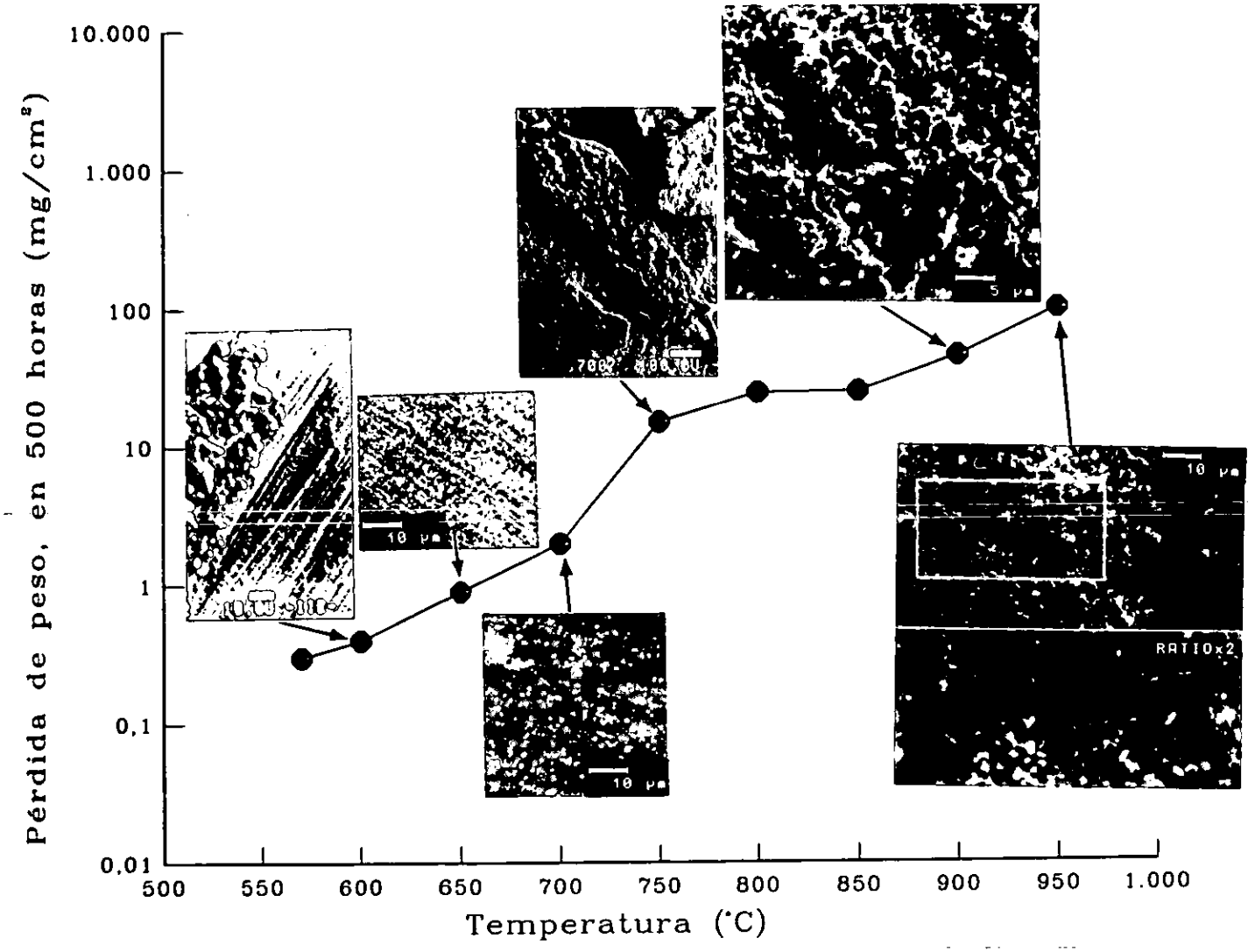


Figura 5.5 Aspectos morfológicos del óxido desarrollado por la aleación RA 330

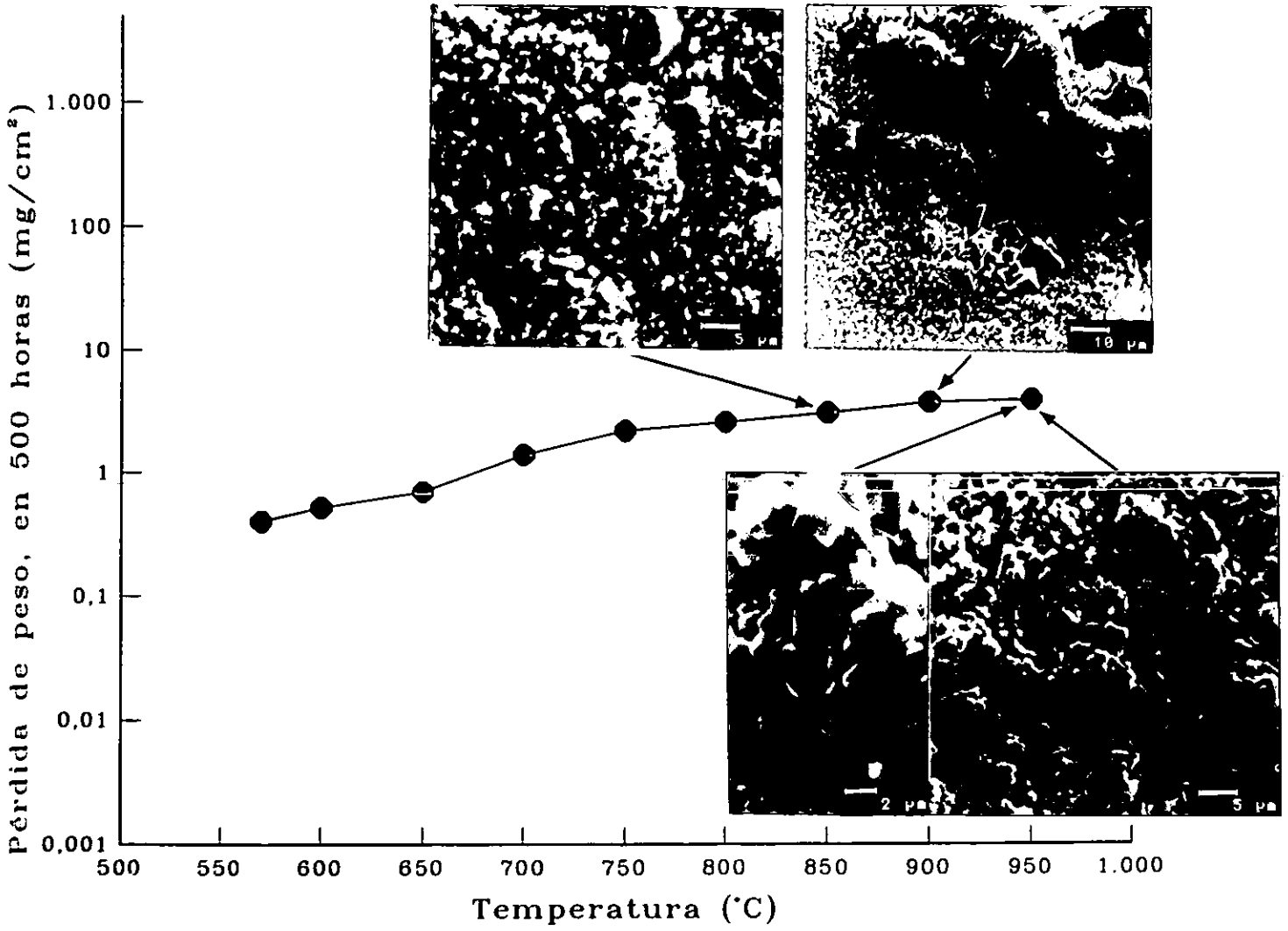


Figura 5.6 Aspectos morfológicos del óxido desarrollado por la aleación RA333

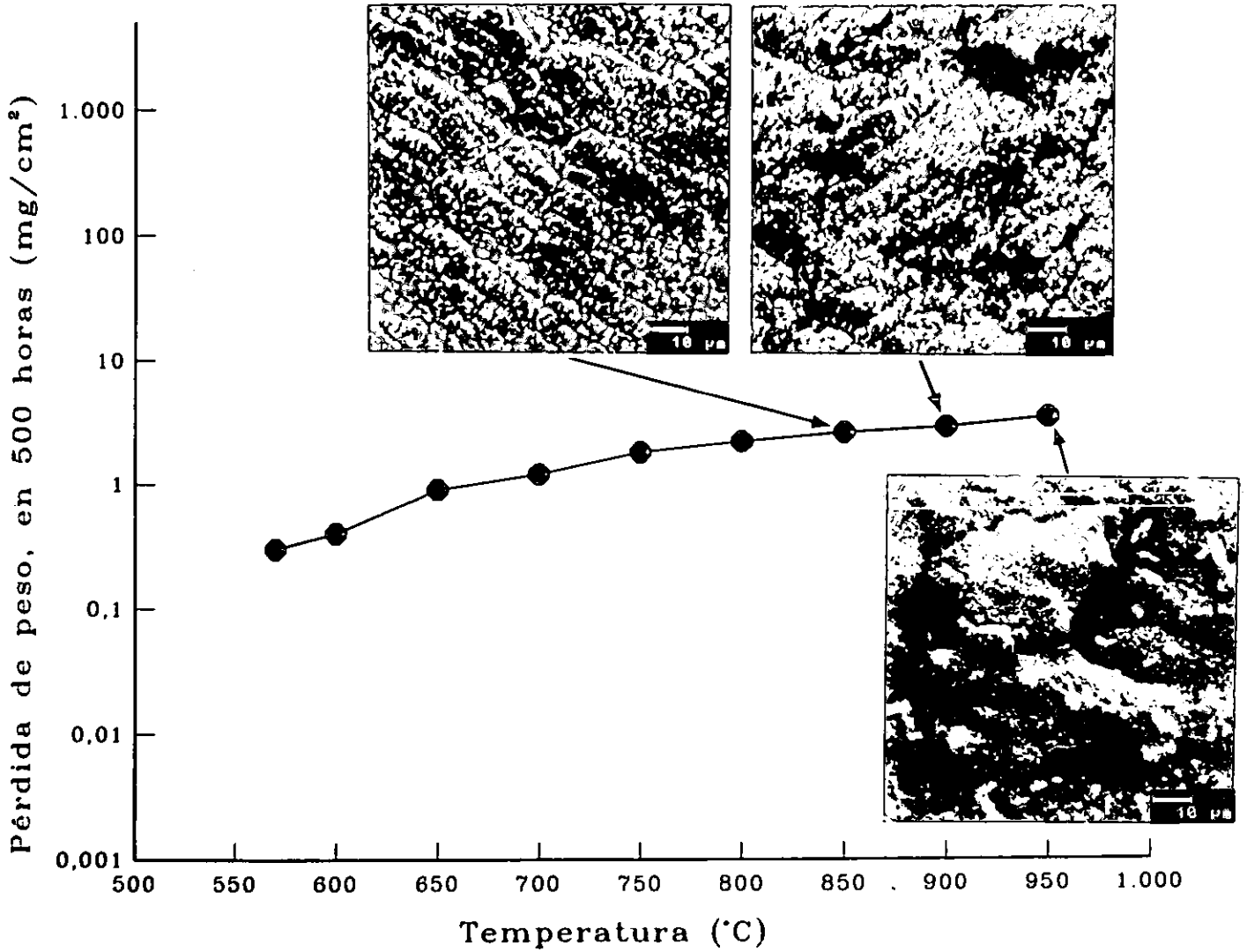


Figura 5.7 Aspectos morfológicos del óxido desarrollado por el acero 446

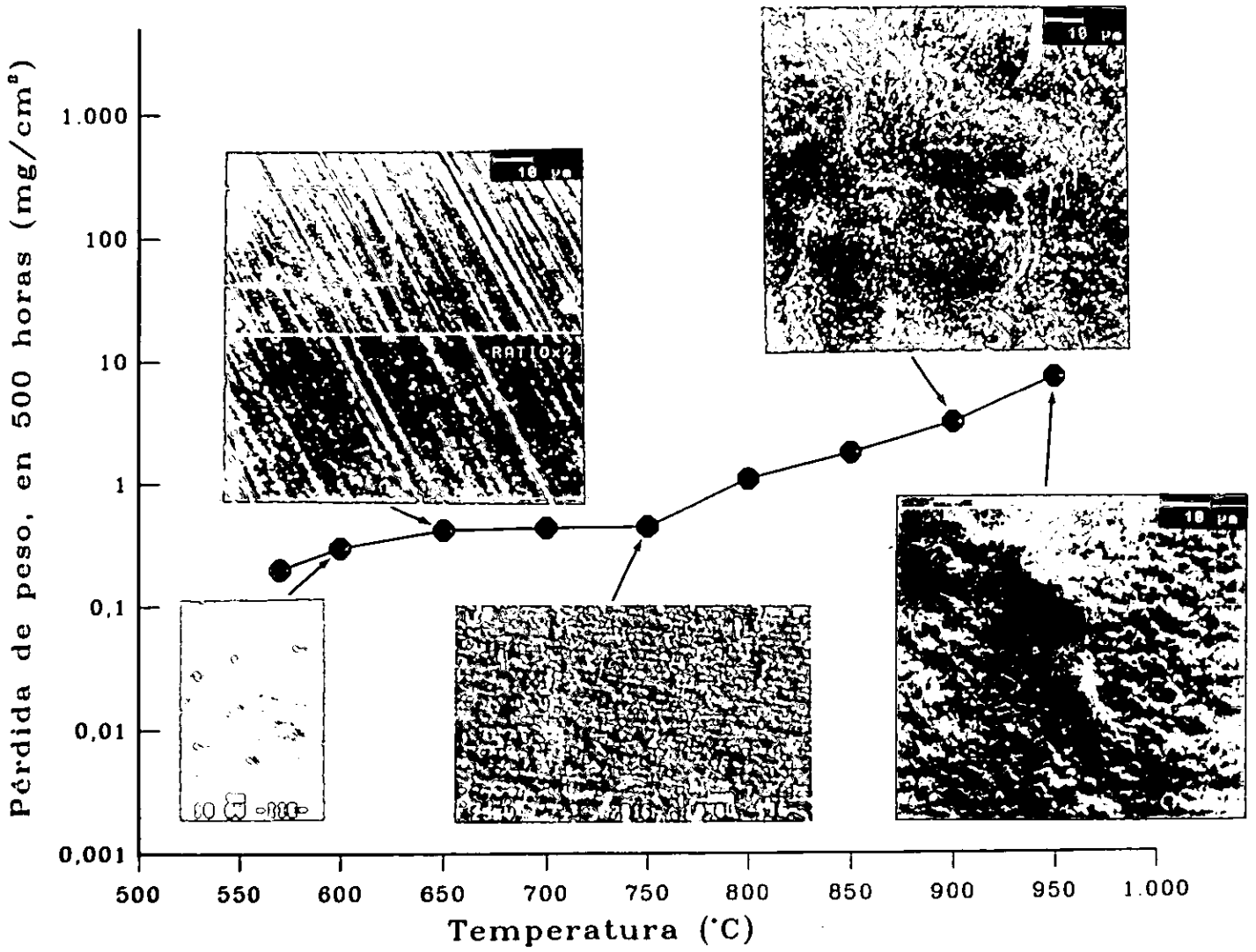


Figura 5.8 Aspectos morfológicos del óxido desarrollado por el IN601

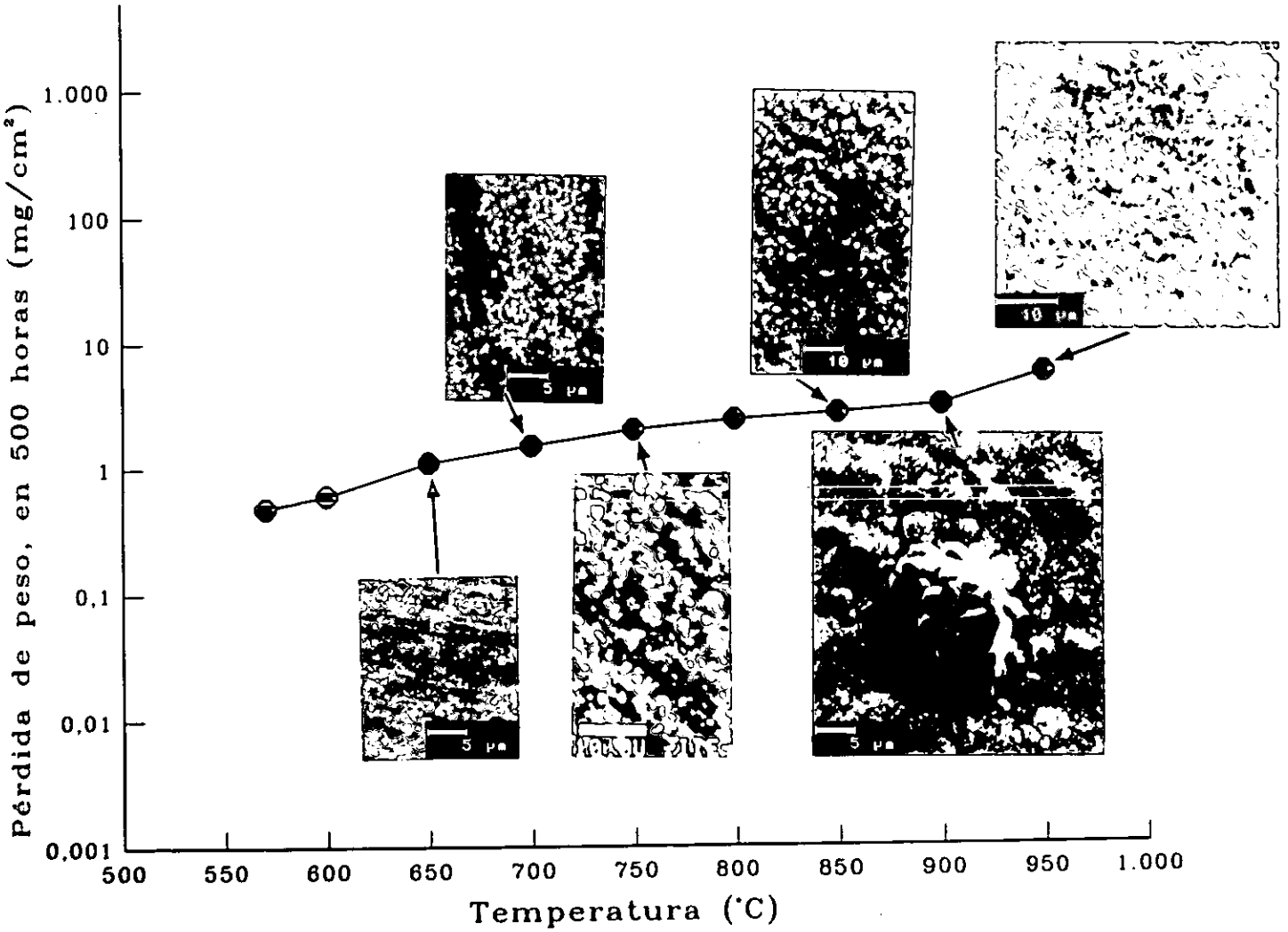


Figura 5.9 Aspectos morfológicos del óxido desarrollado por el In 800H

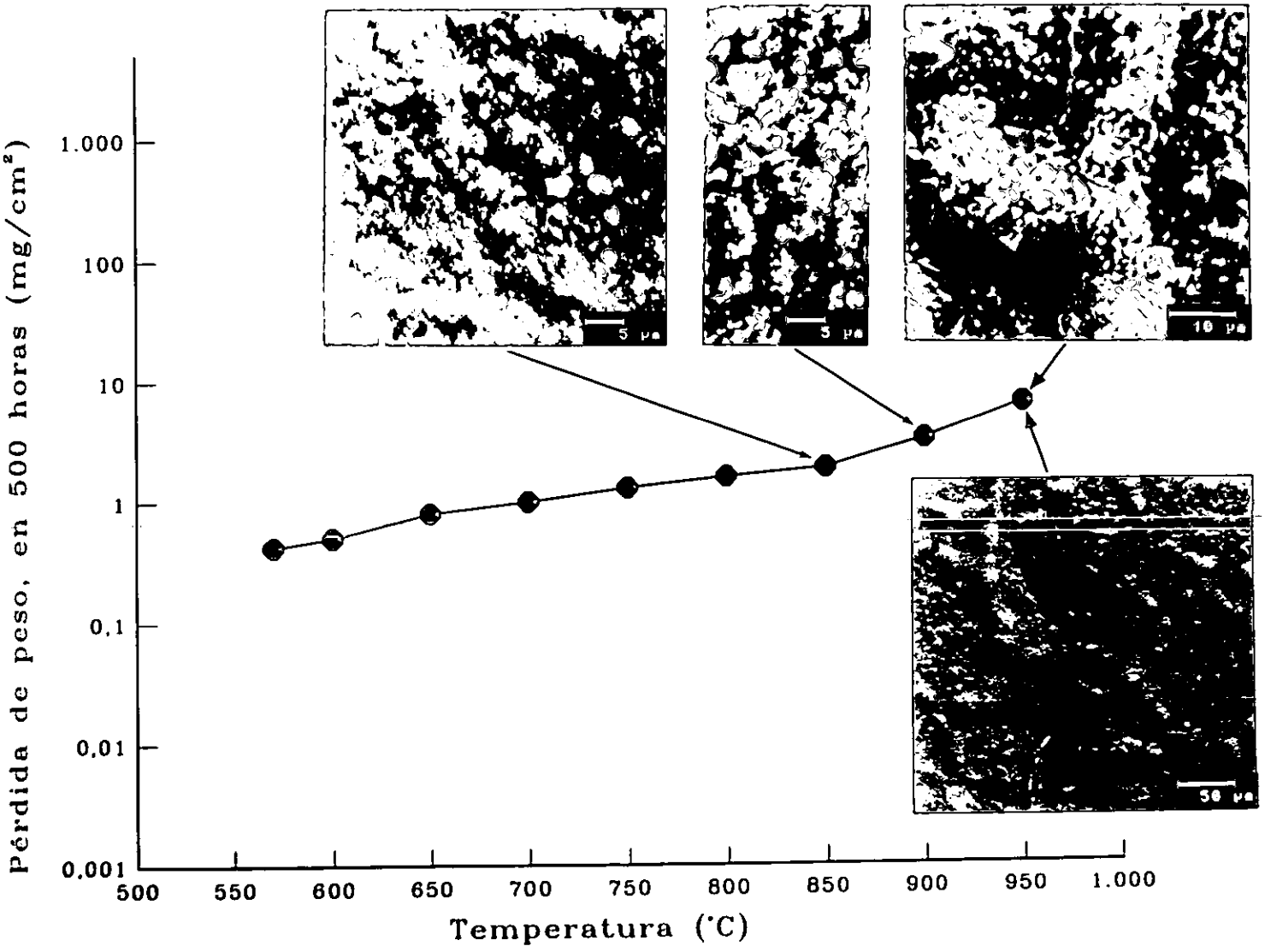
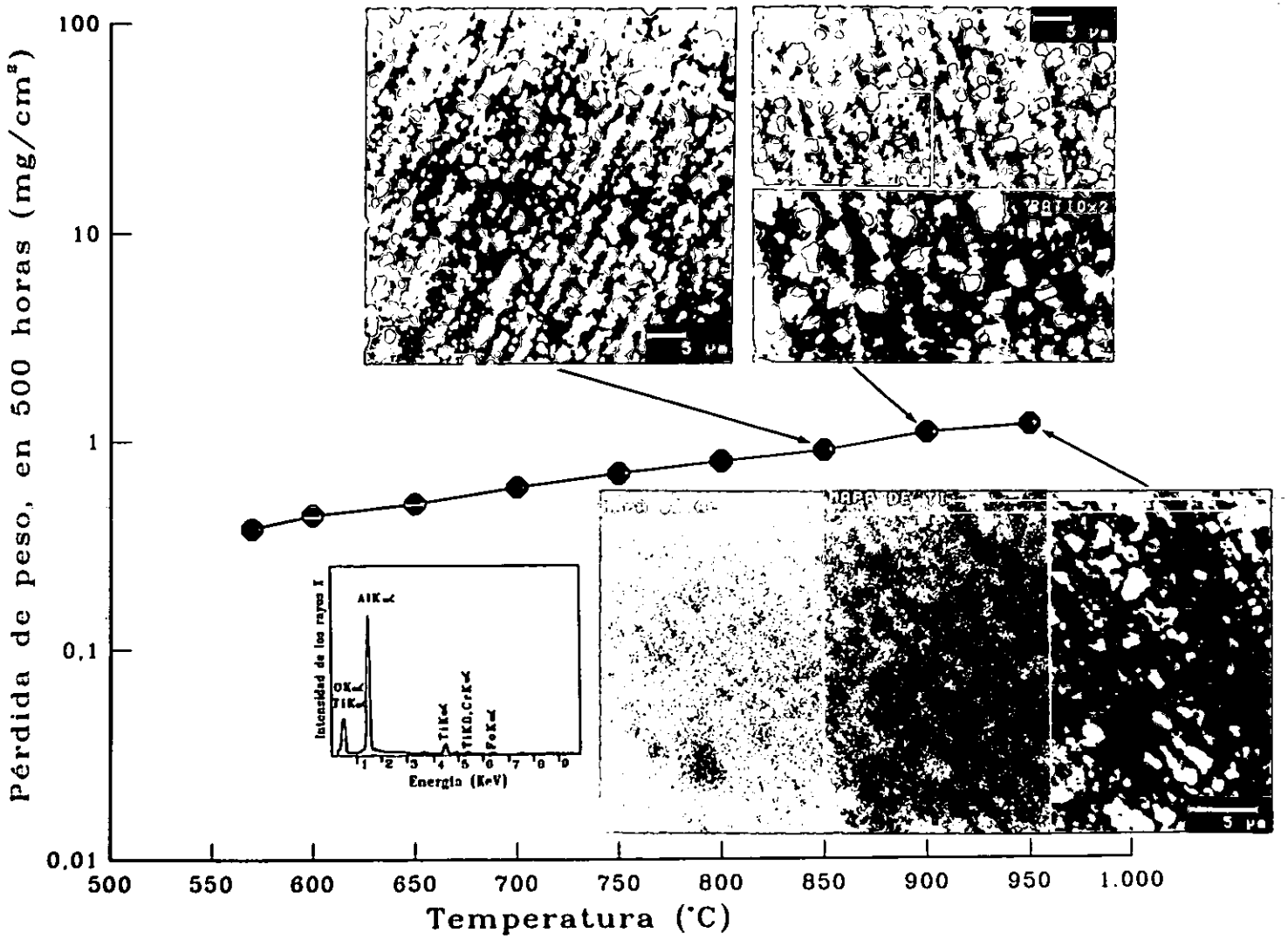


Figura 5.10 Aspectos morfológicos del óxido desarrollado por el In MA956



FALTA PAGINA

No. 156

CAPITULO 6

EVALUACIÓN COMPARATIVA DE LA RESISTENCIA DE LAS ALEACIONES A LA CORROSIÓN POR DEPÓSITOS DE CENIZA

En este capítulo se presentan los resultados de los ensayos de corrosión en depósitos de ceniza de combustóleo a los que fueron sometidas las diferentes aleaciones. Los gráficos preparados a partir de ellos presentan en forma comparativa la cantidad de corrosión que experimentaron. Asimismo, permiten mostrar el efecto de la temperatura y de la corrosividad de los depósitos de ceniza sobre el desempeño de las aleaciones evaluadas. Ambos efectos son también ilustrados a través de la morfología del ataque corrosivo que sufrieron (incluyendo la extensión del ataque interno) y de la estructura de la costra de productos de oxidación - corrosión que desarrollaron, las cuales fueron documentadas mediante microscopía electrónica de barrido y espectrometría de rayos x. Se discute además el efecto de los elementos aleantes más importantes sobre el comportamiento de corrosión exhibido por las aleaciones.

De acuerdo con el procedimiento descrito en el capítulo 3, los productos de oxidación-corrosión fueron extraídos de al menos dos de las probetas expuestas a cada condición de prueba, y fue determinada la pérdida de peso que éstas experimentaron. Los productos extraídos fueron analizados por difracción de rayos x, y los resultados de este análisis se presentan en el capítulo 7. Una de las probetas expuestas a cada condición de prueba fue encapsulada en sección transversal con el objeto de analizar la morfología del ataque corrosivo y la estructura de la costra de productos de corrosión, y en su caso, la extensión y naturaleza del ataque interno. Asimismo, esta probeta fue utilizada para obtener los perfiles de concentración de los elementos aleantes y de S, V y O, a lo largo de la sección transversal en la vecindad de la interfase metal/costra. Los resultados de los estudios de microanálisis de la sección transversal serán presentados en el capítulo 7.

En la primera sección de este capítulo se presenta en las Tablas 6.1 a 6.5 la cantidad de corrosión experimentada por cada una de las aleaciones en las diferentes condiciones de prueba, expresada como pérdida de peso por unidad de área inicial. Los valores que se presentan en las tablas son el promedio aritmético de los datos obtenidos, y son los que se han utilizado en las gráficas con objeto de visualizar más fácilmente el comportamiento de los materiales.

Al analizar el comportamiento de las aleaciones expuestas al depósito de ceniza con factor V/(Na+S) = 0.68 a las diferentes temperaturas de prueba, se observa que la corrosividad de éste es diferente a la de la tendencia mostrada por el conjunto de depósitos evaluados. Se llegó a la conclusión que los bajos valores de cantidad de corrosión obtenidos eran debido al alto contenido de fierro del mismo (casi 12%), ya que los óxidos de fierro que contiene actúan como diluyentes del agente corrosivo. Esta alta proporción de fierro es indicativa de que este depósito incluía una capa de espesor considerable de productos de oxidación - corrosión resultado de la reacción entre las cenizas depositadas y el tubo de acero sobre el cual se formó. Por lo anterior, aunque en las figuras 6.1 a 6.4 también se ha graficado la cantidad de corrosión experimentada por las aleaciones expuestas a este depósito, no se incluyeron estos valores en las gráficas que se presentan en las secciones 6.2 y 6.3, ni son considerados en la discusión que se presenta sobre el efecto de la temperatura y del potencial corrosivo del depósito sobre el deterioro de las aleaciones.

TABLA 6.1
Pérdida de Peso promedio después de 500 Horas de Exposición a 580°C
en Aire Estático a Depósitos de Ceniza de Combustóleo
(mg/cm²)

Aleación	Factor V/(Na+S) de la ceniza														
	0.55	0.68	1.12	1.96	2.24	2.51	3.29	4.72	7.63	8.98	11.67	12.59	13.85	47.34	55.5
A213Gr T11	145.3						94.8		74.4	59.7			29.3		
A213Gr T22	142.5	19.2	140.3	184.9		177.8	84.2	74.3	64.6	36.6	32.2	28.6	25.0	24.1	
A213 Gr T9	78.9	6.0	54.0				30.1	13.3	6.6	5.6		4.8	4.4	3.4	
A213TP304H	82.3	3.7		91.4	98.2	106.1	28.3	11.8	5.8	2.9		0.6	0.7		
A213TP321H	77.8	4.4				120.1			5.3				1.0		
A213TP347H	88.5	4.1				97.8			7.2				1.0		
RA 446	6.9			4.6						0.4			0.3		
A213TP310H	19.8			25.8			5.8			0.7			0.5		

Tabla 6.2
Pérdida de Peso promedio después de 500 Horas de Exposición a 600°C
en Aire Estático a Depósitos de Ceniza de Combustóleo
(mg/cm²)

Aleación	Factor V/(Na+S) de la ceniza														
	0.55	0.68	1.12	1.96	2.24	2.51	3.29	4.72	7.63	8.98	11.67	12.59	13.85	47.34	55.5
A213Gr T22	155.4	27.1	149.0	210.1		205.0	138.1	170.5	167.6	165.0	157.4	152.3	148.4	143.2	
A213TP304H	86.5	8.3		128.9	123.2	117.2	72.3	29.6		6.7			4.2		
Incoloy MA956(*)	13.3					19.5							3.6		

(*) se expuso durante 250 horas al depósito de ceniza con factor V/(Na+S)=0.55.

Tabla 6.3
Pérdida de Peso promedio después de 500 Horas de Exposición a 625°C
en Aire Estático a Depósitos de Ceniza de Combustóleo
(mg/cm²)

Aleación	Factor V/(Na+S) de la ceniza														
	0.55	0.68	1.12	1.96	2.24	2.51	3.29	4.72	7.63	8.98	11.67	12.59	13.85	47.34	55.5
A213GrT11	190.1						170.3		248.9	274.7			280.1		
A213GrT22	182.5	143.2	171.2	260.0		245.0	164.8	233.5	230.9	235.6	247.2	243.9	239.1	248.9	
A213GrT9	106.3	23.9	74.3				58.3	54.2	50.8	48.3		44.3	55.2	50.4	
A213TP304H	90.9	12.5	68.2	143.5	136.0	128.4	76.4	39.6	28.8	20.3	14.1	12.6	11.9	10.4	6.7
A213TP321H	94.3	12.2		151.6		146.6		31.8	29.5				12.6	11.9	
A213TP347H	92.2	12.8		138.8		123.0		34.0	30.2				8.7	9.8	
A213TP316H	89.5	9.6						47.2							
RA 446	29.2	10.1		34.0				6.6		5.2			3.6		
A213TP310H	24.3	11.2		32.1			12.1	7.3		7.7			8.3		
RA 330	180.7			64.3									10.9		
RA 333	29.9						17.3			24.7					
Inconel 601	27.2	5.4		11.8				9.7					9.6		

Tabla 6.4
Pérdida de Peso promedio después de 500 Horas de Exposición a 650°C
en Aire Estático a Depósitos de Ceniza de Combustóleo
(mg/cm^2)

Aleación	Factor V/(Na+S) de la ceniza														
	0.55	0.68	1.12	1.96	2.24	2.51	3.29	4.72	7.63	8.98	11.67	12.59	13.85	47.34	55.5
A213TP304H	106.8	37.6		182.0	168.5	155.1		47.1					19.0	19.8	18.4
A213TP321H	129.9	40.5						45.6					20.2	21.3	19.6
A213TP347H	115.7	31.4						37.7					18.7	18.3	17.9
A213TP316H	144.2	58.6						75.3							
RA 446	32.4	26.1						11.0							
A213TP310H	49.1	28.8						11.8					15.0		
Inconel 601	36.8	13.2						11.6							

TABLA 6.5
Pérdida de Peso promedio después de 250 hrs de Exposición en Aire Estático
a Depósitos de Ceniza de Combustóleo
(mg/cm²)

Depósito de ceniza con factor V/(N+S) =	0.55								1.96		13.85	
Temperatura (°C)	600	675	715	750	785	805	825	900	750	900	750	900
A213TP 304H				206.7				23.4	603.0	≥ 944	55.5	≥ 942
A213TP 310H				34.8				11.9	282.0	≥ 803	45.3	≥ 816
RA 330	88.5	137.7	325.6	187.2	≥ 1137	≥ 1043	85.4	77.5	≥695	≥ 950	≥ 469	≥ 975
RA 333				83.6				68.4	433.6	≥ 500	51.2	≥ 486
RA 446	12.8	17.7	14.2	15.1	27.7	44.1	13.6	11.6	375.1	107.8	258.9	≥ 468
INCONEL 601	8.4	39.6	79.1	181.5	16.8	15.6	16.3	17.4	186.9	506.0	18.9	667.3
INCOLOY 800H				173.7				21.7	621.4	≥ 927	92.2	≥ 945
INCOLOY MA956	13.3	46.2	80.0	84.7	91.3	65.8	36.3	29.3	167.5	147.7	58.6	314.5

Los datos precedidos por el signo ≥ indican que se consumió el 100% del material de las probetas, por lo que el valor que se indica es el más alto de los estimados a partir del peso inicial de al menos tres probetas.

6.1 Comparación de la Resistencia a la Corrosión de las Aleaciones en Términos de Pérdida de Peso.

En las Figuras 6.1 a 6.4 se compara la cantidad de corrosión experimentada por las aleaciones expuestas durante 500 horas a los depósitos de ceniza a las temperaturas de 580°C, 600°C, 625°C y 650°C, respectivamente. Los resultados de las pruebas llevadas a cabo en el depósito con índice 0.55 a temperaturas en el intervalo de 600°C a 825°C se presentan en la Figura 6.5 y los de las llevadas a cabo a 750°C y 900°C en los depósitos con índice 0.55,1.96 y 13.85, se presentan en la Figura 6.6.

Una conclusión general que resulta del análisis de estas gráficas es que la resistencia a la corrosión de una aleación, con relación a la de las demás, depende de la temperatura y de la composición del depósito de ceniza. A continuación se describen en más detalle los resultados mostrados por estas gráficas para cada una de las aleaciones evaluadas:

A 580°C:

Los depósitos de alto contenido de sulfatos están constituidos por un vanadato de sodio que alcanza su punto de fusión a esta temperatura de prueba, mientras que el vanadato mayoritario de los de alto contenido de vanadio funde a una temperatura superior a ésta. A partir de la comparación de la corrosión experimentada a 580°C por las diferentes aleaciones, la cual se presenta en la Figura 6.1, puede concluirse que:

- La corrosión experimentada por los aceros de baja aleación T11 (1.25Cr0.5Mo) y T22 (2.25Cr1Mo) es similar al ser expuestos al depósito de ceniza con mayor contenido de sulfatos (V/(Na+S) = 0.55), el cual fue el más corrosivo a esta temperatura, ya que la pequeña diferencia cae dentro del error experimental. Sin embargo, la mejor resistencia del acero T22 (resultado de su ligeramente mayor concentración de cromo) sí es apreciable en los depósitos de ceniza con mayor contenido de vanadio.
- La corrosión experimentada por el acero 9Cr1Mo a 580°C es de 2 a 10 veces menor a la determinada para los aceros de baja aleación T11 y T22, su mejor resistencia que la de éstos, predecible en virtud de su mayor contenido de cromo, es más notable en los depósitos de ceniza con mayor contenido de vanadio. Lo notable del comportamiento de este acero ferrítico de contenido medio de cromo, es que presenta una resistencia a la corrosión por depósitos de ceniza con índice de corrosividad menor o igual a 7.63 similar a la de los aceros austeníticos del tipo 18Cr8Ni. En contraste, en los depósitos con mayor contenido de vanadio su velocidad de corrosión es de 2 a 8 veces mayor a la de estos aceros, tanto mayor cuanto mayor es el índice de corrosividad de los mismos.
- A esta temperatura no se puede establecer un orden de mérito entre los tres aceros del tipo 18Cr8Ni, ya que las diferencias entre sus pérdidas de peso por corrosión son pequeñas, dentro de lo que se considera el error experimental.

- La resistencia a la corrosión del acero austenítico 310 (25Cr20Ni) es casi 4 veces mejor que la de los aceros austeníticos 18Cr8Ni; en el caso de la exposición al depósito de ceniza con factor V/(Na+S) = 13.85, el cual tiene una baja corrosividad a esta temperatura, la pérdida de peso de estos aceros de la serie 300 es similar, ya que es básicamente resultado de oxidación a alta temperatura.
- El acero ferrítico con mayor contenido de cromo (24%) de los evaluados a esta temperatura (tipo 446) es el más resistente a la corrosión por depósitos de ceniza: su velocidad de corrosión es 1 orden de magnitud menor a la de los aceros de baja aleación expuestos a los depósitos con mayor contenido de sulfatos y 2 órdenes de magnitud cuando fueron expuestos a los depósitos de alto contenido de vanadio. En comparación con los austeníticos, su resistencia a la corrosión es de 3 a 20 veces mejor que la de los aceros tipo 18Cr8Ni, y de 3 a 6 veces mejor que la del acero austenítico con contenido similar de cromo (tipo 310) en los depósitos con índice menor o igual a 3.29, y similar a la de éste en los depósitos de alto vanadio. Como en el caso del acero 310, la diferencia entre la resistencia a la corrosión de este acero y la de los 4 austeníticos evaluados es menor en los depósitos con mayor contenido de vanadio.

a 600°C:

A 600°C sólo se evaluaron durante 500 horas los aceros T22 y 304H. La aleación In MA956 sólo se expuso a esta temperatura a 2 de los depósitos de ceniza durante 500 horas, ya que al depósito con índice 0.55, se expuso por 250 horas con el propósito de evaluar el efecto de la temperatura sobre el potencial corrosivo de este depósito. De modo que el dato correspondiente que aparece en la tabla 6.2 se multiplicó por 2 para compararlo con los de las otras dos aleaciones, suponiendo una velocidad de corrosión lineal. De la Figura 6.2 es notable la diferencia entre la resistencia a la corrosión de los tres tipos de aleaciones, particularmente, en los depósitos de ceniza con mayor contenido de vanadio, en los cuales disminuye la diferencia entre el acero 304H y la aleación MA956 y se hace más patente la diferencia entre estas dos aleaciones y el acero T22. Puede observarse que hay un factor de 2 entre la resistencia de los aceros T22 y 304H en el depósito con índice 0.55, pero en los de alto contenido de vanadio la velocidad de corrosión del acero T22 es 35 veces mayor a la del 304H. En cuanto al desempeño del acero 304H con relación al del MA956 (ambas aleaciones tienen contenidos de cromo similares), su resistencia es 6-7 veces menor en los depósitos con índices 0.55 y 2.51, y de sólo 1.2 en el de índice 13.85. Aparentemente el níquel afecta la resistencia del acero 304H en depósito con alto contenido de sulfatos.

a 625°C:

A 625°C, se evaluó un mayor número de aleaciones en la mayoría de los depósitos de ceniza, por ser la temperatura típica de operación de los tubos del sobrecalentador y recalentador de la caldera. Debe ser notado que el punto de fusión

de los vanadatos de sodio del tipo NV6 es cercano a esta temperatura. A partir de la comparación que se presenta en las gráficas de la figura 6.3 se puede concluir lo siguiente:

- Los aceros de baja aleación T11 y T22 observan a esta temperatura un comportamiento similar al que presentaron a 580°C, en cuanto a que no parece haber una diferencia significativa entre sus respectivas resistencias a la corrosión por los depósitos de ceniza con mayor contenido de sulfatos, mientras que la diferencia entre la resistencia sí es apreciable en los depósitos de ceniza con mayor contenido de vanadio.
- A 625°C la corrosión experimentada por el acero 9Cr1Mo es de 2 a 5 veces menor que la experimentada por los aceros T11 y T22 y, como se observó a 580°C, su mayor resistencia es más notable en los depósitos de ceniza con mayor contenido de vanadio, lo cual sugiere que el cromo es un aleante benéfico para la resistencia a la corrosión por compuestos de este elemento. La razón de que la ventaja que presentaba el acero T9 a 580°C sobre los aceros de baja aleación se haya acortado es que a esta temperatura la oxidación de estos aceros toma un papel importante en el proceso de corrosión. A 625°C se ha superado la temperatura límite de oxidación en aire tanto de los aceros T11 y T22 como del T9 (ver Tabla 3.2), por lo que se incrementa sensiblemente la velocidad de formación de su capa de óxido, pudiendo ésta actuar como una barrera a los compuestos fundidos. Con relación a los aceros austeníticos del tipo 18Cr8Ni, el acero T9 presenta una resistencia a la corrosión ligeramente menor a la de éstos (8 - 13%) en los dos depósitos con mayor contenido de sulfatos (V/(Na+S)= 0.55 y 1.12). Se observó una variante en la tendencia observada a 580°C, en cuanto al depósito con factor V/(Na+S)= 3.29, ya que 625°C el acero T9 fue 30% más resistente que el acero 304H en este depósito. En los depósitos de ceniza con índice mayor o igual a 4.72, la diferencia entre la resistencia a la corrosión del acero T9 y los aceros del tipo 18Cr8Ni se incrementa con el contenido de vanadio en el depósito, (de 27% a 80% a favor de estos últimos) confirmando nuevamente el efecto benéfico del cromo para la resistencia a la corrosión por compuestos de vanadio.
- A 625°C tampoco se aprecia una diferencia significativa entre la resistencia a la corrosión de los aceros del tipo 18Cr8Ni. El acero 316H sólo se expuso a 3 de los depósitos, su resistencia a la corrosión es similar a la de los otros tres aceros en el depósito de mayor conenido de azufre (V/(Na+S) = 0.55), y apreciablemente menor que la de éstos (el 316H tiene de 1 - 2% menos cromo que ellos) en el depósito con factor V/(Na+S) = 4.72, el cual tiene una alta cantidad de vanadio.
- La resistencia a la corrosión del acero 310 es 3 a 6 veces mejor que la de los aceros del tipo 18Cr8Ni, al parecer a 625°C es más notorio que a 580°C, el efecto de su mayor contenido de cromo. Como a 580°C, en el depósito con factor V/(Na+S) = 13.85, la resistencia de este acero es similar a la de los otros auseníticos, si acaso ligeramente menor.
- De los aceros evaluados, el tipo 446 muestra una amplia ventaja sobre los demás, aunque menor que a 580°C, pero se observa la misma tendencia al comparar sus velocidades de corrosión. Su resistencia a la corrosión con relación a la de los aceros de baja aleación es casi un orden de magnitud mayor por depósitos de alto

contenido de azufre, y aún mejor (de 35 a 72 veces más alta en los otros depósitos). Asimismo, es de 3 a 6 veces más resistente que los aceros tipo 18Cr8Ni. En cuanto a su comparación con el acero 310, de similar contenido de cromo, su desempeño es equivalente en los depósitos con alto contenido de azufre, y su resistencia es 1.1 a 2.3 veces menor a la de éste en los depósitos con factor $V/(Na+S) \geq 4.72$.

- A 625°C se evaluaron también las aleaciones base níquel In 601 y RA333 y la aleación austenítica de alto níquel RA330. Los resultados obtenidos mostraron que:
  - El Inconel 601 tiene una notoria mejor resistencia a la corrosión (casi por un factor de 3) al depósito con factor $V/(Na+S) = 1.96$ que los aceros 310 y 446, con 1 - 3 % de cromo más que éste, por lo que su mejor comportamiento parece deberse a su alto contenido de níquel. En los otros depósitos su resistencia a la corrosión con relación a la de estos aceros depende de la composición de los mismos, por ejemplo, es similar a la de ellos (al igual que a la de la otra aleación base níquel RA333) en el depósito con mayor contenido de azufre $V/(Na+S) = 0.55$, ligeramente menor en el de índice 4.72, y similar a la del 310 (y a la del RA330) pero mucho menor a la del 446 en el de índice 13.85. Al parecer en los depósitos de alto contenido de vanadio la costra de óxido del acero ferrítico de alto cromo, constituida principalmente por Cr_2O_3, es más efectiva que las de las aleaciones FeCrNi o NiCr, posiblemente debido a que estos forman óxidos de tipo espinel[330].
  - La aleación RA330 mostró una muy baja resistencia a la corrosión, (sorprendentemente, dado su alto contenido de aleantes) casi similar a la de los aceros de baja aleación en el depósito con mayor contenido de azufre; al parecer su contenido de níquel intermedio entre el de los aceros del tipo 18Cr8Ni y el de las aleaciones base níquel no es adecuado para este tipo de cenizas. En contraste, en el depósito con índice 1.96, su resistencia a la corrosión es poco más del doble de la de los aceros austenitícos 18Cr8Ni con sólo 1% menos de cromo, aunque es la mitad de la exhibida por los aceros con 25% Cr (310 y 446). En el depósito con alto contenido de vanadio (índice 13.85) su resistencia es comparable a la del 310, pero casi un tercio de la del acero 446.
  - La aleación RA333 tiene el mismo contenido de cromo pero poco más del doble del contenido de níquel que tiene el acero 310. Su resistencia a la corrosión con relación a este acero varía según la composición del depósito, ya que mientras que es ligeramente menor en el de mayor contenido de azufre, la diferencia se va acentuando con el aumento en el contenido de vanadio en la ceniza, de modo que en el depósito con índice 8.98, su resistencia a la corrosión es 1/3 de la del acero 310 y ¼ de la del acero 446, confirmando lo observado para las otras aleaciones que contienen níquel en cuanto a que este aleante parece no ser muy benéfico para la corrosión por depósitos con alto contenido de vanadio.

a 650°C:

A esta temperatura sólo se expusieron los aceros inoxidables y la aleación base níquel de mayor contenido de níquel. En la figura 6.4 puede apreciarse que:

- De los aceros del tipo 18Cr8Ni, el acero 316H (el de menor cromo de los cuatro y el único que contiene Mo) es el que presenta la menor resistencia a la corrosión. La resistencia a la corrosión al depósito de mayor contenido de azufre, parece incrementarse con el contenido de cromo de la aleación y disminuir al incrementarse el contenido de níquel (p. ej. 304H vs 347H). El acero 347H mostró una resistencia a la corrosión por depósitos de alto contenido de vanadio ligeramente mayor o similar a la de los aceros 304H y 321H.
- El acero 310 es, en promedio, 2.5 veces más resistente que los aceros 18Cr8Ni al depósito con mayor contenido de azufre (índice 0.55), y de 3 a 6 veces mejor que éstos en el depósito con índice 4.72. La relación entre la resistencia de este acero y la de los 18Cr8Ni a los tres depósitos con mayor índice de corrosividad es similar a la mostrada a las temperaturas más bajas (1.3 -1.4 veces).
- De todos los aceros evaluados a esta temperatura, el ferrítico de alto cromo, tipo 446, fue el más resistente al depósito con índice 0.55; mientras que en el depósito de índice 4.72 exhibe casi la misma cantidad de corrosión a la del acero austenítico 310, con contenido similar de cromo.
- La aleación base níquel sólo se expuso a dos de los depósitos a 650°C. Su resistencia a la corrosión por el depósito de mayor contenido de azufre es intermedia entre la del acero 310 y la del acero 446, mientras que es similar a la de estos en el depósito de índice 4.72.

a 600°C - 900°C, en el depósito con factor V/(Na+S) = 0.55:

En la Figura 6.5 se compara la resistencia a la corrosión por el depósito de ceniza con proporción V/(Na+S)= 0.55 de las aleaciones RA330, In 601, 446 e In MA956 a las temperaturas de 600°C, 675°C, 715°C, 785°C, 805°C y 825°C, y en la figura 6.6 se incluyen las gráficas correspondientes a 750°C y 900°C, en las cuales se incluyen los resultados de cuatro aleaciones más: 304H, 310H, Incoloy 800H y RA 333. A continuación se señalan las observaciones más importantes:

- A todas las temperaturas de prueba en el intervalo de 600°C - 900°C, la aleación austenítica RA330 es la menos resistente de todas a la corrosión causada por este depósito, excepto a 750°C en la cual el acero inoxidable 304H, con 1% menos cromo, se corroyó más que esta aleación (un 10%). En particular, a las temperaturas de 785°C y 805°C su velocidad de corrosión fue al menos un orden de magnitud mayor a la de las otras 3 aleaciones probadas a estas temperaturas. Por un lado, este resultado confirma la observación de Wilson[77] , quien reportó este comportamiento "catastrófico" de aleaciones Fe-Cr-Ni con contenidos de Ni entre 10% y 40%, en depósitos conteniendo sulfatos. Por otra parte, confirma la observación más genérica de que la resistencia a la corrosión de aleaciones FeCrNi es considerablemente menor, en la presencia de azufre, que la que desarrollan aleaciones Fe-Cr[113] con contenidos similares de cromo.

- De las aleaciones expuestas a 750°C la más resistente fue la de mayor contenido de cromo y menor contenido de níquel : el acero 446. El acero austenítico 310, con contenido de cromo similar al del 446, fue el segundo en orden de mérito, su cantidad de corrosión fue el doble que la del acero ferrítico. Las aleaciones con mayor contenido de níquel (In 601, In 800H, RA 330) y/o menor contenido de cromo (304H) que el acero 310 exhibieron en promedio una velocidad de corrosión 5 veces mayor que la de éste. La aleación base níquel RA 333, con igual contenido de cromo que el acero 310 pero poco más del doble de níquel se corroyó 2.4 veces más que éste.

- De las dos aleaciones ferríticas, el acero 446 exhibe una mejor resistencia a la corrosión que la aleación FeCrAl MA956, excepto a 600°C, temperatura a la cual su desempeño es similar. A 715°C y 750°C, la corrosión de la aleación ferrítica FeCrAl MA956 fue 5.6 veces mayor a la del acero 446; a las otras temperaturas la diferencia fue de 1.5 a 3.3 veces. Estos resultados sugieren que temperaturas en el intervalo de 675°C a 900°C, y en depósitos con alto contenido de sulfatos, su contenido de aluminio no compensa la diferencia de cromo entre esta aleación y el acero 446, es decir, aparentemente en este intervalo de temperatura el aluminio como aleante no parece ser tan útil como el cromo en depósitos de alto contenido de azufre.

- La aleación base níquel mostró un comportamiento muy particular en este depósito, comparado con el de las otras tres aleaciones, el cual dependió de la temperatura: es la más resistente a 600°C, 785°C y 805°C, y exhibió una resistencia a la corrosión ligeramente mejor o similar a la de la aleación FeCrAl a las temperaturas de 675°C a 715°C (ambas ocuparon el 2o. lugar en orden de mérito entre las cuatro aleaciones expuestas a estas temperaturas). Sin embargo, a 750°C exhibió una cantidad de corrosión muy alta, similar a la de la aleación RA330, es decir a esta temperatura fue de mucho menor resistencia que las aleaciones ferríticas, lo cual indica que el mecanismo de degradación operante observó un cambio a esta temperatura.

- El comportamiento de las aleaciones expuestas a 900°C al depósito con mayor contenido de azufre siguió la misma tendencia observada a 750°C, aunque en menor magnitud. También a esta temperatura, los aceros 446 y 310 fueron los más resistentes a este depósito. Las aleaciones 304H, Incoloy 800H, Inconel 601 y MA956, mostraron en promedio una velocidad de corrosión dos veces mayor a la de estos aceros, mientras que las aleaciones RA 330 y RA 333 (ambas con mayor contenido de níquel que el acero 310)se corroyeron casi 6 veces más que éstos. Hay una diferencia notable entre la aleación Incoloy 800 y la RA 330, a pesar de que sus respectivas composiciones en cuanto a Cr y Ni no difieren tanto. Por un lado, la aleación RA 330 tiene mayor contenido de silicio, pero tiene 1% más Mn, 1% menos cromo y 4% más níquel que el Incoloy 800H, mientras que ésta tiene a su favor el tener aluminio como aleante. Esto sugiere que en este depósito de alto contenido de sulfatos el mayor contenido de Mn y Ni son adversos para la resistencia a la corrosión del RA 330, mientras que el aluminio (por supuesto además del cromo)

contribuye a la resistencia del Incoloy 800H. El efecto nocivo sobre la resistencia a la corrosión de depósitos con alto contenido de azufre, de contenidos de níquel intermedios entre los usuales en aceros inoxidables y aleaciones base níquel, se puede observar al comparar el comportamiento de las dos aleaciones base níquel, ya que la aleación con mayor concentración de este elemento, el Inconel 601, tuvo una resistencia a la corrosión 4 veces mayor que la del RA 333. Aparentemente, a temperaturas elevadas, en las que -como se discutirá en la sección 6.3- el proceso gobernante en la corrosión por depósitos con alto contenido de sulfatos es la oxidación a alta temperatura, el contenido de níquel es importante para la resistencia a la oxidación de la aleación. Asimismo, el Mo y el W deben haber contribuido a las altas velocidades de corrosión exhibidas por la aleación RA 333 expuesta a 900°C a todos los depósitos[172,189,192,247,248]. La diferencia entre la corrosión experimentada por las dos aleaciones ferríticas, MA956 y 446, fue menor que a 750°C (casi 3 veces menor la del acero 446), lo cual sugiere que a 900°C el contenido de aluminio de la aleación FeCrAl tiene un efecto mayor que a 750°C sobre la resistencia a la corrosión por este tipo de depósitos.

a 750°C y 900°C en los depósitos de alto contenido de vanadio :

En la Figura 6.6 se presenta en forma comparativa la cantidad de corrosión experimentada por las aleaciones expuestas a 750°C y 900°C a los depósitos de ceniza con proporción V/(Na+S) de 0.55, 1.96 y 13.85. En ella se han representado por barras sombreadas las aleaciones que se consumieron durante las 250 horas de duración del ensayo de corrosión. En esos casos la cantidad de corrosión se calculó a partir del peso y el área inicial de las probetas sometidas a esa condición de prueba, es decir, la cantidad de corrosión experimentada por la aleación es igual o mayor a la indicada por la altura de la barra. En el análisis de los resultados mostrados por estas gráficas debe ser considerado que las probetas de las aleaciones RA330, RA 333 y 446 eran de menor espesor que las de las otras aleaciones, por lo que este factor pudo haber influido sobre su comportamiento de corrosión, particularmente cuando se desarrolla un proceso de empobrecimiento en cromo de la matriz como resultado del proceso de corrosión. Los aspectos más relevantes que pueden observarse a partir de los resultados son los siguientes:

- La aleación austenítica RA 330 fue la que presentó la menor resistencia a la corrosión en los dos depósitos de alto contenido de vanadio evaluados a 750°C; también su comportamiento fue catastrófico a 900°C en estos dos depósitos. Estos resultados contrastan mucho con lo reportado en la literatura respecto a la aplicación de esta aleación resistente a alta temperatura (ver sección 3.2) en ambientes oxidantes a alta temperatura[293-296]. Los resultados están de acuerdo con lo reportado por Wilson[77] en cuanto a que al parecer contenidos intermedios de níquel entre el de los aceros y el de las aleaciones base níquel no son convenientes para la resistencia a la corrosión por compuestos fundidos de vanadio.

- Todas las aleaciones, particularmente las austeníticas y la aleación base níquel con menor contenido de níquel (RA333) exhibieron altas velocidades de corrosión al ser expuestas a 750°C al depósito de alto contenido de vanadio y contenido medio de azufre (V/(Na+S)= 1.96). Las más resistentes a este depósito fueron la aleación base níquel In601 (lo cual confirma los resultados de Wilson[77]) y la aleación FeCrAl. Estos resultados sugieren que en este tipo de depósito, con composición intermedia entre los de alto azufre y los de alto vanadio, además del cromo, el níquel (en una alta concentración) y el aluminio son aleantes benéficos para la resistencia a la corrosión de las aleaciones. De las aleaciones austeníticas, la de mayor contenido de cromo fue la más resistente a la corrosión.

- La aleación base níquel In 601 fue la más resistente a 750°C al depósito de mayor contenido de vanadio (V/(Na+S) = 13.85), ya que su velocidad de corrosión fue en promedio 3 veces menor a la de las aleaciones 304H, 310H, MA956 y RA333, 5 veces menor a la del Incoloy 800H, y al menos 25 veces menor a la de la aleación RA 330. Este resultado confirma lo reportado por Wilson respecto a la alta resistencia de las aleaciones base níquel a ataque por vanadio[77]. En este depósito, el acero 446 mostró una alta velocidad de corrosión, sólo menor a la del RA330. Sin embargo, como fue comentado, este comportamiento del acero 446 puede deberse en parte al menor espesor de sus probetas.

- A 900°C, 5 de las 8 aleaciones evaluadas en los dos depósitos de alto contenido de vanadio se consumieron durante el ensayo de corrosión. Estas aleaciones fueron los aceros 304H y 310, y las aleaciones RA 330, RA 333 e In 800H. Las aleaciones ferríticas 446 y MA956, y la aleación base níquel Inconel 601 fueron las más resistentes al depósito de mayor contenido de azufre de los dos de este tipo, siendo la de mayor contenido de cromo la más resistente de las tres. La aleación MA956 fue la más resistente al depósito de alto vanadio y menor contenido de azufre, dos veces más que el In 601; como a 750°C también a esta temperatura el acero 446 mostró una alta velocidad de corrosión, al grado de consumirse las probetas. Este resultado confirma el buen desempeño de aleaciones de alto níquel frente a la corrosión por vanadio. Como se verá en la próxima sección este comportamiento puede estar relacionado con el alto poder oxidante de este tipo de depósito, el cual promueve un empobrecimiento importante en el nivel de cromo de la aleación, y que en el caso de probetas delgadas puede resultar bastante severo. En este tipo de depósito es en donde puede apreciarse el efecto benéfico del aluminio (aleante tanto del MA956 como del Inconel 601) ya que este elemento contribuye a la resistencia a la oxidación a temperaturas elevadas[202]. Por otra parte, el comportamiento catastrófico exhibido por las aleaciones austeníticas 304H, 310H, RA 330 y 800H, a 900°C en los dos depósitos que tienen una alta concentración de vanadio, confirma en cierta forma los resultados reportados por Brooks et. al.[138] en el sentido de que las aleaciones Fe-Cr-Ni no debieran ser utilizadas en atmósferas de gases producto de la combustión de combustóleo que se encuentran por arriba de los 700°C. Sin embargo, los resultados experimentales permiten precisar un poco más su ámbito de aplicación, y establecer que esta temperatura límite es posiblemente válida en el caso de exposición a depósitos con alto o medio

contenido de sulfatos, pero puede ser un poco mayor a 750°C en depósitos con alto contenido de vanadio y bajo contenido de azufre, puesto que a 750°C, los aceros 304H y 310, y la aleación 800H exhibieron una resistencia a la corrosión razonable a este tipo de depósitos.

Por otra parte, los datos obtenidos de los aceros 304H y 310 a 750°C y 900°C, contradicen los resultados publicados por Otero et. al.[151], quienes expusieron entre otras, estas dos aleaciones, 304H y 310, a mezclas 70:30 y 80:20 V_2O_5-Na_2SO_4 a 870°C en ensayos de 23 horas de duración y encontraron que el acero 304H es más resistente que el 310 en ambas mezclas. Un tiempo tan corto de experimentación como el utilizado por Otero et. al. puede ser inadecuado para comparar la resistencia a la corrosión de aleaciones, particularmente cuando ellas tienen muy diferente resistencia a la oxidación a alta temperatura, debido a que el ataque por sales de vanadio involucra la disolución de la costra de óxido, la cual crece más lentamente en el caso del acero 310 que en el acero 304H.

Los resultados obtenidos indican que si azufre se encuentra en los depósitos de ceniza la resistencia a la corrosión de las aleaciones FeCrNi es considerablemente menor a la de aleaciones FeCr o FeCrAl con contenidos de cromo similares.

Las cantidades de corrosión obtenidas de la exposición al depósito con mayor contenido de vanadio (el cual contiene V_2O_5, y causó las velocidades de corrosión más altas a las aleaciones en los ensayos a 900°C) confirman la tendencia reportada por Wilson[77] respecto a que V_2O_5 es más agresivo que cualquier fundido que contenga Na_2O o otros óxidos metálicos a temperaturas arriba de 950°C, i.e., Na_2O actúa en este intervalo de temperatura más bien como un inhibidor. Los resultados del presente estudio indican que esta aseveración es válida desde al menos los 900°C. También en este mismo contexto, Seierstein y Kofstad[133] encontraron que la velocidad de corrosión a altas temperaturas de recubrimientos MCrAlY y del Inconel 600 en mezclas $NaVO_3$-V_2O_5 se incrementaba al incrementar el contenido de V_2O_5 en la mezcla.

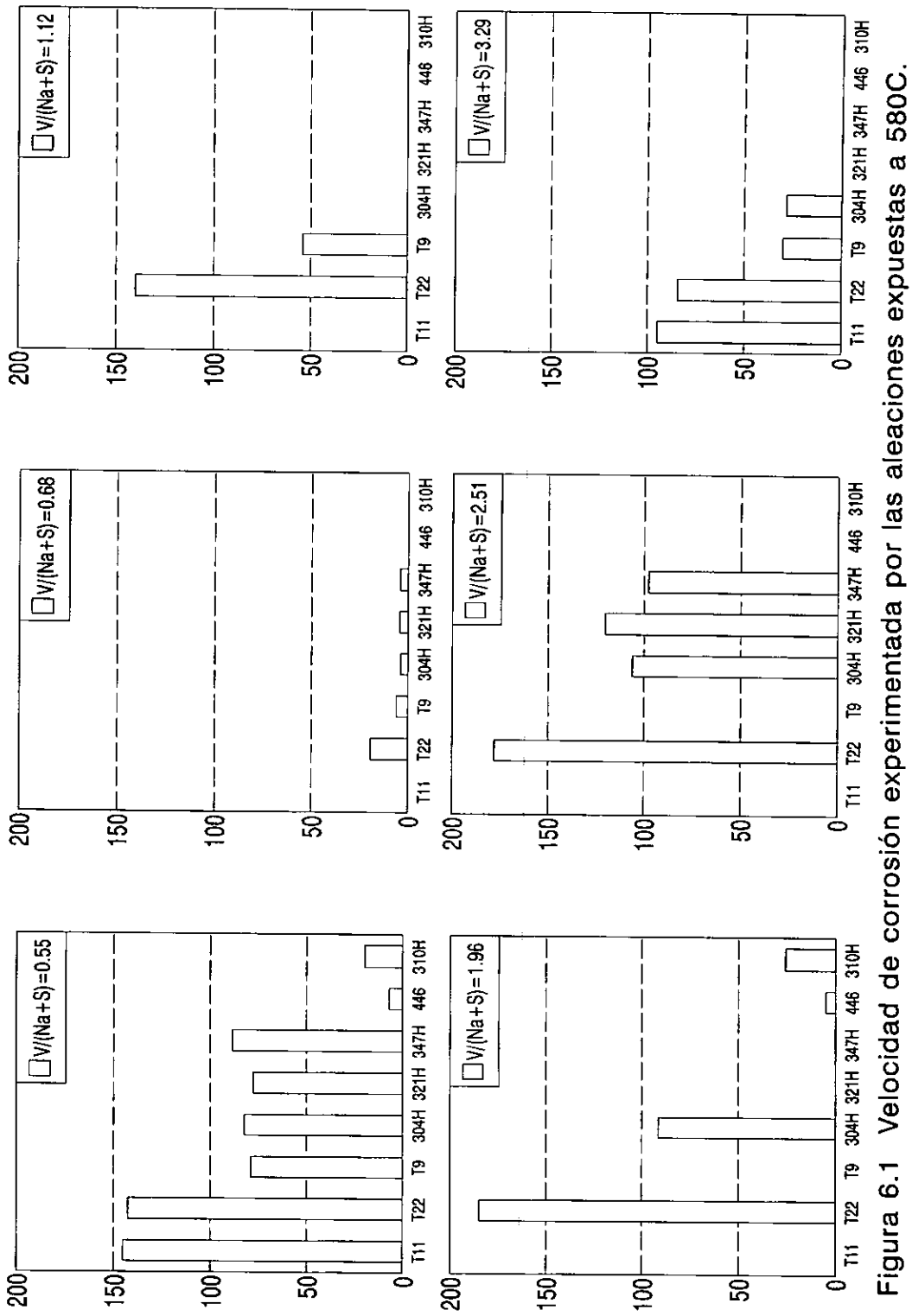


Figura 6.1 Velocidad de corrosión experimentada por las aleaciones expuestas a 580C.

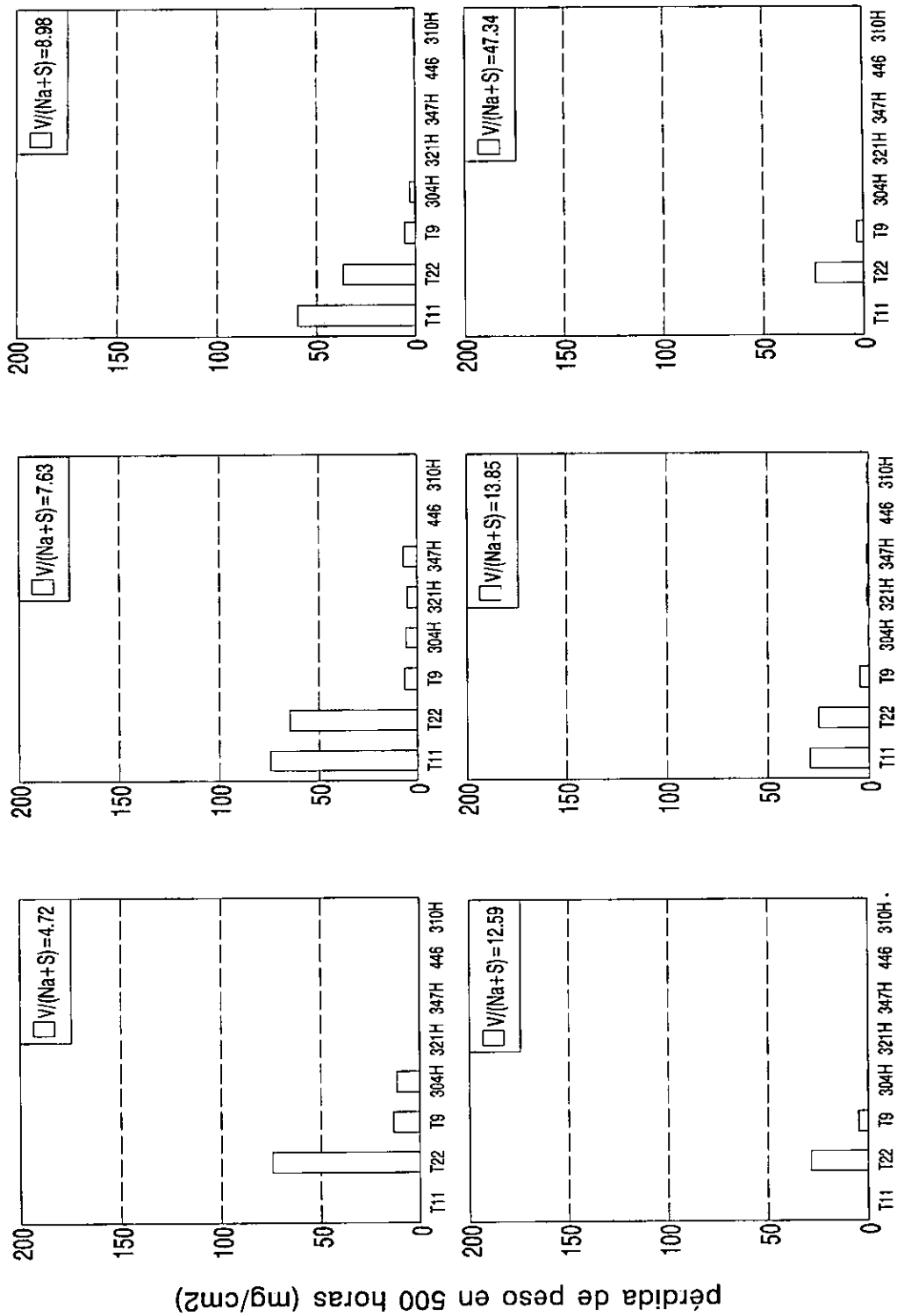


Figura 6.1 (Cont.) Velocidad de corrosión experimentada por las aleaciones expuestas a 580C.

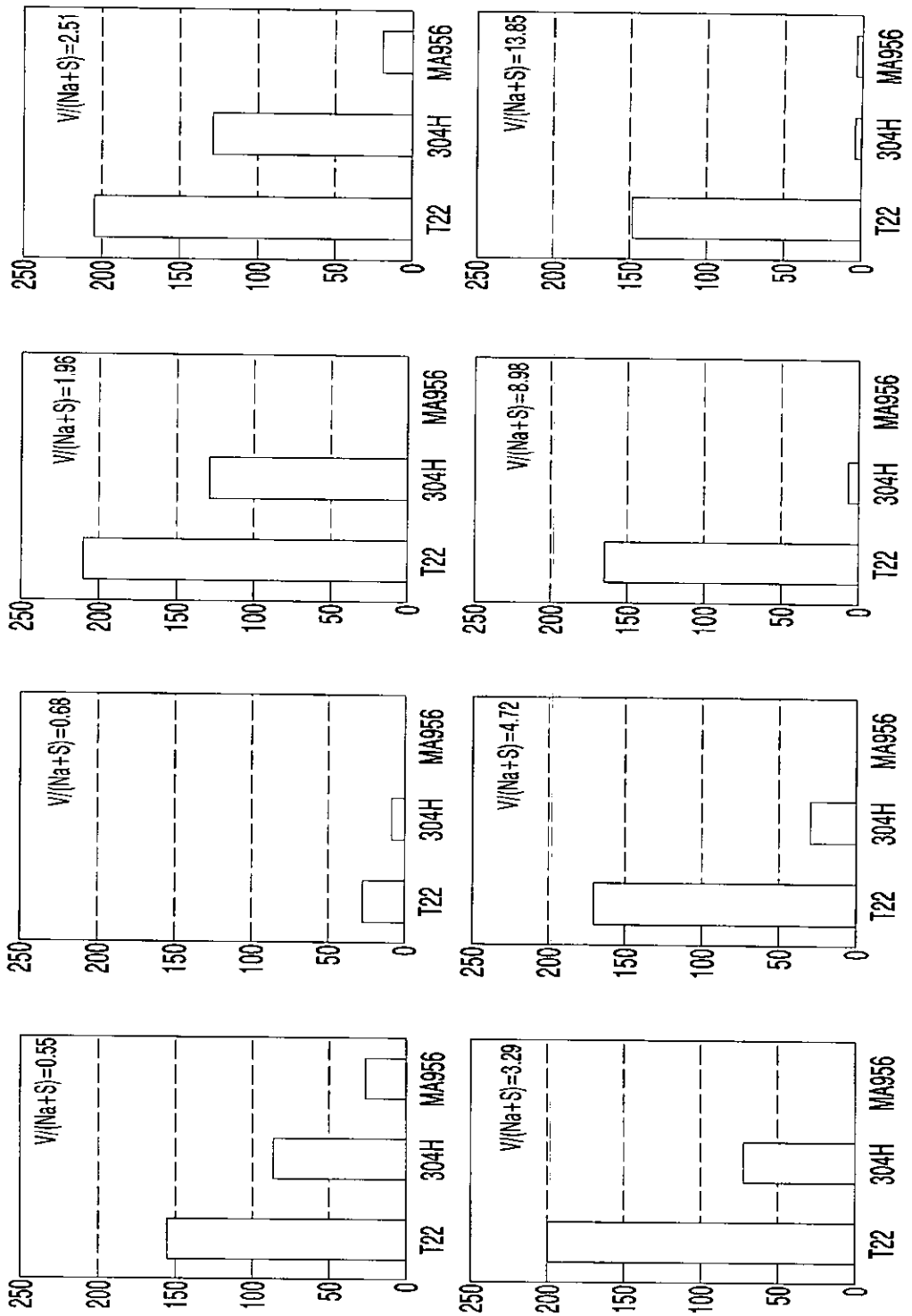


Figura 6.2 Velocidad de corrosión experimentada por las aleaciones expuestas a 600C.

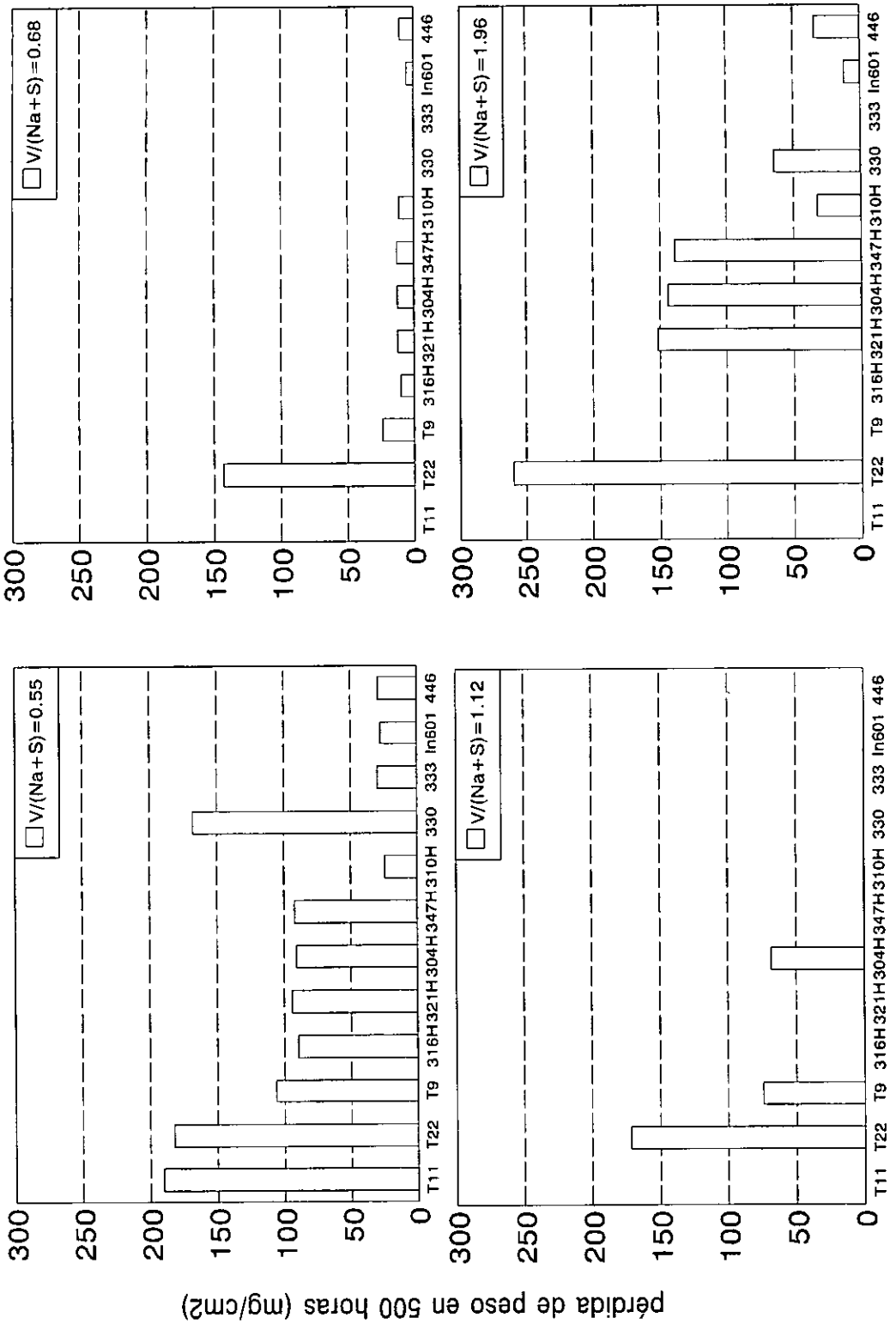


Figura 6.3 Velocidad de Corrosión experimentada por las aleaciones expuestas a 625C.

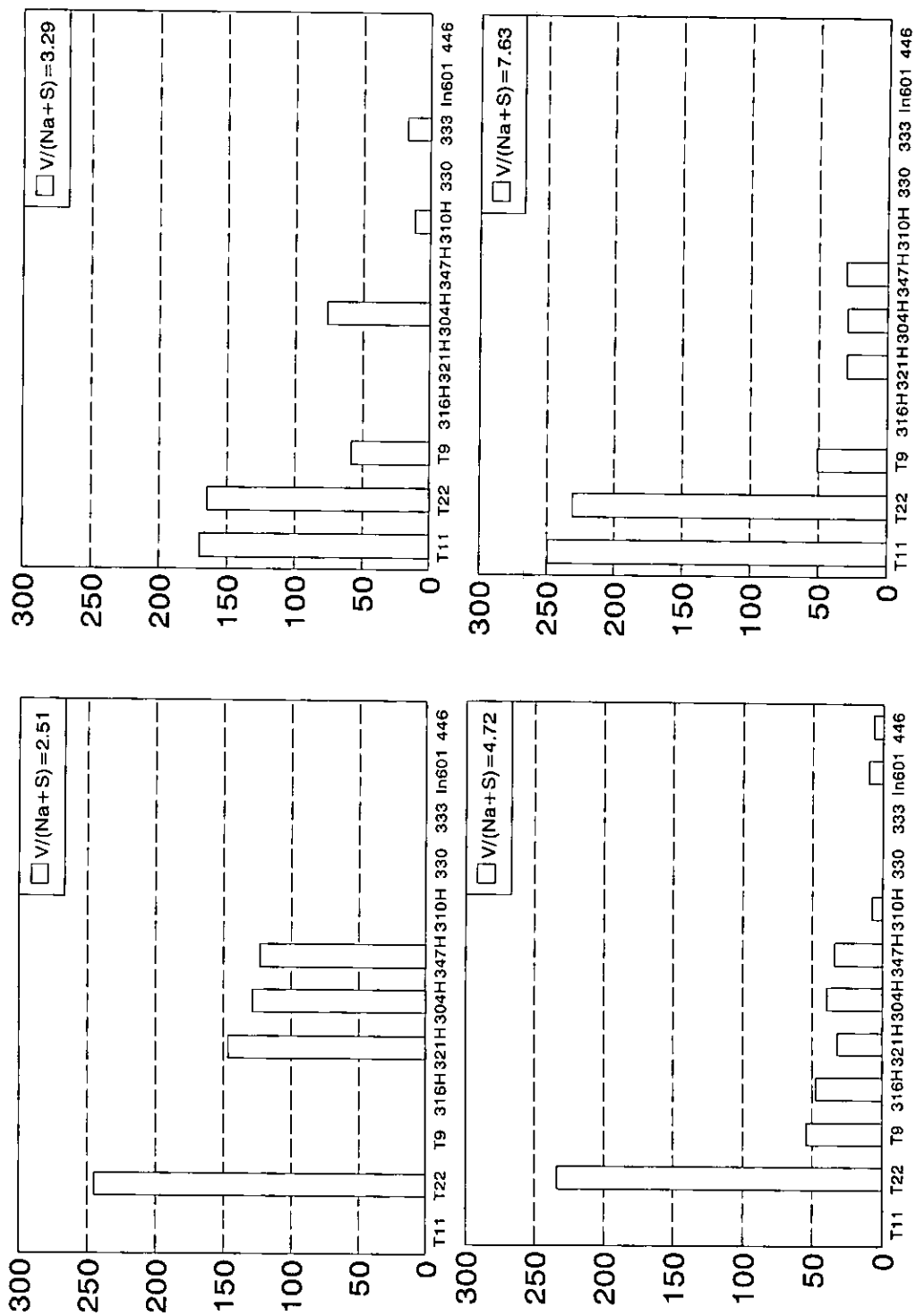


Figura 6.3 (Cont.) Velocidad de corrosión experimentada por las aleaciones expuestas a 625C.

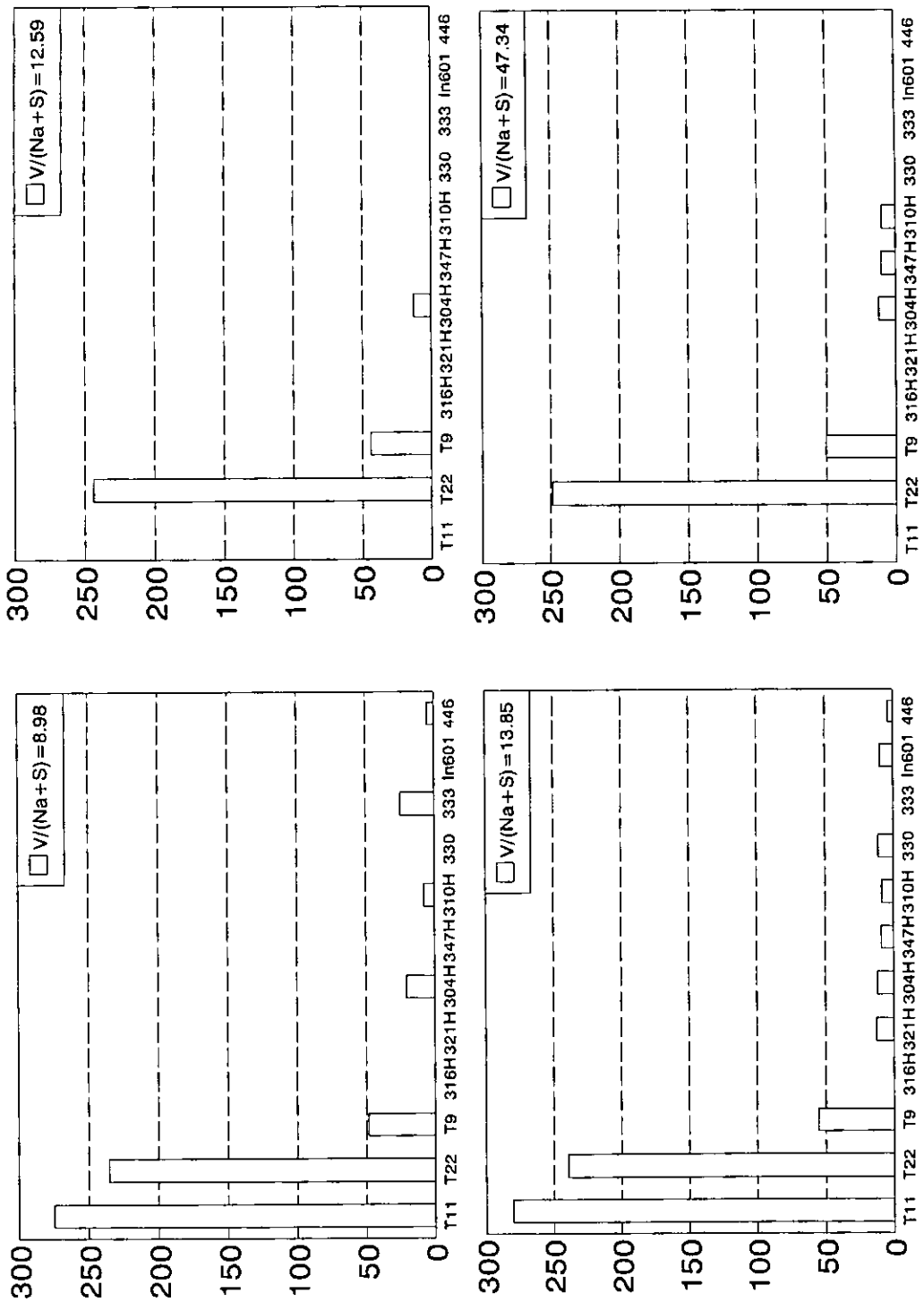


Figura 6.3 (Cont.) Velocidad de Corrosión experimentada por las aleaciones expuestas a 625C.

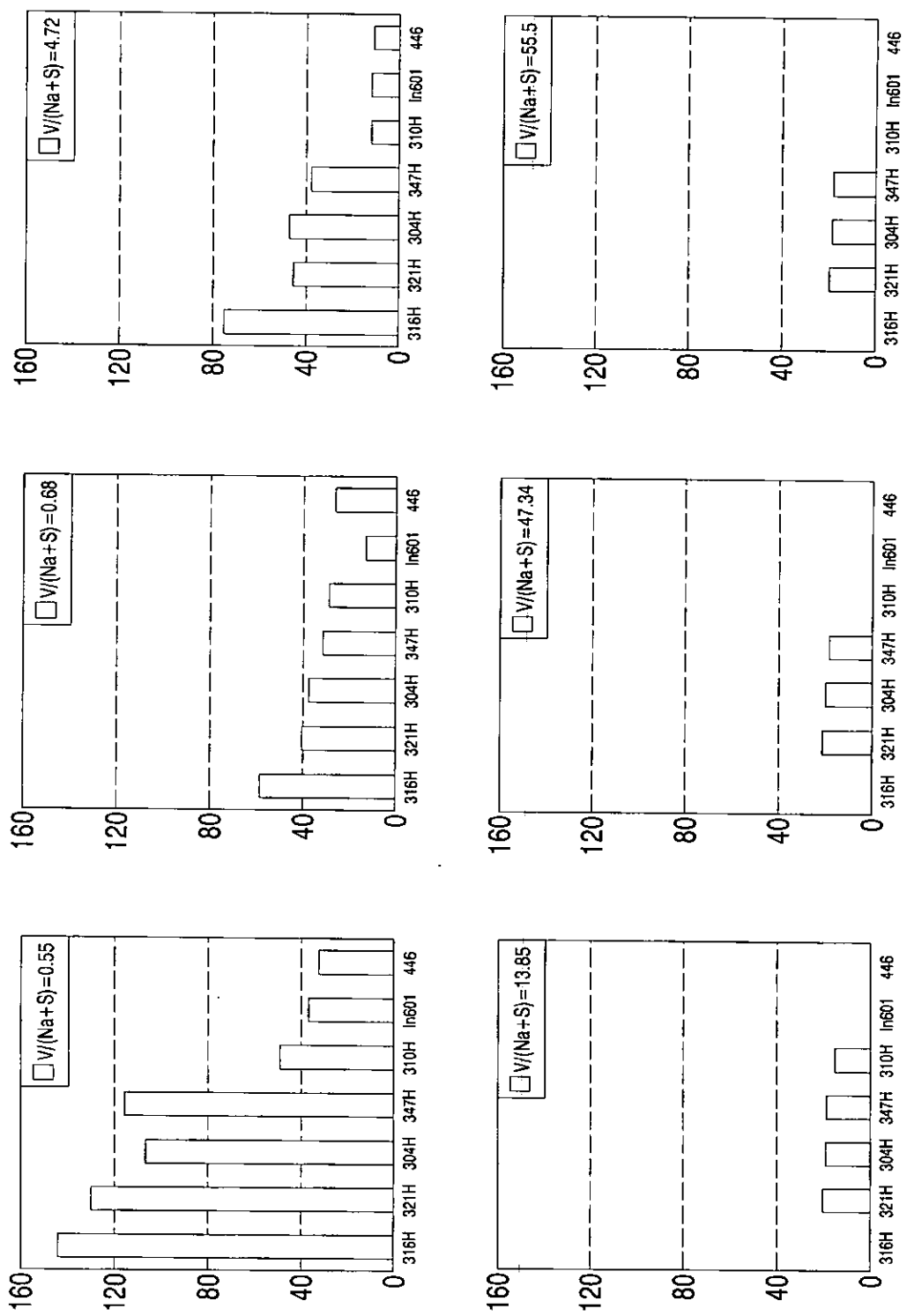


Figura 6.4 Velocidad de Corrosión experimentada por las aleaciones expuestas a 650C.

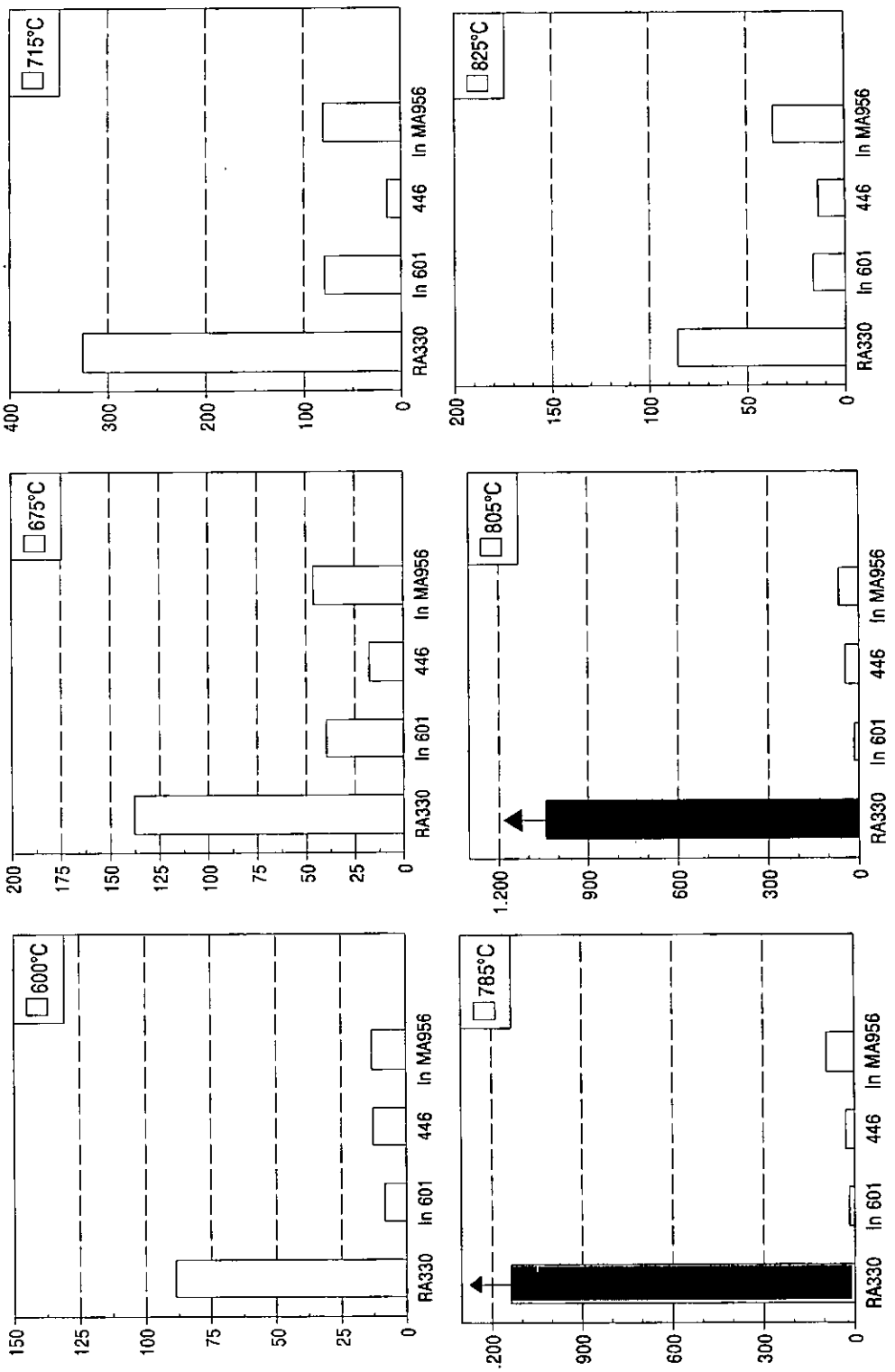


Figura 6.5 Comparación de la cantidad de corrosión de las aleaciones expuestas durante 250 horas al depósito con índice V/(Na+S)=0.55, a temperaturas en el intervalo de 600°C a 825°C.

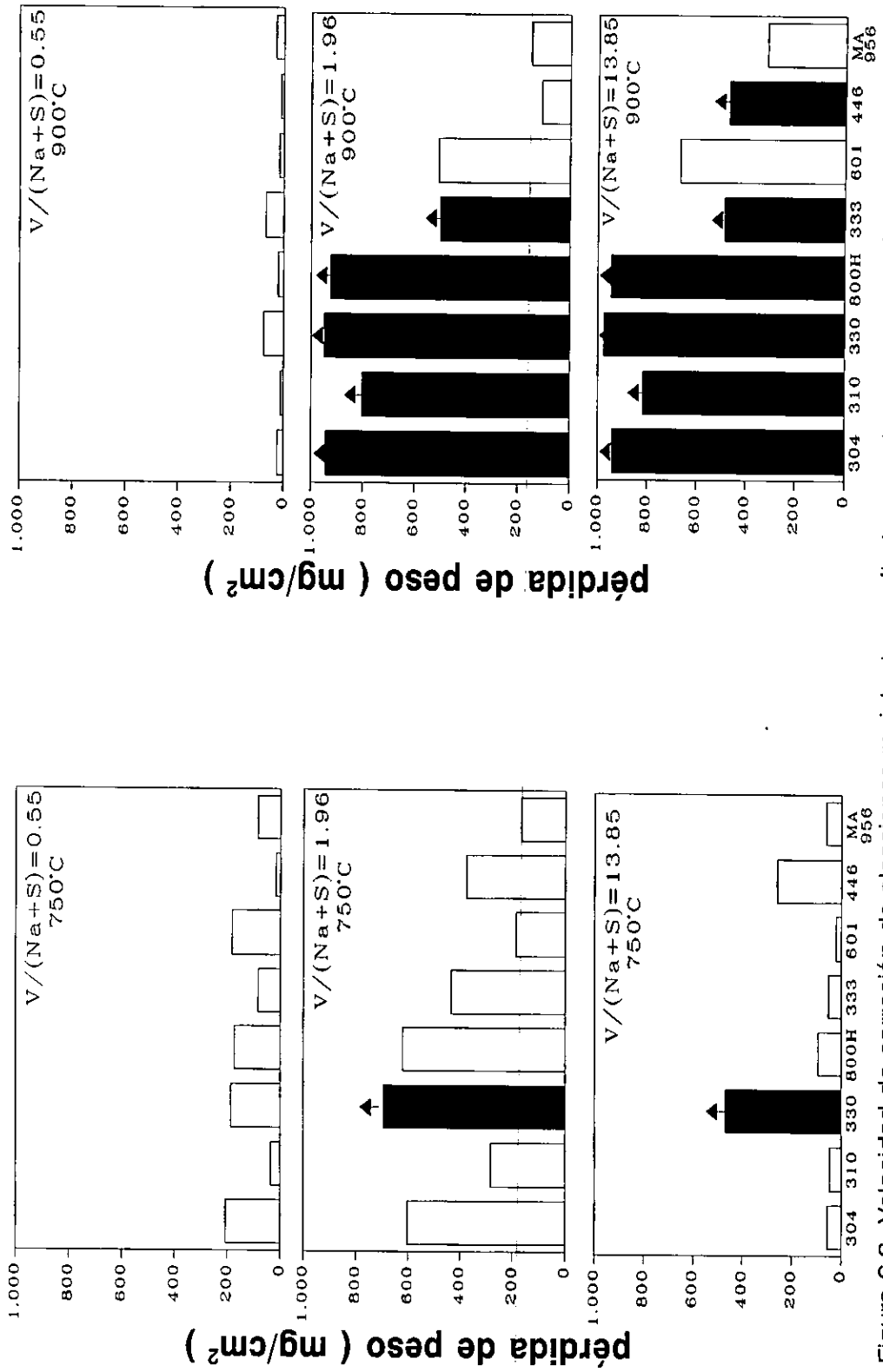


Figura 6.6 Velocidad de corrosión de aleaciones resistentes a alta temperatura expuestas durante 25 horas a tres diferentes depósitos de ceniza a 750°C (izq.) y 900°C (der.). Las barras sombreadas indican que las probetas se consumieron durante la prueba.

6.2 Efecto de la Temperatura sobre la Velocidad de Corrosión de las Aleaciones.

En las gráficas de las Figuras 6.7 a 6. 21 se ilustra el efecto de la temperatura sobre el proceso de corrosión por depósitos de ceniza del combustóleo que experimentaron las diferentes aleaciones. En las Figuras 6.7 a 6.20 se ha incluido, con propósitos comparativos, la pérdida de peso por oxidación en aire en cada caso.

Se observaron dos tendencias generales del efecto de la temperatura: que la velocidad de corrosión se incrementa exponencialmente con este parámetro, o que muestra un máximo cuya posición depende de la composición de la aleación. La primera es típica de los depósitos con alto contenido de vanadio y bajo contenido de azufre, mientras que la segunda es típica de los depósitos con alto contenido de azufre. Debido a esta diferencia tan notable entre el efecto de la temperatura sobre el potencial corrosivo de ambos tipos de depósitos, se eligió al depósito con factor V/(Na+S) = 0.55 para llevar a cabo ensayos de corrosión a 8 temperaturas en el intervalo de 600°C a 900°C. Considerando la opinión del jurado del examen predoctoral, no se incluyeron todas las aleaciones en dichos ensayos (como ya se indicó en la matriz de experimentación presentada en la sección 3.4), sino que se seleccionaron 4 de ellas, representativas de cada tipo de aleación, y sobre la base de los resultados preliminares obtenidos de los ensayos realizados a 750°C y 900°C en los que sí se incluyeron 8 aleaciones con contenidos de cromo mayores a 18 %. Las aleaciones involucradas en la experimentación realizada para comparar el efecto de la corrosividad del depósito en el intervalo de 600°C a 900°C fueron las aleaciones austeníticas tipo 330, la aleación base níquel Inconel 601, y las aleaciones ferríticas Incoloy MA956 (FeCrAl) y el acero tipo 446 (Fe24Cr).

Asimismo, se han incluido en esta sección, micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido y espectrometría de rayos x que ilustran el efecto de la temperatura sobre las características del ataque corrosivo experimentado por las aleaciones y la estructura de su costra de productos de corrosión. Las principales conclusiones que pueden ser extraídas de las gráficas son las siguientes:

Acero de baja aleación 1.25Cr0.5Mo (T11):

- El incremento en la corrosión causada por el depósito con mayor contenido de sodio y azufre al ir de 580°C a 625°C es debido a oxidación, pues la pendiente de la recta es similar a la de la oxidación en aire, es decir, el incremento en la velocidad de corrosión al ser expuesto este acero a estos depósitos es debido a oxidación. El efecto de la temperatura es mayor cuanto mayor es el contenido de vanadio en el depósito, es decir al incrementarse el índice de corrosividad (nótese el incremento de la pendiente de las rectas). (ver Figura 6.7).

Acero de baja aleación 2.25Cr1Mo (T22):

- En el intervalo de 580°C a 625°C el efecto de la temperatura es menos marcado para los depósitos con mayor contenido de sodio y azufre, ya de hecho bastante corrosivos para este acero a 580°C. Para los depósitos con alto contenido de vanadio y bajo azufre (índice ≥ 4.72) el efecto de la temperatura es más notable al incrementarse ésta de 580°C a 600°C. Esto puede ser atribuido a que se rebasa la temperatura límite de oxidación de este acero (580°C). (ver figura 6.8)

Acero de media aleación 9Cr1Mo (T9):

- Como para los dos aceros ferríticos anteriores de menor contenido de cromo, la temperatura tiene mayor efecto sobre el potencial corrosivo de os depósitos de alto contenido de vanadio (figura 6.9).

Acero austenítico inoxidable tipo 304H:

- En la Figura 6.10 se observa que el efecto de la temperatura sobre la corrosión que experimenta este acero depende de la composición del depósito de ceniza. Debe mencionarse que este acero se expuso además a las temperaturas de 466°C y 488°C a los depósitos con índice 1.96 y 2.51. En realidad, estas temperaturas no fueron programadas, pero debido a descalibración del sistema de control de temperatura del horno estas fueron las que resultaron, según se verificó con un termopar adicional. Los datos correspondientes se incluyeron en la gráfica ya que se consideró que ilustraban claramente que la corrosión por depósitos se inicia a temperaturas arriba de los 500°C, según el punto de fusión de los vanadatos de sodio que los constituyen. En el caso de estos dos depósitos, esta temperatura debe ser cercana a los 535°C.

- La cantidad de corrosión causada por los dos depósitos con mayor contenido de sodio y sulfatos (índices 0.55 y 1.96) se eleva en dos órdenes de magnitud al incrementarse la temperatura de 466°C a 580°C. La corrosividad de estos depósitos al igual que la del de índice 2.51 es afectada en forma similar por la temperatura en el intervalo de 580°C a 650°C. A temperaturas mayores a 650°C el efecto de la temperatura es diferente para cada depósito, ya que mientras que la corrosión causada por el depósito de mayor contenido de sulfatos alcalinos muestra un máximo en 750°C, luego disminuye hasta ser casi comparable con la oxidación en aire a 900°C, lo cual sugiere un cambio en el mecanismo de corrosión en este intervalo de temperatura, que será explicado en la siguiente sección. En contraste, la corrosión causada por el depósito con índice 1.96, el más corrosivo para esta aleación y con menor cantidad de sodio y sulfatos que el de índice 0.55, se incrementa exponencialmente con la temperatura. Es de esperarse un comportamiento similar para el depósito de índice 2.51. Las flechas sobre los datos correspondientes a 900°C indican que la cantidad de corrosión es al menos la

indicada pues, como ya se mencionó en la tabla 6.5, las probetas se consumieron durante el ensayo de corrosión.

- La corrosión causada por el depósito con alto contenido de vanadio, de índice 13.85, se incrementa exponencialmente con la temperatura en el intervalo de 580°C a 900°C, con mayor rapidez entre 580°C y 625°C (hay un orden de magnitud de diferencia entre la corrosión experimentada a estas temperaturas), ya que en este intervalo se inicia la fusión de los vanadatos de sodio que constituyen mayoritariamente este depósito.

Aceros austeníticos inoxidables tipo 316H, 321H y 347H:

- Estos aceros sólo se expusieron a temperaturas entre 580°C y 650°C, dado su comportamiento similar al del acero 304H. Como en el caso del acero 304H, la temperatura tiene mayor efecto sobre la corrosión que causan los depósitos de ceniza de alto contenido de vanadio, particularmente en el intervalo de 580°C a 625°C. El efecto de la temperatura sobre la corrosión del acero 316H es similar en los dos depósitos a que se expuso, aunque un poco más marcado que para los aceros 321H y 347H. (figuras 6.11 a 6.13)

Acero austenítico inoxidable tipo 310H:

- Como puede observarse en la Figura 6.14, el comportamiento de corrosión de este acero en función de la temperatura es similar a la del acero austenítico 304H, aunque el efecto es menos drástico debido a la mejor resistencia a la oxidación en todo el intervalo de temperatura (ver figuras 5.1 y 5.3).

Aleación austenítica tipo 330 (19Cr35Ni):

- Esta aleación exhibe muy buena resistencia a la oxidación en aire (ver Fig. 5.1), pero no en depósitos de ceniza, a pesar que tiene un contenido de cromo similar al de los aceros del tipo 18Cr8Ni. La cantidad de corrosión que le causan los dos depósitos con alto contenido de vanadio, tanto el de contenido medio de azufre como el de bajo azufre, se eleva exponencialemente con la temperatura. En contraste, el efecto de la temperatura sobre la corrosión que experimenta al ser expuesta al depósito con mayor contenido de azufre es similar al de las otras aleaciones austeníticas 304H y 310H, pero en este caso, dado que se realizaron ensayos a temperaturas intermedias entre 650°C y750°C, se puede advertir en la Figura 6.15, que hay además un cambio en el mecanismo de corrosión a 675°C que será explicado en la siguiente sección. Los datos que se han graficado para las temperaturas de 785°C y 805°C fueron extrapolados de los ensayos adicionales realizados con duración de 125 horas, ya que las probetas expuestas a estas temperaturas se consumieron en los ensayos de 250 horas de duración. A partir de

las pruebas de 125 horas, se concluyó que el depósito con mayor contenido de azufre es más corrosivo sobre esta aleación a 785°C.

Aleación Incoloy 800H (21Cr31Ni):

Esta aleación de composición similar a la de la del tipo 330 sólo se expuso a 750°C y 900°C. A estas temperaturas parece mostrar un comportamiento muy similar a la de ésta al ser expuesta a los depósitos con alto contenido de vanadio. En cuanto al efecto de la temperatura sobre la corrosividad del depósito con mayor contenido de azufre (índice 0.55), la línea que se ha trazado con los datos correspondientes a 750°C y 900°C en la gráfica de la figura 6.16 muy probablemente no tiene esa tendencia sino la observada por la aleación 330.

Aleación base níquel Inconel 601 (60Ni 23cr Al Ti):

Como puede observarse en la Figura 6.17, el efecto de la temperatura sobre la corrosión experimentada por esta aleación mostró las siguientes particularidades:

- Como en el caso de la aleación austenítica de alto níquel RA330, se advierte en la figura 6.17 que la corrosión causada por el depósito con mayor contenido de sulfatos es mayor a 675°C que a 650°C y 715°C, lo cual sugiere un cambio en el mecanismo de reacción. Asimismo, la gráfica indica que 750°C es la temperatura crítica para esta aleación, ya que a esta temperatura exhibió la mayor cantidad de corrosión al ser expuesta a este tipo de depósitos. A temperaturas mayores a ésta, la temperatura parece haber inducido un cambio en la composición del depósito que se refleja en su corrosividad, el cual será discutido en la siguiente sección.

- La temperatura tiene mayor efecto sobre la corrosividad del depósito con índice 1.96 que sobre la del depósito con índice 13.85 a temperaturas en el intervalo de 625°C a 750°C. Esta tendencia se invierte en el intervalo de 750°C a 900°C, en el cual, como se verá más adelante, la corrosión inducida por el V_2O_5 (uno de los constituyentes mayoritarios del depósito con mayor índice) juega un papel importante en el mecanismo de corrosión.

Aleación base níquel RA333 (46Ni 25Cr 3Mo 3Co 3W):

Esta aleación sólo fue evaluada en depósitos de ceniza a tres temperaturas. Al igual que sobre las demás aleaciones, la corrosividad de los depósitos de alto contenido de vanadio sobre la aleación RA 333 se incrementa sensiblemente con la temperatura. Asimismo, la corrosión causada por el depósito con mayor contenido de azufre es ligeramente más alta a 750°C que a 900°C, similar (aunque menos drástica, probablemente debido a su menor contenido de níquel y mayor contenido de cromo) a la tendencia observada por la otra aleación base níquel In 601 (figura 6.18).

Acero ferrítico inoxidable tipo 446 (24Cr):

La temperatura parece influir ligeramente sobre la corrosión que este acero experimenta en el depósito de mayor contenido de azufre. En la gráfica de la figura 6.19 se aprecia a 805°C un máximo en la cantidad de corrosión. Como con las otras aleaciones, el efecto de la temperatura es muy marcado sobre la corrosividad de los dos depósitos con alto contenido de vanadio, si bien es aún mayor sobre el de menor contenido de azufre de los dos, ya que la temperatura parece inducir un cambio en la corrosividad del depósito con índice 1.96, de tal magnitud que contrarresta el incremento en la velocidad de oxidación del acero, resultando en una menor cantidad de corrosión a 900°C que a 750°C, y que será discutido en la siguiente sección.

Aleación ferrítica FeCrAl, MA956 (20Cr 4.5Al Ti Y_2O_3):

- La resistencia a la oxidación de esta aleación fue la más alta de todas las aleaciones evaluadas a temperatura mayores a 750°C (Figura 5.1). Como puede observarse en la Figura 6.20, presenta un comportamiento similar, aunque menos drástico al del acero 446 en los depósitos de alto contenido de vanadio: la velocidad de corrosión se incrementa exponencialmente con la temperatura, en el intervalo de 600°C a 900°C para el caso del depósito con índice 13.85 y en el de 600°C a 750°C (al menos) para el depósito con índice 1.96; la corrosividad de este último depósito sobre la aleación MA956 es también menor a 900°C que a 750°C.

- El efecto de la temperatura sobre la resistencia a la corrosión de esta aleación al depósito con mayor contenido de azufre, es un tanto diferente que el del acero 446, ya que en este caso, la corrosividad del depósito se incrementa paulatinamente desde 600°C hasta 785°C, y desciende abruptamente a partir de esta temperatura.

En la Figura 6.6 puede apreciarse que, a diferencia de los dos depósitos con alto contenido de vanadio, hay una disminución en la pérdida de peso por corrosión de todas las aleaciones expuestas al depósito con mayor contenido de azufre al incrementarse la temperatura de 750°C y 900°C. La disminución del potencial corrosivo de este depósito es debida a que contiene Na_2SO_4, el cual se descompone a temperaturas entre 880°C y 885°C (ver Apéndice A). De modo que a 900°C, la temperatura de prueba más alta, Na_2SO_4 se ha descompuesto en Na_2O y SO_3. Na_2O es prácticamente inerte y SO_3 está disponible para participar en un proceso de deterioro que involucra oxidación/sulfidación. El resultado de esta descomposición es que el depósito contiene menor cantidad de sales fundidas. Un ejemplo de esta tendencia del potencial corrosivo de depósitos que contienen sulfatos ha sido citada por Heubner y Hofmann[149], quienes han reportado fallas de componentes de sistemas de combustión debido a la condensación de Na_2SO_4 en sitios con temperaturas cercanas a los 900°C, a las cuales el sulfato de sodio es líquido y, por lo tanto, altamente corrosivo, mientras que al elevar la temperatura de metal en operación de esos sitios a

1050°C, los componentes mostraron un desempeño satisfactorio. Aunque el efecto de la temperatura sobre la resistencia a la corrosión por el depósito con mayor contenido de azufre (V/(Na+S) = 0.55) de las aleaciones In 601, RA 330, 446 e In MA956 ya fue incluido, junto con el de otros depósitos de ceniza, en las gráficas de las figuras 6.15, 6.17. 6.19 y 6.20, en la Figura 6.21 se han conjuntado las cuatro gráficas correspondientes a este depósito con el fin de visualizar mejor, sobre una escala lineal, su corrosividad en función de la temperatura. En ella puede observarse que la corrosión de las 4 aleaciones tiene un máximo a una temperatura intermedia entre 750°C y 900°C, la cual depende de la composición de la aleación y que es más marcado en las dos aleaciones que contienen níquel. Así, la temperatura a la que ocurre la máxima corrosión es 750°C para la aleación In 601, 785°C para la aleación RA 330 y para el In MA956 y 805°C para el acero 446. También se observa un primer pico a 715°C en el caso de la aleación RA 330 y de 675°C en el caso del acero 446, los cuales como será explicado en el siguiente capítulo corresponden a la participación en el mecanismo de corrosión de productos de corrosión que funden a temperaturas cercanas a ésas.

En contraste con el comportamiento en función de la temperatura del depósito con alto contenido de azufre, los resultados obtenidos confirmaron que la corrosividad de los depósitos con alto contenido de vanadio, constituidos mayoritariamente por vanadatos de sodio con proporción V:Na=6 y V2O5, se incrementa exponencialmente con la temperatura. Por esta razón se observaron tan altas velocidades de corrosión de la mayoría de las aleaciones a 900°C en este tipo de depósitos. Se ha propuesto[77] que la corrosividad de los vanadatos fundidos surge de su capacidad para absorber oxígeno rápidamente en la interfase gas/metal y desorberlo fácilmente en la interfase fundido/metal, transfiriendo de este modo oxígeno a la superficie metálica. Además, su acción fundente al disolver la capa de óxido protectora facilita el transporte del oxígeno hasta el metal. Con esto es claro que la corrosión por vanadio involucra un mecanismo de oxidación acelerada, la cual es fuertemente dependiente de la temperatura, lo cual explica que las aleaciones con menor resistencia a la oxidación sean las más susceptibles a este tipo de ataque.

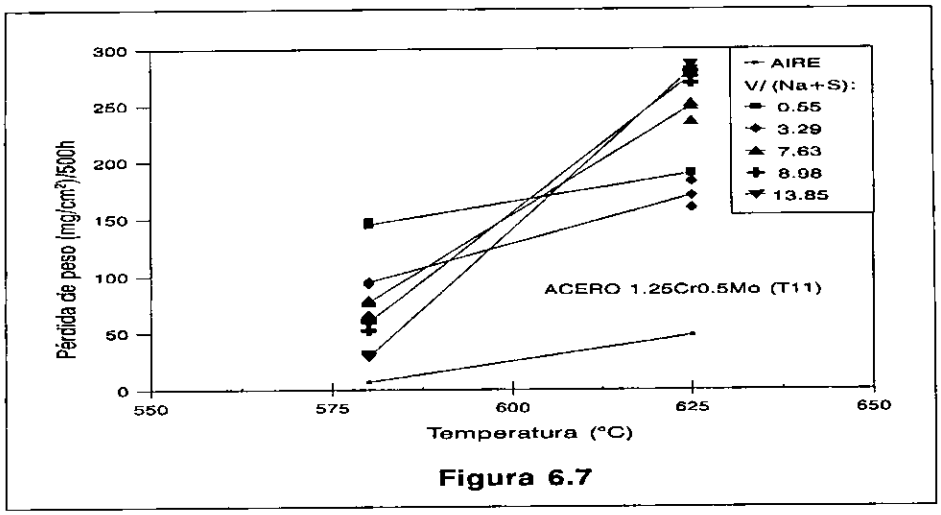


Figura 6.7

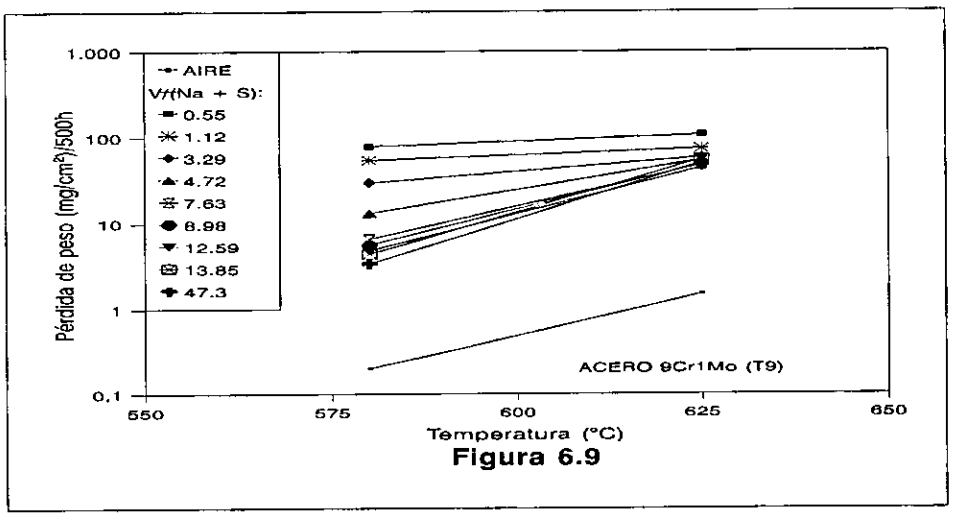


Figura 6.9

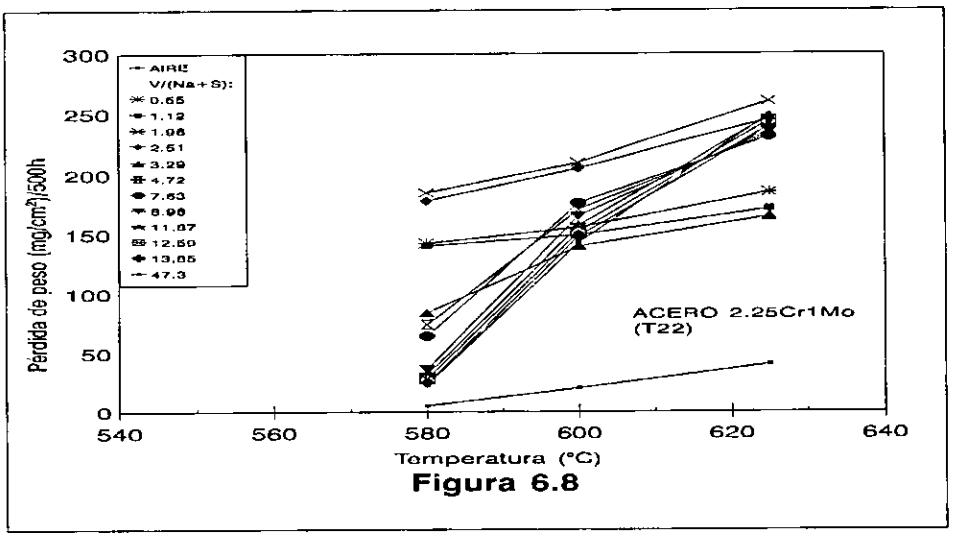


Figura 6.8

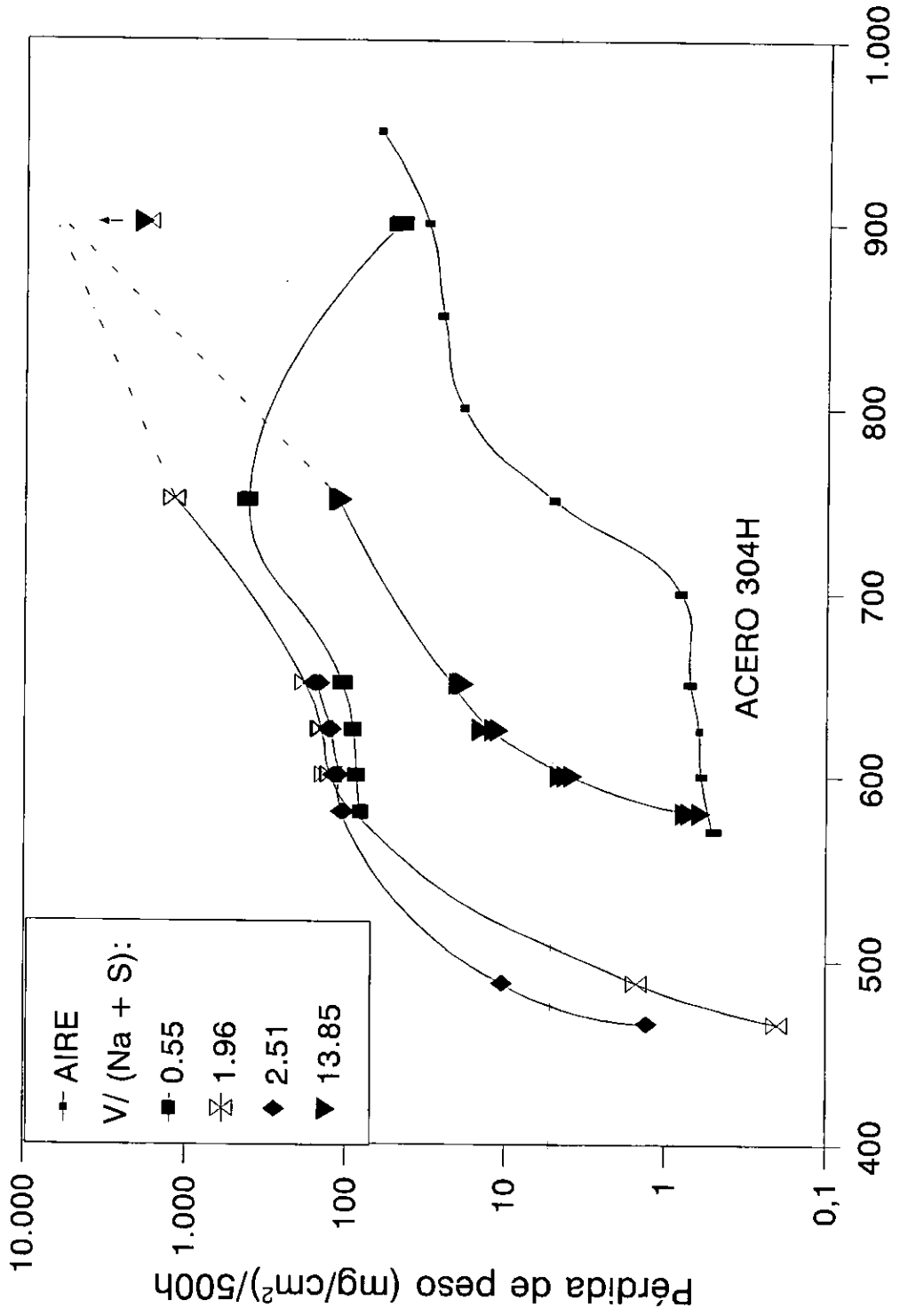

Pérdida de peso (mg/cm²)/500h
10.000
1.000
100
10
1
0,1
400
500
600
700
800
900
1.000
Temperatura (°C)
ACERO 304H
AIRE
V/ (Na + S):
0.55
1.96
2.51
13.85

Figura 6.10

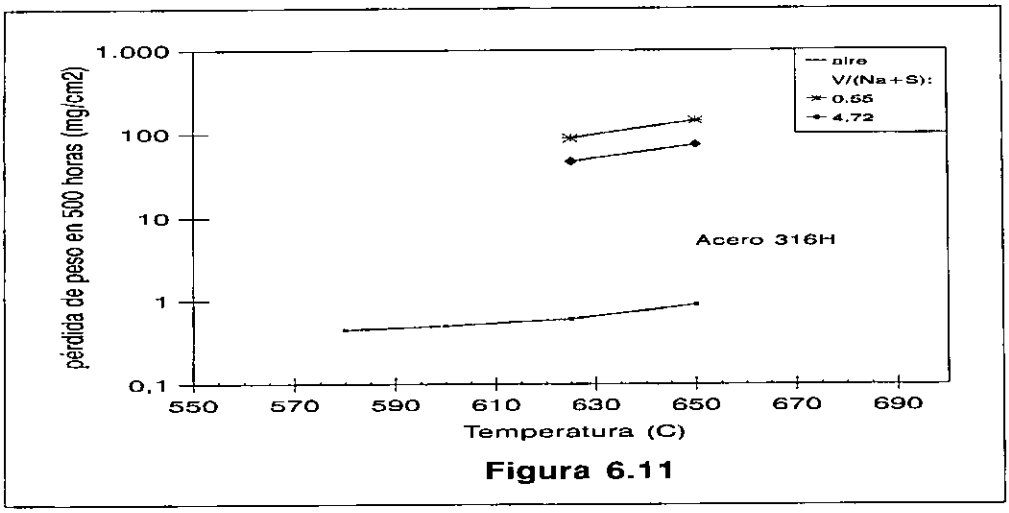


Figura 6.11

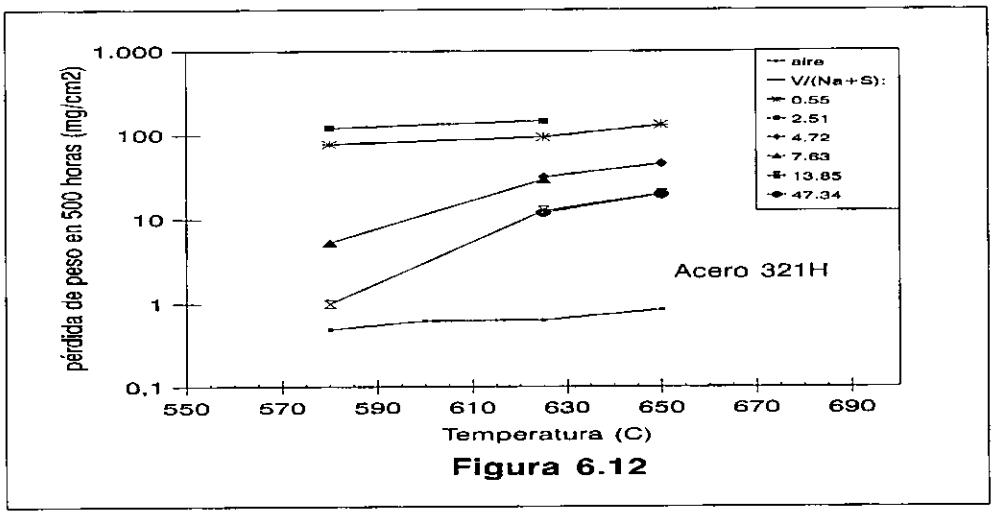


Figura 6.12

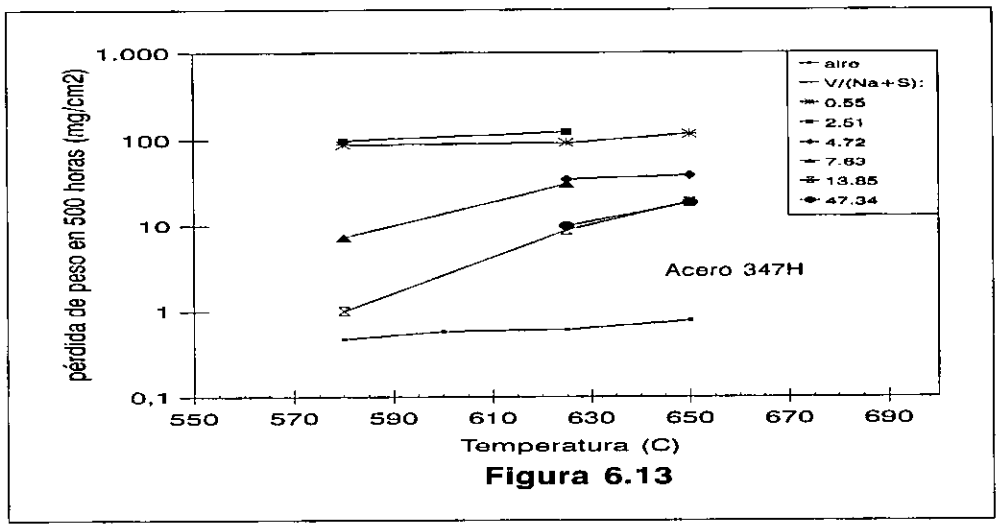


Figura 6.13

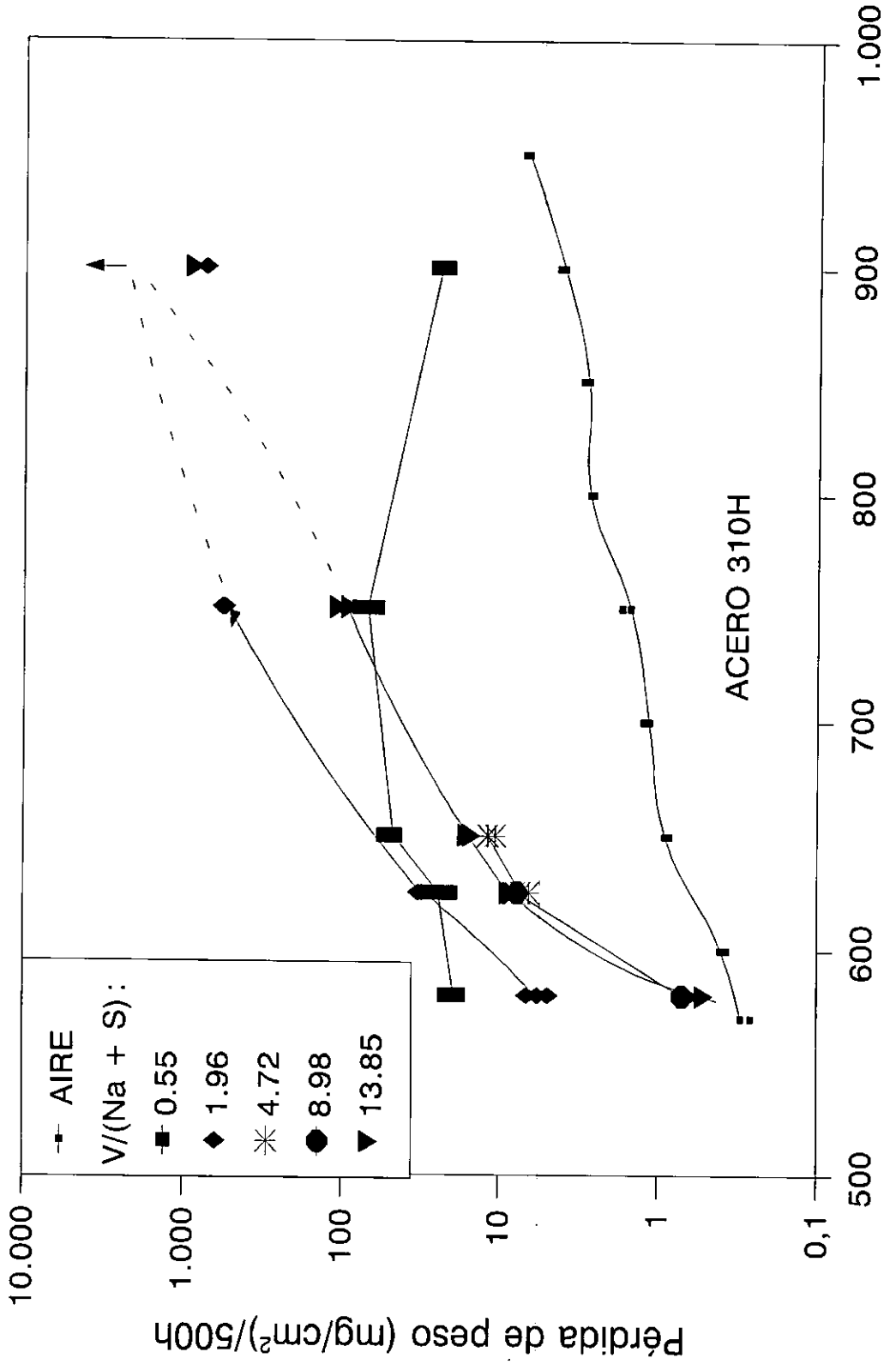

Pérdida de peso (mg/cm²)/500h
10.000
1.000
100
10
1
0,1
500
600
700
800
900
1.000
Temperatura (°C)
ACERO 310H
AIRE
V/(Na + S):
0.55
1.96
4.72
8.98
13.85

Figura 6.14

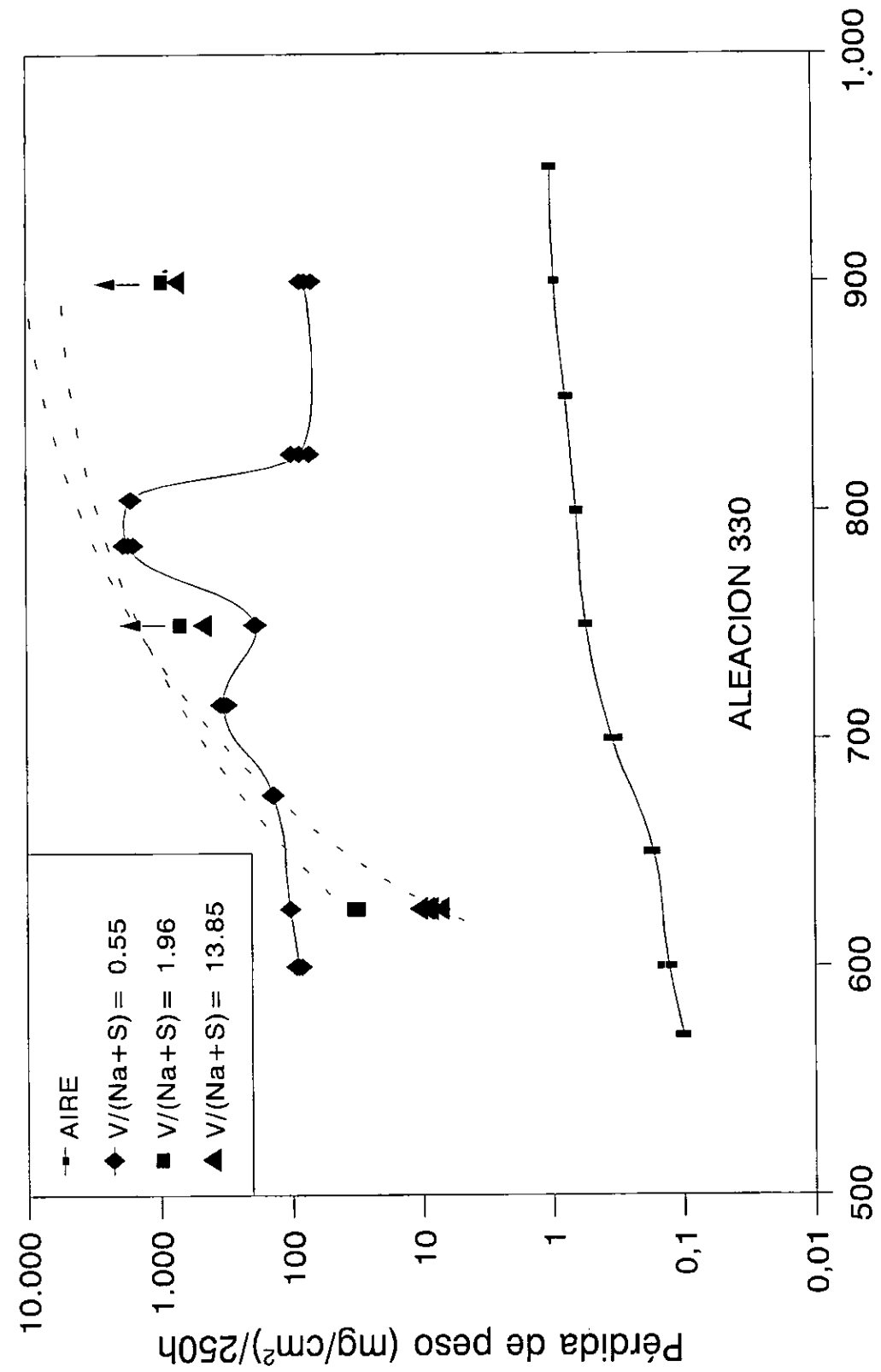

Pérdida de peso (mg/cm²)/250h
10.000
1.000
100
10
1
0,1
0,01
500
600
700
800
900
1.000
Temperatura (°C)
ALEACION 330
AIRE
V/(Na+S)= 0.55
V/(Na+S)= 1.96
V/(Na+S)= 13.85

Figura 6.15

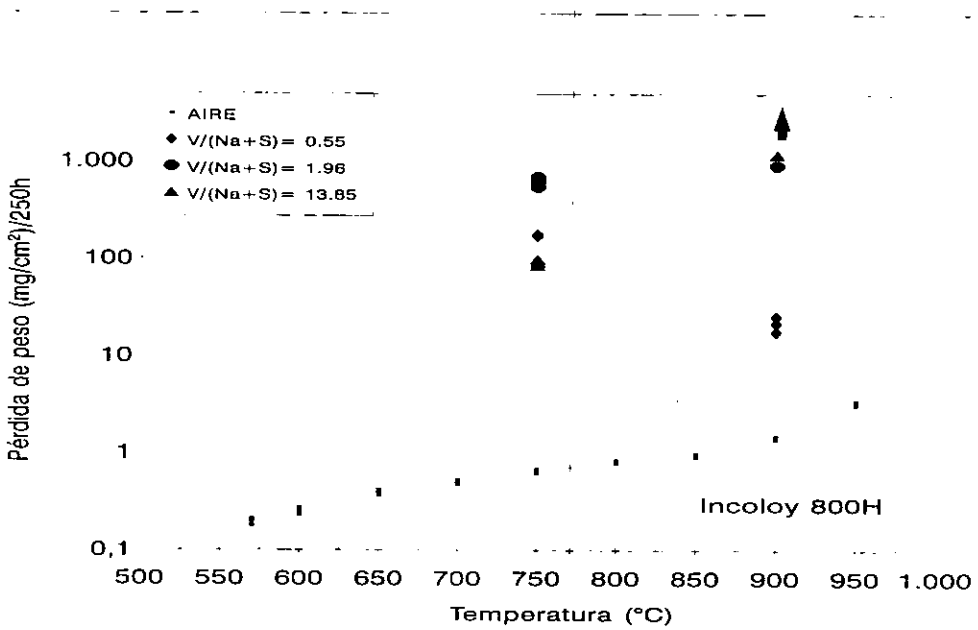


Figura 6.16

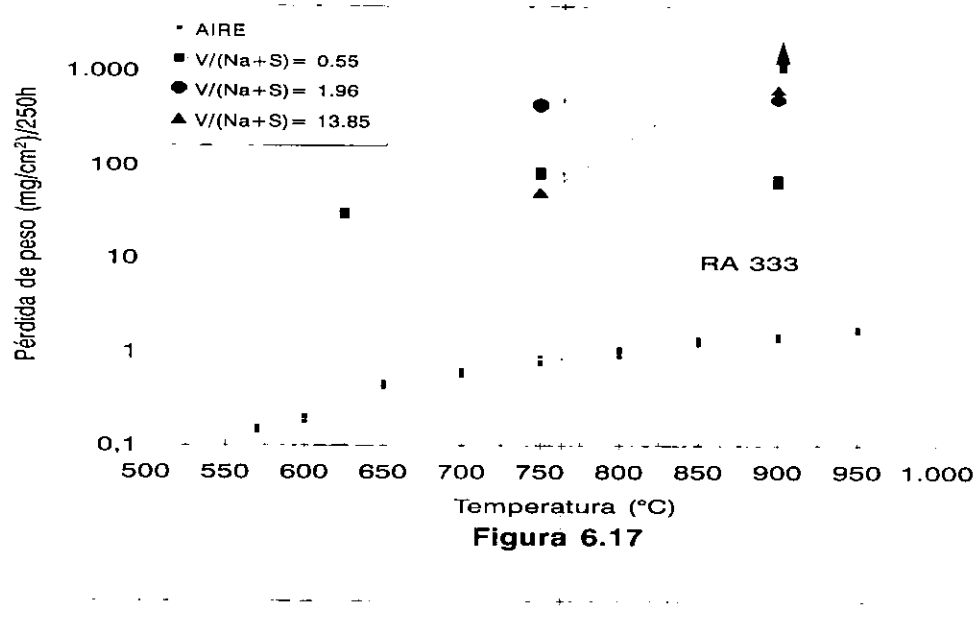


Figura 6.17

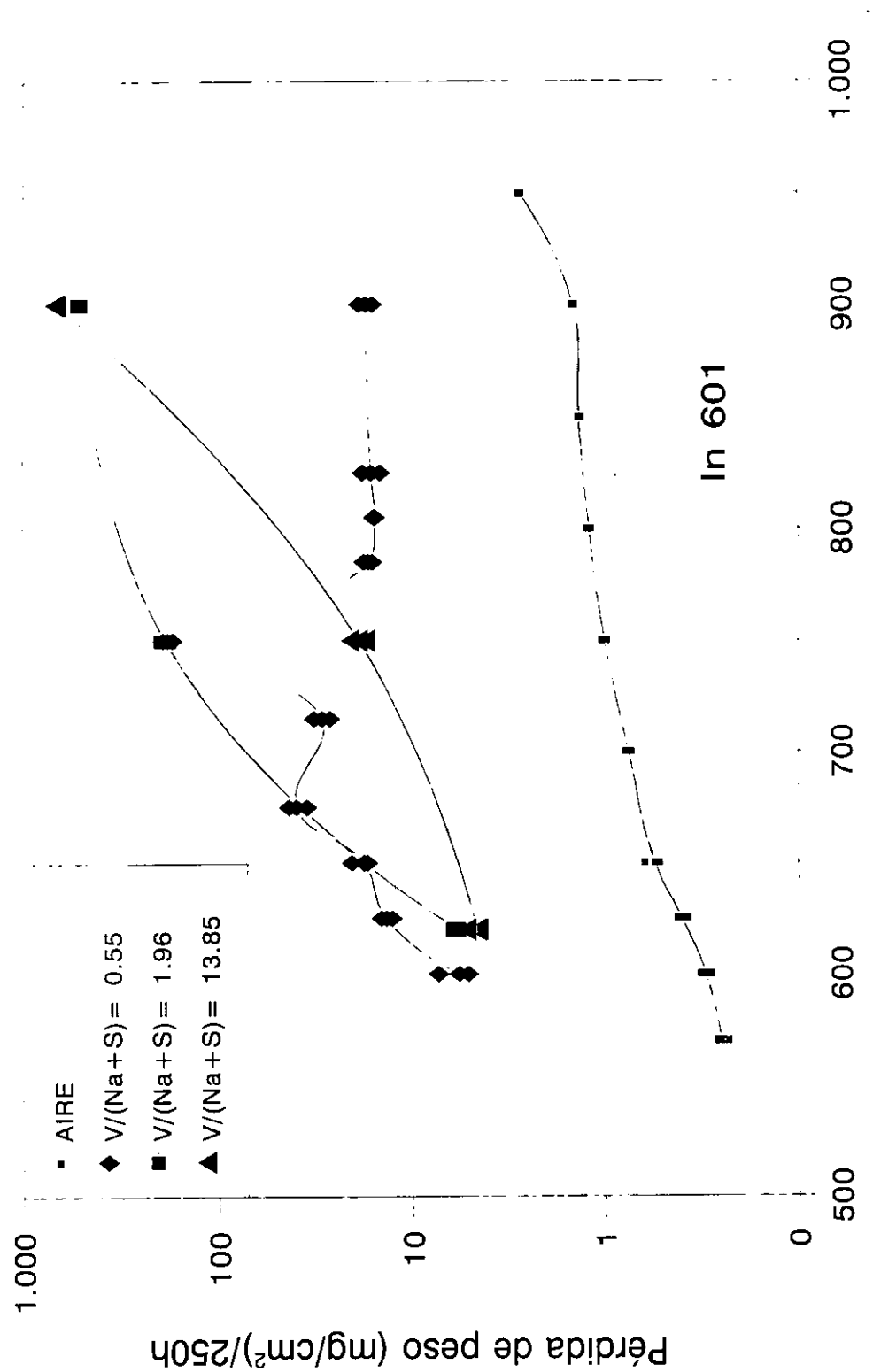

Pérdida de peso (mg/cm²)/250h
1.000
100
10
1
0
500
600
700
800
900
1.000
Temperatura (°C)
In 601
AIRE
V/(Na+S)= 0.55
V/(Na+S)= 1.96
V/(Na+S)= 13.85

Figura 6.18

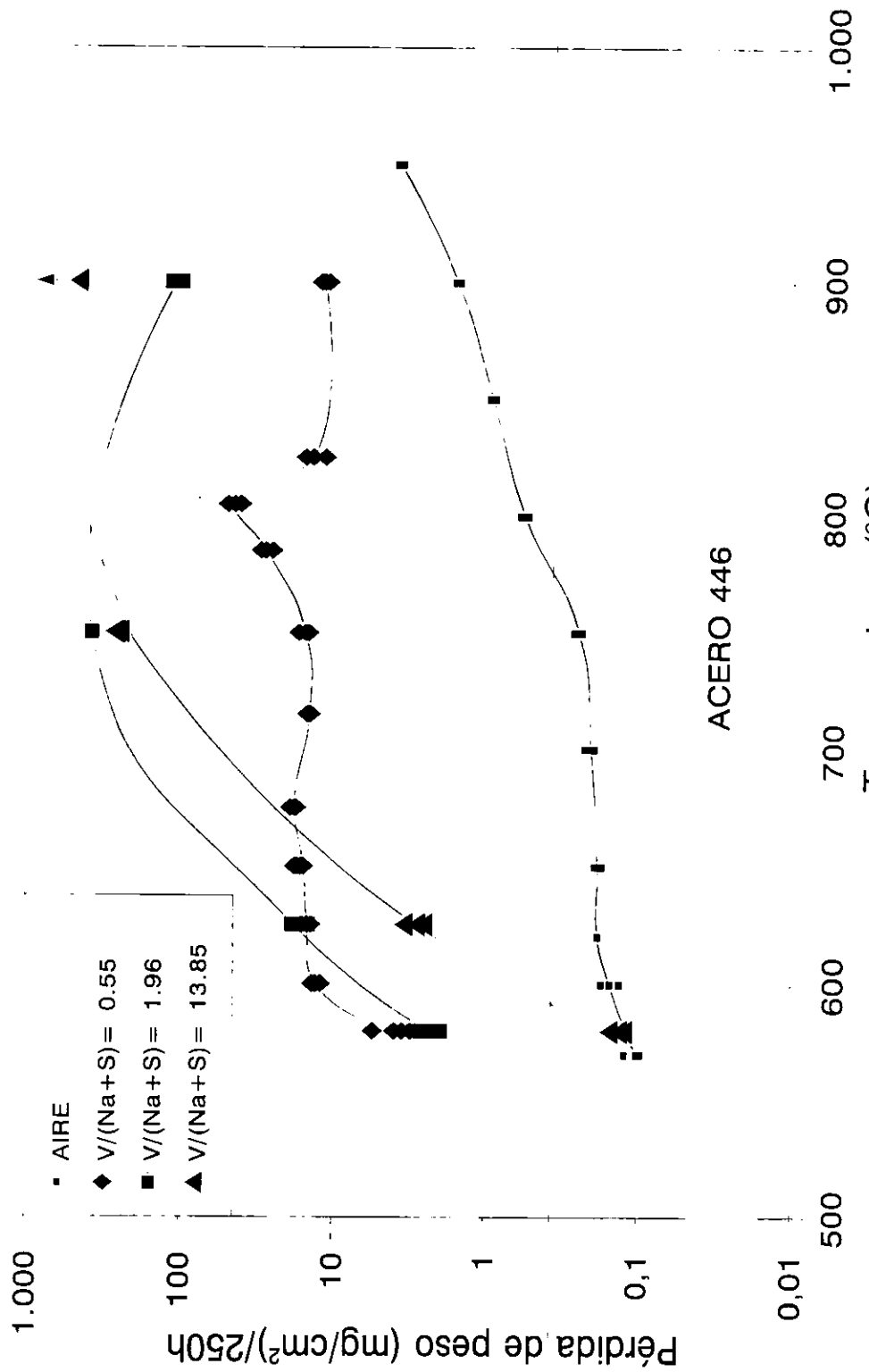

Pérdida de peso (mg/cm²)/250h
1.000
100
10
1
0,1
0,01
500
600
700
800
900
1.000
Temperatura (°C)
ACERO 446
AIRE
V/(Na+S)= 0.55
V/(Na+S)= 1.96
V/(Na+S)= 13.85

Figura 6.19

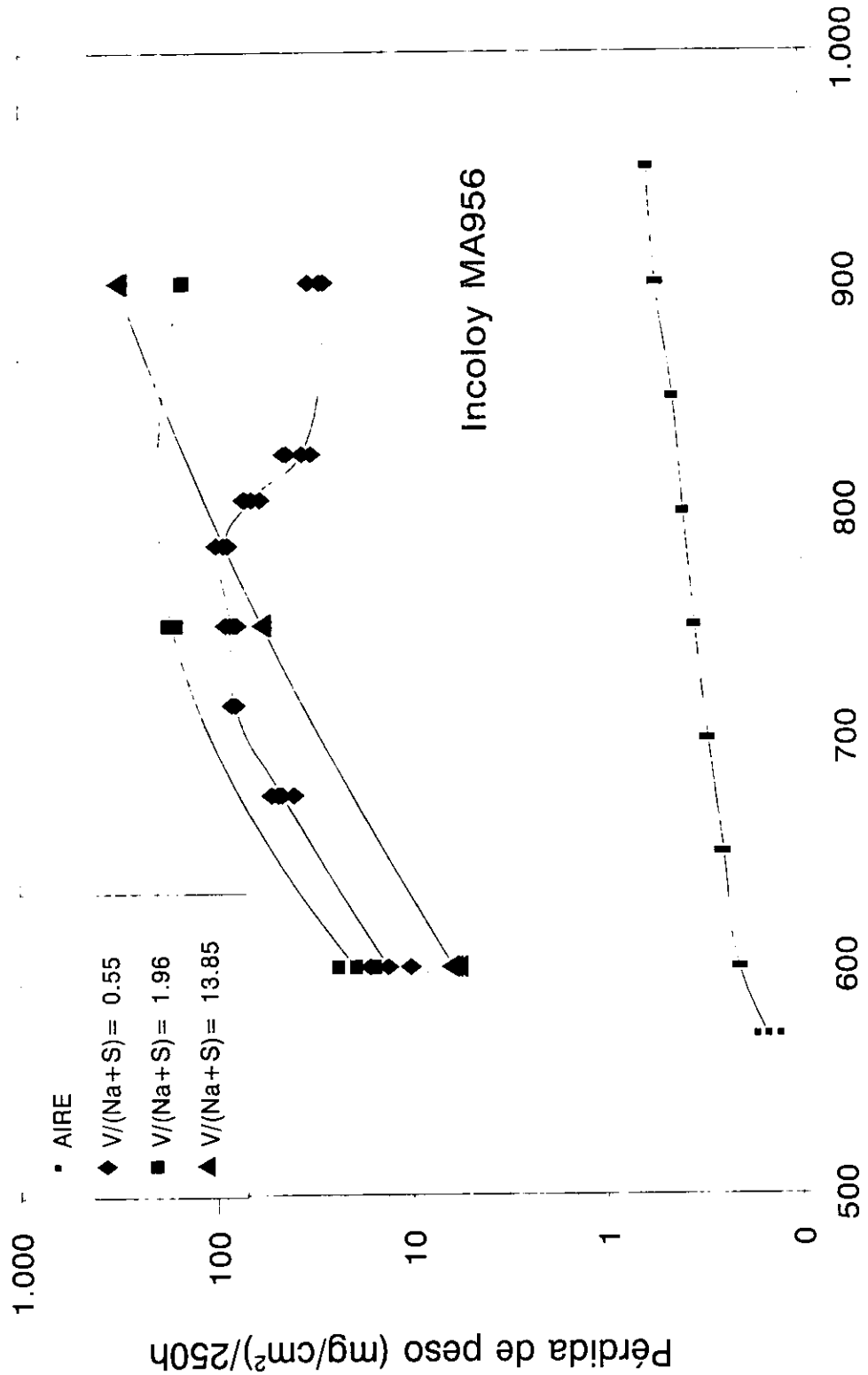

Incoloy MA956
Pérdida de peso (mg/cm²)/250h
1.000
100
10
1
0
500
600
700
800
900
1.000
Temperatura (°C)
AIRE
V/(Na+S)= 0.55
V/(Na+S)= 1.96
V/(Na+S)= 13.85

Figura 6.20

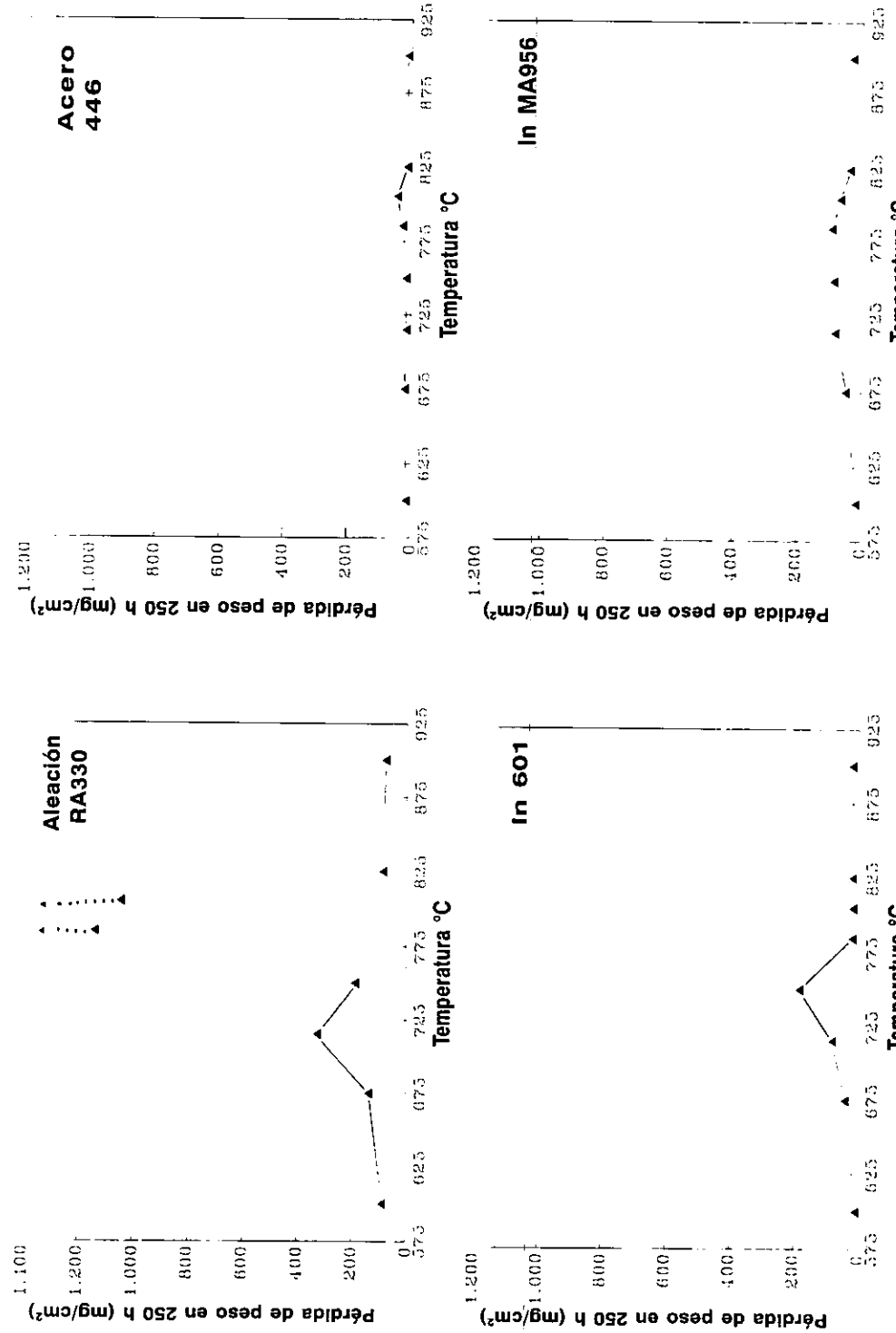


Figura 6.21 Efecto de la temperatura sobre el potencial corrosivo del depósito con índice V/(Na+S)=0.55 sobre cuatro tipos de aleaciones.

El efecto de la temperatura sobre la corrosión experimentada por el acero 2.25Cr1Mo expuesto al depósito con índice 1.96, se puede observar en las micrografías de la Figura 6.22, en la que se compara la estructura de la costra a 580°C y 625°C. Puede notarse que (en la probeta expuesta a 580°C) las esquinas de la muestra experimentan mayor deterioro. Las características comunes a las costras formadas a estas dos temperaturas son: está constituida por dos capas, la más próxima al metal es rica en Fe, y tiene una pequeña proporción de Cr, mientras que la más externa tiene una alta concentración de V y Fe. La diferencia es que a 580°C hay S en una delgada capa (probablemente sulfuros de fierro) en la costra cercana a la interfase metal/costra, mientras que a 625°C la zona con S es más gruesa e uniforme y está casi libre de V, excepto en algunos sitios localizados. A 580°C el V se encuentra también en la capa próxima al metal, contribuyendo a la porosidad de la misma.

En la Figura 6.23 se aprecia el efecto de la temperatura sobre la corrosión por el depósito de índice 1.96 del acero 347H. La morfología del ataque que los aceros 304H y 321H experimentaron es similar a la del 347H. Se observa que este acero inoxidable forma a 580°C una delgada (≈25 μ) capa rica en cromo (aunque también tiene fierro y vanadio) próxima a la interfase metal/costra, cuyo espesor es mayor a 625°C (≈ 75 μ), y que se caracteriza por ser más compacta que la externa. También se observa que a ambas temperaturas. hay una zona rica en níquel debajo de la interfase metal/costra, que indica empobrecimiento en cromo de la matriz en esa zona, la cual tiene una extensión del orden de las 5 micras.

En la Figura 6.24 se presenta el aspecto del ataque corrosivo típico experimentado por los aceros inoxidables expuestos a depósitos que contienen fases que alcanzan su punto de fusión a la temperatura de prueba. Los mapeos de Na y V en las picaduras que se observan en la sección transversal de una probeta de acero 304H expuesta al depósito con índice 1.96 a 580°C, sugieren que el mecanismo de corrosión involucra la disolución del metal por los vanadatos de sodio.

La Figura 6.25 muestra la morfología de los productos de corrosión desarrollados por la aleación base Ni, Inconel 601, expuesta a 750°C, la cual es la temperatura de prueba a la que esta aleación exhibió la máxima velocidad de corrosión (ver Figura 6.21). En ella es evidente la sulfidación del material en la zona empobrecida en Cr que se observa debajo del frente de corrosión. La ocurrencia de este proceso se ve favorecida por el severo empobrecimiento en cromo y aluminio de la aleación en la zona debajo de la interfase metal/costra. La zona en la que se observaron los sulfuros de cromo tiene una profundidad máxima de ≈ 105 micras. Las mediciones realizadas indicaron que el nivel de cromo en el metal a 1 μ de la interfase metal/costra es 1.7%, mientras que el de aluminio es 0.85% (estos valores en la aleación nueva son 22.8% y 1.35, respectivamente). En contraste con lo observado a 750°C, a 900°C esta aleación exhibió solamente oxidación interna como puede concluirse de la observación de los mapas de rayos x de Cr y Al de la figura 6.26. Este resultado es una evidencia de un cambio en el mecanismo involucrado en el proceso de corrosión a medida que la temperatura se incrementa hasta temperaturas mayores a la temperatura de descomposición del sulfato de sodio.

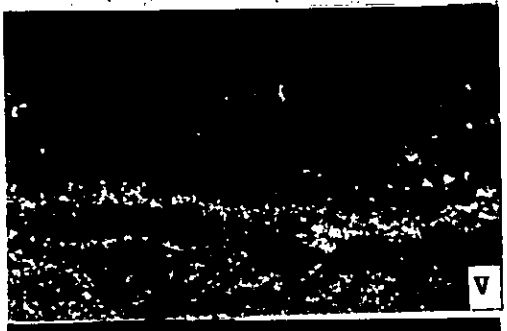
Página 200 ↷

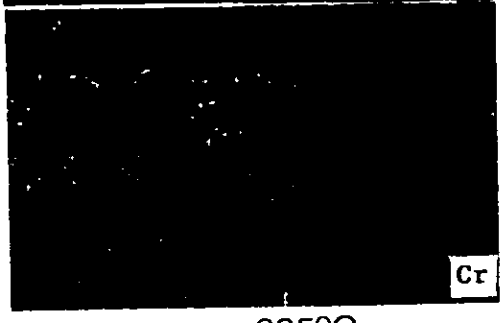
Figura 6.22 Comparación de las características de las costras de productos de oxidación-corrosión desarrolladas por el acero T22 a 580°C y 625°C, en el depósito con índice 1.96.

Página 201 ↷

Figura 6.23 Comparación de las características de las costras de productos de oxidación-corrosión desarrolladas por el acero 347H a 580°C y 625°C, en el depósito con índice 1.96.

580°C





625°C

de la velocidad de corrosión a esta temperatura (ver Figura 6.21). A 750°C, la costra contiene menor cantidad de sulfuros que a 715°C, y se ha formado una capa delgada y no uniforme de Cr_2O_3, la cual confiere un grado un poco más alto de protección al metal, que es reflejado por los datos de corrosión a esta temperatura que se han presentado en la Figura 6.21.

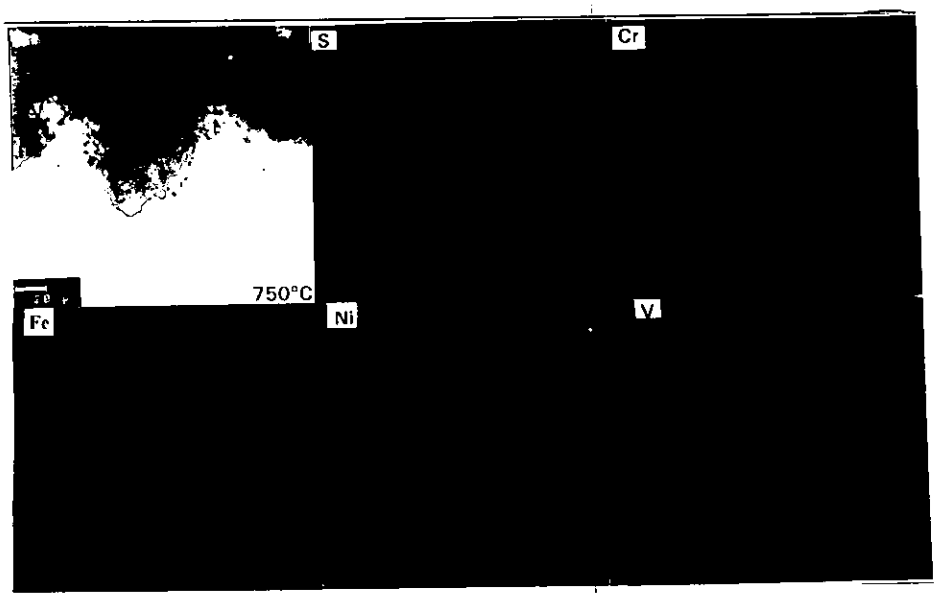


Figura 6.25 Aspecto de la interfase metal/productos de corrosión del In 601 expuesta a 750°C, la temperatura a la que desarrolló la más alta velocidad de corrosión, en el depósito con índice 0.55. Es evidente la sulfidación de la zona empobrecida en cromo debajo del frente de corrosión.

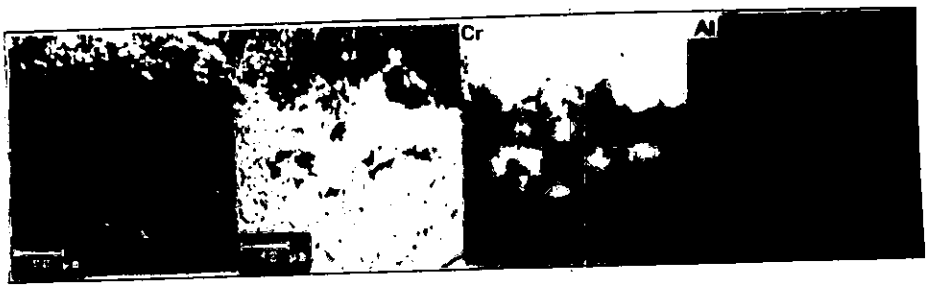


Figura 6.26 Aspecto de la zona contigua a la interfase metal/costra de la aleación In 601 expuesta a 900°C al depósito con índice 0.55. En contraste a lo observado a 750°C, la degradación microestructural experimentada por la aleación fue oxidación interna.

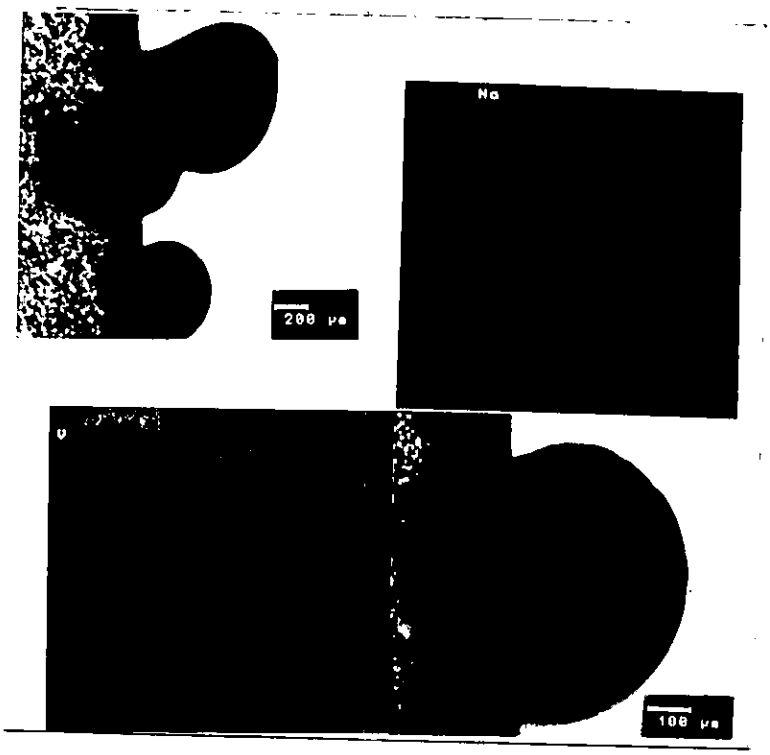


Figura 6.24 Morfología típica de ataque corrosivo que involucra disolución metálica por vanadatos de sodio. Acero 304H expuesto al depósito con índice 1.96 a 580°C.

La Figura 6.27 muestra la evolución del deterioro microestructural de la zona subyacente a la costra y de la costra de los productos de corrosión de la aleación 35Ni19Cr, resultantes de su exposición a temperaturas menores y mayores a 785°C, a la que se observó corrosión catastrófica de este material en el depósito con mayor contenido de azufre (la imagen corresponde a la probeta expuesta durante 125 horas). En la Figura 6.56 de la próxima sección se presentará en más detalle el frente de corrosión y la zona de degradación interna de la aleación 330 a esta temperatura. Se determinó que la magnitud de la profundidad de la degradación interna del material sigue la misma tendencia que la velocidad de corrosión en función de la temperatura. Como puede observarse, a todas las temperaturas de prueba precipitaron sulfuros de cromo en la zona empobrecida en cromo. A 900°C, solo se detectó oxidación interna y sulfuros de manganeso por medio de microanálisis (como se observa en la figura 6.57 de la próxima sección). Es notable la uniformidad del frente de corrosión a 675°C, lo cual es indicativo de que está involucrado un mecanismo de oxidación acelerada, debida a la acción de los vanadatos de sodio presentes en la escoria, los cuales están fundidos a esta temperatura. El fisuramiento de la costra de productos de corrosión también sugiere la formación de óxidos no protectores. El microanálisis de los productos de corrosión cercanos a la interfase metal/costra, de las probetas expuestas a 715°C, reveló que éstos están constituidos por una mezcla de Cr_2O_3 y sulfuros metálicos. La presencia de esta costra no protectora podría ser la razón del incremento

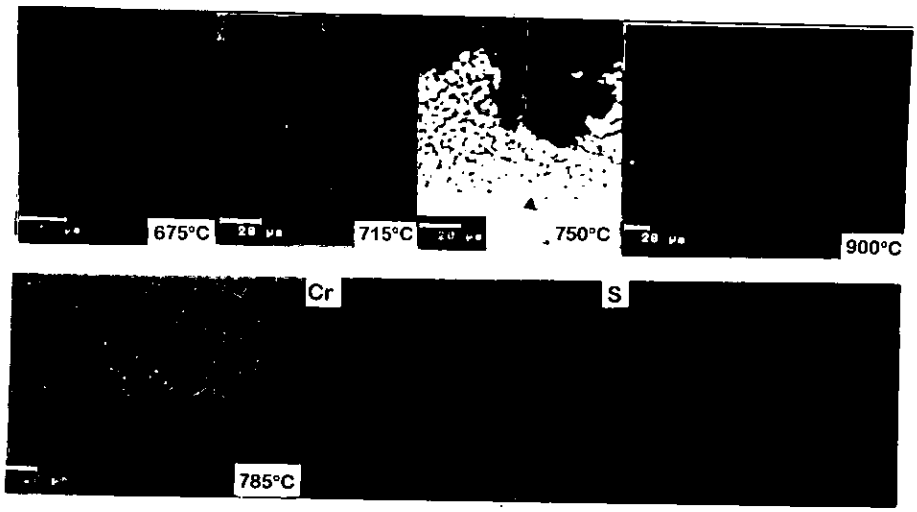
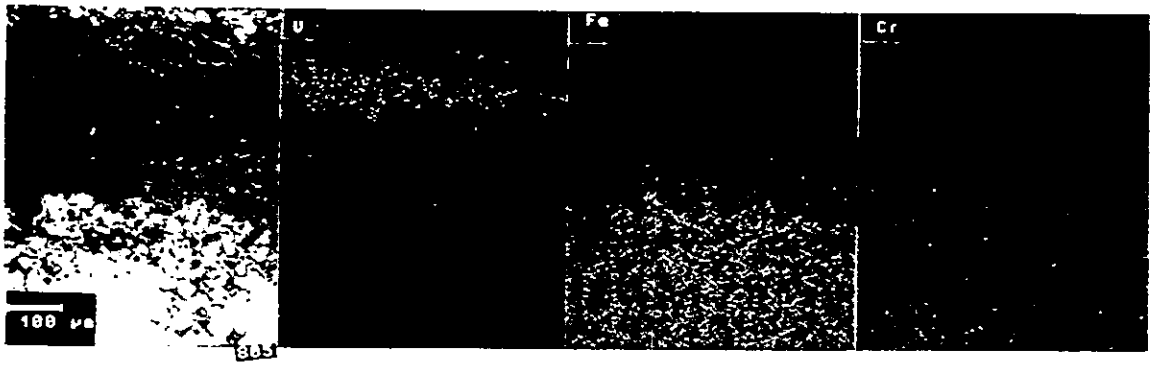


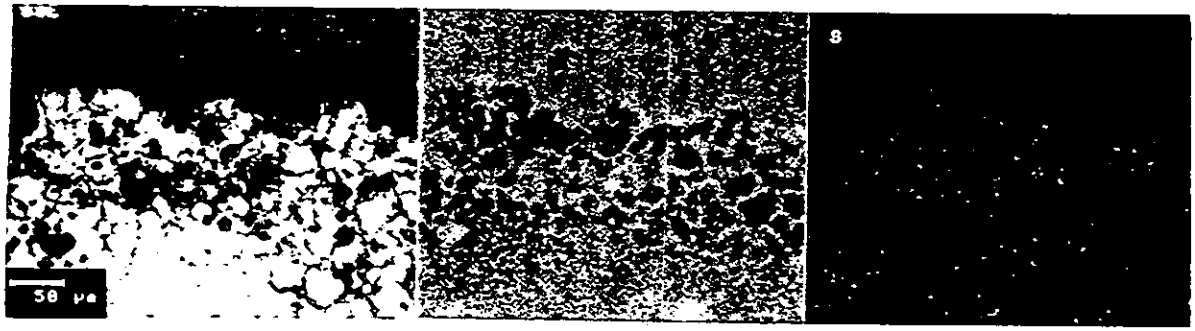
Figura 6.27. Deterioro microestructural de la zona inmediata a la inrterfase metal/costra y de la costra de productos de corrosión de la aleación 35Ni19Cr (RA 330) a temperaturas menores y mayores a 785°C, expuesta al depósito con índice 0.55. Se observó corrosión severa a esta temperatura.

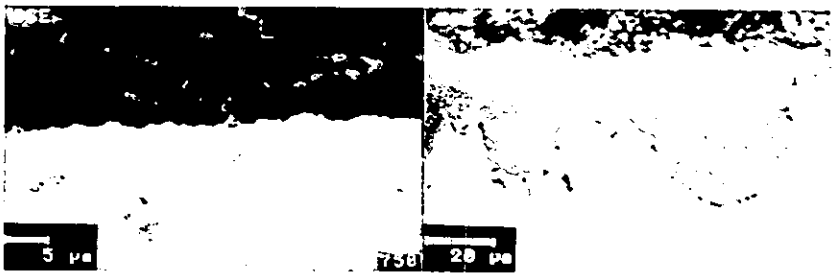
En la Figura 6.28 se muestran diversos aspectos microscópicos del acero Fe-24Cr expuesto a 805°C, temperatura a la cual presentó la máxima velocidad de corrosión (ver Figura 6.21). Los mapas de rayos x de V, Fe, y Cr muestran evidencia de oxidación acelerada inducida por compuestos de V. Puede observarse que los óxidos de Fe y Cr han re-precipitado en la parte externa de la costra. La presencia de una capa de óxido rica en Cr en la interfase metal/costra es responsable de la baja velocidad de corrosión de esta aleación (con relación a la de las demás) aún en la condición más corrosiva. Las micrografías de la parte central de la figura muestran la presencia de sulfuros de cromo en la zona empobrecida en cromo (≅ 1.15 % Cr a 1 μ de la interfase metal/costra); se aprecia la presencia de zonas grises ricas en Cr, que se encuentran rodeadas por S, lo cual es evidencia de la oxidación interna de la aleación favorecida por la sulfidación; estas imágenes muestran claramente que el frente de la reacción de sulfidación va adelante del de oxidación. El deterioro metálico a 805°C puede ser comparado con los observados a 750°C y 900°C. A estas temperaturas no se desarrolló sulfidación, lo cual sugiere que el incremento abrupto en la velocidad de corrosión a 805°C está asociado a la ocurrencia de sulfidación, además de la corrosión inducida por los compuestos de vanadio.

Página 206 ↷

Figura 6.28 Aspectos microscópicos de la aleación Fe-24Cr (acero 446) expuesta a 805C (micrografías superiores y centrales), y a 750°C y 900°C (en la parte inferior). Los mapas de rayos x de V, Fe, y Cr muestran la evidencia de un proceso de oxidación acelerada inducida por compuestos de V. Observése en las micrografías centrales la capa de óxido rica en Cr en la interfase metal/costra, y la presencia de sulfuros en la zona empobrecida en Cr. Nótese que no se observa evidencia de sulfidación a 750°C ni a 900°C.


V
Fe
Cr
100 µm


S
50 µm


5 µm
20 µm

La Figura 6.29 muestra el efecto de la temperatura sobre el comportamiento de corrosión del acero tipo 310 expuesto al depósito con mayor contenido de sulfatos (V/Na+S=0.58). A 750°C, el Na_2SO_4 presente en el depósito promueve la sulfidación de la aleación y el ataque corrosivo se da en forma de picaduras. El microanálisis mostró que la zona más brillante debajo del frente de corrosión estaba empobrecida en Cr y, por consiguiente, era rica en Ni. Mediciones realizadas con el Espectrómetro Dispersivo de Longitud de Onda en esa zona empobrecida en Cr, indicaron que la concentración de Cr era de 6-10 % en peso, mientras que el Ni se elevó hasta 47-60% en peso, en comparación con el 25.5 % Cr y el 20 % Ni que hay en la aleación lejos de esa zona. Las fases grises en esta zona son sulfuros de cromo. La formación de estos sulfuros empobrece el metal que los rodea en Cr, lo cual causa una oxidación más rápida del metal empobrecido (la velocidad de corrosión es incluso más alta que la de hierro puro[92]. Las fases de sulfuro de cromo son posteriormente oxidadas a partículas discretas de Cr_2O_3 de tal modo que no se forma de nuevo una capa continua de óxido protector[51]. En contraste, a 900°C la descomposición del sulfato de sodio ha ocurrido, por lo que la cantidad de sales fundidas ha disminuido, lo cual ocasiona un menor deterioro por corrosión, como lo sugiere el menor espesor y la uniformidad de la costra.

En la Figura 6.30 se presenta la distribución típica de elementos en los productos de corrosión formados por la aleación MA956 a diferentes temperaturas. La comparación de los aspectos microestructurales que la aleación desarrolla como resultado de la corrosión por cenizas, ilustra el efecto de la temperatura sobre las características de la costra de óxido y de la degradación interna del material. Se determinó que la corrosión más alta ocurría a 785°C. Sin embargo, en la curva que describe la influencia de la temperatura sobre la degradación del material el máximo no está tan bien definido como para las otras aleaciones evaluadas. El empobrecimiento en Cr fue menos dramático para esta aleación, ya que la profundidad de la zona empobrecida en cromo es de apenas $\cong$ 15 μ, y los niveles más bajos de cromo y aluminio en esa zona fueron de $\cong$ 9.1% y 1.2%, respectivamente. La aleación MA956 exhibió un ataque más rápido e uniforme que el acero 446, pero con poca penetración intergranular. Aunque es posible que éste no se haya observado debido a que las velocidades de corrosión general hayan sido más altas que las del acero 446. Una capa incipiente de alúmina se observó a 750°C, mientras que a la temperatura a la que se determinó el máximo de corrosión, la costra contiene dos capas bien diferenciadas de Cr_2O_3 y Al_2O_3 que parecen actuar como una barrera a la penetración del azufre. Hasta 785°C, el mecanismo dominante de corrosión para esta aleación es la disolución de óxidos metálicos por compuestos de vanadio. En contraste, a 825°C, la capa de alúmina no es uniforme. A esta temperatura, se observó una incipiente penetración de azufre a través de fronteras de grano. A 900°C la costra tiene una estructura de doble capa, en la cual alúmina es la más cercana a la interfaz metal/costra y el Cr_2O_3 se encuentra encima de ella. Partículas de Cr_2O_3 se observaron dispersas en las capas de Cr_2O_3 y Al_2O_3. A esta temperatura, se observaron sitios de nucleación de Al_2O_3 en la matriz metálica. Otro aspecto interesante observado es la precipitación de titanio en la matriz de la aleación, aparentemente como nitruros de titanio.

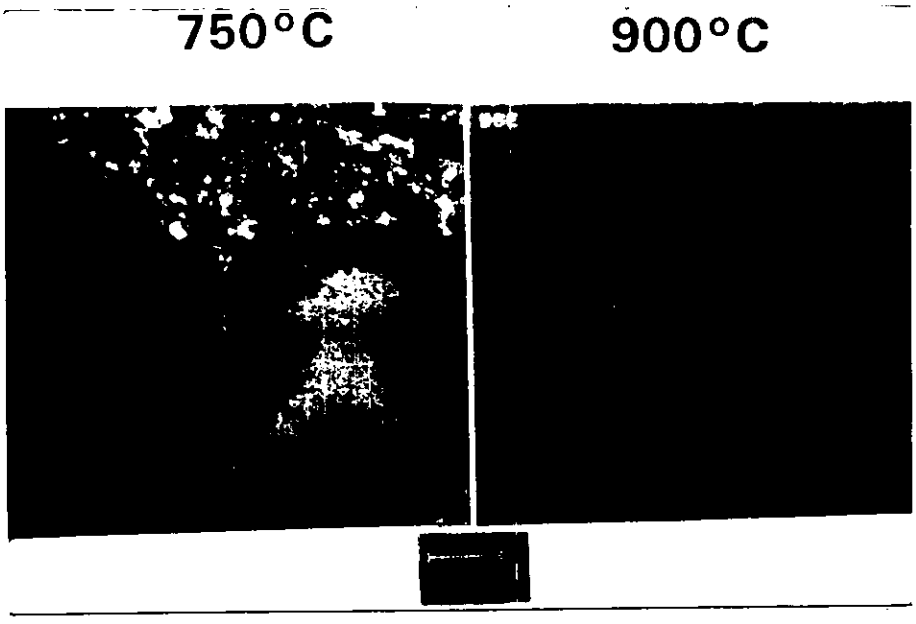


Figura 6.29 Frente de corrosión y estructura de la costra del acero inoxidable tipo 310 expuesto a 750°C y 900°C al depósito con alto contenido de azufre. (V/(Na+S) = 0.55)

Página 209 ↷

Figura 6.30. La comparación de los diversos aspectos microestructurales de la costra de los productos de corrosión formados por la aleación MA956 a diferentes temperaturas, ilustran el efecto de este factor sobre las características de la costra de óxido y de la degradación interna.

750°C
785°C
825 °C
900°C
10 µm
20 µm
30 µm
V
Cr
Al
Ti
S
Fe

FALTA PAGINA

No. 210

6.3 Efecto de la Corrosividad del Depósito de Ceniza sobre las Diversas Aleaciones.

La experimentación realizada permitió comparar la resistencia a la corrosión de las aleaciones a depósitos con un contenido variable de sulfatos alcalinos y compuestos de vanadio. Como ya se señaló en la sección 2.5, el índice de corrosividad V/(Na+S) propuesto por Harada et. al.[20] es el que se ha utilizado en este trabajo para caracterizar el potencial corrosivo de los depósitos de ceniza. Estos autores establecieron que valores altos de este índice corresponden a cenizas corrosivas, y cenizas que no causan corrosión tienen valores menores a 0.05; sin embargo, generalizó esta observación a cualquier tipo de depósito y no especifica el intervalo de temperatura en el que el índice que propone es válido. Esto pudo ser debido, probablemente, a que la curva de la cual dedujo la predicción del índice fue obtenida a partir de depósitos de ceniza resultantes del quemado de combustóleos con 1 - 1.5 % S, 8 - 15 ppm Na, y 30 - 40 ppm V, es decir, con características muy diferentes al utilizado en las calderas donde se colectaron los depósitos de ceniza evaluados en el presente trabajo. (ver Figura 2.7 y Tabla 2.1), razón por la cual su gráfica incluye valores del índice **(Na+S)/V** de 0.1 a ≈ 300, es decir no abarca el intervalo de índices correspondientes a los depósitos de alto vanadio considerados en esta investigación. Los resultados obtenidos en el presente trabajo permiten precisar cómo el índice de corrosividad V/(Na+S) predice el potencial corrosivo de los depósitos teniendo en cuenta la temperatura de exposición de la aleación y el tipo de aleación.

En las figuras 6. 31 a 6.43 se presenta el efecto de la corrosividad del depósito, expresado por el índice V/(Na+S), sobre la velocidad de corrosión de las diferentes aleaciones a varias temperaturas. En la Tabla 4.2 se indica el índice correspondiente a cada depósito de ceniza considerado en este estudio, el cual fue calculado a partir de su composición química. En la gráfica se ha incluido el dato correspondiente a la oxidación en aire sobre el eje ***y***, es decir, considerando para este dato un índice de corrosividad V/(Na+S) = 0. Debe ser mencionado que, con el propósito de incluir los resultados obtenidos de las diferentes temperaturas de prueba, la escala de estas gráficas es logarítmica, por lo que debe tenerse esto en cuenta en el análisis de las mismas. Además en esta sección se presentan micrografías de las probetas corroídas observadas en sección transversal que ilustran el comportamiento de corrosión de las aleaciones expuestas a diferentes depósitos de ceniza.

Las conclusiones más relevantes que se desprenden de estas figuras son las siguientes:

- A 580ºC el depósito más agresivo para el acero T11 (el de menor resistencia a la oxidación de todos los evaluados, debido a su bajo contenido de cromo) es el de mayor contenido de azufre, el cual como se puede ver en la Tabla 4.3 y en la Figura 4.17, contiene vanadatos de sodio que alcanzan su punto de fusión a esta temperatura. A 580ºC los vanadatos de sodio que constituyen mayoritariamente los depósitos de alto contenido de vanadio se encuentran sólidos, por lo que éstos causan una baja velocidad de corrosión, pero a 625ºC el punto de fusión de estos

compuestos se alcanza, por lo que la velocidad de corrosión de este acero se incrementa hasta en un orden de magnitud en los depósitos de mayor índice de corrosividad, mientras que los depósitos con alto contenido de azufre (con el menor índice), sólo incrementan su corrosividad en un 30%. Este aumento es básicamente debido a oxidación a alta temperatura. (Figura 6.31).

- En la Figura 6.32 se presenta el efecto de la corrosividad de los depósitos sobre la corrosión del acero T22. Se observa una tendencia muy similar a la del acero T11, sólo que el acero T22 fue expuesto a una mayor variedad de depósitos, por lo que la tendencia de las curvas se define mejor. Puede observarse que los depósitos con índices 1.96 y 2.51 son los más agresivos (estos tienen alto contenido de vanadio y un contenido de azufre intermedio entre los de bajo índice y los de alto índice de corrosividad. Asimismo, el efecto de la temperatura sobre la corrosividad de los depósitos con índice menor a 3.29 es similar, sugiriendo que es similar también a ambas temperaturas el mecanismo de reacción de estos depósitos con los aceros de baja aleación. Depósitos con índice mayor a éste valor son los que contienen vanadatos de sodio con proporción molar V:Na de 1:6, que son los que funden alrededor de los 625°C. Se observa además que la cantidad de corrosión ocasionada por depósitos con índices de 13.85 para 580°C, y de 4.72 para 600°C y 625°C, es prácticamente similar a la de depósitos con índice más alto.

- La corrosividad de los depósitos de ceniza sobre el acero T9 tiene aspectos comunes con los de los otros dos aceros ferríticos que se han comentado en los párrafos precedentes. A 580°C su corrosividad disminuye al incrementarse el índice V/(Na+S) hasta el valor de 12.59, y a partir de ese valor permanece casi constante. A 625°C la tendencia es similar, pero el valor del índice a partir del cual la corrosión casi no se incrementa es 4.72. (Figura 6.33)

- La corrosividad de los depósitos de ceniza sobre el acero austenítico 304H varía con la temperatura como puede apreciarse en la Figura 6.34. Para este acero los depósitos más agresivos son los de índice 1.96 a 2.51, es decir los de alto contenido de vanadio y contenido medio de azufre. Depósitos con índice mayor a éstos son menos corrosivos a temperaturas en el intervalo de 580°C a 750°C. Aparentemente, esta tendencia cambia a 900°C, ya que la corrosividad del depósito parece incrementarse con el valor de su índice. También se observa que la corrosividad del depósito a 625°C permanece casi sin cambio en el intervalo de valores del índice de 13.85 a 47.3, y disminuye ligeramente a 55.5. Esto se debe a que este último depósito contiene V_2O_5, probablemente en mayor proporción que los de índices en el intervalo de 7.63 a 47.32, y el cual, como se encuentra sólido a 625°C, no tiene un efecto corrosivo significativo. Los otros aceros austeníticos, tanto los del tipo 18Cr8Ni como el acero 310 (25Cr20Ni), así como las aleaciones RA 330, RA 333, Inconel 601 y el Incoloy 800H, mostraron una tendencia similar a la observada para el acero 304H.(Figuras 6.35 a 6.41).

- Los depósitos con alto contenido de vanadio resultaron extremadamente agresivos hacia la aleación austenítica tipo 330. Como ya se mencionó en la sección anterior,

Wilson[77] reportó este comportamiento "catastrófico" de aleaciones Fe-Cr-Ni con contenidos de Ni entre 10% y 40%, pero en depósitos conteniendo sulfatos. Ciertamente, la aleación 330 mostró la menor resistencia a la corrosión de todas las aleaciones evaluadas que fueron expuestas al depósito con mayor contenido de sulfatos. Sin embargo, se observó que el ataque inducido por depósitos ricos en vanadio fue mucho más alto que el causado por el depósito con alto contenido de sulfatos, prácticamente catastrófico, que el que ocasionó el depósito rico en sulfatos: mayor en un orden de magnitud a 900°C y al menos por un factor de 2 a 750°C.

- La corrosividad de los depósitos de ceniza sobre el acero 446 muestra hasta 650°C, una tendencia con las mismas características que la observada para el acero 304H. Sin embargo a 750°C la corrosividad del depósito se incrementa hasta un valor del índice de 1.96, y aunque no se tienen datos intermedios entre este valor y 13.85, aparentemente la corrosividad disminuye a esta temperatura al incrementarse el índice en el intervalo entre estos dos valores (Figura 6.42). Esto puede deberse a que los depósitos de alto contenido de vanadio tienen un alto potencial oxidante, y dado que este acero tiene la capacidad de formar una costra de óxido de cromo muy protectora, al parecer ésta le confiere resistencia a este tipo de depósitos.

- Como puede observarse en la Figura 6.43, la corrosividad de los depósitos de ceniza sobre la aleación ferrítica FeCrAl MA956 sigue la misma tendencia que la observada para el acero ferrítico de alto cromo (acero 446). En este caso sí puede ser precisada la tendencia a 900°C, ya que las probetas no se consumieron a esta temperatura: el potencial corrosivo del depósito se incrementa por un factor de 5 al incrementarse el índice de corrosividad de 0.55 a 1.96, y por un factor de aproximadamente 2 entre este último valor y 13.85. Esta misma tendencia se observó para la aleación base níquel Inconel 601, aunque el incremento es más drástico entre 0.55 y 1.96, ya que hay un factor de 30 entre la corrosión causada por ambos depósitos, mientras que la corrosividad del depósito con índice 13.85 es sólo 1.3 veces mayor que la del de índice 1.96. La diferencia entre el efecto de la corrosividad de los depósitos sobre ambas aleaciones parece residir en los aleantes benéficos para la oxidación a alta temperatura de que ambas disponen, por un lado el efecto del aluminio y de la adición de Y_2O_3 en el In MA956 parece ser ya importante a 900°C, mientras que el alto contenido de níquel del Inconel 601, el cual es benéfico para oxidación a alta temperatura pero un tanto perjudicial para depósitos que contienen azufre, como es el caso del de índice 1.96.

Se ha reportado que a temperaturas menores a 900°C, depósitos de ceniza conteniendo Na_2O y V_2O_5 en la proporción molar 1:6 aproximadamente, ocasionan las máximas velocidades de corrosión[77], y que esta proporción es bastante sensible a la concentración en el depósito de otras especies, principalmente sulfatos alcalinos[101]. Los resultados de este estudio permiten establecer que la proporción Na_2O:V_2O_5 a la cual una aleación específica experimenta la máxima corrosión, depende también de la temperatura. Probablemente la presencia de sulfatos en los depósitos de ceniza puede

acelerar el ataque corrosivo a temperaturas por debajo de su temperatura de descomposición, al proporcionar un mecanismo adicional de corrosión asociado a sulfidación, como es el caso del alto potencial corrosivo mostrado por el depósito con alto contenido de vanadio y medio de sulfatos ([V/Na+S]=1.96; $Na_2O:V_2O_5$ = 1:3.0). Ya se ha comentado que los sulfatos pueden promover ataque intergranular, particularmente en aleaciones que contienen Ni. El incremento de los niveles de Cr y Al en la aleación disminuiría la corrosión por este tipo de depósitos.

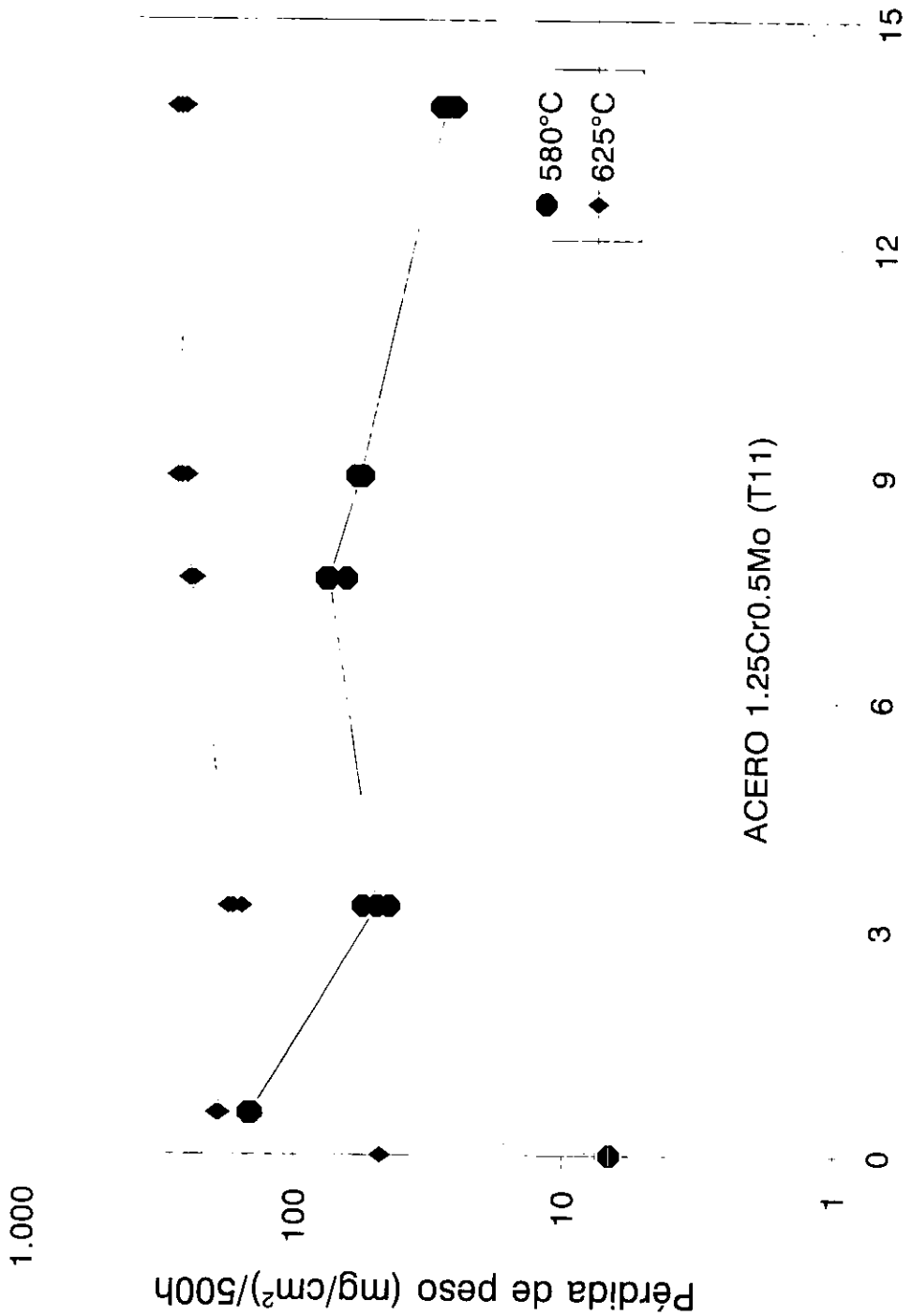

Pérdida de peso (mg/cm²)/500h
1.000
100
10
1
0
3
6
9
12
15
V/(Na + S)
ACERO 1.25Cr0.5Mo (T11)
580°C
625°C

Figura 6.31

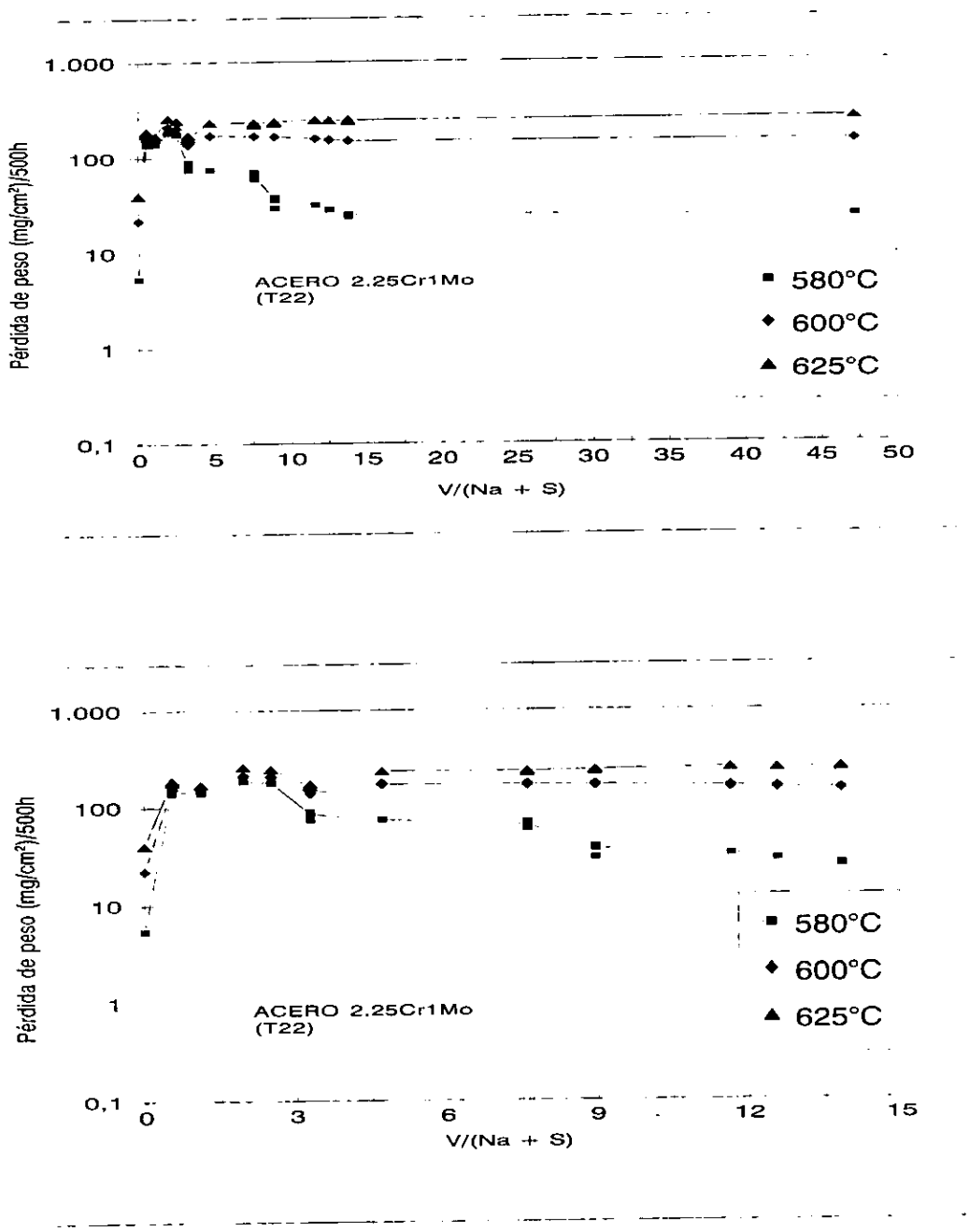
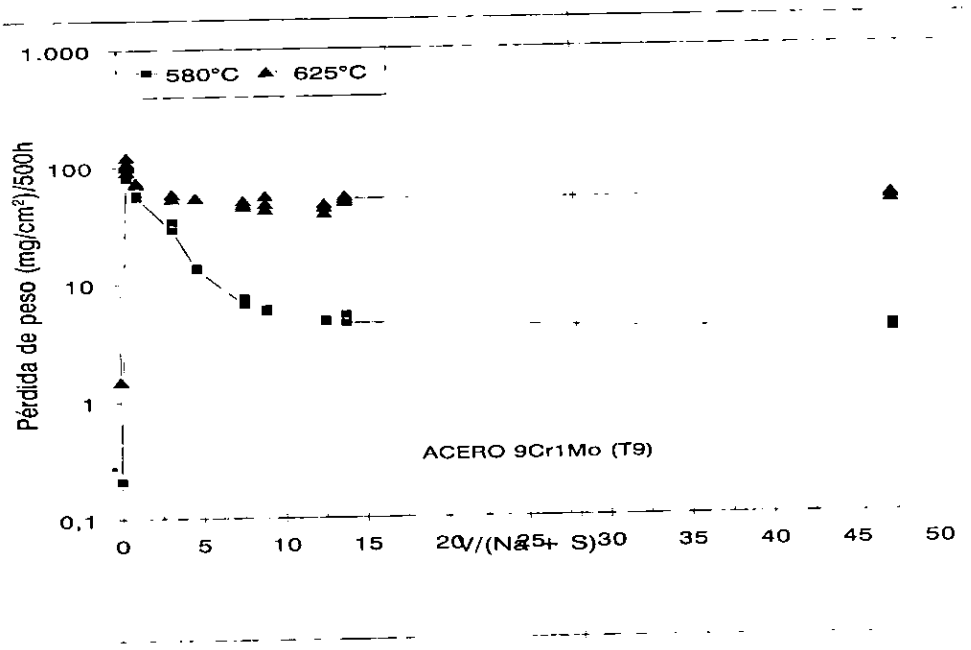

1.000
100
10
1
0,1
Pérdida de peso (mg/cm²)/500h
ACERO 2.25Cr1Mo
(T22)
580°C
600°C
625°C
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
V/(Na + S)
1.000
100
10
1
0,1
Pérdida de peso (mg/cm²)/500h
ACERO 2.25Cr1Mo
(T22)
580°C
600°C
625°C
0
3
6
9
12
15
V/(Na + S)

Figura 6.32


1.000
580°C
625°C
100
10
1
0,1
Pérdida de peso (mg/cm²)/500h
ACERO 9Cr1Mo (T9)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
V/(Na + S)

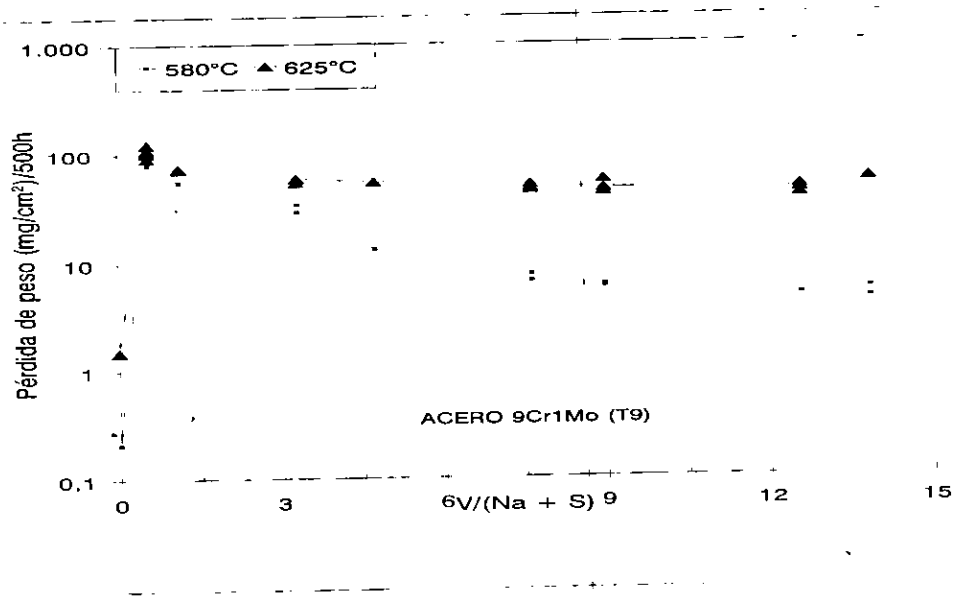

1.000
580°C
625°C
100
10
1
0,1
Pérdida de peso (mg/cm²)/500h
ACERO 9Cr1Mo (T9)
0
3
6
9
12
15
V/(Na + S)

Figura 6.33

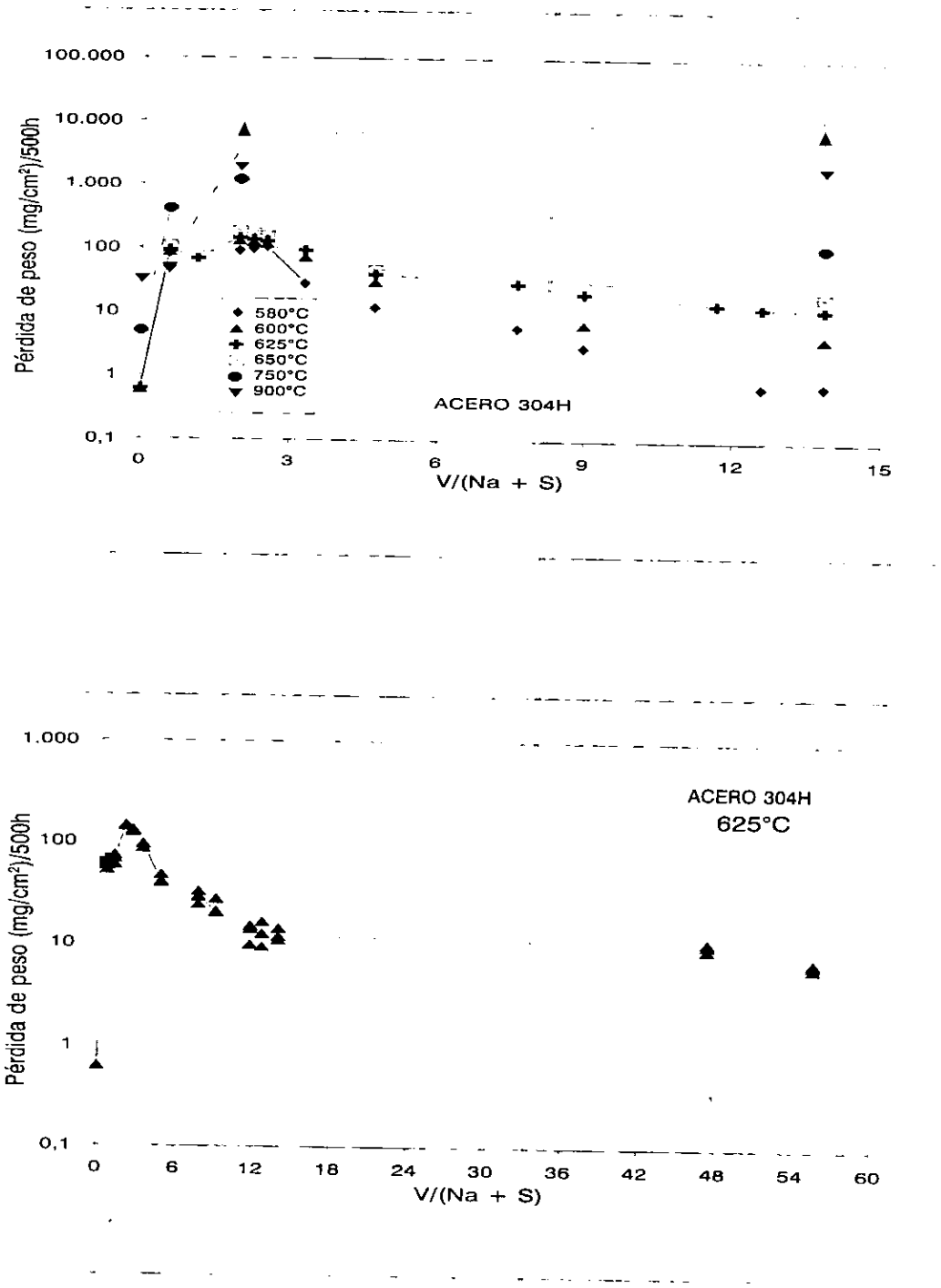

100.000
10.000
1.000
100
10
1
0,1
Pérdida de peso (mg/cm²)/500h
580°C
600°C
625°C
650°C
750°C
900°C
ACERO 304H
0
3
6
9
12
15
V/(Na + S)
1.000
100
10
1
0,1
Pérdida de peso (mg/cm²)/500h
ACERO 304H
625°C
0
6
12
18
24
30
36
42
48
54
60
V/(Na + S)

Figura 6.34

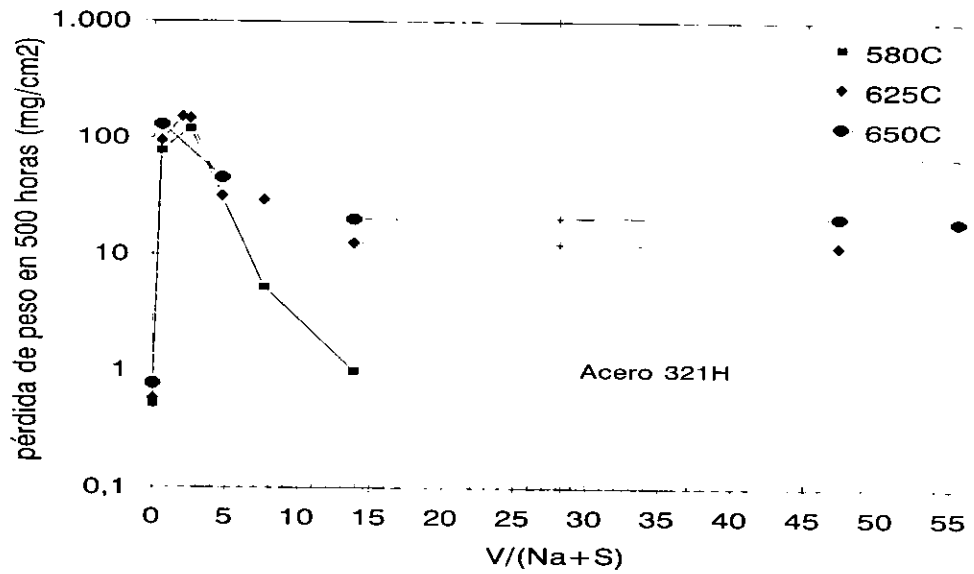


Figura 6.35

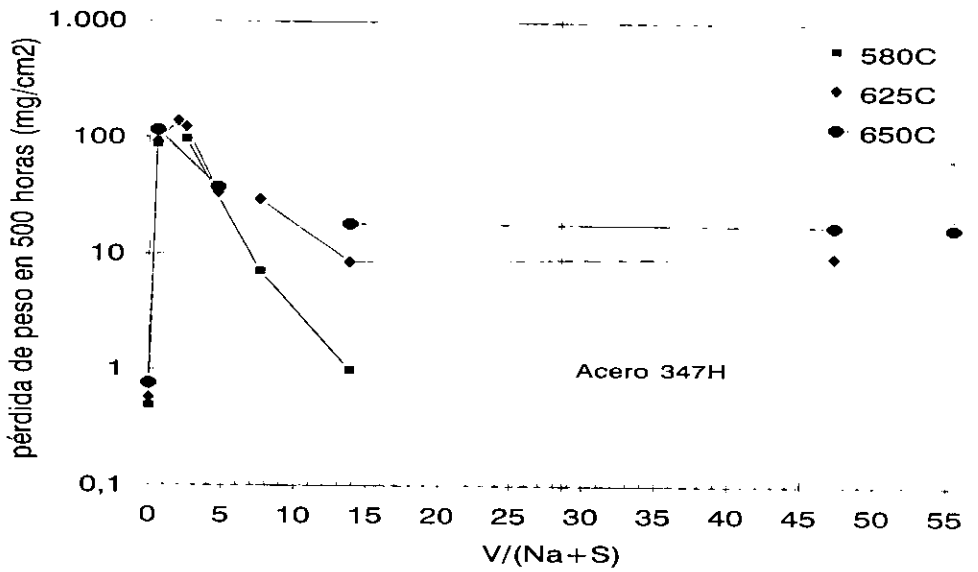


Figura 6.36

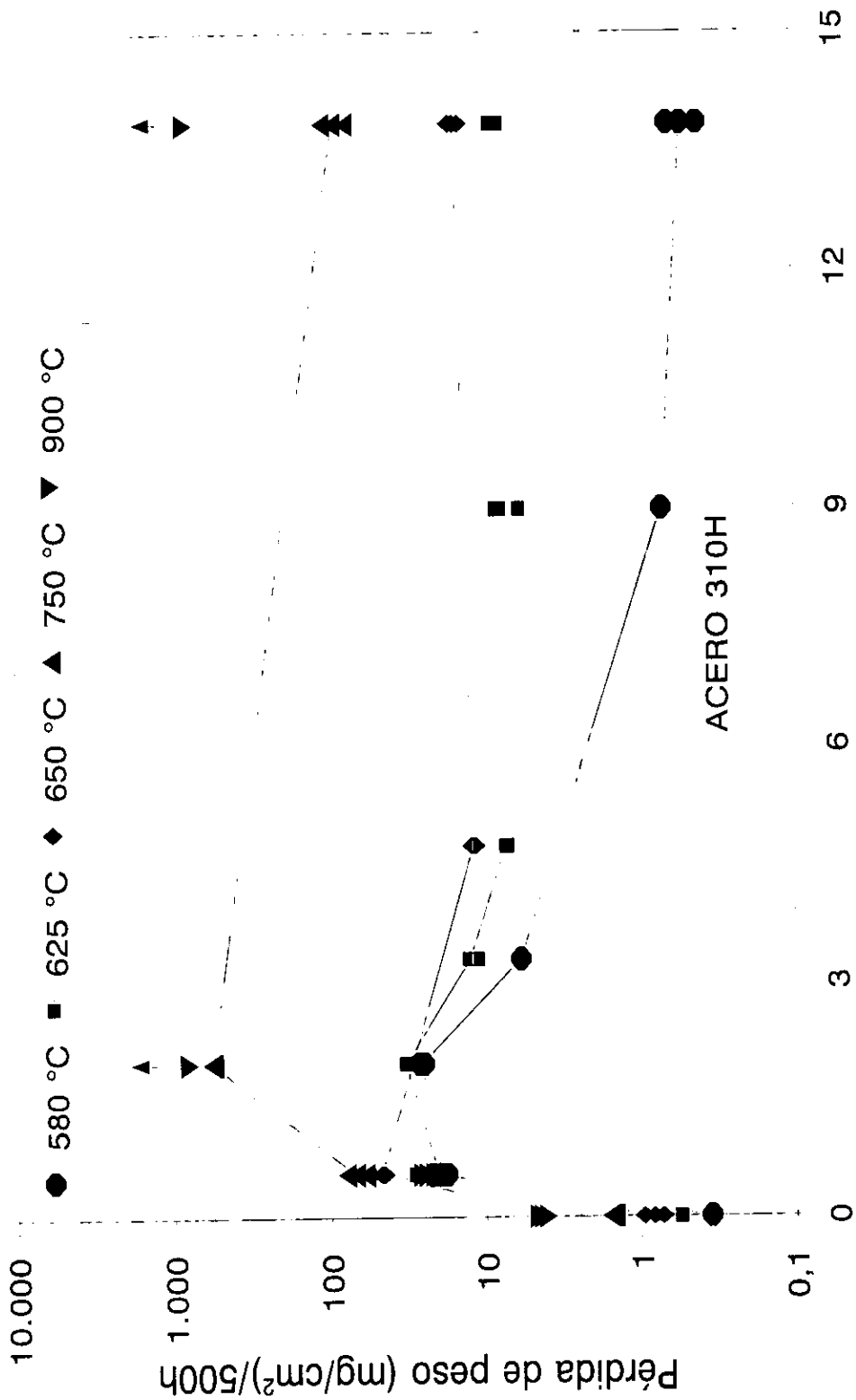

Pérdida de peso (mg/cm²)/500h
10.000
1.000
100
10
1
0,1
0
3
6
9
12
15
V/(Na + S)
ACERO 310H
580 °C
625 °C
650 °C
750 °C
900 °C

Figura 6.37

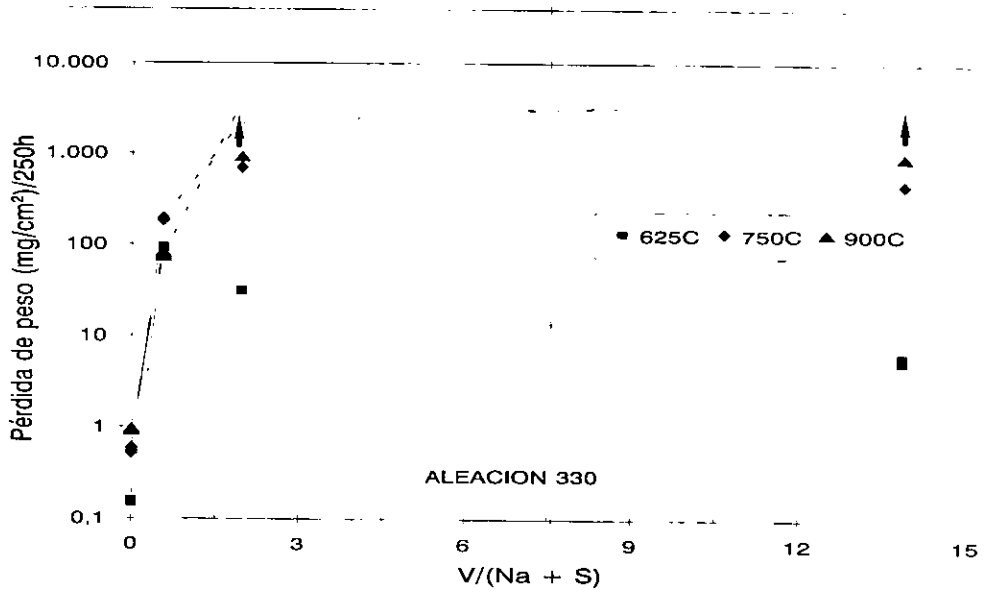


Figura 6.38

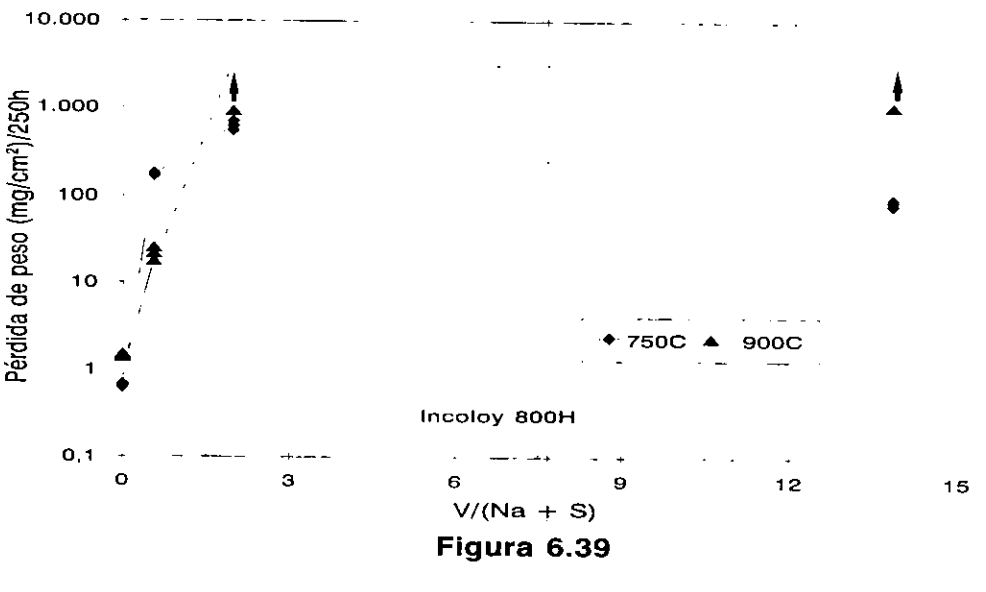


Figura 6.39

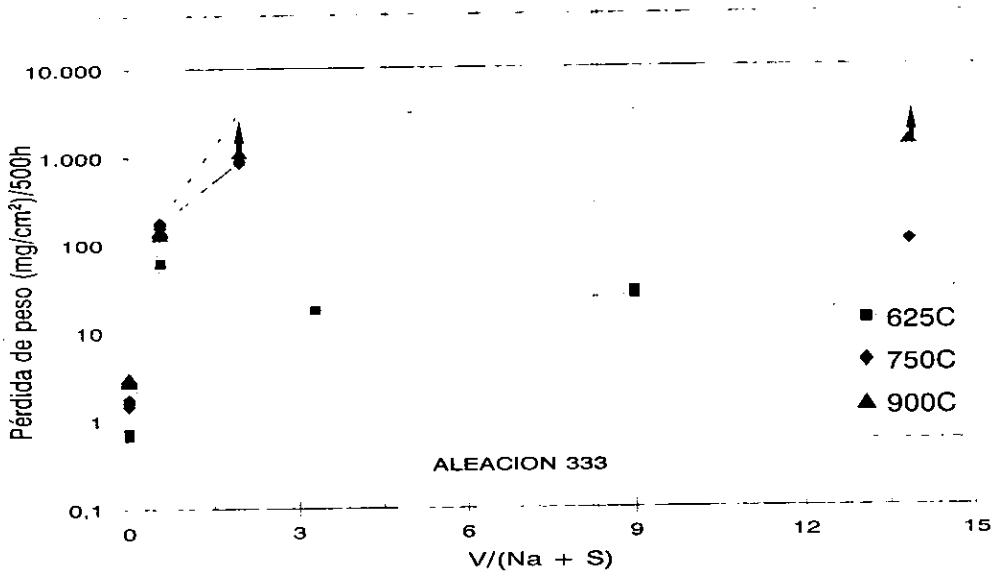


Figura 6.40

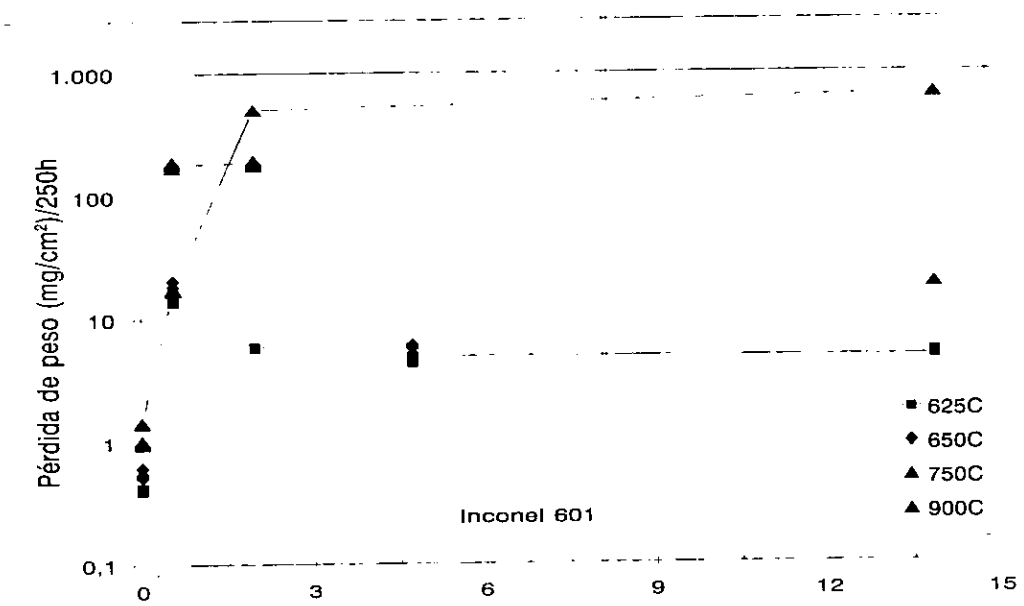


Figura 6.41

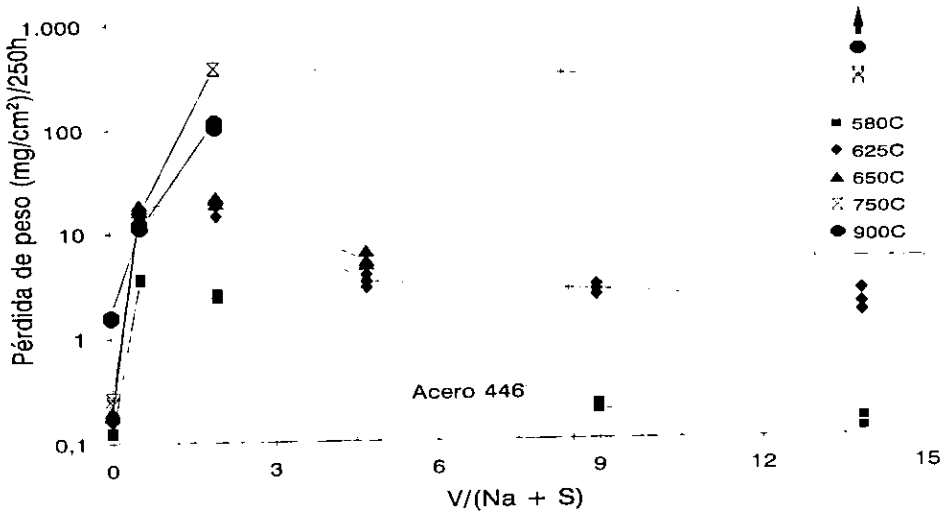


Figura 6.42

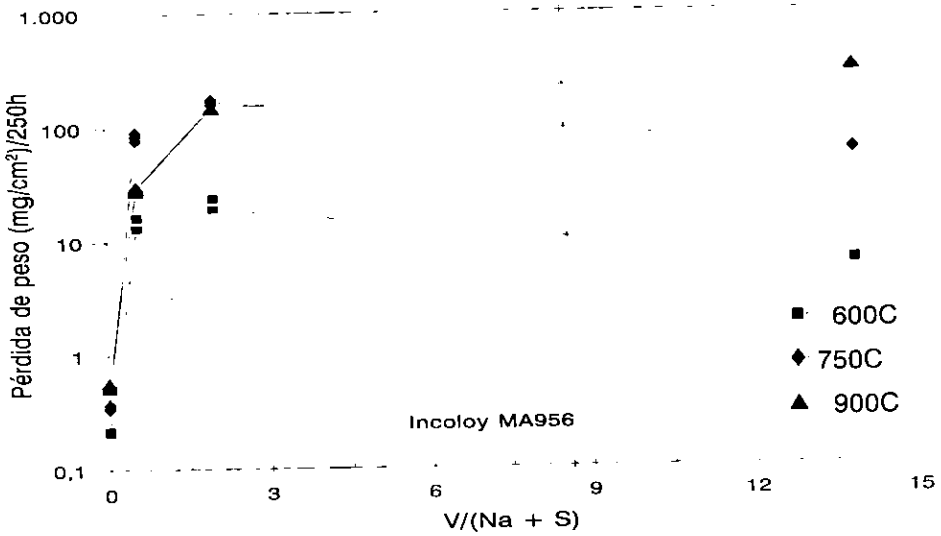


Figura 6.43

La Figura 6.44 muestra el efecto de la temperatura sobre el comportamiento de corrosión de la aleación base Ni Inconel 601. Las micrografías **a** y **b** muestran el aspecto de la corrosión resultante de la exposición al depósito con el contenido de azufre más alto, a 750°C y 900°C, respectivamente. Es evidente la diferencia entre corrosión en caliente promovida por el sulfato de sodio contenido en el depósito con índice 0.55 (**a**) y oxidación acelerada inducida por compuestos de vanadio fundido (**b**). Como ya se ha mencionado, el depósito de V/(Na+S)=0.55 contiene Na_2SO_4, el cual se descompone a 884°C. A 900°C Na_2SO_4 se ha descompuesto en Na_2O y SO_3. Na_2O es prácticamente inerte y SO_3 participa el proceso de oxidación/sulfidación. La micrografía b muestra una zona de oxidación interna de hasta 150 micras debajo de la interfase metal/costra. Al_2O_3 está presente tanto en los límites de grano como en el interior de los mismos. Las micrografías **c** y **d**, muestran el efecto de la temperatura sobre la estructura de la costra de productos de corrosión del Inconel 601 expuesto al depósito con alto contenido de vanadio y contenido medio de azufre. La costra formada a la temperatura más alta es más defectuosa y, por consiguiente, menos protectora. En las micrografías **e** y **f**, se presenta el aspecto del frente de corrosión del Inconel 601 expuesto al depósito con el contenido más alto de vanadio y con el menor contenido de azufre. Nótese el aspecto nodular de la oxidación interna a 750°C. La costra formada a 900°C, que se muestra en **f**, es considerablemente más gruesa y los precipitados de Al_2O_3 en los límites de grano son más grandes. Aparentemente, la zona de precipitados finos de Al_2O_3 ha sido consumida por la corrosión.

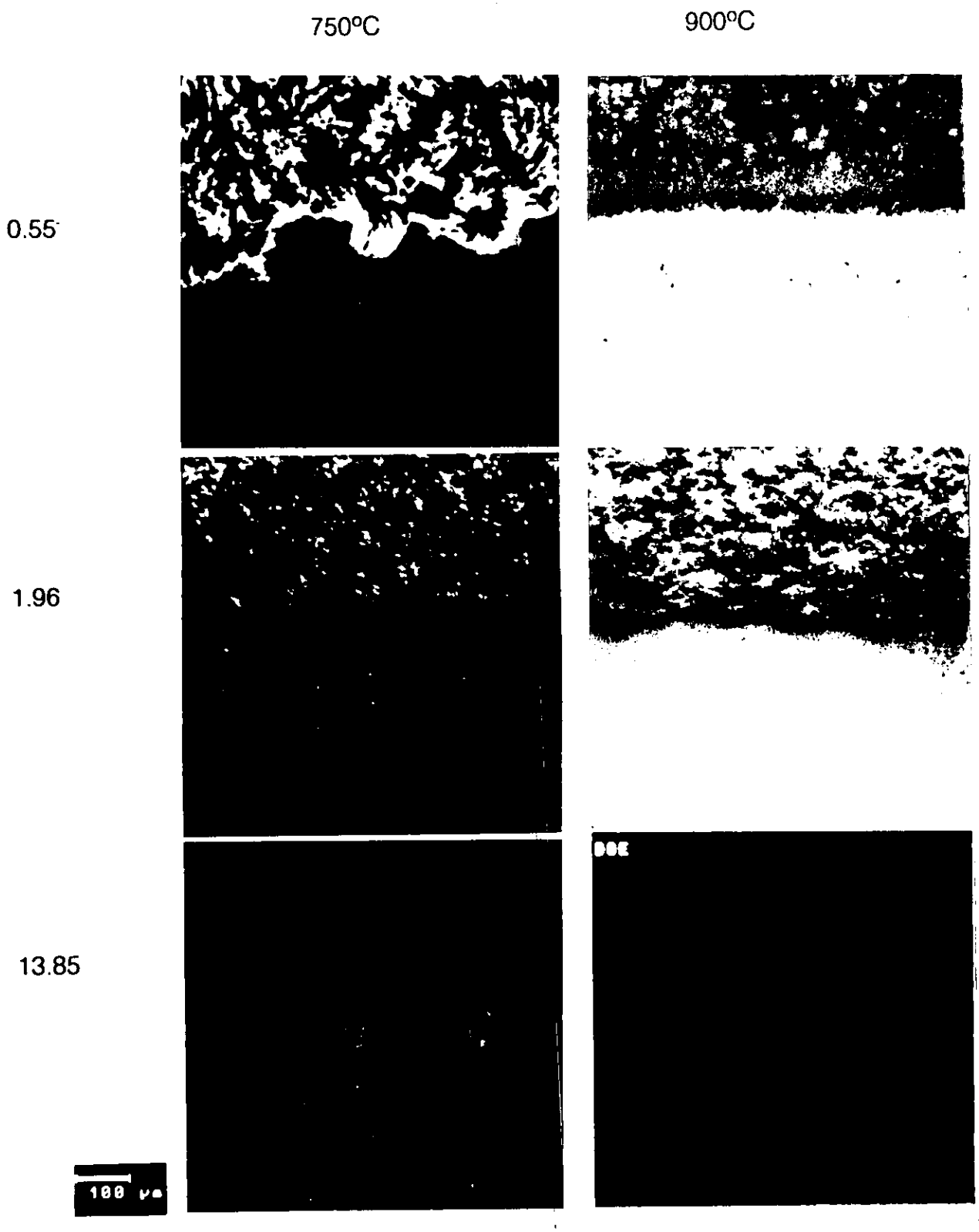
La Figura 6.45 muestra una amplificación de la zona mostrada central de la micrografía 6.44a, con sus correspondientes mapas de Fe, Cr, Ni, V y S. En ella es clara la presencia en la picadura, de los principales elementos aleantes del In 601 y el vanadio, sugiriendo un proceso de disolución de óxidos metálicos, con una zona subyacente empobrecida en cromo y sulfidada. A esta temperatura (750°C) esta aleación base níquel exhibió la mayor velocidad de corrosión en el depósito con índice 0.55.

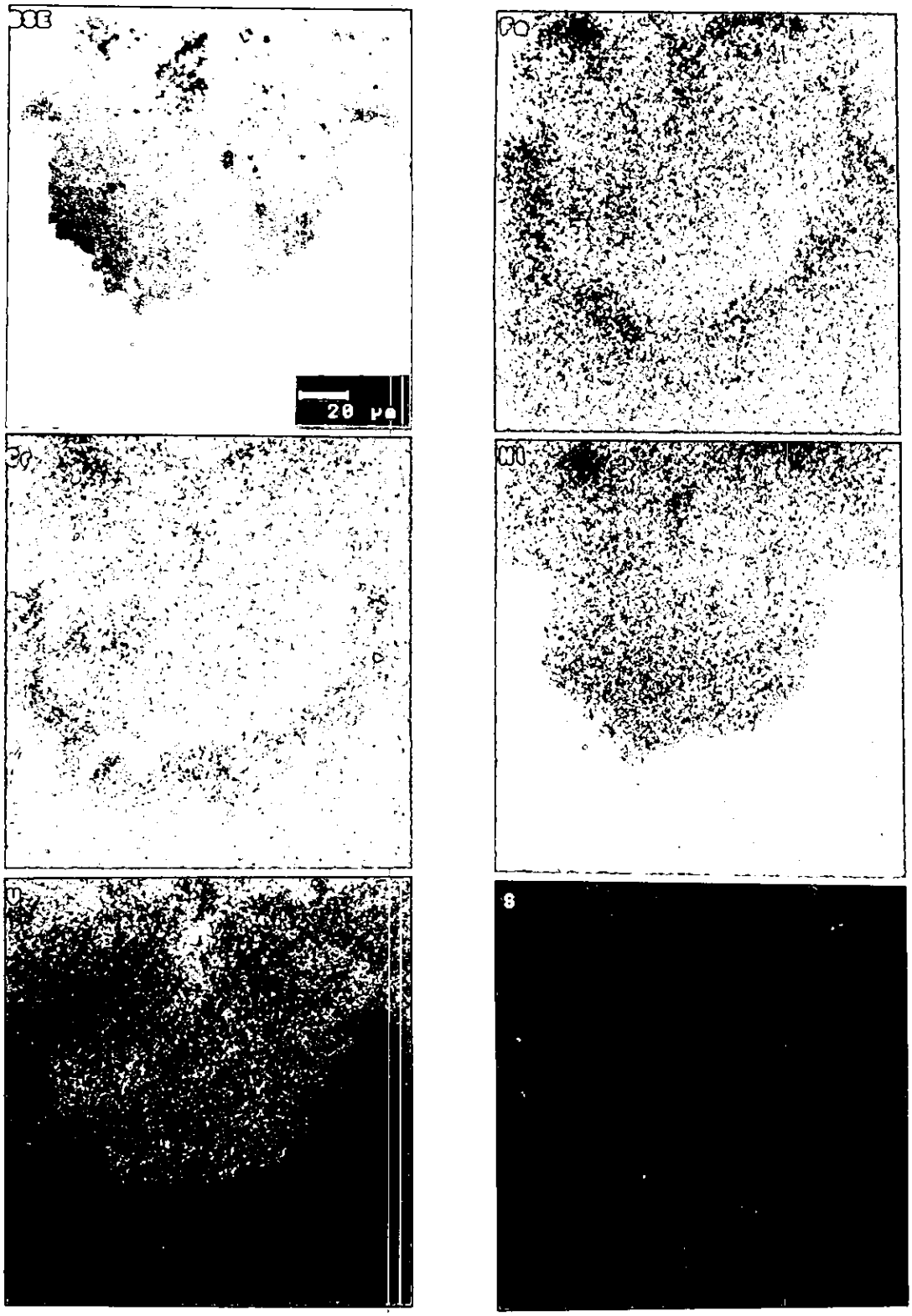
Página 225 ↷

Figura 6.44 Imágenes de electrones secundarios del frente de corrosión de la aleación In 601 expuesta a tres diferentes depósitos de ceniza (arriba: V/(Na+S)= 0.55, centro: 1.96, abajo: 13.85, a 750°C (izq.) y 900°C (der.).

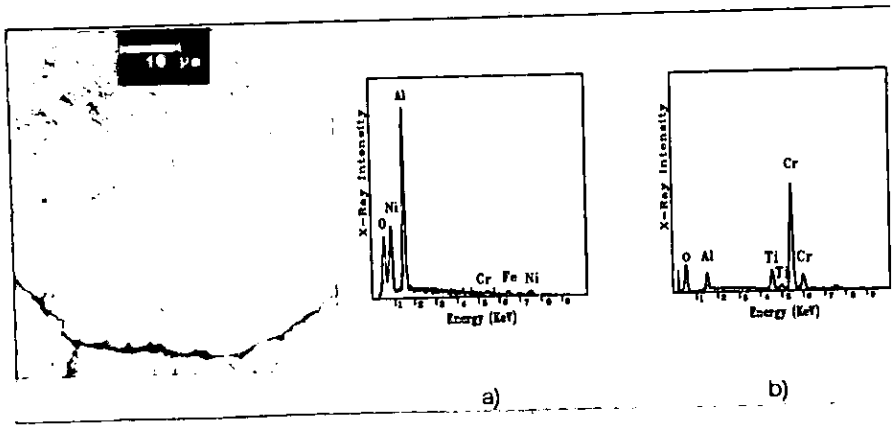
Página 226 ↷

Figura 6.45 Distribución de Fe, Cr, Ni , V y S en la vecindad de la interfase metal/costra. In 601 expuesto al depósito con índice 0.55 a 750°C. Nótese la zona empobrecida en cromo y sulfidada debajo del frente de corrosión y la presencia de vanadio en los productos de corrosión dentro de la picadura.


750°C
900°C
0.55
1.96
13.85
100 µm


20 µ

En la Figura 6.46 puede observarse el aspecto de la zona subyacente a la interfase metal/costra de una probeta expuesta a este depósito pero a 900°C. En contraste con lo observado a 750°C, es evidente el desarrollo de oxidación interna a esta temperatura. En ella pueden observarse finas agujas de Al_2O_3 en el interior de los granos y óxidos de Cr, Al y Ti en las fronteras de grano, según lo revelan los espectros de rayos x que se incluyen en la figura. La proporción promedio de estos elementos en el óxido intergranular, expresados como sus óxidos es la siguiente (en peso): 12.5% Al_2O_3, 9.4% TiO_2, 78.1% Cr_2O_3.



Es posible que el Ti (en forma de carburos) sean sitios de nucleación del óxido de cromo en los límites de grano, como lo sugiere el conjunto de mapeos de uno de los límites de grano oxidados.

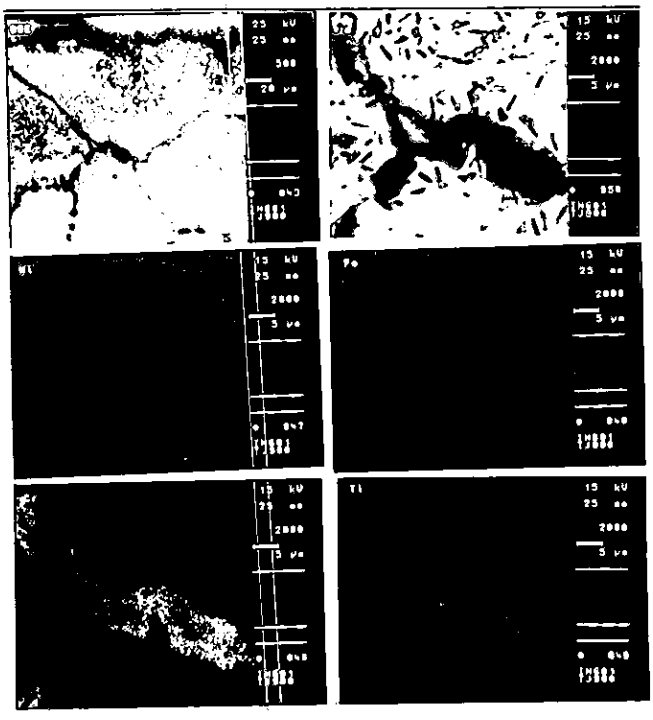


Figura 6.46 Oxidación interna intragranular e intergranular. In 601 expuesto a 900°C al depósito con índice 0.55. Los espectros de rayos x muestran la composición de las agujas de óxido dentro de los granos (a) y del óxido en el límite de grano (b).

La estructura de la costra del acero inoxidable 310 es muy sensible al tipo de depósito, i.e., a la proporción V/(Na+S), como lo muestra la Figura 6.47. En el caso en el que V/(Na+S)= 1.96 (a), la costra muestra una estructura muy defectuosa, característica de altas velocidades de corrosión. La zona marcada con una flecha es un residuo de aleación empobrecido en Cr, el cual resultó de la rápida disolución de la costra por el depósito. La probeta expuesta al depósito con V/(Na+S)=13.85 se muestra en la micrografía b. Puede verse que la costra es más uniforme, delgada, libre de grietas y adherente, lo cual indica una más lenta cinética de corrosión y la formación de una capa de productos de oxidación más protectora. En este caso, el depósito que se encontraba arriba de la capa protectora se desprendió de la probeta. Los resultados de difracción de rayos x y de microanálisis mostraron que esta capa estaba constituida por óxidos metálicos cerca de la interfase costra/metal y de vanadatos metálicos ricos en Cr localizados sobre la costra de óxido.

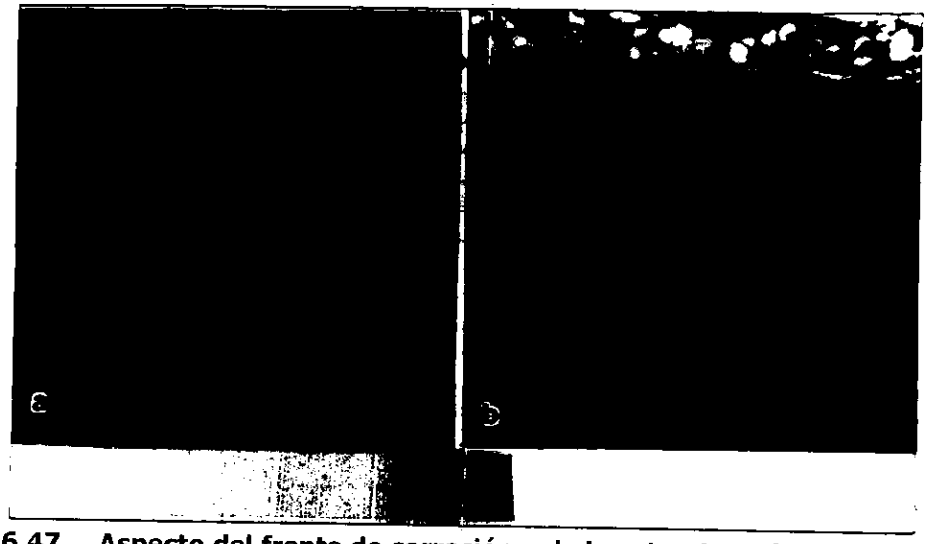


Figura 6.47 Aspecto del frente de corrosión y de la estructura de la costra del acero inoxidable tipo 310 expuesto a 750°C a los depósitos con alto contenido de vanadio, con índices 1.96 (izq.) y 13.85 (der.).

La naturaleza de la corrosión por depósitos causada por las tres diferentes cenizas a la aleación MA956 a 750 y 900°C, se muestra en las Figuras 6.48, y 6.49 y 6.50, respectivamente. El mapeo de rayos x de los principales constituyentes de la aleación y de los depósitos en las zonas más representativas de la sección transversal muestra el impacto de la corrosividad del depósito sobre la costra, y el papel de los elementos aleantes en el proceso de corrosión.

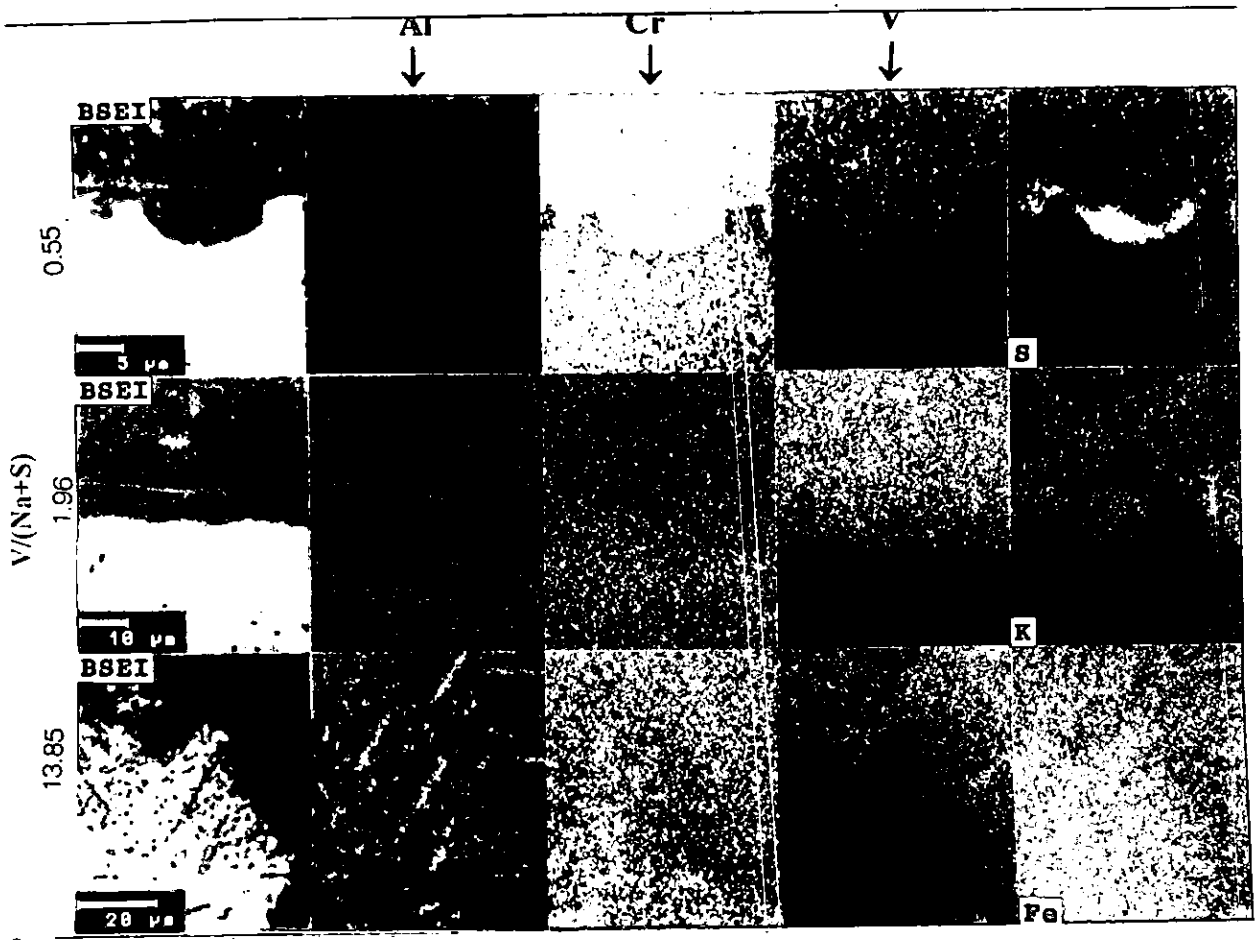


Figura 6.48. Sección transversal de las probetas de la aleación MA956 expuestas a 750°C. A la izquierda se indica la proporción V/(Na+S) del depósito.

Cuando tanto Cr como Al están presentes en una aleación, ambos elementos compiten para formar la costra de óxido superficial. Las imágenes de la sección transversal que se presenta en la parte superior de las Figuras 6.48 y 6.50 muestran que la formación de sus óxidos depende de la temperatura. Al exponerla a la escoria más sulfatada a 750°C, la aleación MA956 desarrolla una costra constituida por los óxidos metálicos (Fe, Cr, Al) y S, mientras que a 900°C, se forma una costra compuesta de dos capas distintas. Alúmina es el principal constituyente de la capa interna (lo cual era de esperarse puesto que este óxido se forma por difusión de aniones), la cual es

relativamente densa y adherente, y crece debajo de una capa más porosa de óxidos de Cr y Fe. Como se mostrará en la Figura 6.56, la profundidad de la oxidación interna causada por esta escoria se incrementa con la temperatura. Una ligera oxidación interna fue observada a 750°C, mientras que a 900°C su profundidad es de la misma magnitud que la pérdida de espesor causada por corrosión en los sitios más corroídos de la probeta. 'Islas' de Al_2O_3 en el sustrato metálico, eventualmente crecerán y se incorporarán en la costra rica en Al a medida que la interfase avanza. La costra de alúmina parece actuar como una barrera a la penetración de azufre hasta el substrato metálico, confirmando lo reportado por Natesan[284]. De los mapas de rayos x de Cr y Fe, se infiere que esta costra contiene partículas de óxidos de estos elementos.

La corrosión por depósitos con alto contenido de vanadio a temperaturas más altas que el punto de fusión de sus principales constituyentes (NaV_6O_{15} y V_2O_5), involucra dos mecanismos: oxidación acelerada y disolución de la costra de óxido. A 750°C, no hay evidencia de una costra de óxido, y la costra de productos de corrosión desarrollada por la aleación MA956 esta constituida por compuestos de vanadio (vanadatos de Fe y Cr), lo cual es indicativo de que la disolución de la costra de óxido es el mecanismo predominante. En el depósito menos agresivo a esta temperatura (V/(Na+S) = 13.85) se observaron en el metal justo debajo de la costra y en el interior de la costra precipitados de Al_2O_3 con aspecto de agujas (como los reportados por Mannan[283]); aparentemente, ellos son más estables en los vanadatos metálicos que los óxidos de Fe y Cr.

Sin embargo, a 900°C los depósitos ricos en vanadio inducen una oxidación acelerada de la aleación, evitando la formación de una capa protectora de óxido de cromo. En lugar de ésta se forma un óxido de (Cr,Fe) que se observa granulado, y del tipo de 'whiskers', lo cual hace más fácil su disolución en los vanadatos fundidos, puesto que se incrementa el área específica disponible para reaccionar con las sales fundidas. Pueden observarse capas alternadas de óxidos de (Cr,Fe) y vanadatos de sodio en la sección transversal de la probeta expuesta al depósito menos corrosivo de los depósitos con alto contenido de vanadio (V/(Na+S) = 1.96), lo cual sugiere que el mecanismo de corrosión predominante es el de oxidación acelerada. Sin embargo, las condiciones son menos oxidantes para Al, puesto que se ha desarrollado una delgada capa de Al_2O_3 solo en el fondo de las ´picaduras´ (localizadas en algunas zonas de la interfase metal/costra), y dentro de la costra se observan partículas discretas de alúmina (Figura 6.50). En la Figura 6.49 se presenta un acercamiento de la zona del metal próxima a la interfase, con el objeto de ilustrar la estructura del óxido adyacente al metal. Puede apreciarse la localización de alúmina tanto en la interfase con el metal como dentro de la capa de productos de corrosión. Asimismo, en ella puede compararse la compacticidad del óxido de aluminio con el del óxido de cromo (el cual contiene una pequeña cantidad de fierro).

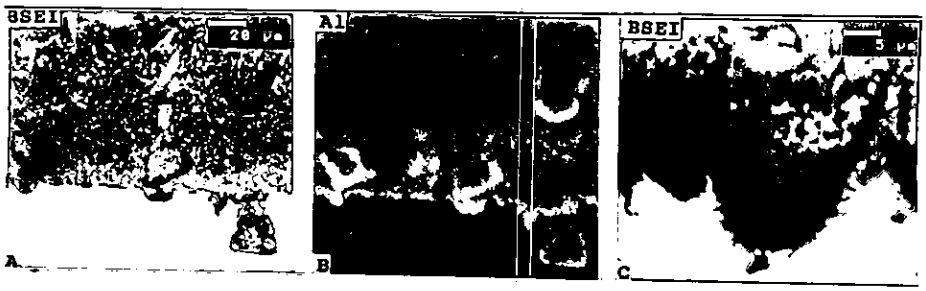


Figura 6.49 Detalle de la morfología de los óxidos próximos a la interfase metal/óxido. Incoloy MA956 expuesta a 900°C, al depósito con índice V/(Na+S)=13.85. Comprarése la compacticidad del óxido de aluminio con los de cromo y fierro.

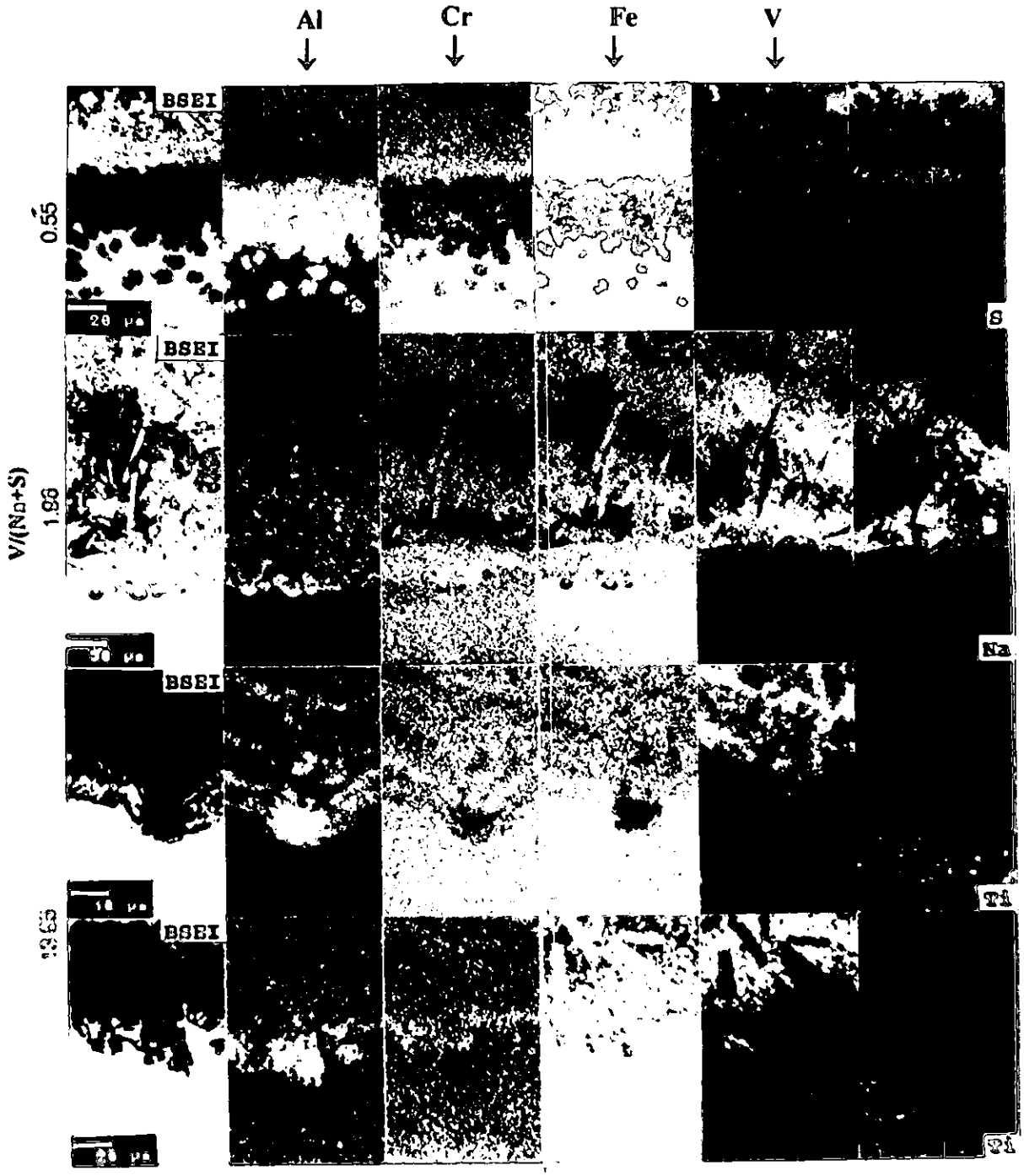
Se observaron además zonas corroídas en diferente grado sobre la superficie de las probetas de la aleación MA956 expuestas al depósito más corrosivo a 900°C (V/(Na+S) factor = 13.85). Sus secciones transversales se presentan en la parte inferior de la Figura 6.49. El último grupo de micrografías son típicas de las zonas más corroídas. En las zonas menos corroídas, la aleación desarrolló una delgada capa de alúmina, la cual no permanece en la interfase metal/costra (debido a la rápida difusión hacia afuera de Cr y Fe), sino que se integra continuamente en la costra de productos de corrosión. Es evidente el empobrecimiento en Cr y Al del metal entre las capas de alúmina que se observan debajo de la interfase metal/óxido. Los resultados obtenidos mediante la técnica EDX indicaron que en esa región la concentración de Cr era de ≅ 8% y la de Al de ≅ 0.9%. Este bajo nivel de cromo en la zona de la aleación inmediata a la interfase es la razón de que la capa de óxido que se forma no sea una capa continua y compacta[193, 334]. Estos datos confirman que se llevó a cabo un proceso de oxidación acelerada, ya que el nivel de empobrecimiento de cromo por debajo del nivel necesario para que se forme una capa protectora de óxido resulta en una velocidad de oxidación lineal[193, 334]. Los mapas de rayos x de Ti muestran que este elemento precipitó en la aleación (aparentemente como TiN) debajo de la zona de oxidación interna de aluminio. También se observa que en las zonas menos corroídas, Ti ha difundido hacia afuera desarrollando una delgada capa de óxido en la interfase metal/costra, lo cual se debe a que los átomos de oxígeno tienen mayor movilidad que los de Ti[335]. En las zonas más corroídas, es muy probable que Ti se encuentre disuelto en la capa de óxido de cromo y fierro, ya que estos óxidos disuelven cantidades significativas de TiO_2[335]. Litz et. al[335] han reportado una estructura similar en aleaciones NiCrAl oxidadas a alta temperatura. En el caso de las zonas más corroídas, whiskers de óxidos de (Cr, Fe) se observaron dispersos dentro de la costra de productos de corrosión, lo cual es una evidencia del proceso de precipitación de óxidos encima de la capa rica en vanadio, el cual es parte del modelo propuesto por Wilson[77] y que ha sido confirmado por otros autores[87].

En la Figura 6.51 se presenta el aspecto general de la sección transversal de las probetas de acero 446 expuestas a cada condición de prueba. Los mecanismos de corrosión predominantes son, en el caso de la exposición al depósito con factor V/(Na+S) = 1.96, tanto a 750°C como a 900°C, los mismos que en el caso de la aleación MA956. La presencia de whiskers de óxido indica que se produjo oxidación acelerada, causada por los compuestos fundidos. A 750°C los whiskers están dispersos dentro de la costra de óxido, mientras que a 900°C, éstos están sobre la capa de óxido rica en Cr. La magnitud de la corrosión experimentada por esta aleación es ilustrada en las micrografías de esta Figura. Ellas muestran claramente que los depósitos con alto contenido de vanadio son los más corrosivos para esta aleación. Los compuestos de vanadio reaccionan con el óxido desarrollado por la aleación, casi tan rápido o más que lo que la aleación puede formarlo nuevamente. Puede notarse que la costra de óxido está prácticamente ausente a 750°C en las probetas expuestas a los depósitos con alto contenido de V. En el caso del acero 446 expuesto al depósito con mayor contenido de sulfatos, la morfología de la costra de los productos de corrosión indica que no ocurrió corrosión ni oxidación acelerada.

Una considerable cantidad de fases ricas en Cr fueron identificadas en el acero 446 expuesto a ambas temperaturas de prueba. Sin embargo, una banda sin precipitados se observó debajo del frente de corrosión en las probetas con menores velocidades de corrosión. La ausencia de estos precipitados en esta banda es una consecuencia del empobrecimiento en Cr causado por la difusión hacia afuera de Cr para formar la capa de óxido. En las probetas que exhibieron las velocidades de corrosión más altas, esta banda no estaba presente, lo cual es indicativo de que la cinética de corrosión por depósitos es tan alta que no da tiempo a que se forme una banda con un nivel de empobrecimiento en cromo de tal magnitud, que en ella no sean ya estables los precipitados ricos en cromo y se redisuelvan en la matriz. Para ejemplificar lo anterior, en la figura 6.52 se presentan las secciones transversales de las probetas del acero 446 expuestas a 750°C y 900°C al depósito con factor V/Na+S = 1.96. Puede observarse que la alta velocidad de corrosión a 750°C está asociada a la ausencia de una capa continua de óxido rico en Cromo, y a la presencia de precipitados justo debajo de la interfase metal/óxido. La disolución del óxido por los vanadatos fundidos es la causa de esta costra no protectora. En contraste, a 900°C, temperatura a la que exhibió menor velocidad de corrosión que a 750°C en este depósito, si se advierte la presencia de una banda sin precipitados y la presencia de una capa delgada de óxido junto a la interfase metal/costra. Es muy probable que estas fases ricas en cromo actúen como reservorios dispersos de cromo, el cual es el elemento que será oxidado selectivamente para formar la capa protectora de esta aleación[336].

Página 233 ↷

Figura 6.50 Secciones transversales de las probetas de la aleación MA956 expuestas a 900°C. La proporción V/(Na+S) del depósito es indicada a la izquierda. El último grupo de micrografías corresponde a una de las zonas más corroídas de una de las probetas expuestas al depósito con mayor contenido de vanadio (V/(Na+S) = 13.85).


Al
Cr
Fe
V
BSEI
BSEI
BSEI
BSEI
V/(Na+S)
0.55
1.86
S
Na
Ti
Fe

FALTA PAGINA

No. 234

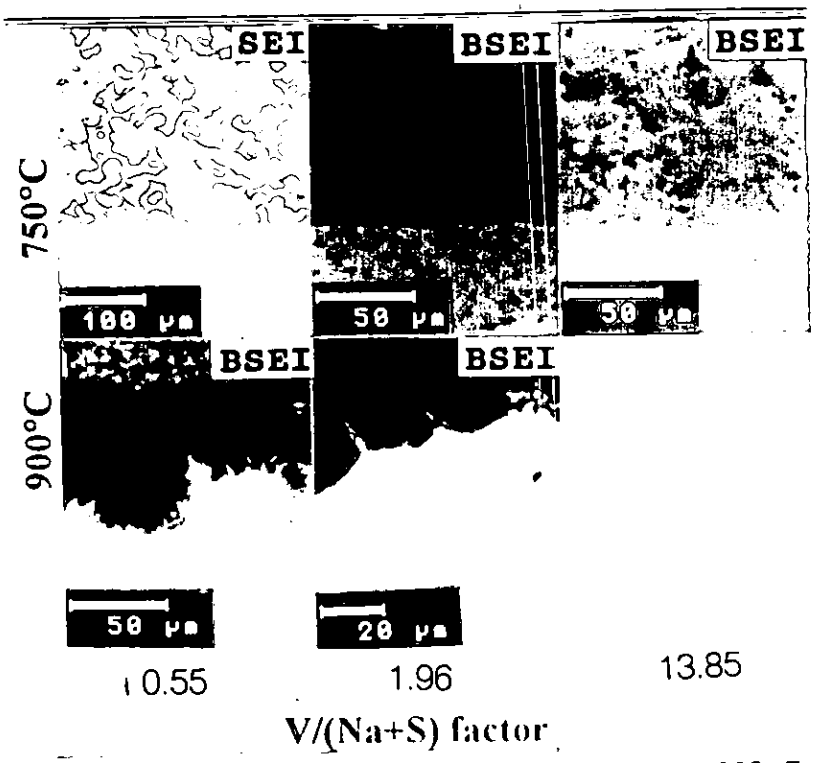


Figura 6.51. Sección transversal de las probetas de acero 446. Es evidente que la estructura de la costra es muy sensible al tipo de depósito. Se indica la temperatura y el valor del factor V/(Na+S).

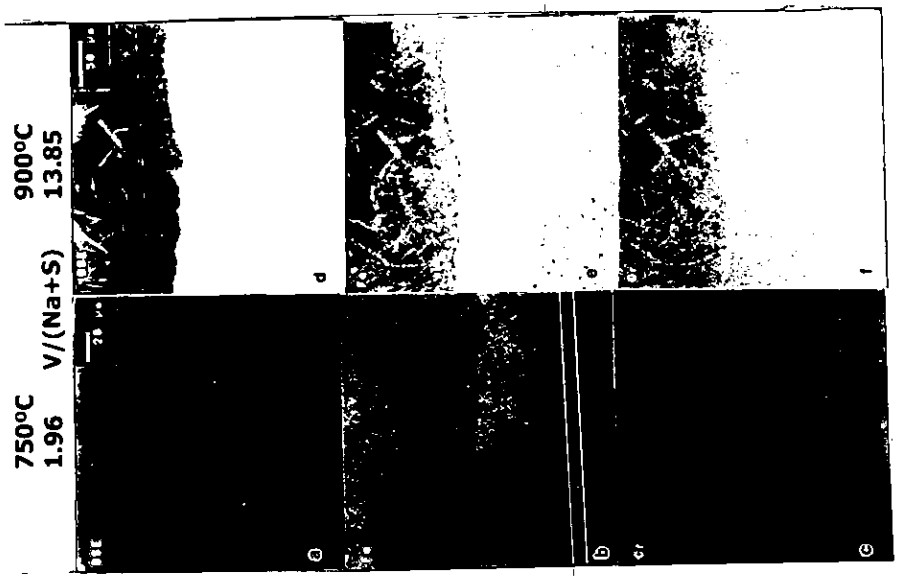


Figura 6.52 Efecto de la corrosividad de la escoria sobre la precipitación de fases ricas en cromo en el acero 446. Sección transversal de las probetas expuestas al depósito con factor V/(Na+S) = 1.96 a 750°C y 900°C.

En la Figura 6.53 se presenta una imagen de electrones secundarios de la zona subyacente a la interfase metal/costra de una probeta del acero 446 en la que se aprecian dos tipos de fases precipitadas, unas de forma casi redonda de 8-10 micras de diámetro (gris claro en la micrografía) y otras alargadas de 1 a 5 micras de largo (gris oscuro), con frecuencia coalesciendo en grupos. La diferencia entre ambas es la composición, ya que las redondas contienen solo cromo y fierro, mientras que las alargadas contienen vanadio además de estos elementos. En la Figura se incluyen los espectros de rayos x característicos de estas fases ricas en cromo. El microanálisis (EDX-ZAF)de la fase redonda reveló que esta constituida por ≈ 75% Cr - 25%Fe, mientras que las fases alargadas contienen ≈ 92 % Cr, 5% Fe, 3% V.

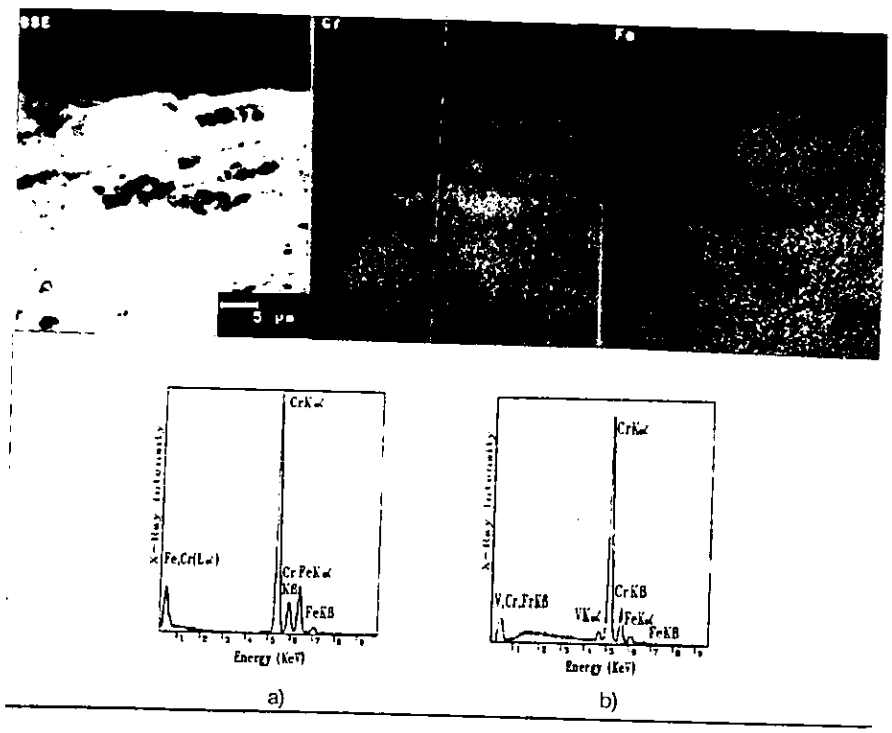


Figura 6.53 Imagen de electrones retrodispersados y mapas de Fe y Cr de la zona del metal subyacente a la interfase metal/costra del acero 446, en la que se aprecian dos tipos de fases ricas en cromo que precipitaron en el acero. Los espectros de rayos X indican que las fases redondas contienen Fe y Cr (a), mientras que las alargadas contienen Fe, Cr y V (b).

Los datos de velocidad de corrosión mostraron que el potencial corrosivo de la escoria con mayor contenido de sulfatos (V/(Na+S)=0.55) fue menor a 900°C que a 750°C. Este depósito contiene Na_2SO_4. Ya se ha mencionado que esta menor velocidad de corrosión a 900°C es justamente debida a la descomposición de Na_2SO_4 en Na_2O y SO_3. Na_2O es prácticamente inerte para los óxidos de Cr y Fe. Tal descomposición fue confirmada en la probeta del acero 446 expuesta a 900°C a este depósito, como se muestra en la Figura 6.54. En ella se observa que Na no está asociado con S en las dos partículas grandes que están señaladas con una flecha, lo cual es indicativo de que Na_2SO_4 no está presente, y que las partículas son de Na_2O.

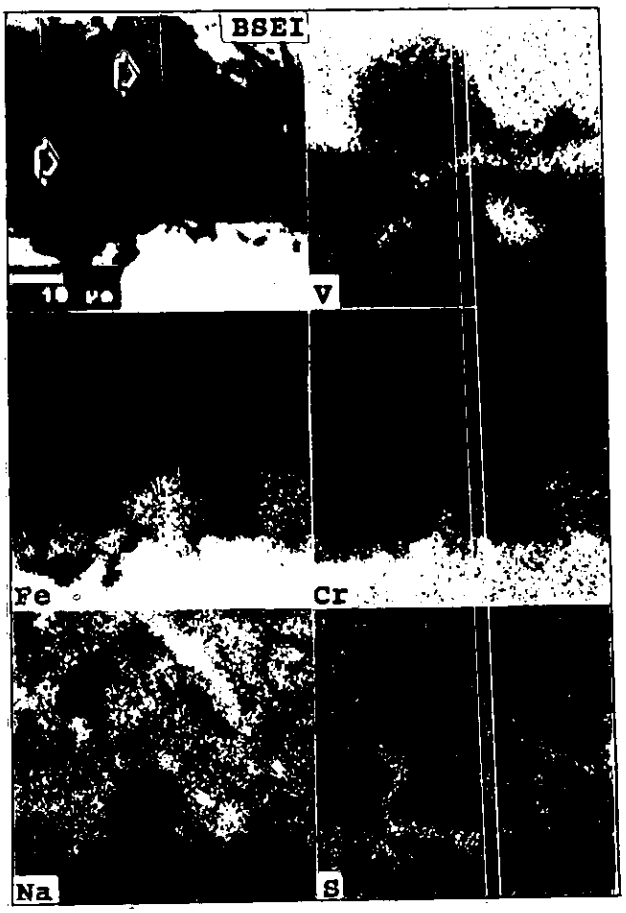


Figura 6.54. Detalle de la sección transversal de una de las probetas de acero 446, expuesta a 900C al depósito con mayor contenido de azufre (V/(Na+S)=0.55). Se indican con una flecha las partículas de Na_2O.

6.4 Extensión y Naturaleza del Ataque Interno.

Las velocidades de corrosión a alta temperatura no son los únicos indicadores del comportamiento de corrosión de las aleaciones, debido a que bajo ciertas condiciones del medio ambiente éstas pueden desarrollar ataque interno, observado como huecos o como fases que han precipitado como resultado de la reacción con el medio ambiente. Los huecos se forman generalmente en las fronteras de grano, ya que éstas son las rutas de rápida difusión del elemento aleante en que la aleación se ha empobrecido. Como consecuencia del empobrecimiento selectivo de la aleación en uno de sus constituyentes, el cual ha difundido para formar la costra de productos de corrosión, puede desarrollarse un proceso de oxidación interna de la aleación. La formación de precipitados ocurre cuando la presión parcial de la especie que contiene el anión es menor a la presión de disociación del precipitado, y sólo se forman si el elemento reactivo difunde hacia afuera más lentamente que el anión hacia adentro; usualmente estos precipitados son las especies más estables que puede formar el anión con los componentes más reactivos de la aleación, Si estos precipitados son sulfuros entonces se habla de un proceso de sulfidación. En el caso de que los precipitados sean óxidos, los hay de dos tipos: los que se forman dentro de la aleación, y los que se forman en los límites de grano. Los primeros ocurren en un frente de reacción que avanza de manera uniforme en la aleación y que no es afectado por límites de grano u otros aspectos microestructurales. La formación de precipitados puede tener efectos significativos sobre las propiedades mecánicas del sustrato, particularmente si los elementos responsables de ellas son removidos por oxidación o sulfidación. Esto se debe a que estas fases incrementan el volumen creando altos esfuerzos compresivos en la zona donde han precipitado. Clásicamente se considera que la oxidación interna y la sulfidación son controladas por la difusión de oxígeno o azufre a través de la red metálica[194,337]. Se ha reportado que el azufre es incorporado en solución sólida y luego el sulfuro puede precipitar en límites de grano o dentro de los granos, esto último como resultado de su nucleación preferencial y crecimiento sobre carburos de cromo intragranulares ya existentes en la aleación. La precipitación de sulfuros tiene una influencia importante sobre el comportamiento de oxidación de la aleación, ya que incrementa la concentración de vacancias de cromo, elemento que le proporciona a las aleaciones resistencia a la oxidación[33]. Por otra parte, la velocidad de sulfidación de una aleación es varios órdenes de magnitud más rápida que la de oxidación[177, 196], lo cual hace que estos otros mecanismos de deterioro sean muy importantes al evaluar el desempeño de aleaciones. En las figuras 6.44 a 6.46 y 6.48 a 6.50 se puede apreciar la morfología de la zona debajo de la interfase de algunas de las aleaciones evaluadas, en las que dependiendo de la temperatura y de la composición del depósito de ceniza se desarrolla uno u otro proceso de degradación interna.

En esta sección se presentan las características de la corrosión interna exhibida por algunas aleaciones bajo determinadas condiciones de prueba. En la Figura 6.55 se presenta la pérdida de espesor y la extensión del ataque por corrosión interna que experimentaron las aleaciones expuestas durante 250 horas a 750°C y 900°C a los depósitos de ceniza con índices 0.55, 1.96, y 13.85. Se indica si el tipo de ataque fue

oxidación interna (O) o sulfidación (S), o ambas. Los valores de pérdida de espesor utilizados en las gráficas fueron determinados a partir de la pérdida total promedio de espesor de las probetas, considerando un medio de este valor. La pérdida total de espesor fue determinada con un micrómetro en las muestras corroídas una vez que fueron descostradas. La profundidad del ataque interno fue determinada mediante la observación de la sección transversal de las probetas al microscopio electrónico de barrido, y se consideró la máxima penetración observada. Este parámetro debe ser considerado dentro de la velocidad de corrosión total de las aleaciones, debido a que la presencia de corrosión interna determina la estabilidad estructural del material. Se indican con barras sombreadas las probetas que se consumieron durante el ensayo de corrosión. En esta figura puede verse que:

En el depósito de ceniza con índice V/(Na+S)=0.55 :

- todas las aleaciones que contienen níquel presentaron sulfidación al ser expuestas a este depósito a 750°C. La aleación en la que se observó mayor profundidad del ataque por sulfidación fue la de mayor contenido de níquel. Bajo estas condiciones de prueba las aleaciones ferríticas 446 e In MA956 no experimentaron ataque interno.
- A 900°C, solo el acero 446 no desarrolló ataque interno. Las aleaciones 304H, 310 y 330 presentaron tanto oxidación como precipitación de sulfuros, las dos primeras, de cromo y de manganeso. En el resto de las aleaciones solo se observó oxidación, intergranular en la aleación RA 333, y en las otras tres, las cuales contienen aluminio (IN 800H, In 601, e In MA956), se observó la formación de óxidos de cromo en las fronteras de grano, y de aluminio tanto en estos sitios como dentro de los granos. Respecto a esto último, Wie y Stott han reportado[321] que los precipitados de Al_2O_3 pueden actuar como sitios preferenciales para la nucleación del óxido protector (Cr_2O_3), y aunque el espesor de las costras de óxido crece a una velocidad relativamente baja, su presencia en el sustrato metálico le produce un daño que debe ser tenido en consideración (ver Figura 6.23). Estos autores también mencionan que la presencia de Al en la aleación incrementa la extensión de la oxidación interna debido a la mayor estabilidad de la Al_2O_3 comparada con la del Cr_2O_3.

En el depósito de ceniza con índice V/(Na+S)=1.96 :

- En las probetas expuestas a 750°C a este depósito, sólo se observó oxidación interna en el acero 304H, y en las aleaciones In 800H e In 601. En las dos primeras, las altas velocidad de corrosión indujeron un serio empobrecimiento en cromo que provocó la oxidación interna, y en la última el aluminio favorece el desarrollo de este proceso.
- De las aleaciones que no se consumieron a 900°C en este depósito, las que contienen aluminio fueron las que desarrollaron oxidación interna.

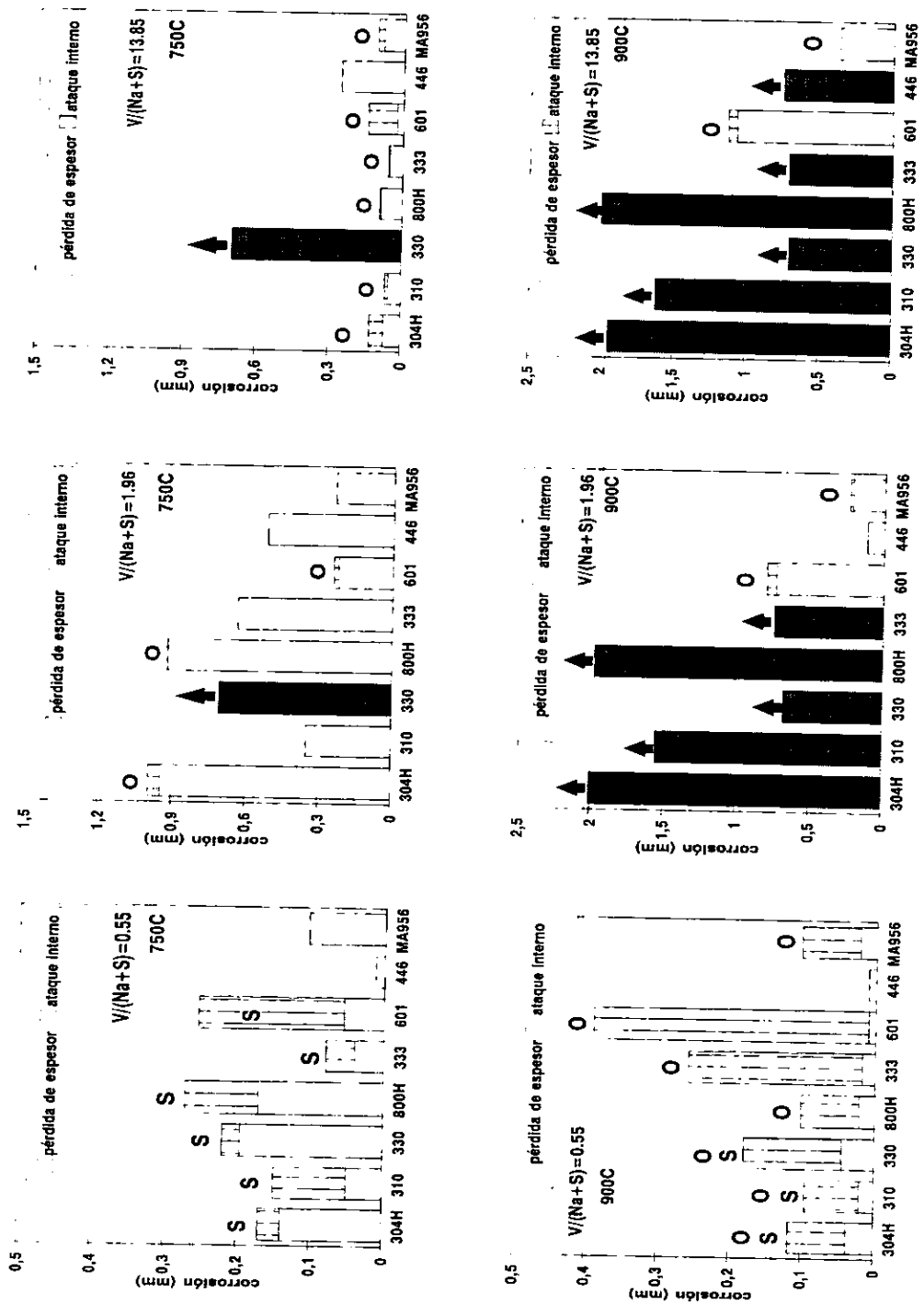


Figura 6.55 Pérdida de espesor y extensión y tipo de ataque interno en 250 horas de las aleaciones expuestas a 750°C y 900°C.

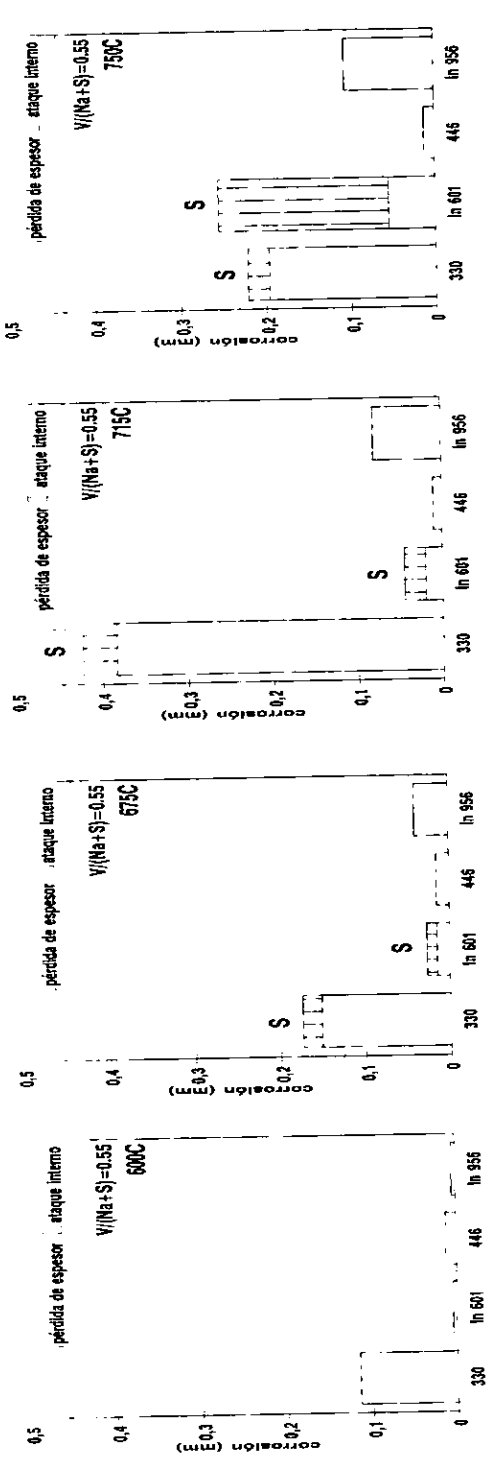


Figura 6.56 Pérdida de espesor y extensión y tipo de ataque interno en 250 horas de aleaciones expuestas al depósito con índice V/(Na+S)=0.55.

En el depósito de ceniza con índice V/(Na+S)=13.85 :

- A 750°C todas las aleaciones, excepto el acero 446 exhibieron oxidación interna, al igual que en el depósito con índice 0.55, la aleación In 601 fue la que presentó la mayor profundiza de ataque interno. Esto es debido aparentemente, a que este depósito, el cual es el que tiene mayor proporción de vanadatos de sodio con relación V:Na=6, tiene un fuerte potencial oxidante.

- A 900°C, la exposición a este depósito fue la condición más agresiva de las consideradas en este trabajo, como puede verse por el número de aleaciones consumidas durante la prueba. Las dos aleaciones que resistieron esta condición de prueba (la aleación base níquel In 601 y la aleación FeCrAl MA956) presentaron oxidación interna. Ambas se caracterizan por una muy buena resistencia a la oxidación a temperaturas elevadas, como se puede observar en la Figura 5.1.

En la Figura 6.55 se presenta la pérdida de espesor y la profundidad y tipo de ataque interno que experimentaron las cuatro aleaciones expuestas a temperaturas en el intervalo de 600°C a 900°C, al depósito de ceniza con índice 0.55, el de mayor contenido de azufre. En ella se puede comparar el efecto de la temperatura sobre la magnitud del desgaste ocasionado por corrosión y la profundidad del ataque interno. Con el fin de visualizar más claramente el efecto de la temperatura sobre las características del ataque interno observado en estas aleaciones, se han incluido también en esta figura las gráficas correspondientes a la corrosión exhibida por estas aleaciones a 750°C y 900°C, ya presentadas en la figura anterior. Puede apreciarse que:

- Este depósito causa corrosión interna a la aleación RA 330 a partir de los 675°C, la cual consiste en sulfidación hasta la temperatura de 785°C, mientras que a partir de 805°C es oxidación interna y sulfidación. Se aprecia que el incremento en la corrosión experimentada por la aleación a 715°C está también asociado a un incremento en la profundidad de la zona sulfidada y que la extensión de la oxidación interna se incrementa con la temperatura.

- La aleación base níquel presenta sulfidación a partir de 675°C. Al igual que la otra aleación que contiene níquel (RA 330), a 805°C, 825°C y 900°C también desarrolló oxidación interna. La temperatura a la que se observó la zona sulfidada de mayor profundidad es aquella a la que presentó la mayor cantidad de corrosión por el depósito con índice 0.55: 750°C. Esto sugiere que la sulfidación tiene un papel importante en la corrosión de esta aleación base níquel a esta temperatura. A 900°C aunque su velocidad de corrosión es baja la zona afectada debajo de la interfase metal/costra es de extensión considerable. A esta temperatura la oxidación parece gobernar el mecanismo de deterioro.

- El acero 446 sólo presentó ataque interno a temperaturas entre 785°C y 825°C, a las cuales desarrolló las más altas velocidad de corrosión de corrosión en el intervalo

de 600°C a 900°C (ver Fig. 6.21). A estas temperaturas exhibió tanto oxidación interna como sulfidación, el ataque interno más serio corresponde a la temperatura a la que presentó la mayor cantidad de corrosión. De las cuatro aleaciones evaluadas en el depósito de índice 0.55 en este intervalo de temperatura, fue la única que no mostró ataque interno a 900°C.

- La aleación FeCrAl MA956 presentó ataque interno a partir de los 805°C, lo cual sugiere la buena estabilidad de la aleación a temperaturas elevadas. A 805°C y 825°C desarrolló tanto oxidación interna como sulfidación (Figura 6.57), mientras que a 900°C sólo se observó oxidación interna. También en este caso, la profundidad de ataque interno se incrementó con la temperatura. Sin embargo, a diferencia de las otras aleaciones, no presentó ataque interno a la temperatura a la que desarrolló la mayor velocidad de corrosión, lo cual sugiere que el mecanismo de ataque a 785°C (ya las temperatura menores a ésta) es básicamente corrosión por los compuestos de vanadio.

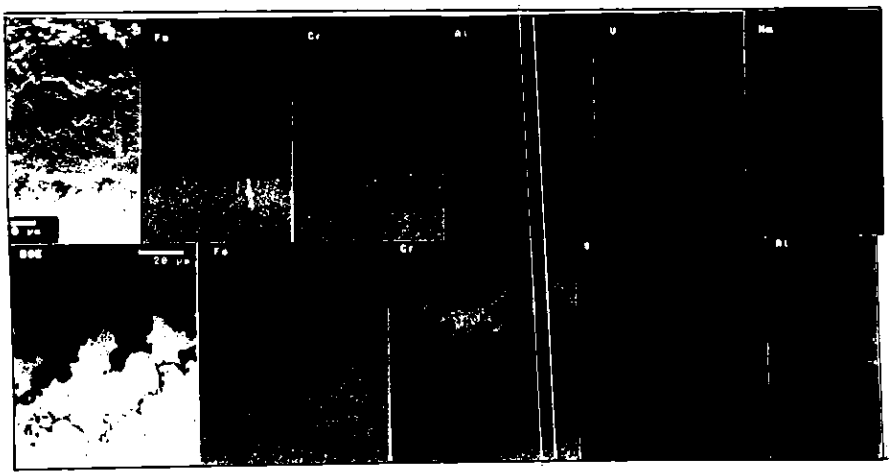


Figura 6.57 Estructura de la costra desarrollada por la aleación MA956 a 805°C, la temperatura a la que exhibió la más alta velocidad de corrosión en el depósito con índice 0.55. Aluminio se encuentra en las protrusiones de óxido que entran al metal y formando parte de la capa defectuosa de óxido, así como en aquellas que siguen los límites de grano, en donde parece asociado a azufre en la forma de Al_2S_3.

De las observaciones anteriores puede concluirse que las aleaciones más afectadas por el depósito con mayor contenido de azufre fueron las que contienen níquel, mientras que las aleaciones Fe-Cr mostraron un ataque interno de menor magnitud. Los resultados confirmaron que el proceso de corrosión por depósitos que contienen sulfatos involucra sulfidación (por supuesto, hasta temperaturas menores a la de la descomposición de los sulfatos), y que las aleaciones que contienen Ni son más susceptibles que los aceros ferríticos[113, 189]. Esta es la razón por la que las aleaciones base Fe son recomendadas cuando hay azufre en el ambiente en que operará el componente. En parte, el mejor comportamiento es atribuido al alto punto de fusión (965°C-988°C) del eutéctico del sulfuro de Fe[189], comparado con el del eutéctico del

sulfuro de Ni (645°C-650°C) que pueden formar las aleaciones que contienen una apreciable concentración de Ni.

El proceso de sulfidación involucra la interacción del metal con el medio ambiente para formar una costra que contiene sulfuros. La cinética de este proceso son mucho más rápidas que las de oxidación en O_2 o en aire, debido a que las costras que contienen sulfuros son más defectuosas y tienen puntos de fusión más bajos y menor estabilidad que las de óxidos. Con el tiempo, los iones azufre pueden difundir a través de la costra, elevando el potencial de azufre en la interfase metal/óxido, y cuando esta actividad es bastante alta, puede ocurrir sulfidación interna. En la Figura 6.58 se presenta el aspecto de la zona subyacente a la interfase metal/costra de una probeta de la aleación RA 330 expuesta a 785°C durante 125 horas. A esta temperatura esta aleación exhibió corrosión catastrófica en los ensayos de 250 horas. La imagen obtenida con la señal de electrones retrodispersados y los mapas de rayos x de los principales elementos aleantes, y de S y V, son muy explícitas en cuanto a la corrosión catastrófica que experimentó esta aleación, ya que muestran una amplia zona sulfidada y oxidada. La costra de óxido interno está constituida principalmente por óxidos y vanadatos metálicos. El fisuramiento de la costra es indicativo de la formación de óxidos no protectores, y está asociada a la corrosión catastrófica exhibida por esta aleación a esta temperatura. Una capa rica en vanadio en la interfaz metal/costra, y la presencia de óxidos metálicos (Cr, Fe, Ni) re-precipitados arriba de ella, indican que un mecanismo de oxidación acelerada debido a la disolución de los óxidos metálicos está involucrado en la degradación del material[322]. A partir de los mapeos de rayos x de Cr y S obtenidos en la zona empobrecida en Cr que se observa debajo de la interfaz metal/costra, se concluye que se desarrolló un mecanismo que involucra sulfidación seguida por oxidación, así como la presencia de zonas en el interior del sustrato metálico que están constituidas por óxido de cromo (indicadas por una flecha), las cuales son una consecuencia de la precipitación masiva de sulfuros. La micrografía correspondiente a 785°C que se incluye en la Figura 6. 27 muestra en mayor detalle la 'red' de sulfuros de cromo en una región que incluye la zona empobrecida en cromo y el metal sano. La concentración más alta en el fondo de la zona sulfidada es evidencia de que el proceso de sulfidación se auto mantiene operando a esta temperatura. La entrada de oxígeno (como resultado de la mayor estabilidad del óxido) provoca la descomposición de los sulfuros de cromo, lo cual resulta en que los átomos de azufre sean liberados para continuar participando en reacciones de sulfidación[149]. Esta evidencia sugiere que la alta velocidad de corrosión desarrollada por esta aleación a 785°C y 805°C, es un resultado de la ocurrencia simultánea de ambos procesos: sulfidación intergranular y oxidación acelerada. Esta última es una consecuencia de la precipitación de sulfuros, proceso que produce el empobrecimiento en cromo de las fronteras de grano, el cual las hace más susceptibles a oxidación. Sulfidación es un proceso que tiende a exhibir una cinética catastrófica y altas velocidades de desgaste metálico. En particular es especialmente peligrosa para aleaciones que contienen níquel en cantidades apreciables[263].

Por otro lado, los iones metálicos en solución, e.g. Mn, pueden difundir hacia afuera de la aleación a través de la costra, para formar sulfuros externos cuando se ha

alcanzado una actividad química suficientemente alta[263], o pueden precipitar en fronteras de grano como sulfuros metálicos, como fue observado en la probeta de la aleación RA 330 expuesta a 900ºC al depósito con mayor contenido de azufre (Figura 6.59). La Figura muestra el efecto combinado de dos mecanismos de corrosión por cenizas de combustóleo: sulfidación intergranular causada por corrosión en caliente y corrosión inducida por vanadio. Los mapeos de rayos x de V, Cr, S y Mn muestran que la mayoría de los productos de corrosión se encuentran en los límites de grano, y consisten en sulfuros de Cr y Mn, óxido de cromo y vanadatos de cromo y Mn. Al parecer los sulfuros de cromo sirven como sitios de nucleación para la oxidación selectiva del cromo en los límites de grano. El mapeo de Cr también revela empobrecimiento de este elemento en la vecindad de los precipitados debido al proceso de sulfidación. Se advierte la presencia de una costra de óxidos metálicos (Fe, Cr, y Ni) a través de la cual ha difundido el vanadio para ocasionar corrosión intergranular.

Página 246 ↷

Figura 6.58. Aspectos microestructurales de la aleación 35Ni19Cr expuesta por 125 horas a 785C. La costra externa de óxido está constituida principalmente por óxidos y vanadatos metálicos. El fisuramiento de la costra es indicativo de la formación de una costra de óxidos no protectores, los cuales son responsables de la corrosión catastrófica exhibida por esta aleación. Una capa rica en vanadio en la interfase metal/costra, y la presencia de óxidos metálicos (Cr, Fe, Ni) que han re-precipitado arriba de ella, indican que un mecanismo de oxidación acelerada está involucrado en la corrosión del material. Como es evidente de los mapas de rayos x de Cr y S en la zona empobrecida en cromo debajo de la interfase metal/costra, también está presente un mecanismo que involucra sulfidación. La alta concentración de azufre en el fondo de la zona sulfidada es evidencia de que el proceso de sulfidación es de naturaleza autosostenida a esta temperatura. También se observaron en el interior del material zonas (indicadas con una flecha) en las que hay óxidos de cromo.

Página 247 ↷

Figura 6.59. Corrosión inducida por vanadio, oxidación interna y precipitación de sulfuros de manganeso en los límites de grano. Aleación RA 330 expuesta a 900°C al depósito con índice V/(Na +S)=0.55.

Cr
V
Fe
S
Ni
1000 Å

El microanálisis realizado a los sulfuros precipitados en las diferentes aleaciones mostró que éstos tenían una composición cercana a la de CrS, ya que los resultados del análisis indicaron que éstos contenían, en promedio, 44.5 % S y 55.5 % Cr (debe considerarse que como sus dimensiones están en el rango de 0.6 - 4 μ, parte del cromo revelado por el análisis proviene de la matriz metálica). Un espectro de rayos x típico de estas fases se presenta en la Figura 6.60.

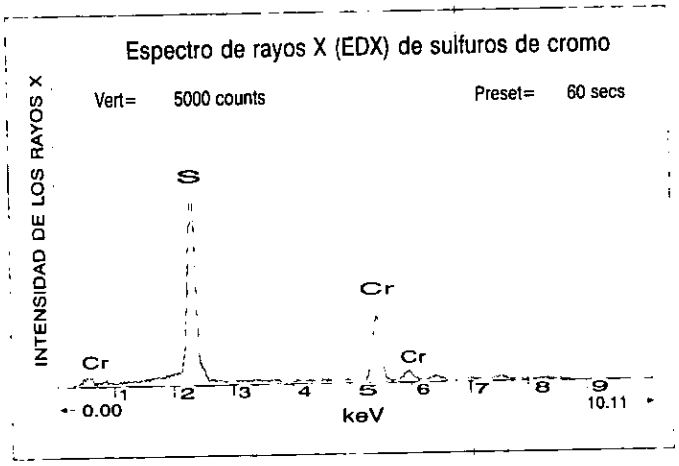


Figura 6.60. Espectro típico de los sulfuros de cromo que precipitaron en las aleaciones que exhibieron sulfidación.

En la aleación In 601 se observó un óxido rico en cromo y aluminio entrando en forma columnar a la matriz en la probeta expuesta a 805°C al depósito con índice 0.55, la cual también presentó precipitación de sulfuros de cromo en límites de grano. En la Figura 6.61 se aprecia este tipo de óxido y su espectro de rayos x correspondiente.

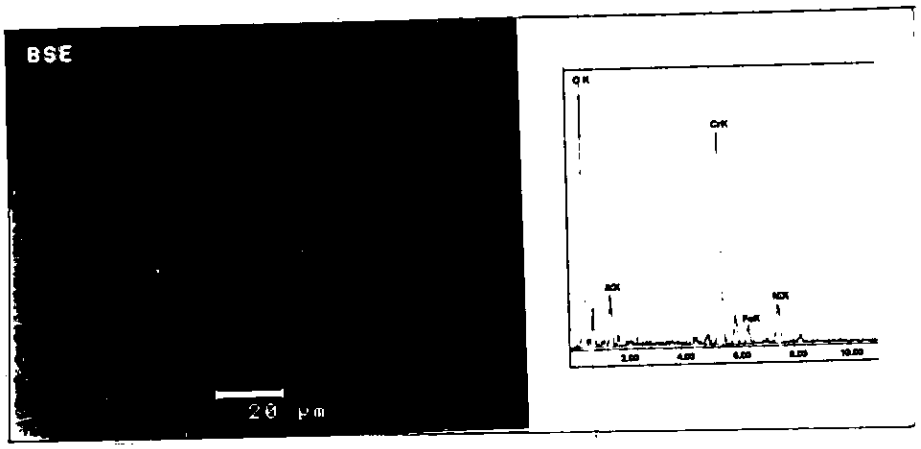


Figura 6.61 Oxidos columnares debajo de la interfase metal/costra. In 601 expuesto a 805°C al depósito con índice 0.55.

FALTA PAGINA

No. 250

052

CAPITULO 7

MICROANALISIS
Y
ANALISIS DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN

El objetivo de este estudio fue determinar el efecto de la temperatura, de la corrosividad del depósito de ceniza y de la composición de la aleación, sobre la difusión de los aleantes y sobre la ocurrencia de fenómenos de degradación interna de la aleaciones. El análisis de los perfiles de concentración obtenidos a lo largo de la sección transversal de las probetas seleccionadas, en conjunto con el análisis por difracción de rayos X de las costras de productos de corrosión, aportaron información que permitió establecer las características de los principales mecanismos de deterioro metálico involucrados en el proceso global de corrosión por cenizas.

7.1 Microanálisis de la Sección Transversal de las Probetas Corroídas.

El objetivo de este estudio fue obtener los perfiles de concentración de los principales elementos aleantes y de los elementos de las cenizas relevantes para el proceso de corrosión, a lo largo de la sección transversal de cada una de las probetas sujetas a condiciones de prueba seleccionadas sobre la base de los resultados de pérdida de peso obtenidos a partir de los ensayos de corrosión. El microanálisis fue realizado sobre la sección transversal de las probetas corroídas, tanto en el metal subyacente a la interfase metal/costra como en la costra de productos de oxidación-corrosión. Las probetas analizadas fueron las de las aleaciones Inconel 601, Incoloy 800H, Incoloy MA956, RA 330 y el acero 446, expuestas a 750°C y 900°C a los depósitos de ceniza con índices de corrosividad 0.55, 1.96 y 13.85. Asimismo, se analizaron las probetas de las aleaciones Inconel 601, Incoloy MA956, RA 330 y el acero 446, expuestas al depósito con índice 0.55 a las temperaturas en el intervalo de 600°C a 900°C. La preparación de las probetas para este estudio fue descrita en la sección 3.5.3.

El microanálisis de la sección transversal de las probetas fue realizado en la Microsonda, utilizando 20 kV como voltaje de aceleración de los electrones incidentes en la muestra y corriente del haz de 70 μA. El análisis fue llevado a cabo mediante espectrometría de rayos x, utilizando la técnica de Dispersión de Energía. El sistema de microanálisis EDAX DX Prime 60 utilizado, cuenta con el algoritmo PhiZAF para corrección de los efectos de absorción, fluorescencia y número atómico, y con una rutina para el análisis automatizado de sitios preseleccionados. Se utilizaron aleaciones estándares con la misma especificación (o similares) que la de las aleaciones analizadas para ajustar el algoritmo de análisis cuantitativo. Generalmente se consideró cubrir una distancia de 200μ en el metal subyacente a la interfase metal/costra y 200μ en la zona de los productos de corrosión. Sin embargo, si las condiciones de la muestra lo ameritaron, en algunas probetas se analizaron hasta 400μ dentro del metal. La proximidad entre punto y punto analizado en la zona del metal, dependió de las características del deterioro que exhibía cada muestra, ya que, por ejemplo, se realizó cada 2.5μ en las muestras que exhibían sulfidación, oxidación o severo empobrecimiento en cromo, y cada 5 micras en las otras probetas o en el resto de la zona que no presentaba degradación interna. En la costra de productos de oxidación-corrosión el análisis se hizo cada 5μ - 10μ, dependiendo de las características de la costra. Como regla general, el análisis fue más minucioso en la vecindad de la interfase metal/costra, ya que es la zona de mayor importancia en el estudio del fenómeno de corrosión.

En las gráficas que se presentan en esta sección, el 0 corresponde a la interfase metal/costra, los valores positivos en el eje x a la zona del metal, mientras que los valores negativos corresponden a la distancia a la interfase de los puntos analizados en la zona de los productos de corrosión. Cabe mencionar que niveles de concentración de azufre hasta del ≈ 0.2 % en peso, aunque por completez se hayan graficado, deben

ser considerados con reserva, ya que el software da valores de ese orden en espectros en los que el pico de azufre no se distingue del ruido de fondo.

En la primera sección de esta parte del capítulo se presenta el análisis de los perfiles de concentración obtenidos para cada una de las aleaciones indicadas en el primer párrafo. Las gráficas correspondientes se han incluido en el **Apéndice D**. En cada una de las Figuras se puede comparar la concentración de los elementos analizados a lo largo de una línea perpendicular a la interfase metal/costra. En las siguientes secciones se presentan gráficas en las que se consideraron solamente los perfiles de concentración de Cr y Al para comparar el efecto de la temperatura y de la corrosividad del depósito sobre el comportamiento de difusión y de precipitación de estos elementos.

7.1.1 Perfiles de Concentración de los Principales Elementos Aleantes y de S, V y O.

En esta sección se presenta un análisis de los resultados más relevantes obtenidos del microanálisis realizado a cada una de las aleaciones:

Aleación austenítica RA 330:

Las imágenes de electrones (secundarios o retrodispersados) que muestran la línea a lo largo de la cual se realizó el microanálisis se presentan en la Figura 7.1. Las gráficas correspondientes a esta aleación se presentan en las Figuras D.1 a D.6. Las Figuras D.1 a D.5 muestran los perfiles de concentración de Ni, Fe, Si, Cr, S, V, y O en la sección transversal de las probetas expuestas al depósito con índice 0.55, a las temperaturas de 600°C, 675°C, 715°C, 750°C y 900°C, respectivamente. La Figura D.6 incluye el perfil de la probeta expuesta a 750°C al depósito con índice 13.85. Como se mostró en las Figuras 6.5 y 6.6, las probetas de esta aleación se consumieron totalmente en el depósito con índice 1.96 y 13.85, tanto a 750°C como a 900°C, y en el depósito con índice 0.55 a las temperaturas de 785°C y 805°C. Debe señalarse que las otras dos probetas expuestas a esta última condición de prueba se encontraron consumidas al final del ensayo de corrosión, mientras que la destinada al estudio de microanálisis aún tenía un pequeño espesor, ya que su espesor original era mayor al de las otras. Los aspectos más relevantes mostrados por los perfiles obtenidos de las probetas de esta aleación son los siguientes:

- A 600°C en el depósito con índice 0.55, la aleación no presenta empobrecimiento en ninguno de sus principales aleantes (Fe, Cr, Ni, Si) y forma una costra gruesa en la que se aprecian dos capas principales entre el metal y la capa externa rica en vanadio (Fig. 7.1a). La capa más próxima a la interfase se aprecia con más fisuras que la otra, y los perfiles de la Fig. D.1 indican que ella contiene sulfatos metálicos (mayoritariamente de cromo junto a la interfase y de níquel encima de éstos), los cuales son la causa de su falta de integridad. La segunda capa, un poco más

compacta que la anterior, está constituida por óxidos y vanadatos metálicos. Silicio difunde para formar parte de la costra en la zona más próxima al metal.

- A 675°C en el depósito con índice 0.55, la Figura D.2 muestra que la aleación presenta una zona de ≈ 25 μ en la que se aprecia la presencia de sulfuros de cromo y del consecuente empobrecimiento en Fe, Cr y Si (hasta valores del ≈ 11%, 2% y 0.5% en peso, respectivamente). A esta temperatura el vanadio ha llegado hasta la interfase metal/costra, y la zona de la costra próxima a ésta contiene óxidos de Fe, Cr y N, y, probablemente, V disuelto en la red del óxido (5% - 10% en peso).

- A 715°C en el depósito con índice 0.55, la aleación RA 330 presentó el primer pico en la gráfica de velocidad de corrosión contra temperatura (Fig. 6.21). La Figura D.3 muestra que la aleación presenta una zona de ≈ 40 μ (más profunda que a 675°C), en la que se aprecia un nivel de empobrecimiento en Fe y Si similar al determinado en la probeta expuesta a 675°C, y poco mayor en Cr (hasta ≈ 12%, 0.6% y 1.5% en peso, respectivamente), así como la presencia de sulfuros de cromo. Los perfiles de vanadio y cromo en los productos de corrosión en la zona junto a la interfase metal/costra tienen la misma tendencia, lo cual sugiere que el óxido de cromo parece tener incorporado en su red ≈ 5% en peso de V. El silicio difunde para formar parte de un delgado óxido próximo a la interfase, el cual parece contener además sulfuros metálicos, principalmente de cromo. La presencia de esta capa de sulfuros está relacionada con el incremento en la velocidad de corrosión a esta temperatura, ya que el transporte iónico a través de costras de sulfuros es mucho más rápido que a través de Cr_2O_3[218].

- A 750°C en el depósito con índice 0.55, la Figura D.5 muestra que (al igual que la tendencia de la velocidad de corrosión - Fig. 6.21) la profundidad de la zona sulfidada y el grado de empobrecimiento en cromo y fierro son menores que a 715°C, (hasta ≈ 5% y 16%, respectivamente, y apenas 25 μ). La similar tendencia de los perfiles de Ni, Fe y Cr en las 50 micras del óxido junto a la interfase con el metal, sugieren la formación de un óxido de tipo espinel debajo de una capa de Cr_2O_3 Con V disuelto en ella (≈ 5%). En la Fig. 7.1.c se observa la morfología de la costra. Las fluctuaciones de azufre en la costra corresponden a fases de Na_2SO_4 que constituyen el depósito.

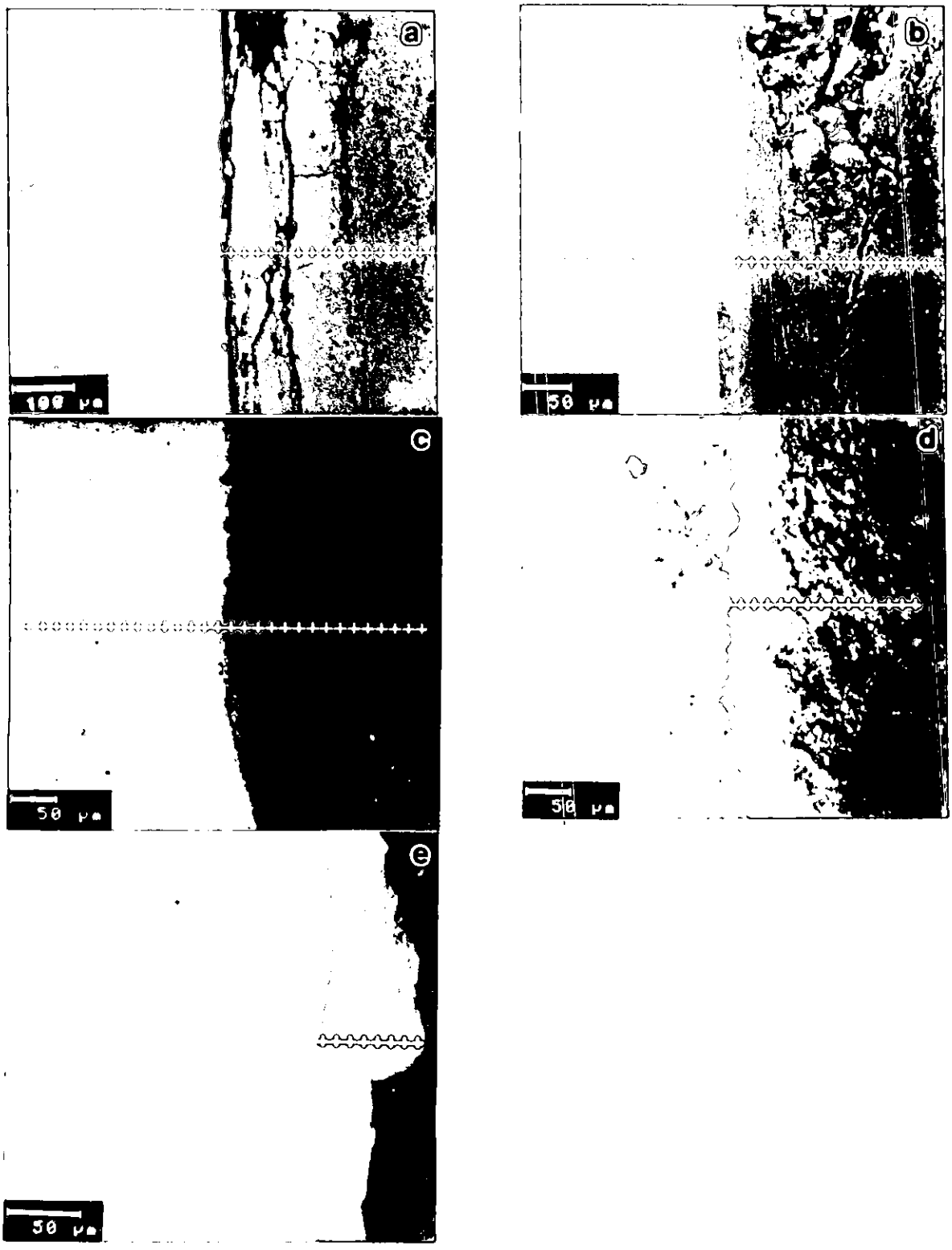
- En la Figura 7.1.d, correspondiente a la probeta expuesta al depósito con índice 0.55, se observa que a 900°C sí permanece una capa de óxido propiamente junto a la interfase metal/costra y que en el metal subyacente hay ataque interno hasta una profundidad máxima de ≈ 110 μ. El microanálisis, cuyos resultados se presentan en la Figura D.5, reveló que la concentración de cromo y fierro en la matriz alcanzó niveles mínimos de ≈ 2% y 35%, respectivamente, y que hay sulfuros de cromo en la matriz en la zona próxima a la interfase, y oxidación interna en el resto de la zona atacada, como lo sugiere el perfil de concentración de cromo. La Figura 6.59 ofrece evidencia de que también ocurrió precipitación de sulfuros de Mn. Ha sido reportado que Mn como aleante promueve la formación de óxidos de tipo

espinel que promueven la incorporación de azufre en la costra de óxido y su posterior difusión al metal[218]. Puede observarse en la Figura D.5 que la concentración de Cr disminuye en la vecindad de los límites de grano y tiene un mínimo en el límite mismo, mientras que el perfil de níquel es complementario al de cromo en el sentido de que donde la aleación se empobrece en cromo se encuentra enriquecida en níquel. Este comportamiento del cromo confirma que los caminos de difusión más rápidos para este elemento son las fronteras de grano[339, 340]. El grado de empobrecimiento en cromo en los límites de grano es menor a mayor profundidad debido a la difusión de este elemento de la matriz no sulfidada u oxidada. Sin embargo, las aleaciones austeníticas presentan bajos coeficientes de difusión de cromo, lo cual resulta en el empobrecimiento observado y, en consecuencia, en sulfidación[339]. La presencia de la capa de óxido junto a la interfase metal/costra es evidente de los perfiles de Fe, Cr y Ni en la costra de productos de oxidación-corrosión; hay una delgada capa de óxido rico en cromo en la zona más cercana al metal, y en el resto de la zona analizada las tendencias de la concentración de estos elementos son similares, lo cual sugiere que los tres están formando parte de la costra en prácticamente la misma proporción a lo largo de las primeras 150 micras al menos. Al parecer V no se encuentra en las 50 micras de óxido junto a la interfase con el metal.

- En contraste con el desempeño a 750°C de la aleación RA 330 en el depósito con índice 0.55 (el de mayor contenido de azufre), en el depósito con índice 13.85 (el de mayor contenido de vanadio) esta aleación muestra una costra compacta de productos de corrosión (Fig. 7.1.e), que el microanálisis reveló que estaba constituida por V, Fe, Cr y Ni, lo cual sugiere la disolución de los óxidos por los vanadatos de sodio (Figura D.6). Esta costra es indicativa de la corrosión acelerada inducida por los compuestos de vanadio (tanto por los vanadatos de sodio como por el pentóxido de vanadio), lo rápido del ataque se ve reflejado en el metal subyacente, el cual casi no tiene tiempo para empobrecerse en Cr y Fe, como en el caso de la exposición al depósito de ceniza con índice 0.55, ya que en este caso el nivel mínimo de cromo fue ≈ 17%, mientras que el empobrecimiento en fierro fue casi nulo.

Página 256 ↷

Figura 7.1 Aspecto de la sección transversal de las probetas de la aleación RA 330. Se indica la línea a lo largo de la cual se efectuó el microanálisis. Las micrografías a) a la d) corresponden a las probetas expuestas al depósito con índice 0.55: 600°C (a), 675°C (b), 750°C (c), 900°C (d). La e) corresponde al depósito con índice 13.85, a 750°C.


a
100 µm
b
50 µm
c
50 µm
d
50 µm
e
50 µm

Aleación austenítica Incoloy 800H:

En la Figura 7.2 se presentan las líneas a lo largo de las cuales se efectuó el microanálisis en las probetas de la aleación Incoloy 800H expuestas a 750°C a los depósitos con índices 0.55, 1.96 y 13.85, y a 900°C al depósito con índice 0.55. Los resultados se presentan en las Figuras D.7 a D.12. Entre lo más relevante puede mencionarse lo siguiente:

- A 750°C en el depósito con índice 0.55, el frente de corrosión es menos uniforme y la profundidad de la zona sulfidada es mayor que en el caso de la aleación RA 330, la cual tiene un contenido de cromo similar al del Incoloy 800H, aunque 4% más níquel (Figura 7.2a). En este caso la profundidad de la zona empobrecida en Fe y Cr y sulfidada es del orden de las 110 μ, y los niveles mínimos de cromo son $\approx$ 2% y 21%, respectivamente. En general, se determinó que la mayoría de los precipitados eran sulfuros de cromo, aunque algunos de ellos eran óxidos de aluminio. Sin embargo, esta aleación desarrolló bajo estas condiciones de prueba una velocidad de corrosión bastante más baja que la aleación RA 330 y esto se ve reflejado por la pendiente del perfil de cromo en el metal, la cual es menor en el caso del In 800H (Figura D.7). Esta velocidad de corrosión más lenta también es evidente de la estructura de la costra de productos de corrosión, ya que en ella se observa que se formaron sucesivas capas de óxido muy ricas en cromo (con hasta 60% en peso de Cr) y, como consecuencia del empobrecimiento de la matriz en este elemento, éstas se encuentran en forma alterna con capas de óxido ricas en fierro y aluminio (aunque éste en la proporción en la que se encuentra como aleante). Junto a la interfase metal/costra se advierte una delgada capa de óxido rico en cromo, con sulfuros disueltos en ella como puede apreciarse en la Figura 7.3. Al parecer el vanadio se encuentra en mayor concentración en las zonas con alto contenido de fierro, lo cual sugiere que la solubilidad de V en costras ricas en Fe es mayor que en aquellas de alto contenido de Cr.

- A 900°C en el depósito con índice 0.55, el frente de corrosión es más uniforme que a 750°C, y el ataque interno consiste en una ligera oxidación interna de tipo intergranular, en la cual aluminio es oxidado selectivamente (Figura 7.2b y 7.3). Esta oxidación interna del Incoloy 800H ha sido reportada por otros autores que han estudiado esta aleación en atmósferas oxidantes a 1000°C[341]. También se observa una capa compacta de óxido próxima a la interfase con el metal, la cual contiene vanadio (además de Fe, Cr, Ni y Al) a partir de las $\approx$ 15 μ. Los perfiles de concentración que se muestran en la Figura D.8 indican que a esta temperatura el Incoloy 800H sólo presenta empobrecimiento de la matriz en cromo (hasta $\approx$ 4 % en peso) en una zona de $\approx$ 65 μ de extensión.

- A 750°C en los depósitos con índice 1.96 y 13.85, el frente de corrosión es más uniforme que en el caso de la exposición al depósito con índice 0.55 (Figura 7.2c y 7.2d). En ambos casos, la extensión de la zona empobrecida en cromo es apenas perceptible (< 3 μ) y la concentración de cromo disminuyó hasta 14 - 15 % en peso.

Tres diferencias importantes se observan entre ambas probetas, una en el metal:

1. El empobrecimiento en fierro de la matriz metálica solo se observó en la probeta más corroída (hasta 33% en peso).

y dos entre las costras de productos de corrosión resultantes de la exposición al depósito con índice 1.96 (el más corrosivo de los dos de alto vanadio evaluados a esta temperatura -ver Figura 6.55-) y la formada por reacción con el depósito de índice 13.85:

1. la zona próxima al metal es más rica en fierro, lo cual tiene relación con el empobrecimiento en este elemento sólo en este depósito (compárense la concentración de fierro en ambas costras) , y

2. esta costra contiene sulfuros en la zona adyacente al metal (nótese el nivel de este elemento en ambas costras). Al parecer estos sulfuros son de níquel (a juzgar por el perfil de Ni y S), por lo que es muy probable que éstos jueguen un papel importante en el mecanismo de corrosión acelerada causado por este depósito a 750°C a las aleaciones que contienen níquel, a través de la formación del eutéctico Ni-NiS de punto de fusión menor (645-650°C) al de la temperatura de prueba.

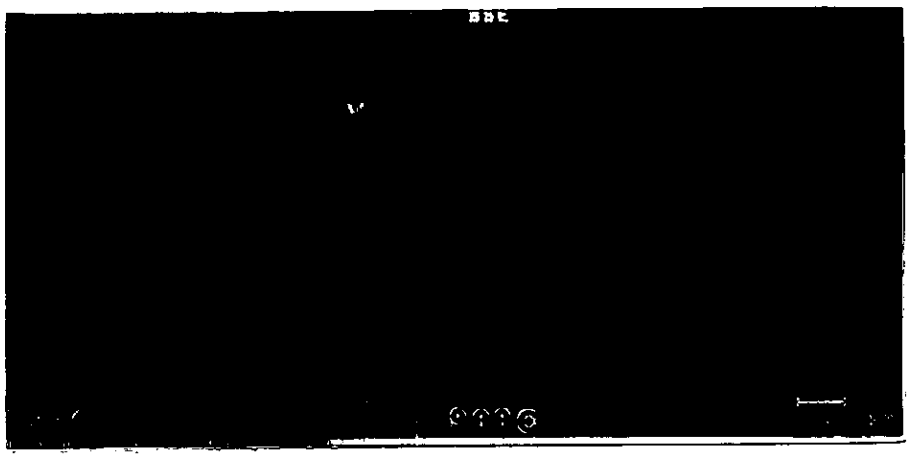


Figura 7.3 Presencia de sulfuros de cromo tanto en el metal como incorporados en la costra de óxido y de oxidación interna intergranular en las probetas del Incoloy 800H expuestas a 750°C y 900°C al depósito.

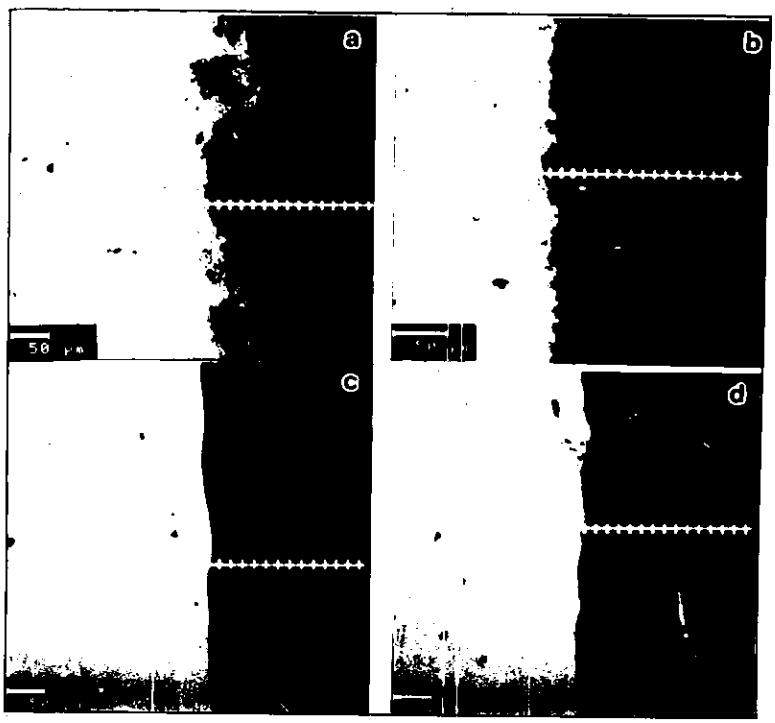


Figura 7.2 Aspecto de la sección transversal de las probetas de la aleación Incoloy 800H. Se indica la línea a lo largo de la cual se efectuó el microanálisis. Las micrografías a) y b) corresponden a las probetas expuestas al depósito con índice 0.55: 750°C (a), 900°C (b), mientras que las c) y d corresponden a las probetas expuestas a 750°C a los dos depósito con alto contenido de vanadio, de índice 1.96 (c) y 13.85 (d).

Aleación base níquel Inconel 601:

En las micrografías de la Figura 7.4 se presenta la zona en la que se llevó a cabo el microanálisis de la sección transversal de cada una de las probetas de la aleación Inconel 601. Los resultados del estudio se han incluido en las Figuras D.11 a D.21. Los aspectos más relevantes, presentados por tipo de depósito de ceniza son los siguientes:

1. Depósito con alto contenido de azufre (índice V/(Na+S) =0.55):

- A 600°C, se observó que no hay ataque interno (Figura 7.4a), y que la zona empobrecida en fierro y cromo es pequeña (5μ, ≈ 9% y 8%, respectivamente). La costra de productos de corrosión próxima a la interfase metal/costra parece estar formada por óxidos y vanadatos metálicos (Figura 7.14).

- A 675°C se observó que había zonas en las que el depósito de ceniza se encontraba prácticamente junto a la interfase, mientras que en otras sí se había logrado desarrollar una delgada capa de óxido (Figuras 7.4b y 7.4c). El microanálisis se efectuó en ambos tipos de zonas, y se le denominó zona 1 a la primera y 2 a la segunda (Figura D.12). El tipo de depósito adyacente al metal en la zona 1 era sulfato de sodio, cuya presencia se aprecia como zonas más oscuras en la imagen de electrones retrodispersados que se presenta en la micrografía 7.4b. La matriz estaba un poco más empobrecida en Cr y Fe en la zona 2 (12 μ, hasta ≈ 1.6 % y 6.6 %, respectivamente), que en la zona 1 (5 μ, hasta ≈ 3 % y 11 %, respectivamente), de modo que la zona del metal subyacente a la interfase alcanza concentraciones de níquel hasta de 81% en la zona 1 y 89% en la zona 2. En ambas zonas se observaron sulfuros de cromo. Aparentemente, a esta temperatura los compuestos de vanadio en la costra de la zona 2 inducen una oxidación acelerada que propicia la formación del óxido, resultando en un frente de corrosión relativamente uniforme, mientras que en la zona 1 el sulfato de sodio propicia la disolución metálica (pues en el frente de corrosión se aprecian como pequeñas picaduras) probablemente mediante la formación de alguno de los eutécticos Ni-NiS ó Na_2SO_4-$NiSO_4$, ya que ambos tienen puntos de fusión menores a 675°C (645°C y 671°C, respectivamente, ver Apéndice A).

- A 715°C el grado de empobrecimiento es menor que a 600°C y 675°C, ya que solo alcanza una profundidad de 5 micras en las cuales el cromo desciende hasta 17% el cromo y el fierro hasta 12%. Los perfiles de la Figura D.13 sugieren que junto a la interfase metal/costra permanece una delgada capa de óxido rico en cromo, y que el resto de la costra parecen ser vanadatos metálicos, lo cual permite concluir que hasta esta temperatura el mecanismo de corrosión gobernante es el de corrosión por vanadio (oxidación acelerada y disolución de óxidos protectores).

- A 750°C, la temperatura a la que esta aleación experimentó la mayor velocidad de corrosión en este depósito (Figs. 6.21 y 6.56), como puede verse en la Figura D.14 también sufrió sulfidación en una zona de extensión considerable (≈ 105 μ), por lo

que se puede deducir que a esta temperatura cambió el mecanismo de deterioro (con relación a 715°C, a la cual la sulfidación fue muy ligera). El empobrecimiento en cromo de la matriz causado por la precipitación de sulfuros de cromo alcanzó valores ≈ 1.5%, mientras que el de fierro fue más ligero, ya que sólo disminuyó hasta concentraciones ≈ 10 %. En la Figura 7.4d se observa en la costra de productos de corrosión una compacta capa adyacente a la interfase de aproximadamente 50 micras, que, de acuerdo con los resultados del microanálisis, está constituida por proporciones similares de fierro y cromo (nótese la tendencia de ambos elementos en la costra)con vanadatos de níquel entremezclados. El óxido junto a la interfase es más rico en níquel que en fierro y cromo, probablemente NiO y el espinel $(Ni,Cr,Fe)_2O_4$.

- A 785°C la velocidad de corrosión es menor que a 750°C y, como puede verse en la Figura D.15, menor es también la profundidad de la zona sulfidada (≈ 40 μ), así como el grado de empobrecimiento de la matriz en cromo (≈ 2.6 % en peso). No ocurre así con el empobrecimiento en fierro el cual disminuye hasta valores ≈ 5.6 %, menor al determinado a las temperaturas de prueba en el intervalo de 600°C a 750°C, a las cuales la concentración de este elemento estuvo entre 8 y 12%. Este dato sugiere que la oxidación a alta temperatura juega un papel importante en el mecanismo de corrosión a partir de esta temperatura. En la Figura 7.4e se aprecia una capa de óxido relativamente compacta próxima a la interfase metal/costra, que el microanálisis indica que es rica en níquel, fierro y cromo con pequeñas cantidades de vanadio en las primeras micras y significativas en el resto de la costra.

- A 805°C, como puede apreciarse en la Figura D.16, los resultados son muy parecidos en cuanto a tendencia a los de 785°C (ver micrografía 7.4f), sólo que la extensión de la zona sulfidada y el nivel de empobrecimiento es menor que a esa temperatura, ya que no alcanza más de 10 μ y ≈ 8 % en cromo. Asimismo, el empobrecimiento en fierro se incrementa un poco a esta temperatura hasta niveles ≈ 4 %, lo cual indica que la oxidación a alta temperatura esta jugando un papel importante. La magnitud de estos cambios en el metal se reflejan en la estructura de la costra, ya que se forma en la zona próxima al metal una capa de óxidos de cromo, fierro y níquel (con proporciones en % en peso similares de estos elementos, solo más rica en cromo en las primeras micras junto a la interfase). Puede verse en la Figura D.16 que los perfiles de níquel y fierro siguen casi la misma tendencia, lo cual sugiere que difunden a velocidades muy similares.

- A 900°C, la Figura 7.4g muestra que a 900°C el metal subyacente a la interfase metal/costra experimentó oxidación interna, tanto intergranular como intragranular (un detalle de la misma se presentó en la figura 6.46 y muy ligera sulfidación. El óxido interno en forma de agujas es básicamente Al_2O_3, mientras que el óxido intergranular es rico en cromo con pequeñas cantidades de aluminio y titanio. En cuanto a la extensión del ataque interno, la oxidación interna intragranular se observó hasta una profundidad de ≈ 45 μ, mientras que la oxidación intergranular y el empobrecimiento de la matriz en cromo se extiende ≈ 300 μ debajo de la

interfase. En la figura D.17 se observa que, a diferencia de las temperaturas de prueba más bajas, en las primeras ≈ 80 μ debajo de la interfase la matriz tiene una concentración de cromo casi constante, ≈ 1.5 - 1.7 % en peso, y que en esa zona ésta se encuentra enriquecida en fierro y níquel. Este hecho sugiere la oxidación selectiva de cromo para formar la compacta y relativamente gruesa capa de óxido adyacente a la interfase metal/costra, la cual parece muy protectora a juzgar por la cantidad de corrosión exhibida por el In 601 a esta temperatura (ver Figs. 6.21 y 6.56).

2. Depósito con contenido medio de azufre y alto contenido de vanadio (índice V/(Na+S)=1.96):

- Como se observa en la Figura 7.4h, a 750°C se formó una costra compacta de productos de corrosión constituida por óxidos y vanadatos de Fe, Cr y Ni, en la cual la parte más próxima al metal es más rica en níquel (con una pequeña proporción de aluminio. La zona empobrecida en cromo y fierro (≈ 9.7 y 9.9 %, respectivamente) como consecuencia del proceso de oxidación inducida por los compuestos de vanadio tiene una extensión ≈ 25 μ (Figura D.18).

- A 900°C, se observa oxidación interna del In 601 (figura 7.4i), extendiéndose la de tipo intergranular hasta ≈ 50 μ. Puede apreciarse que la aleación ha formado una gruesa costra de productos de corrosión indicativa de la alta velocidad de corrosión que experimentó en este depósito a esta temperatura. También se incrementa el empobrecimiento en cromo y fierro de la matriz, con relación al determinado a 750°C (≈ 7.8 y 6.4 %, respectivamente), este es muy pronunciado en las primeras 5 micras, y ligero en las próximas 100 micras, a partir de las cuales se recupera el nivel de cromo de la aleación (Figura D.19). La tendencia de los perfiles de fierro y cromo, y de vanadio y níquel en la costra son muy similares, lo cual sugiere su presencia en una fase común, posiblemente $FeCr_2O_4$ y $Ni_2V_2O_7$, respectivamente.

3. Depósito con bajo contenido de azufre y alto contenido de vanadio (índice V/(Na+S)=13.85):

- a 750°C se observa en la interfase metal/costra una zona de corrosión nodular en la cual no es precisamente clara una interfase propiamente dicha (Figura 7.4j), y una costra gruesa y compacta de productos de oxidación-corrosión. Los perfiles de concentración que se incluyen en a Figura D.20 indican que la zona adyacente al metal (≈ 60 μ) consiste de óxidos de los principales aleantes, mayoritariamente de cromo en las primeras 20 micras, con pequeñas cantidades de vanadio (probablemente como vanadatos metálicos); en el resto de la zona analizada la cantidad de óxido es menor y en ella parecen haberse formado básicamente vanadatos metálicos. La zona donde el empobrecimiento de cromo y fierro es más severo (≈ 12% y 9%, respectivamente) no se extiende más de 8 micras, y a partir de allí la aleación recupera paulatinamente su nivel original.

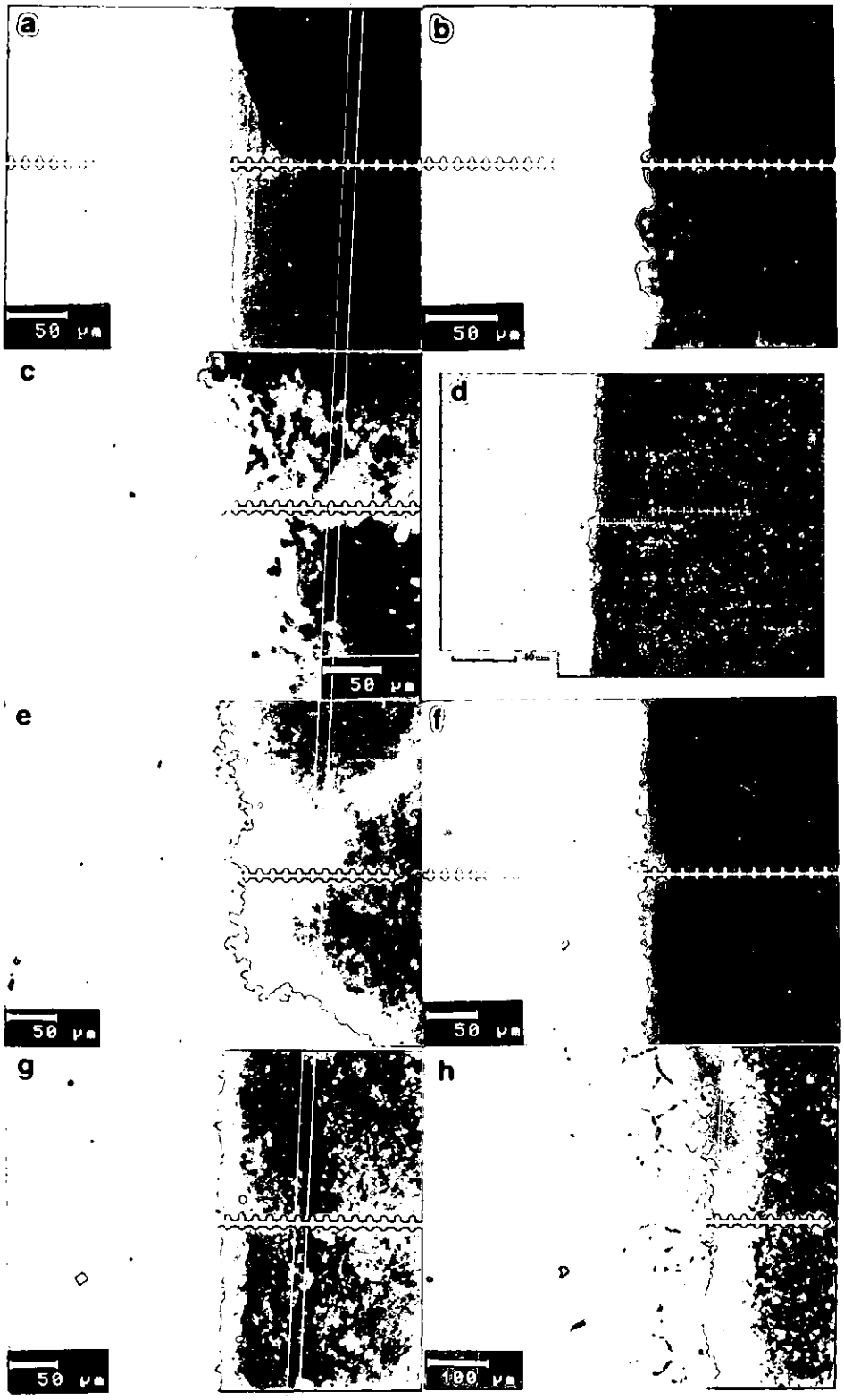
- a 900°C, en la Figura 7.4k se observa que el frente de corrosión es muy uniforme, a diferencia del observado en la probeta expuesta a 750°C a este depósito. De acuerdo con los perfiles de concentración mostrados en la Figura D.21, la aleación exhibe una zona de poco menos de 20 micras en la que el mínimo nivel de cromo y fierro es solo 1% menor que el de la aleación sana. El óxido adyacente a la interfase es rico en cromo y níquel (y un poco de aluminio). El bajo nivel de empobrecimiento en cromo y fierro sugiere que el mecanismo gobernante en este depósito a 900°C es la disolución metálica por los compuestos fundidos de vanadio (este depósito contiene una proporción considerable de pentóxido de vanadio, el cual funde a temperatura en el intervalo de 670°C-690°C).

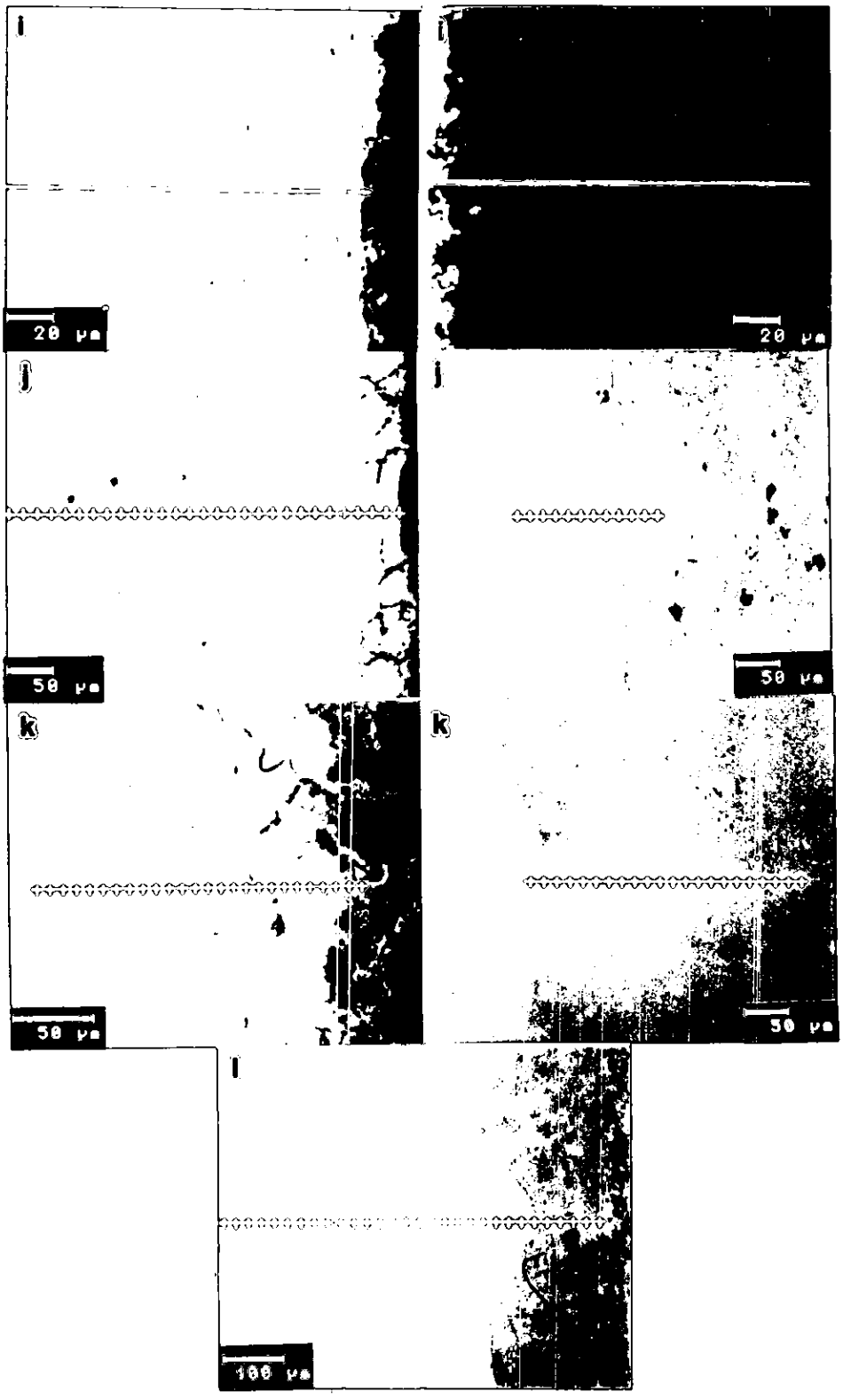
Página 265 ↷

Figura 7.4 Aspecto de la sección transversal de las probetas de la aleación Inconel 601 expuestas al depósito con índice V/(Na+S) = 0.55. Se indica la línea a lo largo de la cual se efectuó el microanálisis. a) 600°C; b) 675°C, zona 1; c) 675°C, zona 2; d) 715°C, e) 750°C; f) 785°C, g) 805°C, h) 900°C.

Página 266 ↷

Figura 7.4 Cont. Las micrografías i) y j) corresponden a las probetas expuestas a 750°C y 900°C, respectivamente, al depósito con índice 1.96, mientras que las k) y l) corresponden a las probetas expuestas a 750°C y 900°C, respectivamente al depósito con índice V/(Na+S)= 13.85.


a
50 µm
b
50 µm
c
50 µm
d
e
50 µm
f
50 µm
g
50 µm
h
100 µm


i
20 µm
j
50 µm
k
50 µm
i
20 µm
j
50 µm
k
50 µm
l
100 µm

Acero ferrítico inoxidable 446:

En la Figura 7.5 se presenta el aspecto de las zonas en las que se efectuó el microanálisis de la sección transversal de las probetas del acero 446, expuestas a los depósitos de ceniza con índices V/(Na+S) = 0.55, 1.96 y13.85. En las Figuras D.22 a D.29 se presentan los perfiles de concentración obtenidos en el estudio por microanálisis; en los correspondientes a cromo fue usual encontrar picos en la concentración en el metal de este elemento que correspondieron a los precipitados ricos en cromo mostrados en la Figura 6.52. A continuación se describen los aspectos más relevantes de la zona cercana a la interfase metal/costra en cada tipo de depósito de ceniza :

1. Depósito con alto contenido de azufre (índice V/(Na+S) =0.55):

- A 675°C el acero no muestra ataque interno (ver Figura 7.5a), sólo una pequeña zona empobrecida en cromo ($< \approx 10$ μ), en la cual la concentración de este elemento disminuye hasta ≈10%. En la costra de productos de corrosión la Figura D.22 muestra que junto a la interfase metal/costra permanece una capa de óxido rica en cromo, en la que la proporción Cr/Fe es casi 3 veces la que hay en el metal, y en la que hay una cantidad de vanadio no mayor al 5%. Los perfiles de cromo, fierro y silicio sugieren que hay una capa de óxido rica en silicio entre dos que tienen alta concentración de cromo (la cercana al metal) y hierro.

- A 750°C, la zona empobrecida en cromo es más profunda que a 675°C, ya que se extiende hasta ≈ 50 μ, y alcanza niveles ≈ 16%. Los perfiles de Fe, Cr, S, y O sugieren que próxima a la interfase hay una zona con sulfuros de fierro y cromo (Figura D.23).

- A 785°C se observó en el metal una zona empobrecida en cromo de mayor magnitud, en la que precipitaron sulfuros, y óxidos de fierro, cromo y silicio (≈ 85 μ). El cromo alcanza en esa zona concentraciones tan bajas como 2.5% en el metal, mientras que el silicio disminuye hasta la mitad de su concentración original. En la zona del metal empobrecida en cromo se observó la precipitación de sulfuros de cromo y óxidos de silicio. Asimismo, cromo se encuentra en la costra en mayor concentración en la zona adyacente al metal formando óxido en el que también se encuentra fierro en una proporción casi 1:1 concentración importante. Como se observó a 675°C, hay una capa de óxido de silicio encima de la rica en Cr y vanadio se encuentra disuelto en la capa rica en Cr en no más del 5%. La presencia de V en el óxido lo hace muy defectuoso y le resta uniformidad y compacticidad a la misma[89]. Se advierte en los perfiles de Fe, Cr y V, la alternancia de capas de óxidos de Fe y Cr con la de zonas ricas en vanadio, lo cual es indicativo de la re-precipitación de estos óxidos arriba de la capa de compuestos de vanadio que estuvieron fundidos durante la exposición de la probeta a la temperatura de prueba y cuya presencia confirma el modelo de Wilson[77]. (Figura D.24).

- A 805ºC, temperatura a la cual este acero mostró la mayor velocidad de corrosión, desarrolló una capa de óxido de espesor irregular, así como oxidación interna y sulfidación de la matriz metálica (Figura D.25). Como puede apreciarse, la extensión del ataque interno se extendió hasta una profundidad de $\approx$ 125 μ. En la zona que el metal presenta corrosión intergranular, la matriz se empobreció en cromo y silicio hasta valores de 1.0% y 0.2% en peso, respectivamente. La zona debajo de la interfase metal/costra en la que el cromo se mantiene en niveles del $\approx$ 1% tiene una extensión de casi 60 micras. Aparentemente, la oxidación interna selectiva de silicio, es inducida por el agotamiento de cromo en la matriz resultado de la precipitación de sulfuros de cromo y de difusión de este elemento para formar la capa externa de óxido. A esta temperatura la cantidad de vanadio disuelto en la capa de óxido próxima a la interfase no es mayor al 5%. La proporción Fe:Cr en el óxido es mayor que a las temperaturas más bajas, lo cual es indicativo de mayor influencia de la oxidación en el mecanismo de corrosión. También se puede inferir de los perfiles de Cr, Fe y V de la Figura D.25, la presencia de óxidos de Fe y Cr re-precipitados encima de la capa de compuestos de vanadio.

- A 900ºC, la aleación presenta una extensa zona ($\approx$ 125 μ.) ligeramente empobrecida en cromo, ya que en ella la concentración de este elemento no desciende más del 19.5% en peso. También se observó un ligero empobrecimiento en silicio. Como puede verse en los perfiles de concentración de la Figura D.26 y en la micrografía correspondiente a esta temperatura en la Figura 7.5, no quedó una capa de espesor uniforme de óxido en la zona adyacente a la interfase metal/costra, sino que la costra está constituida casi totalmente por los productos de corrosión de la reacción entre los compuestos de vanadio y los óxidos metálicos, si acaso con algunas zonas conteniendo óxido de silicio mezcladas en ellos. El frente de corrosión es bastante irregular, típico de la disolución metálica por compuestos de vanadio. Este ataque por vanadio es evidente de la alta concentración de este elemento en la costra de productos de corrosión (compárese con la cantidad de vanadio en la costra desarrollada por el acero a menores temperaturas).

2. Depósito con contenido medio de azufre y alto contenido de vanadio (índice V/(Na+S) =1.96):

- A 750ºC, este fue el depósito más corrosivo para el acero 446, aunque no le provocó ataque interno, como en el caso del depósito con índice 0.55. A pesar de eso, la zona empobrecida en cromo es un poco menor ($\approx$ 35 μ.) y el nivel mínimo de cromo es un poco mayor (19.2%) a los determinados en la probeta expuesta al depósito con mayor contenido de azufre. Esto parece resultar de la rápida disolución metálica por los compuestos de vanadio. Nótese en la Figura D.27 que la concentración de cromo y fierro se mantienen casi constantes en la costra en una proporción ya cercana a la que tienen en la aleación y que siguen una tendencia similar, lo cual sugiere la formación del espinel $(Fe,Cr)_2O_4$. El V se encuentra en la zona inmediata a la interfase rica en Cr en menos del 5% en peso, pero en el resto de la costra su proporción se incrementa a 10% en promedio, lo cual apunta a la

disolución de los óxidos formados por el acero por los compuestos de vanadio (compárese las concentraciones de estos elementos en la zona de la costra de la Figura D.26).

- A 900°C, el frente de corrosión es muy similar al observado en la probeta expuesta al depósito con índice 0.55 a 900°C (Figura D.28). Tampoco en este caso se observó ataque interno, y el empobrecimiento en cromo es ligero. Hay una capa de óxidos de fierro y cromo junto a la interfase metal/costra, con las primeras 10 micras casi sin vanadio (< 2.5% en peso) y encima de ella vanadatos de fierro inmersos en el depósito de ceniza (obsérvense en la Figura 7.5h los cristales alargados).

3. Depósito con bajo contenido de azufre y alto contenido de vanadio (índice V/(Na+S) =13.85):

La probeta expuesta a 900°C a este depósito, se consumió durante la prueba. El microanálisis de la sección transversal de la probeta expuesta a 750°C se presenta en la Figura D.29. Hay una delgada zona empobrecida en cromo ($\approx$ 14 μ.) en la cual el cromo disminuye 1% del contenido original. Se advierte la presencia de un óxido rico en cromo con una cantidad de vanadio disuelto en ella un tanto mayor ($\approx$ 7%) a la observada en las probetas expuestas a esta temperatura a los otros depósitos , junto a la interfase metal/costra, y el resto de la costra está constituida por vanadatos metálicos resultado de la disolución de los óxidos (Nótese la alta concentración de vanadio en la costra después de las primeras 10 micras). Como puede verse en la Figura 7.5 el ataque es bastante uniforme y no hay ataque interno.

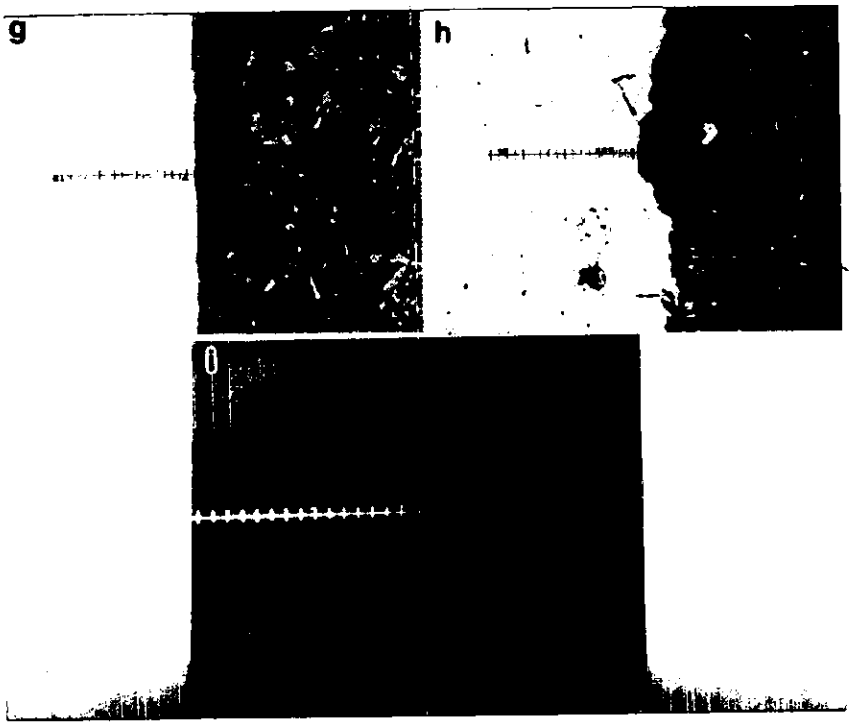
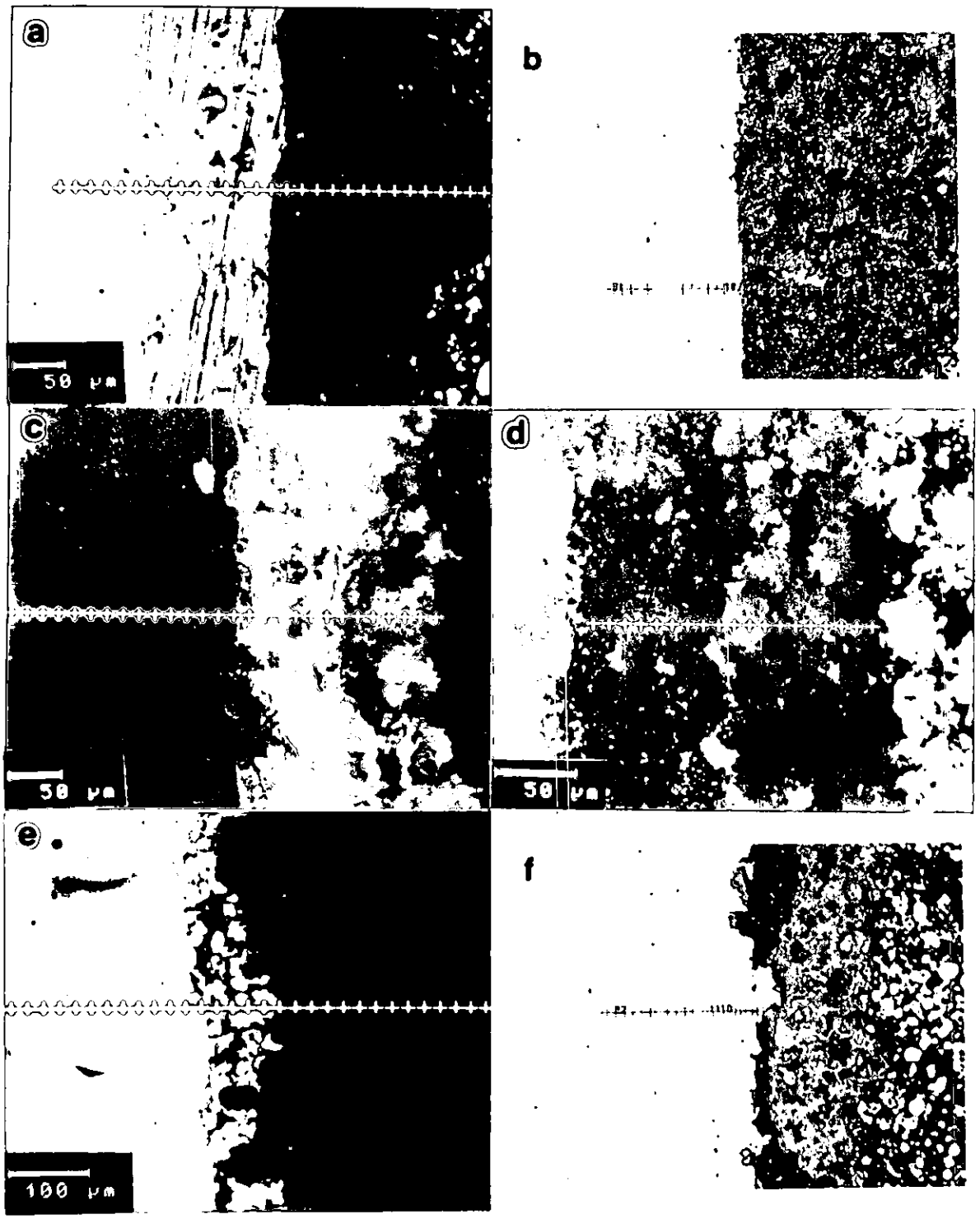


Figura 7.5. Aspecto de la sección transversal de las probetas del acero tipo 446. Se indica la línea a lo largo de la cual se efectuó el microanálisis a los dos depósitos de ceniza con alto contenido de vanadio evaluados a 750°C y 900°C. Las micrografías g) y h) corresponden a las probetas expuestas a 750°C y 900°C, respectivamente, al depósito con índice 1.96, mientras que la i) corresponde a la probeta expuesta a 750°C, respectivamente al depósito con índice V/(Na+S)= 13.85.

Página 271 ↷

Figura 7.5 Cont. Aspecto de la sección transversal de las probetas del acero tipo 446 expuestas al depósito de ceniza con alto contenido de azufre. Se indica la línea a lo largo de la cual se efectuó el microanálisis. a) 675°C, b) 750°C, c) 785°C, d) detalle del microanálisis realizado en la costra formada a 785°C, e) 805°C, f) 900°C.


a
50 µm
b
c
50 µm
d
50 µm
e
100 µm
f

Aleación FeCrAl Incoloy MA956:

En la Figura 7.6 se presenta el aspecto de la sección transversal de las probetas en la zona donde se efectuó el microanálisis. Los resultados del estudio realizado a esta aleación se presentan en las Figuras D.30 a D.40. A continuación se describen los aspectos más relevantes de la zona cercana a la interfase metal/costra en cada tipo de depósito de ceniza:

1. Depósito con alto contenido de S (índice V/(Na+S) =0.55):

- A 600ºC, esta aleación forma una costra compacta de productos de oxidación-corrosión (Figura 7.6a). En los perfiles incluidos en la Figura D.30 no se aprecia cambio en la zona del metal después de 5 micras de profundidad. En la costra, desde las 5 micras a partir de la interfase con el metal, la tendencia de los perfiles de Fe, Cr y Al es similar, lo cual sugiere que estos elementos se encuentran juntos constituyendo el óxido en la misma proporción a lo largo de la zona analizada de la costra. El aluminio muestra una concentración más elevada en la zona adyacente (5 micras) a la interfase, coincidiendo con una alta concentración de azufre, por lo que probablemente se encuentre formando una capa delgada de sulfuros. También se observaron sulfuros dentro del metal.

- A 675ºC, la aleación desarrolla una capa de óxido de mayor espesor, más compacta próxima a la interfase con el metal (Figura 7.6b) y con mayor concentración de cromo que a 600ºC (Figura D.31). El microanálisis muestra que hasta esta temperatura no hay empobrecimiento de la matriz en cromo, aunque sí una ligera disminución en la concentración de aluminio en el metal en las 5 micras próximas a la interfase. A diferencia de la probeta expuesta a 600ºC, no se observó la penetración de S al metal, probablemente debido a la costra de óxido rico en Cr (≈22%) de mayor espesor junto a la interfase metal/costra. La concentración de V en las 50 micras de la costra cercanas a la interfase con el metal disminuye paulatinamente al incrementarse el contenido de cromo en el óxido, lo cual sugiere que este elemento es más soluble en la red de óxido de fierro que en la de cromo (Nótese que en la zona de mayor concentración de cromo, la cantidad de vanadio disuelto no es mayor al 3%).

- A 750ºC, la Figura D.32 muestra que las zonas empobrecidas en cromo y aluminio son de diferente extensión, de ≈ 8 y 14 μ, respectivamente, y que el nivel de empobrecimiento también es de diferente magnitud con relación a su concentración original en la matriz metálica, ya que mientras que el cromo disminuye un 6% de éste, el aluminio llega a disminuir hasta en un 30%. A esta temperatura se observó vanadio (5%), así como una pequeña cantidad de azufre en forma de sulfuros de aluminio inmersos en la capa de óxido de cromo (Figura 6.48) en la zona próxima a la interfase metal/costra. No se presenta a esta temperatura ataque interno. La capa de óxido en esa zona tiene una menor concentración de cromo que a 675ºC (≤ 17%). También a esta temperatura los perfiles de fierro y cromo en la costra siguen la misma tendencia, formando probablemente un espinel, observándose que el

espesor de la costra de óxido es notablemente mayor que a las temperaturas más bajas. Este hecho apunta a la participación de un proceso de oxidación en el mecanismo de corrosión, el cual, como es bien sabido, se activa con la temperatura. El contenido de vanadio en la costra de óxido se encuentra entre 3% y 10%, menor cuanto mayor es el contenido de cromo en el óxido.

- A 785°C los perfiles de concentración de la Figura D.33 indican que se ha agudizado la diferencia entre el comportamiento de cromo y aluminio, ya que la zona empobrecida en estos aleantes es de ≈18 μ en el caso del cromo y de ≈ 60 μ en el del aluminio (Figura 7.6d). Al igual que a 750°C, hay diferencia en el nivel de empobrecimiento, ya que mientras cromo disminuye en el metal próximo a la interfase hasta 9% en peso (casi 50% de su concentración inicial), aluminio baja hasta 1.2% en peso (75% del inicial). La concentración de azufre es alta en la costra cercana a la interfase con el metal, pero no ocasiona ataque interno, ya que se encuentra formando sulfuros de aluminio debajo de una capa de óxido rico en cromo (Figura 6.30).

- A 805°C la costra de productos de corrosión es más delgada pero menos uniforme en espesor y de menor concentración que la formada a 785°C (Figuras 7.32e y 7.39). A esta temperatura se observa ya ataque interno (sulfidación) hasta una profundidad máxima de ≈ 65 μ (en la zona en la que se efectuó el microanálisis esta profundidad fue de 26 micras). Aluminio se encuentra como sulfuros en el fondo de las incursiones de óxido de cromo a la matriz, y de acuerdo con Wu y Rahmel [333], promueve la formación de sulfuros de cromo en los límites de grano. En la zona sulfidada el cromo disminuye hasta 1.4% y el aluminio hasta 0.4% en peso. La zona empobrecida en estos aleantes, que son los que le confieren resistencia a la corrosión, es de ≈ 70 μ en el caso del cromo y de al menos ≈ 300 μ en el caso del aluminio. Este acusado empobrecimiento en aluminio se ve reflejado en la costra en la cual se advierte a casi 150 micras de la interfase metal/costra una zona rica en aluminio y en la cual también hay una alta concentración de azufre. También en la zona adyacente a la interfase se ven asociados aluminio y azufre (nótese el incremento en ambos elementos junto al metal). La capa de óxido junto al metal contiene principalmente fierro, cromo y aluminio, estos dos últimos en mayor proporción relativa al fierro que en el metal. La disolución de V en la costra de óxido rica en cromo sigue la tendencia observada a las temperaturas más bajas.

- A 825°C, temperatura a la cual el Incoloy MA956 presentó la mayor velocidad de corrosión, la oxidación parece ser más selectiva en cromo que en aluminio, ya que el primero disminuye en la matriz hasta concentraciones ≈ 1.1% en peso (un poco menor que la determinada a 805°C), mientras que la menor concentración detectada del segundo fue de 0.8% en peso (mayor que el nivel mínimo determinado a 805°C). La extensión de la zona empobrecida en cromo es bastante mayor que a 805°C, de ≈ 340 μ, mientras que en el caso del aluminio es mayor a las 350μ. La extensión máxima de la zona que sufrió ataque interno fue de 50 micras, ligeramente menor a la observada a 805°C, observándose la precipitación de sulfuros de aluminio e incursiones de óxido al metal constituidas por óxido de cromo

con óxido de aluminio en la base (Figura 6.30). En las micrografías f) y g) se presenta la línea a lo largo de la cual se realizó el microanálisis en la costra y en el metal, respectivamente. En la 7.6f se aprecia que una zona de $\approx 25\ \mu$ junto a la interfase con el metal es compacta, mientras que el resto de óxido que se encuentra poroso contiene sulfuros metálicos. De acuerdo con los resultados del microanálisis (Figura D.35), esta costra compacta está constituida por fierro y aluminio principalmente (probablemente como el espinel $FeAl_2O_4$) en la vecindad del metal, y enseguida un óxido rico en cromo. En el óxido poroso cromo y aluminio se encuentran en mayor proporción que la que tienen en el metal en relación al Fe; este resultado confirma la oxidación selectiva de aluminio y cromo a temperaturas elevadas. En la zona analizada de la costra puede observarse también la re-precipitación de óxidos metálicos después de la capa de compuestos de vanadio.

- A 900°C, los perfiles de la Figura D.36 muestran que la oxidación es más selectiva en aluminio que en cromo, ya que mientras el empobrecimiento de la matriz en cromo llega hasta 15% en peso, la concentración de aluminio desciende hasta 0.4%. La profundidad de la zona empobrecida en estos aleantes es bastante grande, de hecho el metal no recupera la concentración inicial de los mismos en la zona analizada (que fue de 450 micras, aunque la gráfica solo muestra las primeras 200, ya que no se observó un cambio en la tendencia en el resto). A diferencia de las probetas expuestas a temperaturas en el intervalo de 750°C a 825°C, la pendiente de la curva de concentración de cromo y aluminio es bastante menor en la zona empobrecida en estos elementos, lo cual sugiere que la difusión de éstos está relacionada más con oxidación a alta temperatura que con corrosión por depósitos. De hecho, puede notarse la calidad de la costra formada a esta temperatura en la micrografía 7.6h, la cual es típica de un proceso de oxidación. Puede apreciarse que la compacticidad de la misma es debido a que no hay casi compuestos de vanadio o azufre disueltos en ella. Debido a que crece por difusión de aniones, aluminio se encuentra más cercano al metal que cromo, es decir, Al_2O_3 se forma en la base de la costra, contribuyendo a la buena resistencia a la corrosión de la aleación.

2. Depósito con contenido medio de S y alto contenido de V (índice V/(Na+S) =1.96):

- A 750°C el niveles de empobrecimiento de la matriz en cromo y aluminio es mayor que en el depósito con mayor contenido de azufre, ya que alcanza valores de 9.8% y 2.6% en peso, respectivamente. Lo mismo ocurre con la extensión de la zona empobrecida en estos aleantes, ya que en el caso del cromo es de 10 micras, mientras que en el de aluminio es de 18 micras (Figura D.37). Ambos efectos son resultado de la mayor velocidad de corrosión en este depósito (ver Fig. 6.48). En este caso el vanadio penetró hasta la interfase metal/costra, no permitiendo la formación de una capa protectora de óxido, es decir, disolviendo el óxido tan pronto éste se forma. En la Figura 7.6i se aprecia que el frente de corrosión es muy uniforme, como típico de una oxidación acelerada (inducida por los compuestos de vanadio).

- A 900°C el frente de corrosión es muy diferente comparado con el desarrollado a 750°C. Hay intrusiones de óxido al metal con alta concentración de aluminio en la base de las mismas, como puede observarse por el tono oscuro en dicha zona en la micrografía 7.6j, la cual es una imagen de electrones retrodispersados y en la (Figura 6.50). No alcanza a formar una capa de óxido de espesor uniforme, sino que este se encuentra disuelto entre el depósito de ceniza. El empobrecimiento en cromo y aluminio sigue el mismo patrón observado a esta temperatura en el depósito con mayor contenido de azufre, en cuanto a que la zona empobrecida tiene una extensión considerable (175 micras para el cromo y al menos 220 para el aluminio) aunque menor que en el depósito con índice 0.55 debido probablemente a la ausencia de ataque interno; en este caso el cromo alcanzó a descender hasta 11.6% en peso y aluminio disminuyó hasta 0.9% (Figura D.38). Al parecer la mayor velocidad corrosividad de este depósito reflejada como una oxidación más acelerada (con relación a la del de índice 0.55 a la misma temperatura) ocasiona el mayor empobrecimiento en cromo. La re-precipitación de óxidos sugerida por el perfil de concentración de la Figura D.38 es claramente ilustrada por los mapeos correspondientes a esta condición de prueba de la Figura 6.50.

3. Depósito con bajo contenido de S y alto contenido de V (índice V/(Na+S) =13.85):

- A 750°C, este depósito fue menos corrosivo que el de índice 1.96. Esto se ve reflejado por la estructura de la costra de productos de corrosión (ver Figura 7.6k) y por el menor grado de empobrecimiento en cromo ya que en este depósito el nivel mínimo determinado de fue de 15.8% (Figura D.39). En el caso del aluminio, su concentración disminuyó a un nivel similar que en el caso de la probeta expuesta al depósito con índice 1.96. A diferencia de este otro depósito con alto contenido de vanadio, pero con mayor contenido de azufre, la extensión de la zona empobrecida tanto en cromo como en aluminio es de $\approx$ 10 micras, lo cual parece indicar que es la presencia de azufre la que promueve la difusión de aluminio hacia la costra. En este caso la estructura de la capa de óxido es un tanto diferente, ya que se observó la precipitación de aluminio como óxido en el metal en la zona subyacente a la interfase con el óxido coalesciendo en forma acicular para ser luego incorporado a la capa de óxido (Figura 6.48). V se detectó hasta en la base de la costra constituyendo en la zona más próxima a la interfase hasta 6% en peso, y debe ser la causa de la falta de compacticidad del óxido.

- A 900°C en este depósito la aleación MA956 experimentó la mayor velocidad de corrosión de todas las condiciones de prueba (Figura 6.6). Como puede verse en la Figura 7.6l, el frente de corrosión es similar al formado a esta temperatura en el otro depósito con alto contenido de vanadio (de índice 1.96), con la diferencia de que forma una costra de óxido de varias capas además de las intrusiones de óxido al metal, cuya formación es la causa de la mayor pérdida de espesor de la aleación al ser expuesta a este depósito. Como puede verse en los perfiles de la Figura D.40,

la costra tiene capas alternadas en una zona de ≈ 80 micras junto a la interfase metal/costra, de óxido de Al (junto al metal) y de óxido de Fe y Cr (las cuales se aprecian claramente en la Figura 6.50). Esta estructura de la costra es reflejo de la oxidación acelerada responsable de la mayor velocidad de corrosión. Otro aspecto que puede ser deducido del perfil de concentración de la Figura D.40 es la menor solubilidad de vanadio en el óxido rico en Al comparado con la que tiene este elemento en el óxido más rico en Cr, a juzgar por la concentración de V en ambas capas de óxido. Este hecho debe ser el responsable del mejor desempeño de esta aleación en el depósito de mayor contenido de vanadio.

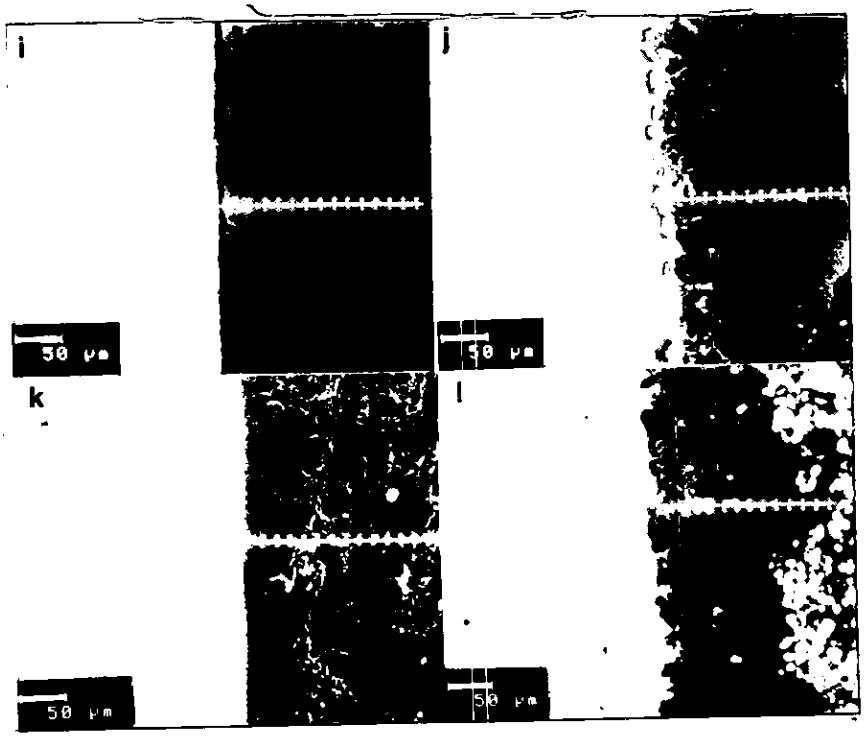
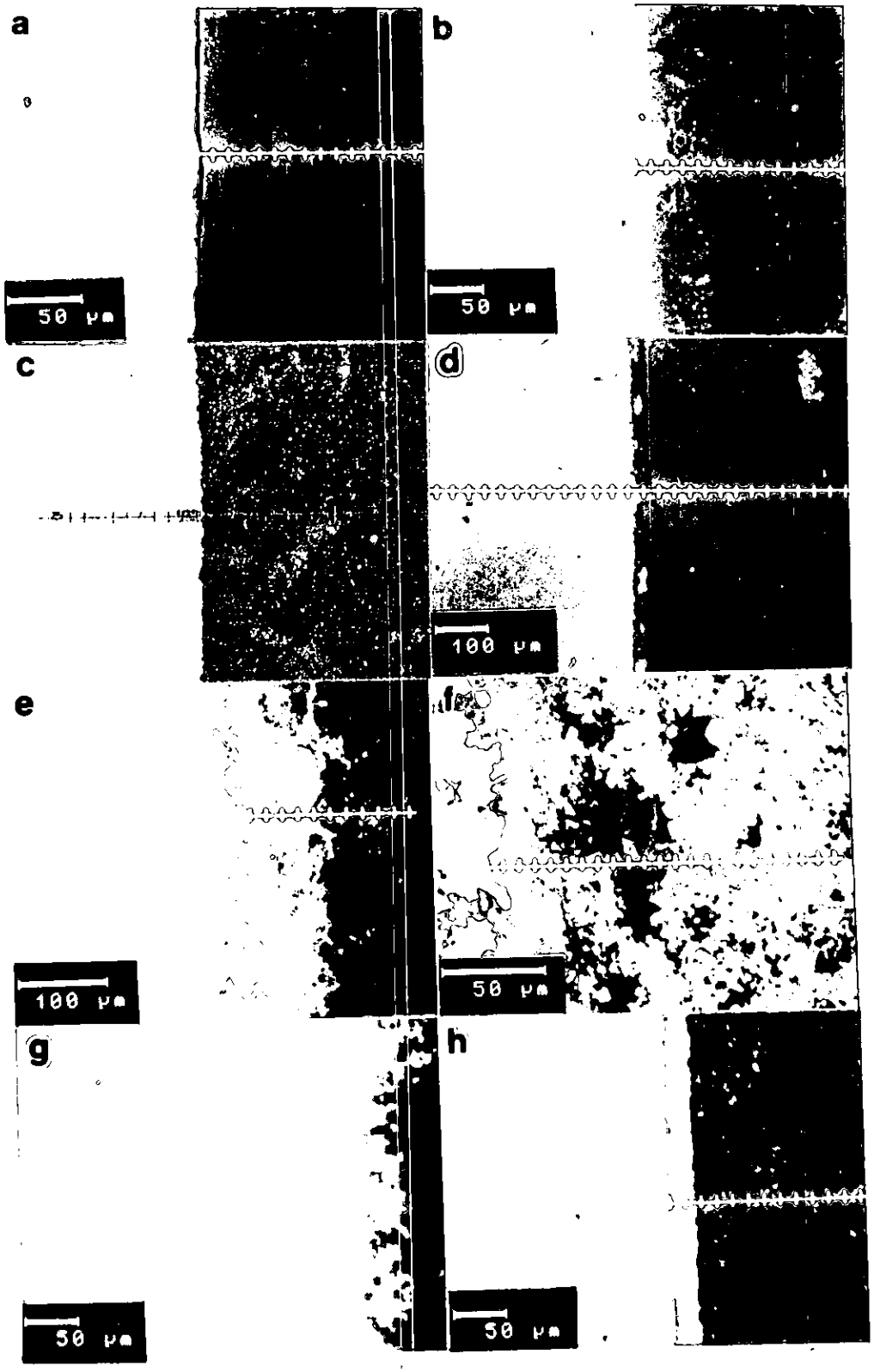


Figura 7.6 Aspecto de la sección transversal de las probetas de la aleación In MA956 expuestas a los dos depósitos de ceniza con alto contenido de V evaluados a 750°C y 900°C. Se indica la línea a lo largo de la cual se efectuó el microanálisis. Las micrografías i) y j) corresponden a las probetas expuestas a 750°C y 900°C, respectivamente, al depósito con índice 1.96, mientras que las k) y l) corresponden a las probetas expuestas a 750°C y 900°C, respectivamente al depósito con índice V/(Na+S)= 13.85.

Página 278 ↷

Figura 7.6 Cont. Aspecto de la sección transversal de las probetas de la aleación In MA956 expuestas al depósito de ceniza con alto contenido de azufre. Se indica la línea a lo largo de la cual se efectuó el microanálisis. a) 600°C, b) 675°C, c) 750°C, d) 785°C, e) 805°C, f) 825°C, zona de microanálisis en la costra de productos de corrosión; g) 825°C, zona de microanálisis en el metal; h) 900°C.


a
50 µm
b
50 µm
c
d
100 µm
e
100 µm
50 µm
g
50 µm
h
50 µm

7.1.2 Efecto de la temperatura sobre la difusión de especies

En las Figuras 7.7 a 7.16 se presenta una comparación de los perfiles de cromo (y de aluminio en el caso de la aleación In MA956) a las diferentes temperaturas de prueba por cada tipo de depósito de ceniza en el que fueron evaluadas las aleaciones. Estos perfiles de Cr y Al fueron incluidos en las gráficas que se constituyen el Apéndice D, y que fueron discutidas en la sección anterior. Esta comparación se realizó con el objeto de visualizar el efecto de la temperatura sobre la profundidad y magnitud de la zona empobrecida en estos aleantes, y sobre la estructura de la costra de productos de corrosión y la precipitación de fases en el metal. A continuación serán descritos por tipo de aleación los aspectos más relevantes de esta comparación:

- **Aleación RA 330 expuesta al depósito de ceniza con índice V/(Na+S)=0.55:**

  En el lado del metal, se observó que la concentración de cromo depende del mecanismo de corrosión prevaleciente (Figura 7.7). A temperaturas en las que la corrosión por vanadatos de sodio de bajo punto de fusión gobierna el proceso (a $T<675^{o}C$), no hay empobrecimiento de la matriz en cromo; en cambio, éste es abrupto en la zona sulfidada en el intervalo de temperatura donde sulfidación y corrosión por los vanadatos de sodio con proporción V/Na $\cong$ 6 y 3 son la causa de las altas velocidades de corrosión ($675^{o}C \leq T < 900^{o}C$). En contraste, a temperaturas a las que la oxidación a alta temperatura toma un papel preponderante, p. ej. $900^{o}C$, el empobrecimiento en cromo es gradual en la zona de oxidación interna, sólo agudizado en la vecindad de las fronteras de grano oxidadas. En el lado de la costra de productos de corrosión, el cromo no se encuentra formando una capa uniforme y de características protectoras en las condiciones bajo las cuales se desarrolla sulfidación. A $715^{o}C$, por ejemplo, el perfil de cromo en la costra sugiere la ocurrencia en forma alternante de un proceso de oxidación acelerada inducida por los compuestos de vanadio fundidos seguido de sulfidación, durante el cual la capa de óxido formada es cada vez menos rica en cromo. Tampoco existe una capa de óxido protector de cromo cuando el mecanismo gobernante es la corrosión por los vanadatos de sodio, ya que estos la disuelven a medida que se forma. Esta capa sólo existe en el caso en que la oxidación a alta temperatura es el mecanismo de mayor importancia en el proceso de corrosión.

- **Aleación Incoloy 800H expuesta al depósito de ceniza con índice V/(Na+S)=0.55:**

  En la Figura 7.8 se observa que el comportamiento de esta aleación a $750^{o}C$ es muy similar al de la aleación RA 330 a $715^{o}C$, en cuanto a la formación de sucesivas capas de óxido rico en cromo. El hecho de que las capas de óxido ricas en cromo (alternadas con capas de óxidos de Fe y Ni con Al disuelto en ellas) se hayan formado a mayor temperatura en el caso del In 800H puede atribuirse a su ligeramente mayor contenido de cromo y a la inclusión de 0.5% de Al en la aleación. En el Incoloy 800H el empobrecimiento de la matriz en cromo a $750^{o}C$, temperatura

a la cual la aleación exhibió sulfidación, es menos abrupto al pasar del metal sano a la zona subyacente a la interfase metal/costra en la que precipitaron sulfuros. Esto puede ser debido a que la difusión de cromo para formar las capas de óxido con alto contenido en este aleante es más rápida en la matriz resultante del empobrecimiento del In 800H (más rica en Fe que la del RA 330)[339, 342]. Esta mayor movilidad del cromo resulta a su vez en una zona de mayor estensión empobrecida en cromo, y por lo tanto, más susceptible a sulfidación. Por otra parte, su contenido de Al promueve también una zona más extensa de sulfidación, al ser los sulfuros de aluminio precipitados en el metal portadores de azufre para que reaccione con el cromo. Los resultados de pérdida de peso confirman los obtenidos en las pruebas de oxidación en aire a temperaturas en el intervalo de 750°C a 900°C, en las cuales el desempeño del In 800H es superior al de la aleación RA330 (Figura 5.1), sin embargo, al considerar el ataque interno experimentado por las aleaciones, el cual es inducido por los constituyentes de los depósitos, a 750°C la corrosión total del In 800H es mayor a la del RA 330 (Figura 6.5).

A 900°C, sin la ocurrencia de sulfidación, la difusión de cromo en el metal es un reflejo de su menor velocidad de corrosión en comparación con la experimentada a 750°C, ya que la zona empobrecida en este elemento es de menor extensión que a la temperatura más baja.

- **Aleación Inconel 601 expuesta a los depósitos de ceniza con índice V/(Na+S)=0.55, 1.96 y 13.85:**

El empobrecimiento de la matriz en cromo sigue la tendencia general mencionada para las aleaciones RA 330 e In 800H (Figura 7.9). Hasta 715°C la corrosión inducida por los vanadatos de sodio mayoritarios del depósito con índice 0.55 permitió el desarrollo de una delgada capa de óxido de cromo a la cual está asociada una zona de pequeña extensión, subyacente a la interfase metal/costra, empobrecida en este elemento pero no a un nivel tal de propiciar la sulfidación. A las temperaturas a las que la aleación desarrolló sulfidación ($750°C \leq T < 900°C$), la extensión de la zona empobrecida en cromo y el nivel de empobrecimiento de la matriz en este elemento, tienen relación directa con la velocidad de corrosión que experimentó. Así por ejemplo, a 750°C, temperatura a la cual esta aleación desarrolló la más alta velocidad de corrosión por el depósito con índice 0.55, (el deterioro consistió en sulfidación y corrosión por los compuestos de vanadio), se observó la mayor profundidad de la zona empobrecida en cromo y el menor nivel de la concentración de este elemento en la zona subyacente a la interfase metal/costra. Esto es debido a que la precipitación de sulfuros incrementa la concentración de vacancias de cromo, y con ello la velocidad de oxidación en las aleaciones en las que el crecimiento del óxido es gobernado por la difusión de cromo a través de la costra[338].

En los depósitos con alto contenido de vanadio el efecto de la temperatura sobre la difusión de cromo dependió de la corrosividad del depósito (Figura 7.10). En la

condición más corrosiva no se observó empobrecimiento de la matriz en cromo ni la formación de una capa de Cr_2O_3, de espesor significativo, junto a la interfase con el metal. En contraste, en las otras tres condiciones de prueba en estos depósitos, el nivel de empobrecimiento fue similar. En el depósito con mayor contenido de azufre de los dos de este tipo (el de índice 1.96), la profundidad de la zona empobrecida siguió la tendencia observada en el caso del depósito con mayor contenido de azufre: es mayor cuanto mayor fue la corrosión experimentada por la aleación. Sin embargo en el depósito con el menor contenido de azufre y mayor contenido de vanadio (índice 13.85), el mecanismo de corrosión involucra un proceso de oxidación inducida por los compuestos de vanadio (cuya velocidad es función directa de la temperatura), así como disolución de los óxidos metálicos, e incluso del metal, por los compuestos de vanadio. De modo que si la velocidad de formación del óxido es igual o menor a la de disolución de los mismos, no hay tiempo para el establecimiento de una capa de óxido y para la permanencia de una zona empobrecida en cromo. La probeta expuesta a la menor temperatura a este depósito (750°C), muestra una pequeña zona empobrecida y la formación a unas micras de la interfase metal/costra de una gruesa capa de óxido con contenido de cromo más alto que a 900°C, y mientras que su concentración que disminuye gradualmente a medida que se encuentra a mayor distancia de la interfase, a 900°C, permanece casi constante despu'es de las primeras 10 micras sugiriendo la disolución de este óxido por los compuestos de vanadio.

- **Acero ferrítico inoxidable tipo 446 expuesto al depósito de ceniza con índice V/(Na+S)=0.55:**

Como en los casos anteriores, en la Figura 7.11 puede apreciarse que a las temperaturas a las cuales este acero desarrolló ataque interno por sulfidación y oxidación, la profundidad de la zona empobrecida y el nivel de empobrecimiento de la matriz en cromo está relacionada con la cantidad de corrosión que experimentó. Al igual que la aleación In 601, su alta resistencia a la oxidación a alta temperatura, resultado de su alta concentración de cromo, le permitió desarrollar una capa de óxido rica en este elemento en la zona adyacente a la interfase metal/costra a la temperatura de 675°C y 750°C, y en consecuencia, la difusión de cromo para formar la costra, dejó en el metal una delgada zona empobrecida en este elemento. En cambio, en la presencia de sulfidación, la zona empobrecida en cromo es mayor.

- **Acero ferrítico inoxidable tipo 446 expuesto al depósito de ceniza con índice V/(Na+S)=1.96:**

Los perfiles de concentración de cromo en el metal en las probetas del acero 446 expuestas al depósito de alto contenido de vanadio pero con contenido medio de azufre, que se incluyen en la Figura 7.12, muestran el efecto de la temperatura sobre la estabilidad de los precipitados ricos en cromo que se observaron en este acero. Aparentemente, la oxidación acelerada inducida por los compuestos de vanadio causa que éstos se redisuelvan en la matriz para proporcionar el cromo requerido para formar

una costra de óxido que proteja al material. En la condición menos corrosiva (900°C), puede observarse una zona de ≈ 75 μ debajo de la interfase, libre de estos precipitados, así como la existencia de un óxido con alto contenido de cromo en la zona adyacente a la interfase metal/costra. En la condición más agresiva (750°C) la gráfica sugiere que la disolución metálica es más rápida que la disolución de los precipitados en la matriz, ya que no se observa una zona libre de precipitados debajo de la interfase.

Aleación ferrítica FeCrAl Incoloy MA956 expuesta a los depósitos de ceniza con índice V/(Na+S)=0.55, 1.96 y 13.85:

Depósito de ceniza de alto contenido de azufre con índice 0.55: Esta aleación, la cual dispone de dos tipos de aleantes (cromo y aluminio) para proporcionarle resistencia a la oxidación, mostró un patrón diferente con relación al de las otras aleaciones que contienen Ni, en cuanto a que la temperatura a la que experimentó la mayor velocidad de corrosión en este depósito (785°C), no correspondió con las temperaturas a las que desarrolló procesos de sulfidación y/o oxidación interna (805°C y 825°C). Esto permite concluir que a dicha temperatura el ataque corrosivo que sufrió fue ocasionado fundamentalmente por los vanadatos de sodio. Por esta razón la extensión de la zona empobrecida en cromo no sigue la tendencia observada en las demás aleaciones expuestas a este depósito, ya que ésta es mayor a las temperaturas a las que presentó sulfidación y se incrementa no con la cantidad de corrosión experimentada por la aleación sino al incrementarse la temperatura, debido a que a la temperatura más alta además de la sulfidación ocurre la oxidación interna tanto de cromo como de aluminio (Figuras 7.13 y 7.14). Las características del empobrecimiento en cromo y aluminio a 900°C es típico de los procesos de oxidación a alta temperatura.

Depósitos de ceniza de alto contenido de vanadio con índices 1.96 y 13.85: A 750°C, los perfiles de concentración de cromo y aluminio son típicos de los resultantes de la corrosión por compuestos de vanadio (Figuras 7.15 y 7.16). A 900°C, es evidente que la oxidación selectiva de estos aleantes juega un papel importante en la resistencia a la corrosión de la aleación, ya que se encuentran en la costra formando capas de óxido ricas en estos elementos. La difusión de ambos es más clara en el depósito más corrosivo a esta temperatura, ya que se aprecia en la Figura 7.16 la formación de capas alternas de sus óxidos, encontrándose la de aluminio junto a la interfase con el metal y encima de ella la de cromo. Esta estructura de la costra se debe a que Al_2O_3 crece, como ya se mencionó en el capítulo 2, principalmente por difusión aniónica, mientras que Cr Al_2O_3 $Al_2O_{32}O_3$ lo hace por difusión de catiónica.

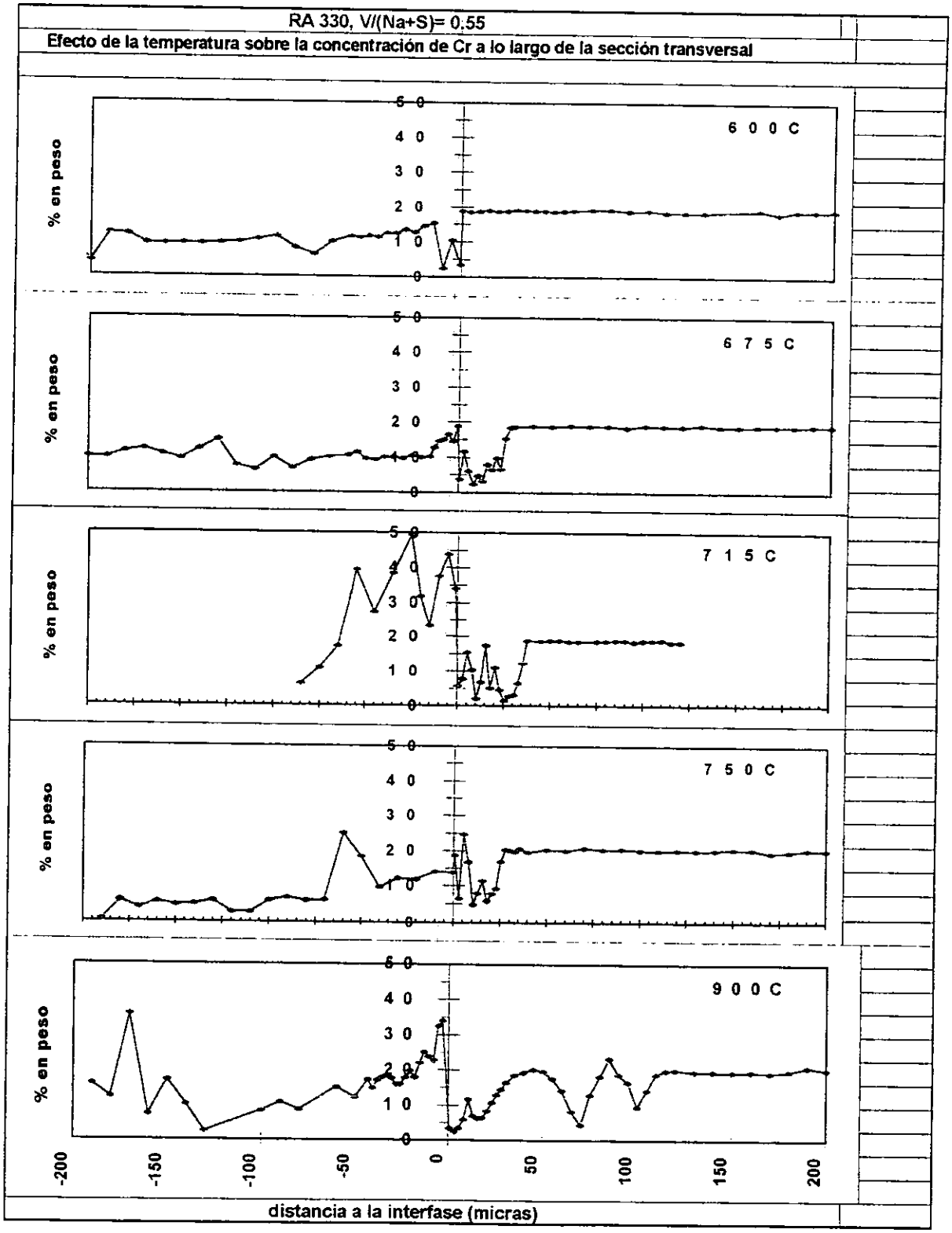

RA 330, V/(Na+S)= 0,55
Efecto de la temperatura sobre la concentración de Cr a lo largo de la sección transversal
% en peso
600 C
675 C
715 C
750 C
900 C
0
10
20
30
40
50
-200
-150
-100
-50
0
50
100
150
200
distancia a la interfase (micras)

Figura 7.7

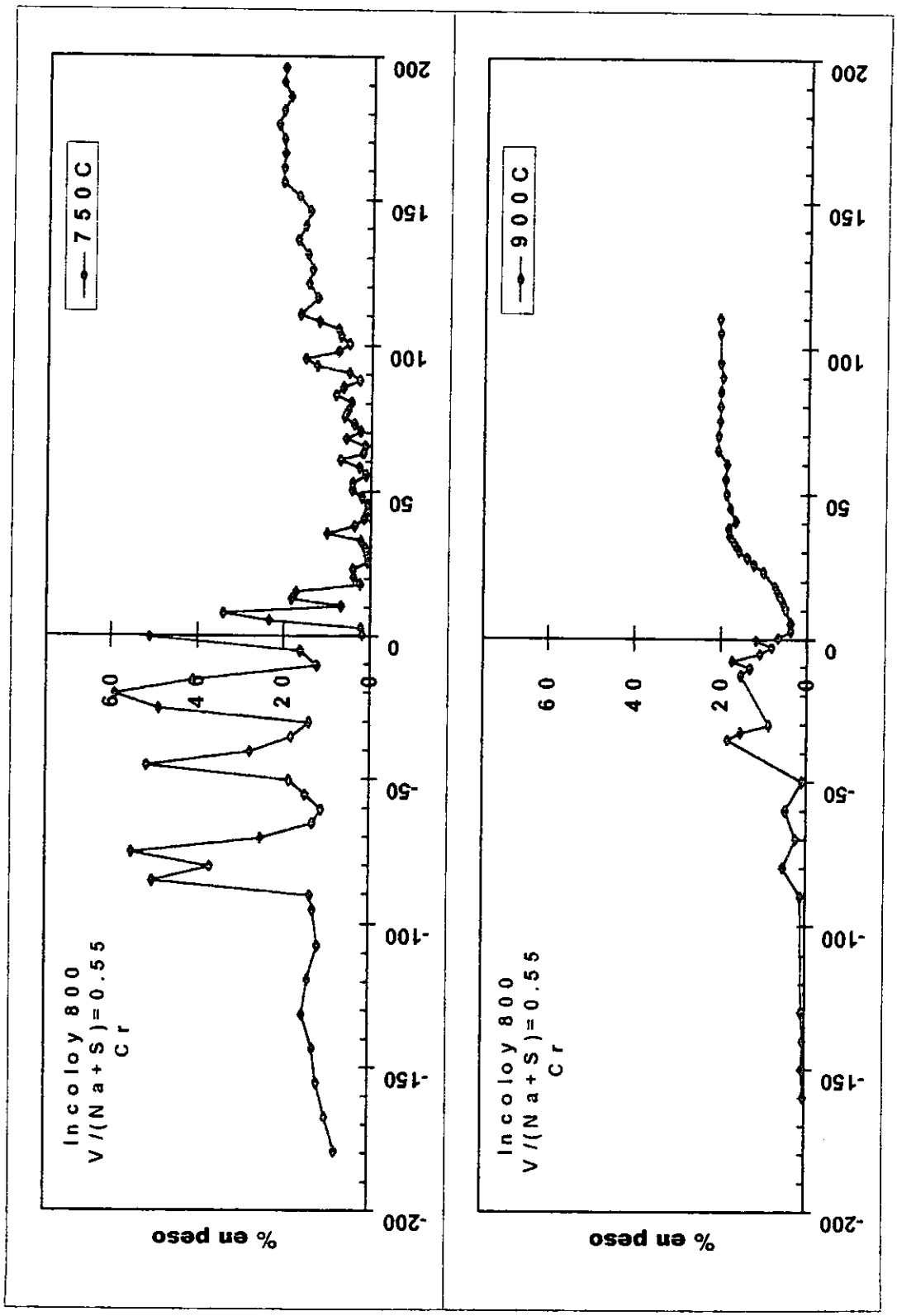


Figura 7.8 Efecto de la temperatura sobre la concentración de Cr a lo largo de la sección transversal del Incoloy 800H expuesto al depósito de ceniza con V/(Na+S)=0.55.

Inconel 601, V/(Na+S)=0.55

Efecto de la temperatura sobre la concentración de Cr a lo largo de la sección transversal

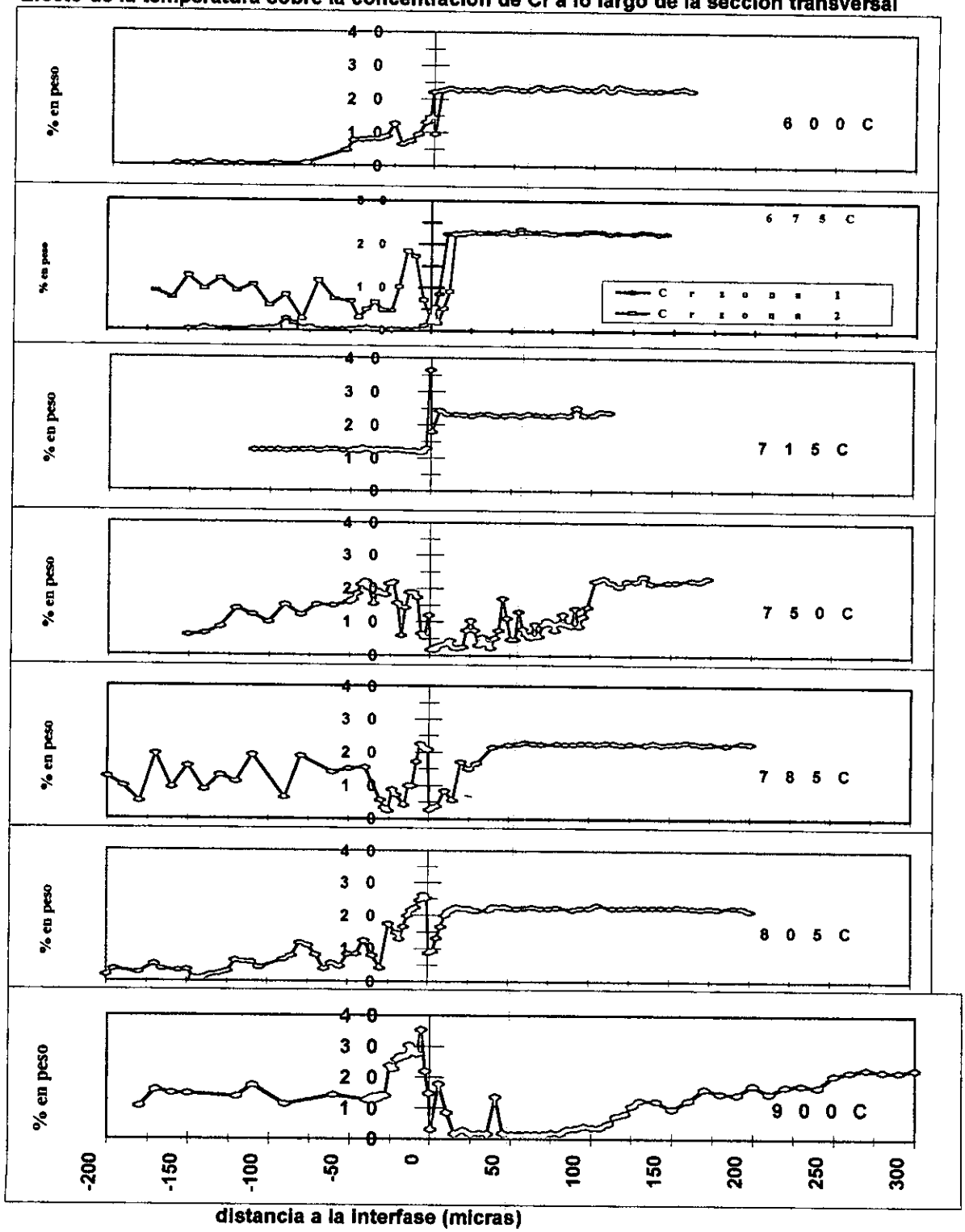


Figura 7.9

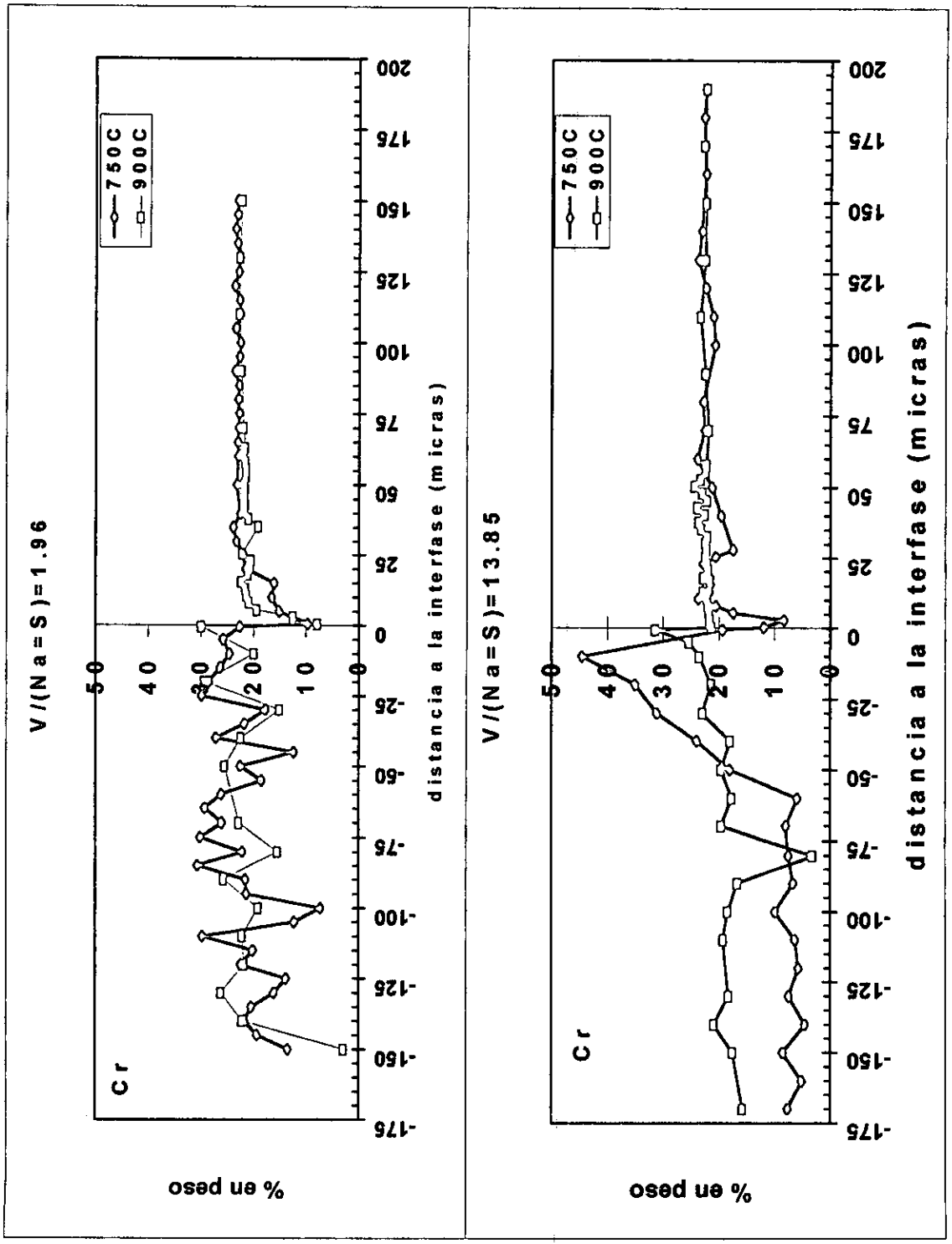


Figura 7.10. Efecto de la temperatura sobre la difusión de Cr a lo largo de la sección transversal en el Inconel expuesto a los depósitos con factor V/(Na+S)=1.96 y 13.85.

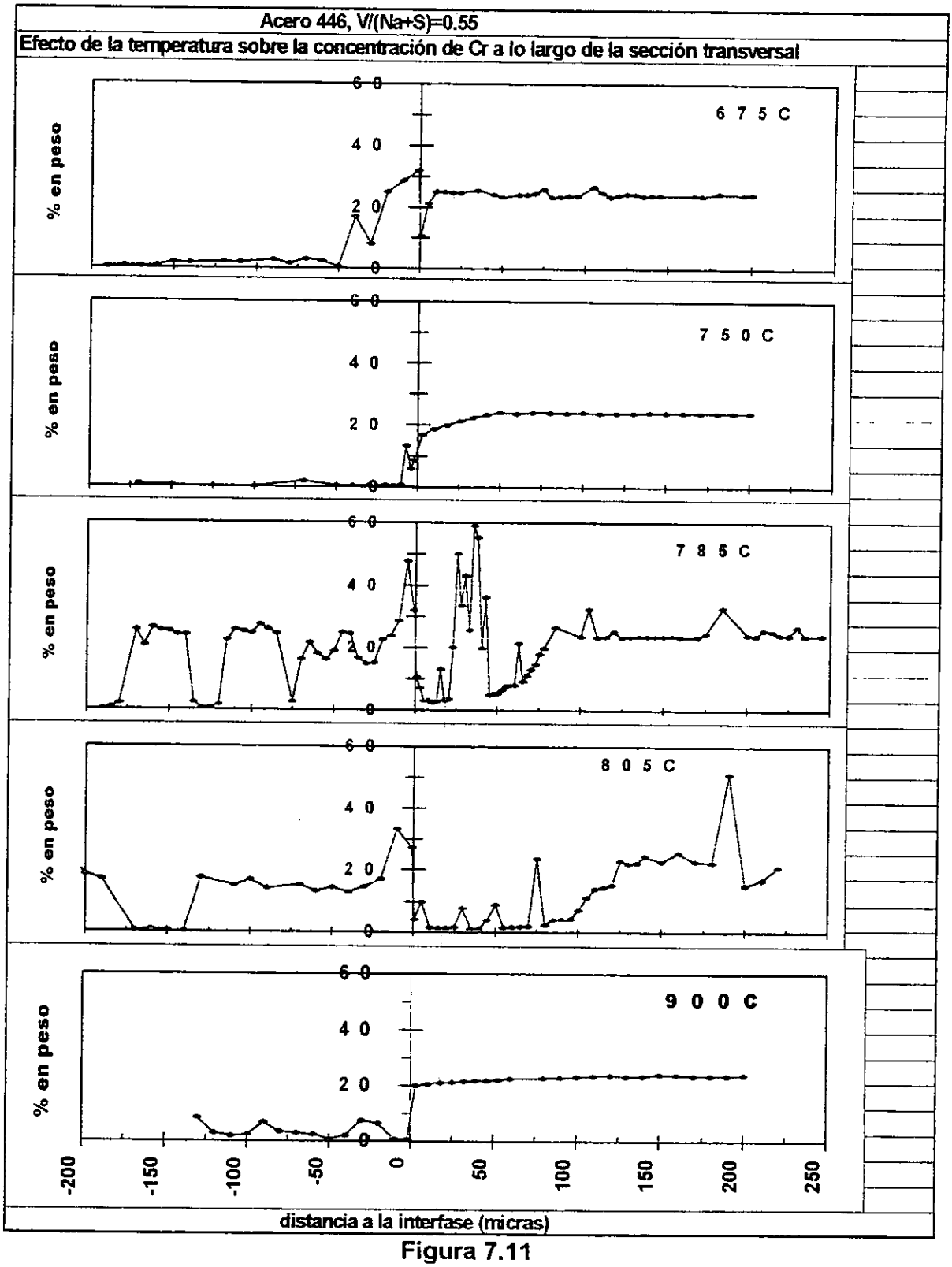

Acero 446, V/(Na+S)=0.55
Efecto de la temperatura sobre la concentración de Cr a lo largo de la sección transversal
% en peso
675 C
750 C
785 C
805 C
900 C
60
40
20
0
-200
-150
-100
-50
0
50
100
150
200
250
distancia a la interfase (micras)

Figura 7.11

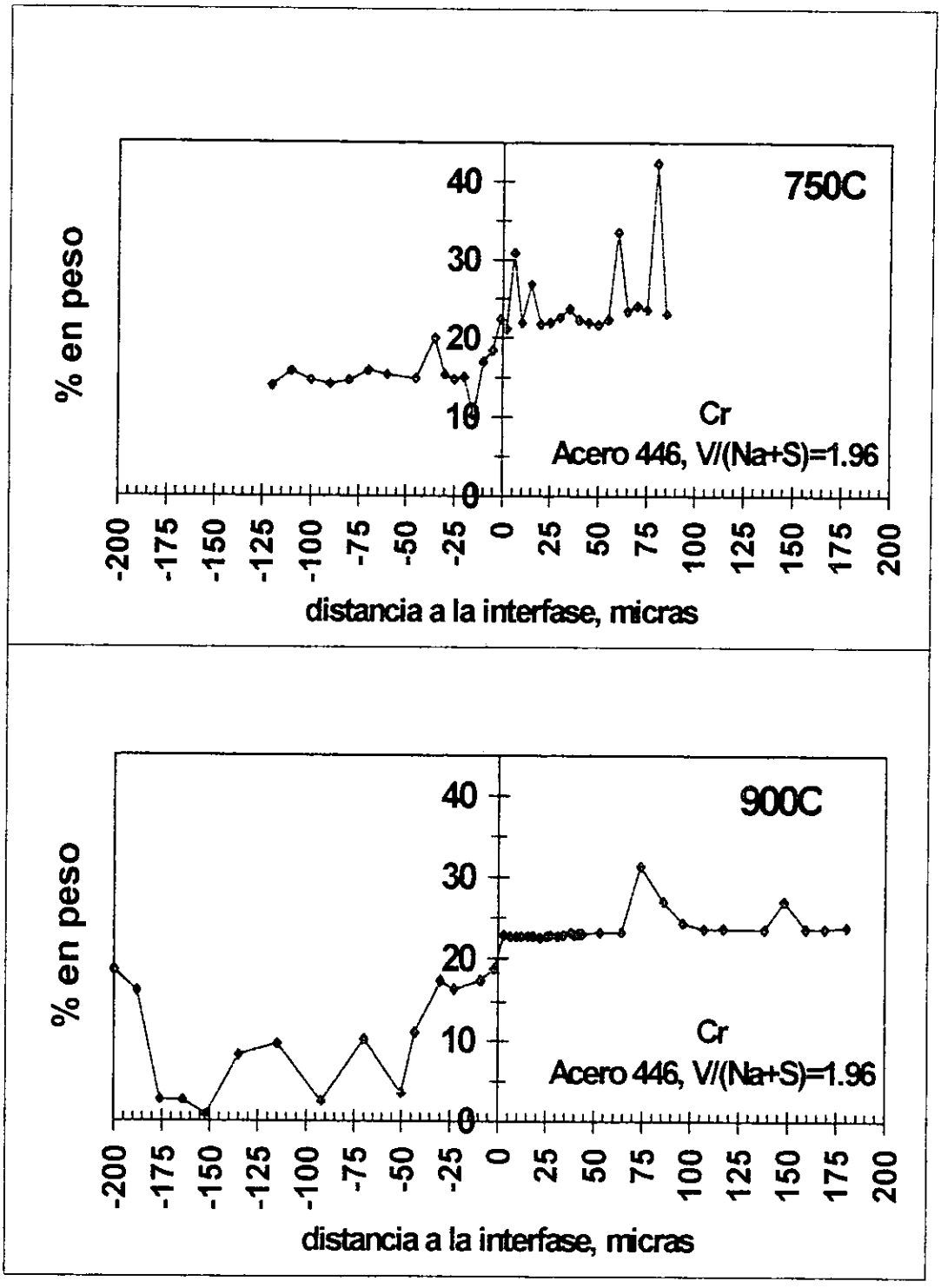


Figura 7.12. Efecto de la temperatura sobre la concentración de cromo a lo largo de la sección transversal del acero 446 expuesto al depósito con factor V/(Na+S)=1.96

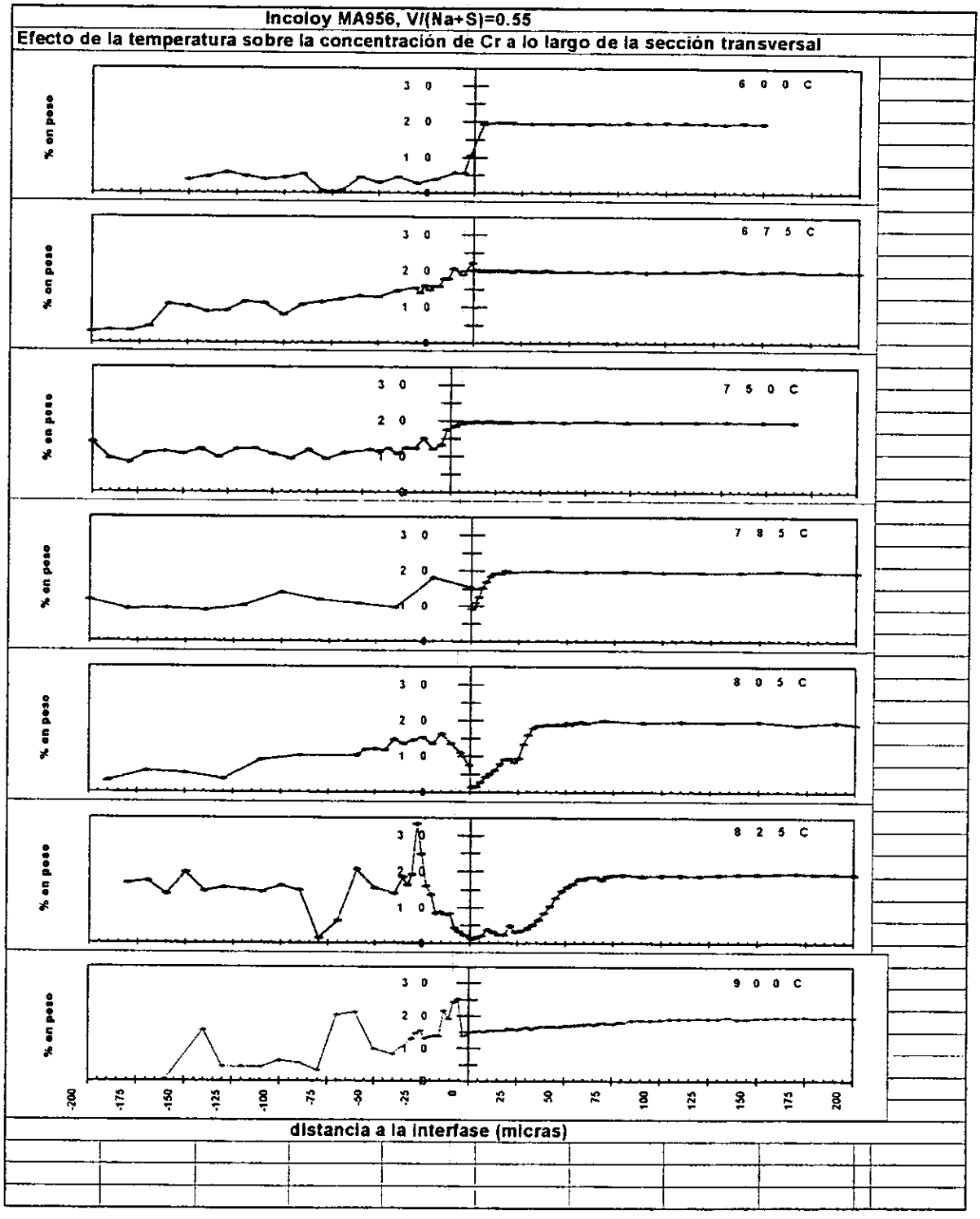

Incoloy MA956, V/(Na+S)=0.55
Efecto de la temperatura sobre la concentración de Cr a lo largo de la sección transversal
% en peso
600 C
675 C
750 C
785 C
805 C
825 C
900 C
distancia a la interfase (micras)

Figura 7.13

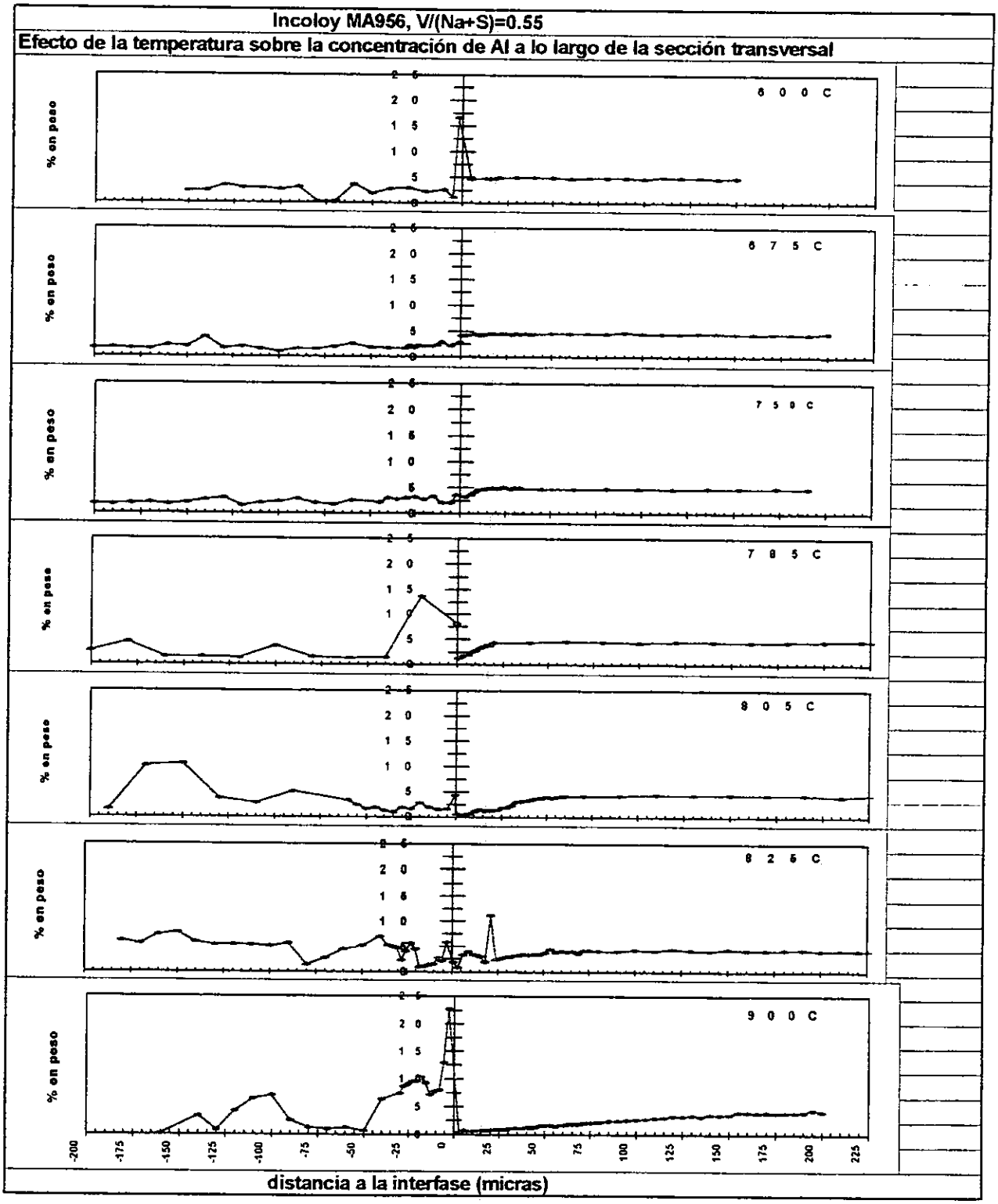
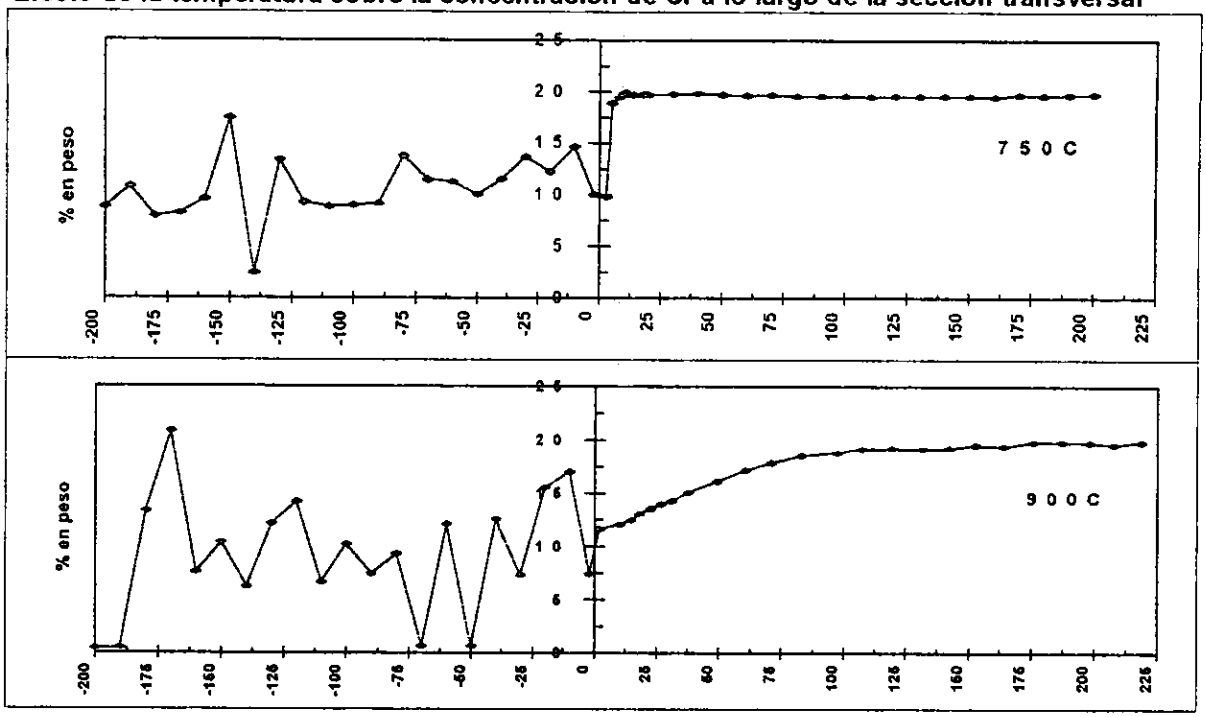

Incoloy MA956, V/(Na+S)=0.55
Efecto de la temperatura sobre la concentración de Al a lo largo de la sección transversal
% en peso
800 C
675 C
750 C
785 C
805 C
825 C
900 C
distancia a la interfase (micras)

Figura 7.14

Incoloy MA956, V/(Na+S)=1.96

Efecto de la temperatura sobre la concentración de Cr a lo largo de la sección transversal



Efecto de la temperatura sobre la concentración de Al a lo largo de la sección transversal

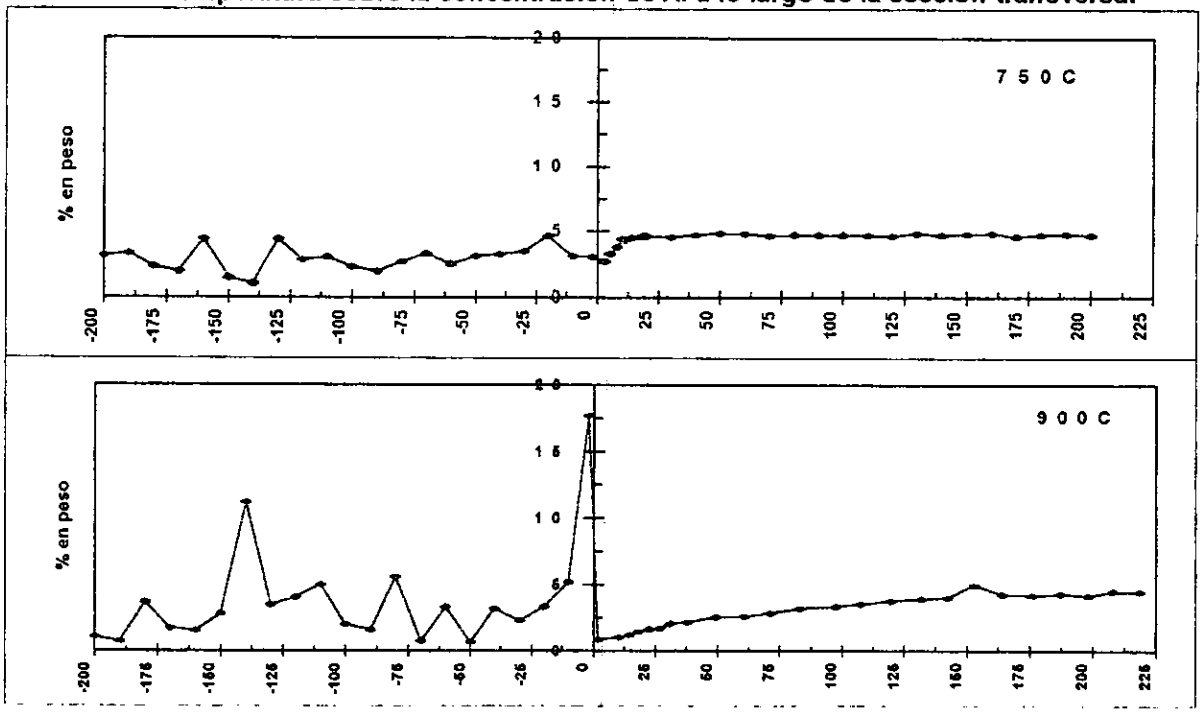
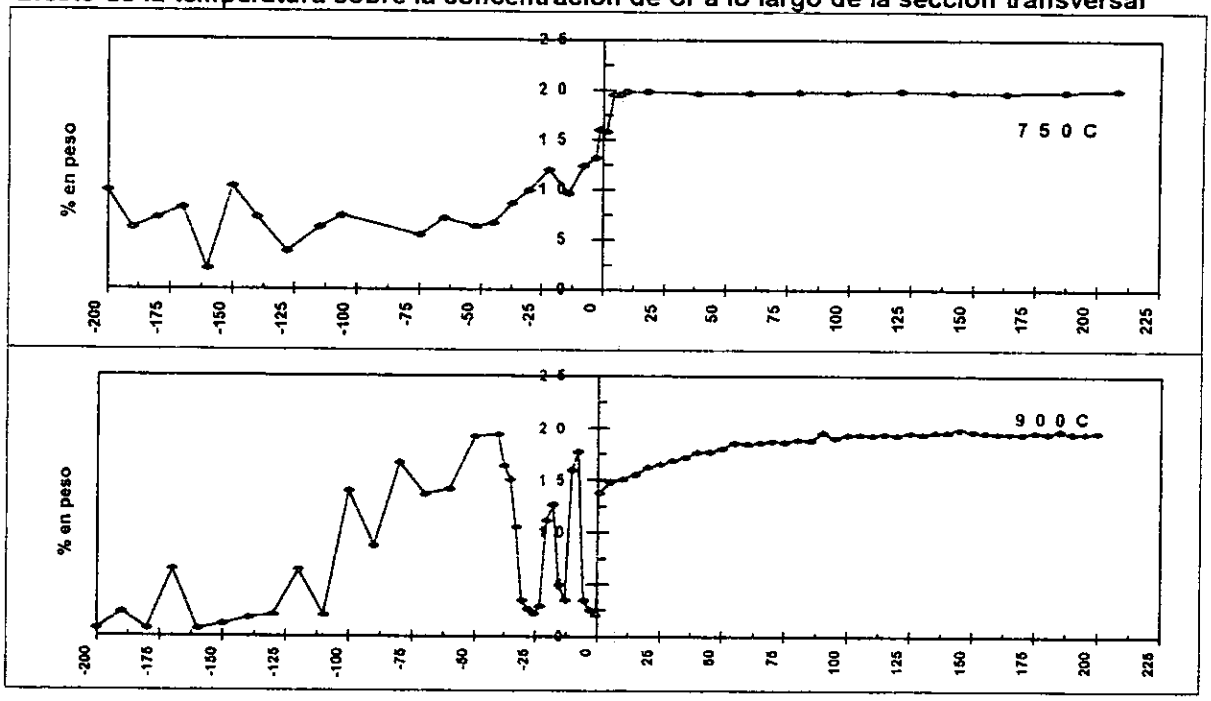


Figura 7.15

Incoloy MA956, V/(Na+S)=13.85

Efecto de la temperatura sobre la concentración de Cr a lo largo de la sección transversal



Efecto de la temperatura sobre la concentración de Al a lo largo de la sección transversal

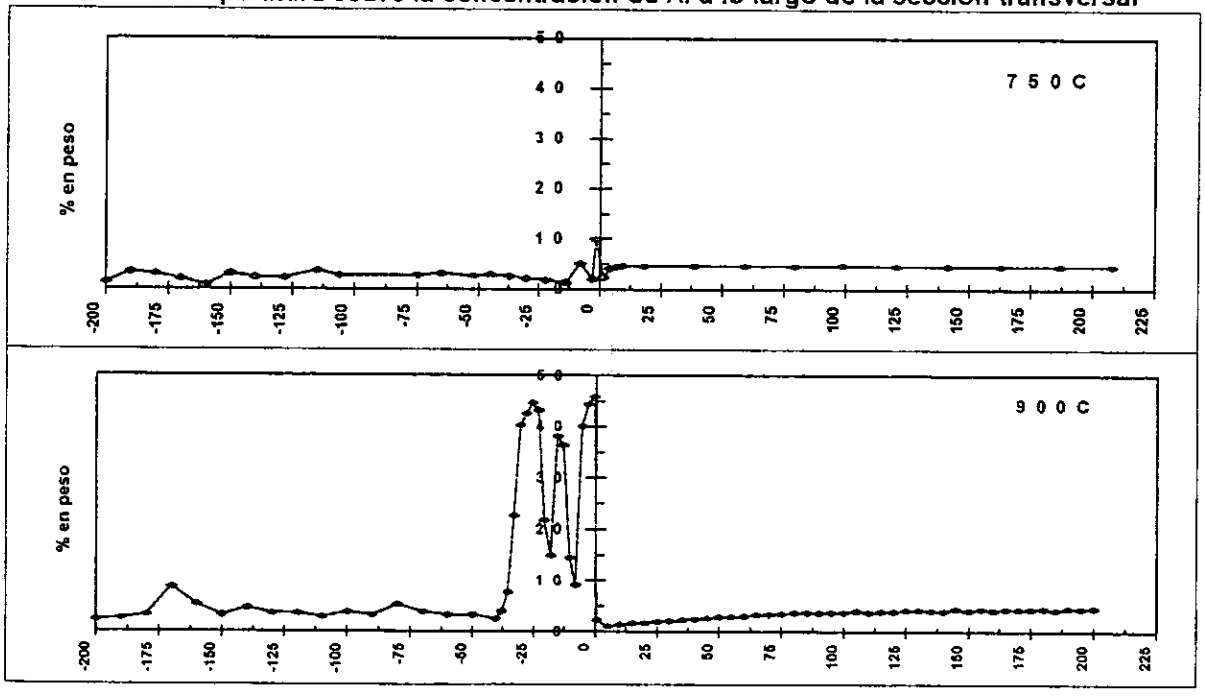


Figura 7.16

7.1.3 *Efecto de la corrosividad del depósito de ceniza sobre la difusión de especies.*

En las Figuras 7.17 a 7.26 se compara el perfil de concentración de cromo y aluminio (este último en el caso del Incoloy MA 956) en las probetas expuestas a diferentes depósitos, con el fin de visualizar las diferencias entre la difusión de estas especies por efecto de la corrosividad del depósito de ceniza. Las conclusiones más relevantes son las siguientes:

- En los perfiles de concentración de cromo en las probetas de la aleación RA 330 expuestas a 750°C los depósitos con índices 0.55 y 13.85 que se presentan en la Figura 7.17, se aprecia la diferencia entre los mecanismos de corrosión involucrados en cada depósito, ya que mientras que el depósito con alto azufre causa sulfidación al material, el de alto contenido de vanadio, bastante más corrosivo a esta temperatura, involucra disolución de los óxidos desarrollados por la aleación.

- Los perfiles de concentración de cromo en las probetas de la aleación Incoloy 800H expuestas a 750°C a los depósitos con índices 0.55, 1.96 y 13.85 (Figura 7.18) muestran que los dos depósitos con alto contenido de vanadio (los de índices 1.96 y 13.85) producen una zona de poca profundidad empobrecida en cromo, mientras que el de alto azufre le causa una extensa zona sulfidada. Esto confirma lo concluido para la aleación RA 330 en cuanto a que a esta temperatura los mecanismos gobernantes del proceso de corrosión son dos diferentes, uno para los depósitos de alto vanadio y otro para el de alto azufre, ya que mientras los primeros le provocan una ligera oxidación interna, el segundo le causa sulfidación. En contraste con lo observado en la aleación RA 330, la menor velocidad de corrosión que experimenta el In 800H en el depósito de mayor contenido de vanadio se refleja en que el frente de corrosión no avanza tan rápido ya que permanece visible la pequeña zona empobrecida en cromo. Asimismo, el alto contenido de cromo en zonas bien definidas en el óxido de la probeta expuesta al depósito con índice 0.55, sugiere la reconversión periódica de los sulfuros de cromo precipitados en la aleación a óxidos a medida que avanza el frente de corrosión oxidante resultado de la presencia de los vanadatos de sodio que también constituyen este depósito. A 750°C, el In 800H resulta más corroído por los depósitos que contienen cantidades significativas de azufre, particularmente por el de contenido medio de azufre, es decir, por el de índice intermedio. Este hecho sugiere que a esta temperatura las mezclas de vanadatos de sodio y sulfatos son más corrosivas que las de vanadatos de sodio y pentóxido de vanadio, es decir, que el azufre promueve, a través del empobrecimiento en cromo que causa a la aleación la precipitación de sulfuros, la oxidación acelerada inducida por los compuestos de vanadio.

- Los perfiles de concentración de cromo en las probetas de la aleación Inconel 601 expuestas a 750°C a los depósitos con índices 0.55, 1.96 y 13.85 (Figura 7.19) muestran que también a esta aleación, los dos depósitos con alto contenido de vanadio (los de índices 1.96 y 13.85) le producen una zona de poca profundidad empobrecida en cromo (asociada a oxidación interna), mientras que el de alto

azufre le causa una extensa zona sulfidada asociada a un severo empobrecimiento de la matriz en cromo. Al igual que en el caso del Incoloy 800H, el In 601 es más corroído por el depósito de índice de valor intermedio.

- Los perfiles de concentración de cromo en las probetas de la aleación Inconel 601 expuestas a 900°C a los depósitos con índices 0.55, 1.96 y 13.85 (Figura 7.20), los cuales causan oxidación interna a la aleación, muestran que el depósito de mayor índice (13.85) es tan corrosivo a esta temperatura que no da tiempo al material a formar y mantener una zona empobrecida en cromo, sino que consume al material muy rápido a pesar de que la zona del metal próxima a la interfase tenga una alta concentración de cromo. Este depósito contiene una proporción importante de pentóxido de vanadio y vanadatos de sodio, los cuales se encuentran fundidos a 900°C, por lo que el mecanismo gobernante en el proceso de corrosión en este caso es propiamente corrosión por fases fundidas. El perfil de la concentración de cromo en la probeta expuesta al depósito con índice 0.55, muestra que a pesar de que el metal se encuentra severamente empobrecido en este elemento en una extensa zona, éste no requiere de una alta concentración de cromo en la interfase para tener una buena resistencia a la corrosión por este tipo de depósito a esta temperatura. El depósito con índice intermedio muestra aparentemente un comportamiento intermedio entre los otros dos depósitos.

- Los perfiles de concentración de cromo en las probetas del acero tipo 446 expuestas a 750°C y 900°C a los depósitos con índices 0.55, 1.96 y 13.85 (Figuras 7.21 y 7.22) son muy similares, a pesar de la diferente corrosividad de los tres depósitos, particularmente entre el depósito de alto azufre y los de alto contenido de vanadio, los cuales son bastante más corrosivos (entre 17 y 25 veces más, ver Tabla 6.5). Bajo ninguna de estas condiciones de prueba el acero exhibió ataque interno. Aparentemente, el depósito con índice 0.55 le causa una corrosión tan baja que no afecta la microestructura del acero, mientras que los dos de alto vanadio disuelven los óxidos metálicos a medida que se forman no dando tiempo a un empobrecimiento de la matriz en cromo de magnitud considerable.

- Los perfiles de concentración de cromo en las probetas de la aleación MA956 expuestas a 750°C a los depósitos con índices 0.55, 1.96 y 13.85 (Figura 7.23) muestran que la agresividad del depósito más corrosivo (el de índice intermedio, como en el caso de las otras aleaciones) se refleja en la integridad del material remanente, contrastando con el efecto del otro depósito de alto contenido de vanadio, el cual sí le causa oxidación interna (selectiva de aluminio) y una delgada zona empobrecida en cromo. Nuevamente, el nivel de empobrecimiento en cromo causado por el depósito con menor índice (el de mayor contenido de azufre) es el más alto a pesar de que la corrosión que este depósito le causa es la mitad de la del depósito con índice 1.96, lo cual confirma que el material no requiere un alto contenido de cromo para resistir el ataque por este depósito a 750°C. Los perfiles de concentración de aluminio en estas probetas (Figura 7.24) muestran que a esta temperatura los depósitos causan un empobrecimiento de la matriz en este elemento de extensión y nivel similar en los tres casos, y que su extensión es

mayor que la del de cromo, lo cual sugiere que aluminio es oxidado selectivamente (en proporción a su concentración) en mayor medida que cromo, sin importar la corrosividad del depósito, de lo cual se infiere que el empobrecimiento es causado por oxidación a alta temperatura. El efecto de la corrosividad del depósito sólo es evidente en el caso del depósito menos corrosivo a esta temperatura para la aleación In MA956, el cual le causa oxidación interna y por su fuerte potencial oxidante, la aleación forma una capa de óxido con alto contenido de Al_2O_3 junto a la interfase con el metal.

- Los perfiles de concentración de cromo en las probetas de la aleación MA956 expuestas a 900°C a los depósitos con índices 0.55, 1.96 y 13.85, todos ellos causantes de oxidación interna de la aleación, (Figura 7.25), muestran que las tres probetas presentan una profunda zona empobrecida en este elemento. La difusión de cromo en el caso del depósito menos corrosivo para esta aleación a 900°C (índice 0.55) permite una concentración de cromo junto a la interfase con el óxido de ≈ 75% de la inicial, mientras que los otros dos depósitos de alto contenido de vanadio inducen un mayor nivel de empobrecimiento, aunque la tendencia es diferente, ya que como el más corrosivo de los dos consume más rápido el material, la zona empobrecida remanente es de menor extensión. La menor resistencia a la corrosión de la aleación a 900°C en el depósito de mayor contenido de vanadio es reflejada en la costra de óxido por los niveles de concentración de cromo en las zonas ricas en Cr_2O_3 (más bajos comparados con los de los otros dos depósitos) y por la formación de capas sucesivas de este tipo, que sugieren la re-formación del óxido protector de tiempo en tiempo. Los perfiles de concentración de aluminio de estas probetas (Figura 7.26) indican que la difusión de este elemento es diferente a la de cromo, y esto debe tener relación con que éste es el que precipita como óxido en el interior del material, ya que el empobrecimiento (en nivel y en magnitud) de la matriz en aluminio es mayor cuanto mayor fue la extensión de la oxidación interna causada por los depósitos.

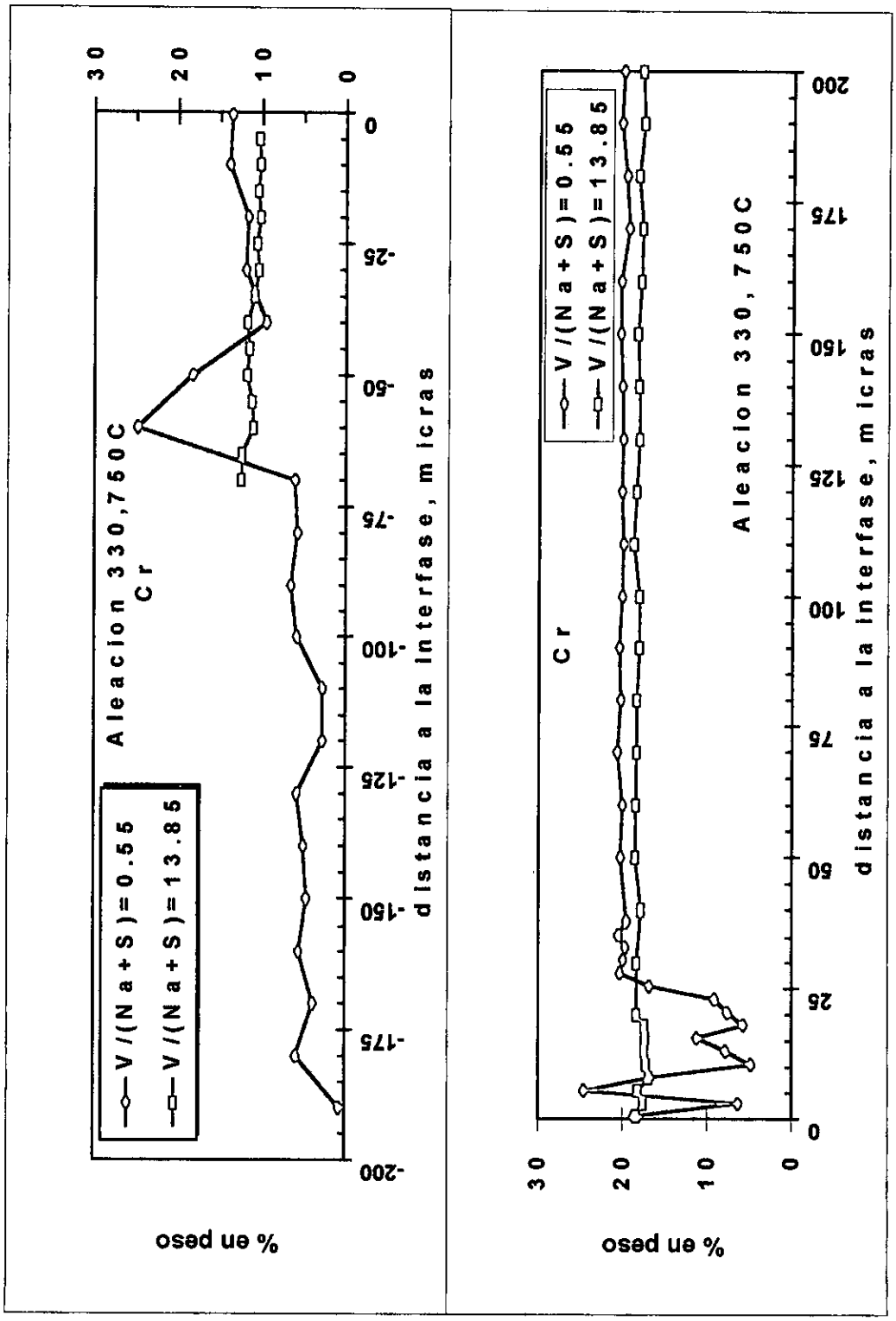


Figura 7.17. Efecto de la corrosividad del depósito de ceniza sobre la difusión de cromo en la aleación 330 expuesta a 750C. La gráfica superior corresponde a la zona de productos de oxidación-corrosión, y la inferior al metal debajo de la interfase metal/costra.

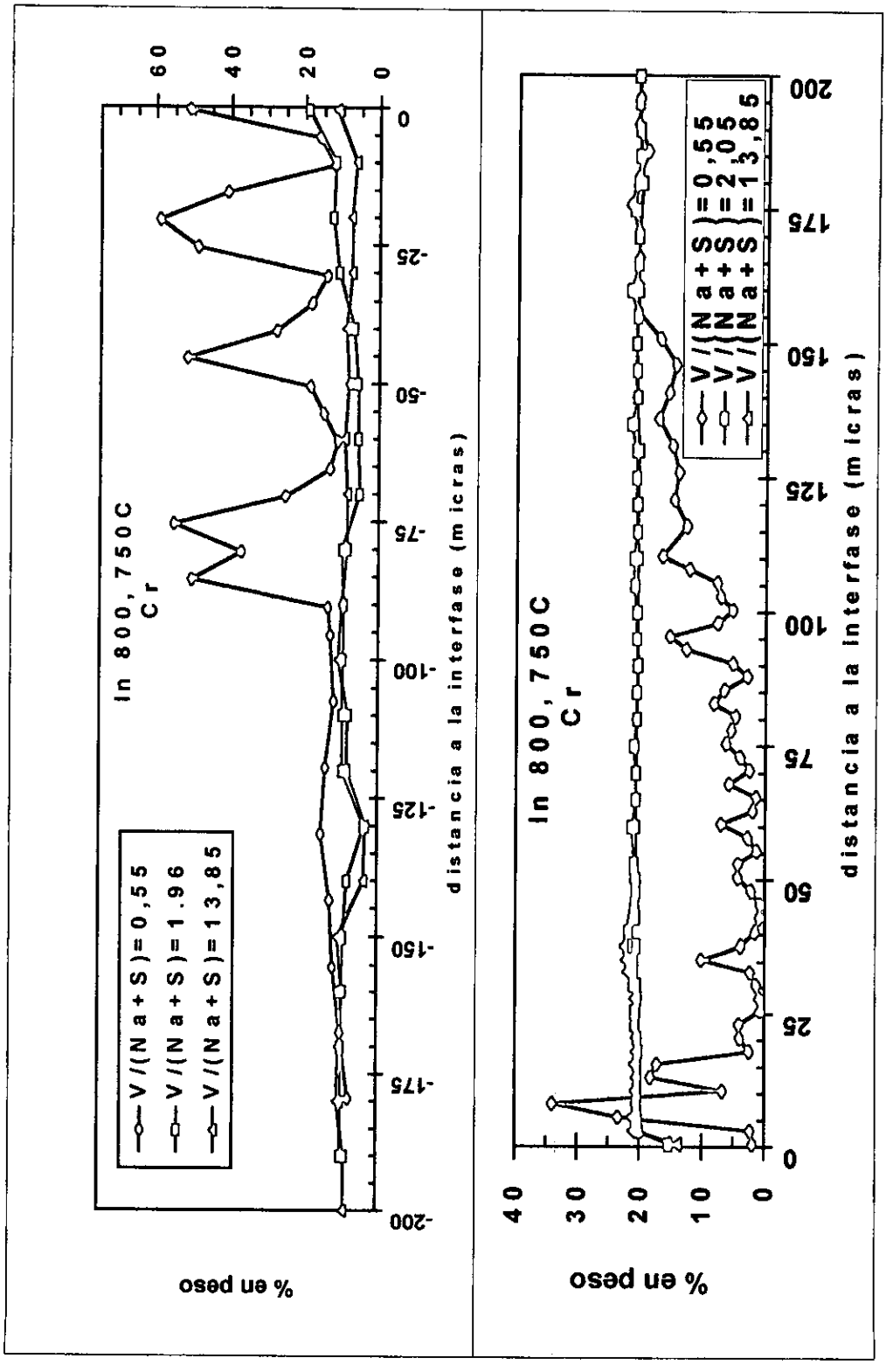


Figura 7.18. Efecto de la corrosividad del depósito de ceniza sobre la difusión de cromo en el Incoloy 800H expuesto a 750C. La gráfica superior corresponde a la zona de productos de oxidación-corrosión, y la inferior al metal debajo de la interfase metal/costra.

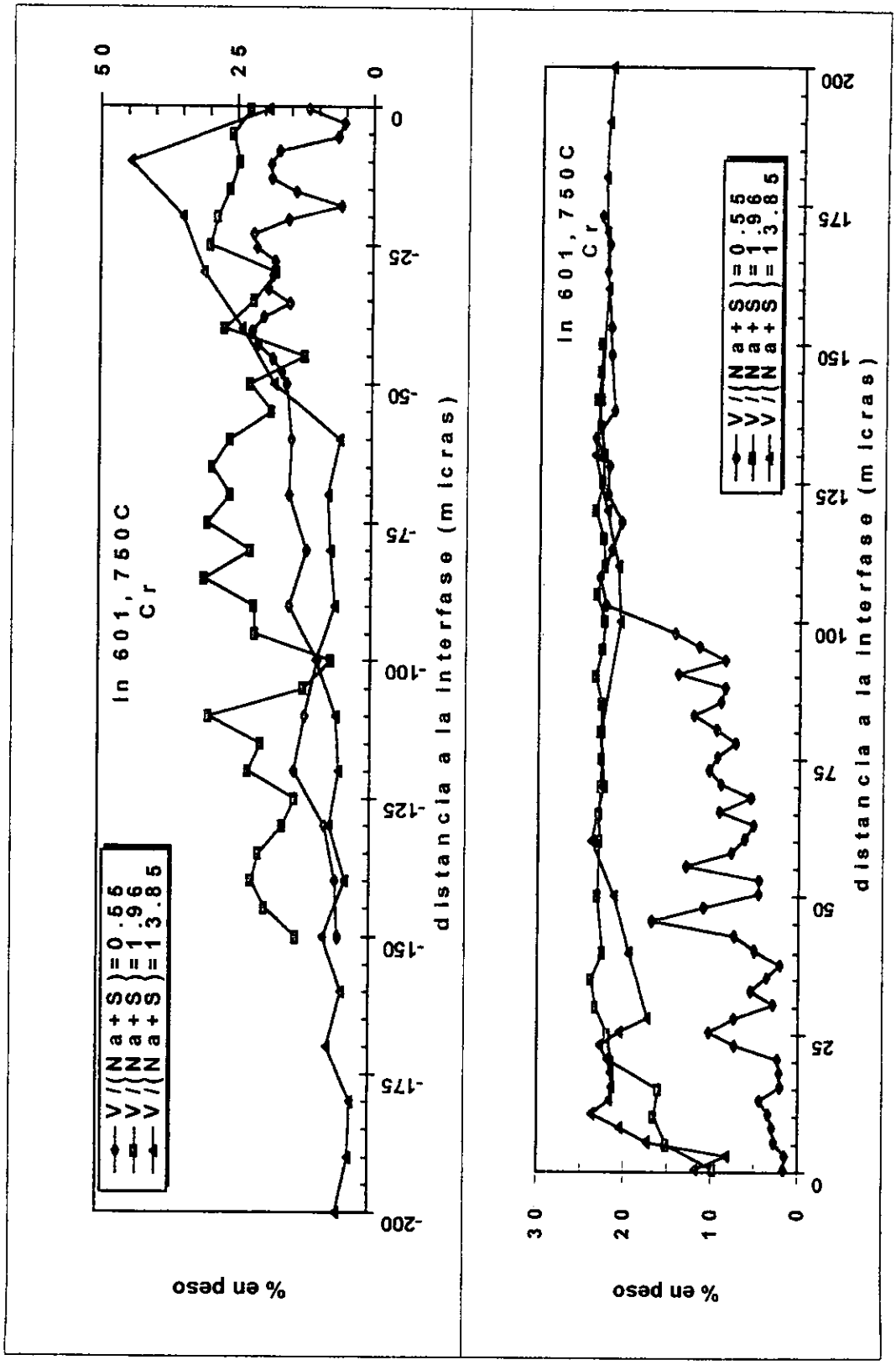


Figura 7.19. Efecto de la corrosividad del depósito de ceniza sobre la difusión de cromo en el Inconel 601 expuesto a 750C. La gráfica superior corresponde a la zona de productos de oxidación-corrosión, y la inferior al metal debajo de la interfase metal/costra.

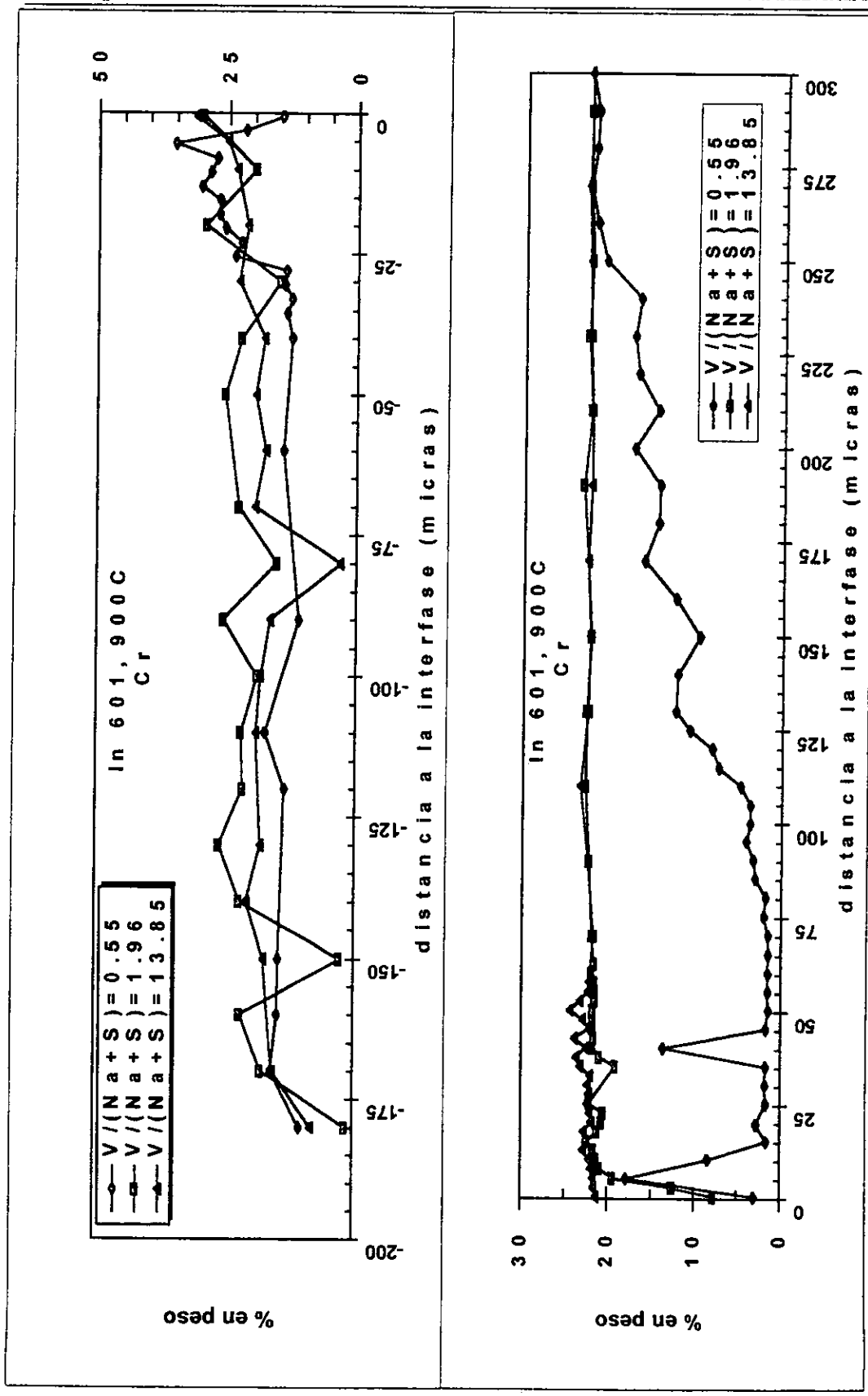


Figura 7.20. Efecto de la corrosividad del depósito de ceniza sobre la difusión de cromo en el Inconel 601 expuesto a 900C. La gráfica superior corresponde a la zona de productos de oxidación-corrosión, y la inferior al metal debajo de la interfase metal/costra.

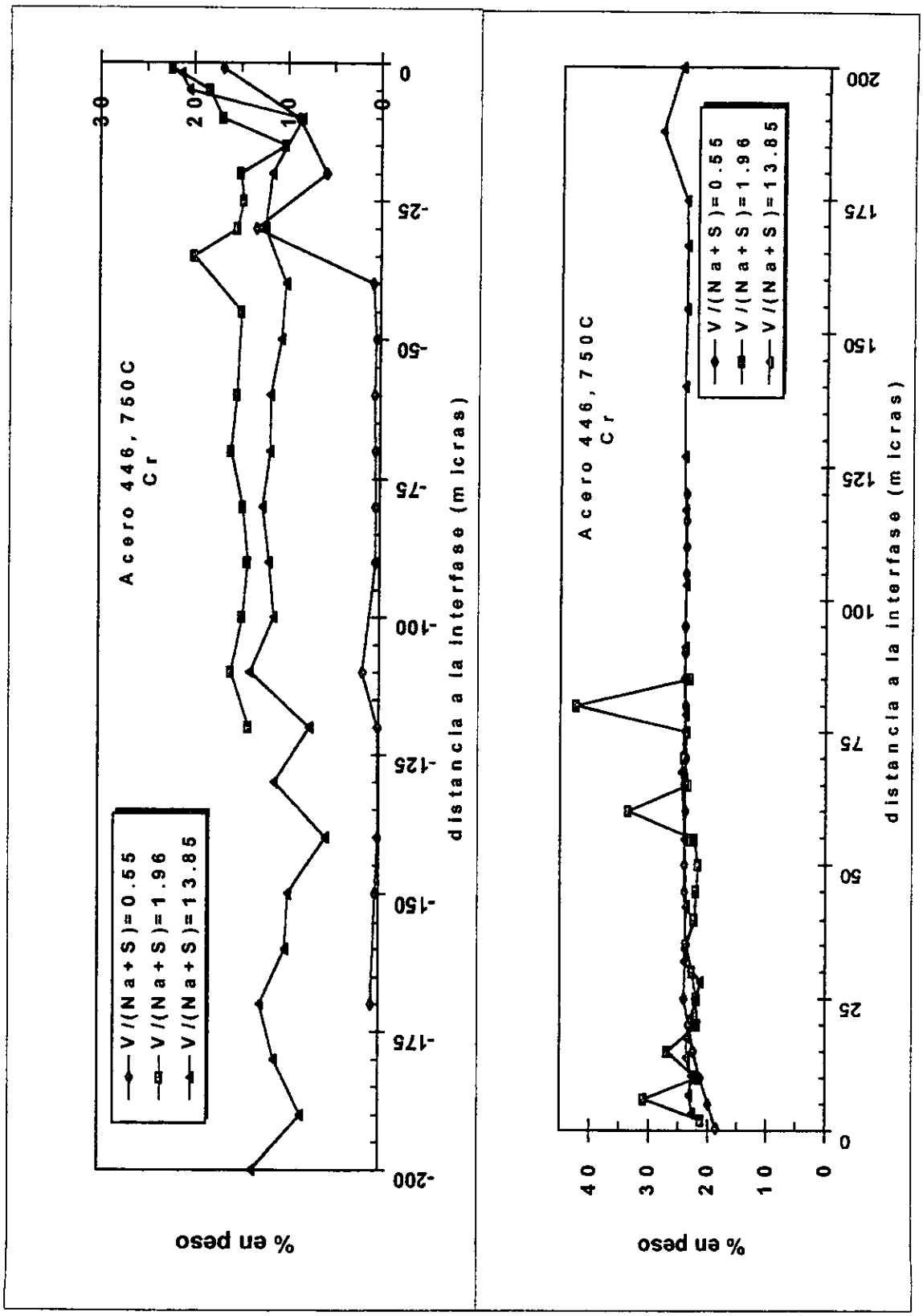


Figura 7.21. Efecto de la corrosividad del depósito de ceniza sobre la difusión de cromo en el acero 446 expuesto a 750C. La gráfica superior corresponde a la zona de productos de oxidación-corrosión, y la inferior al metal debajo de la interfase metal/costra.

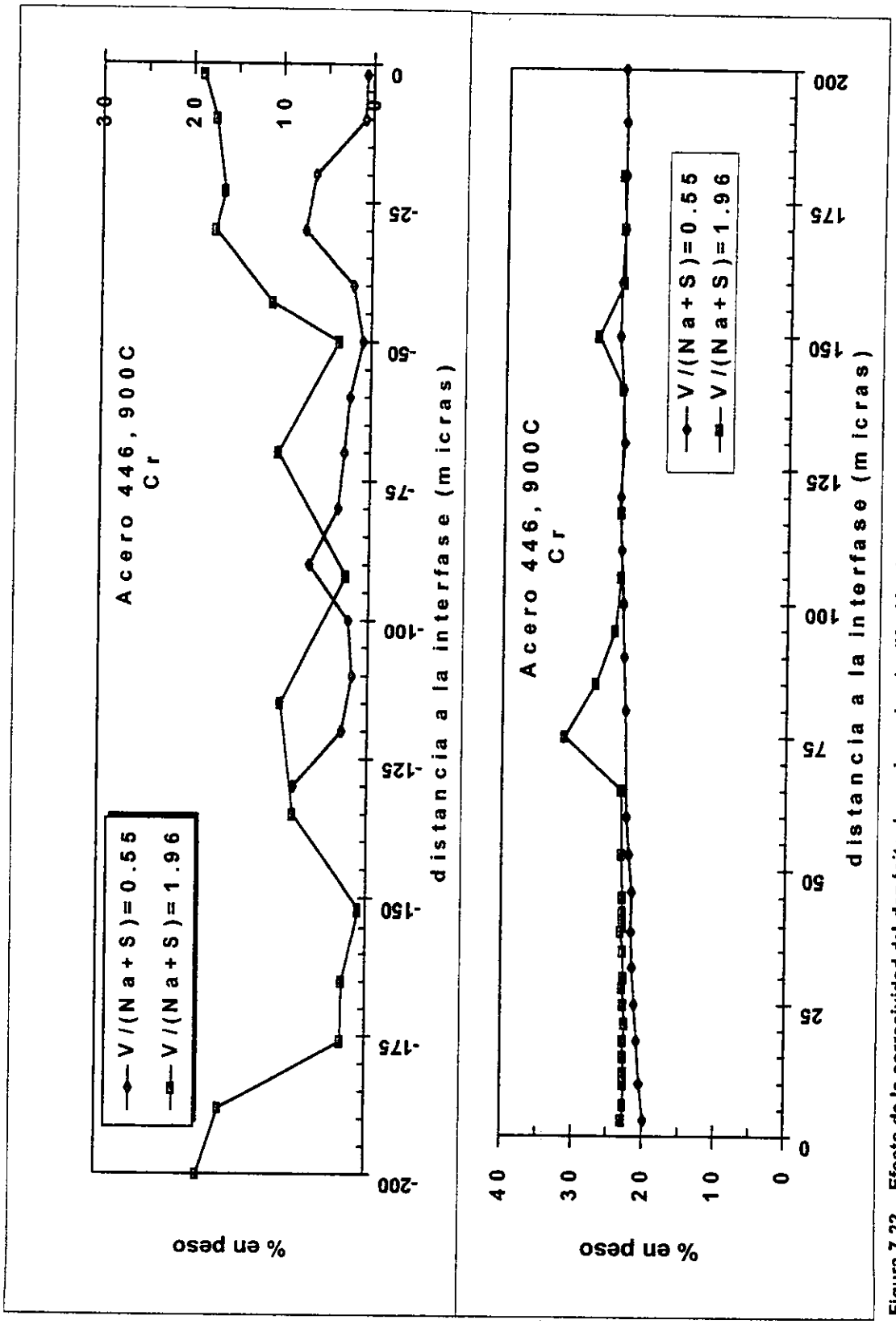


Figura 7.22. Efecto de la corrosividad del depósito de ceniza sobre la difusión de cromo en el acero 446 expuesto a 750C. La gráfica superior corresponde a la zona de productos de oxidación-corrosión, y la inferior al metal debajo de la interfase metal/costra.

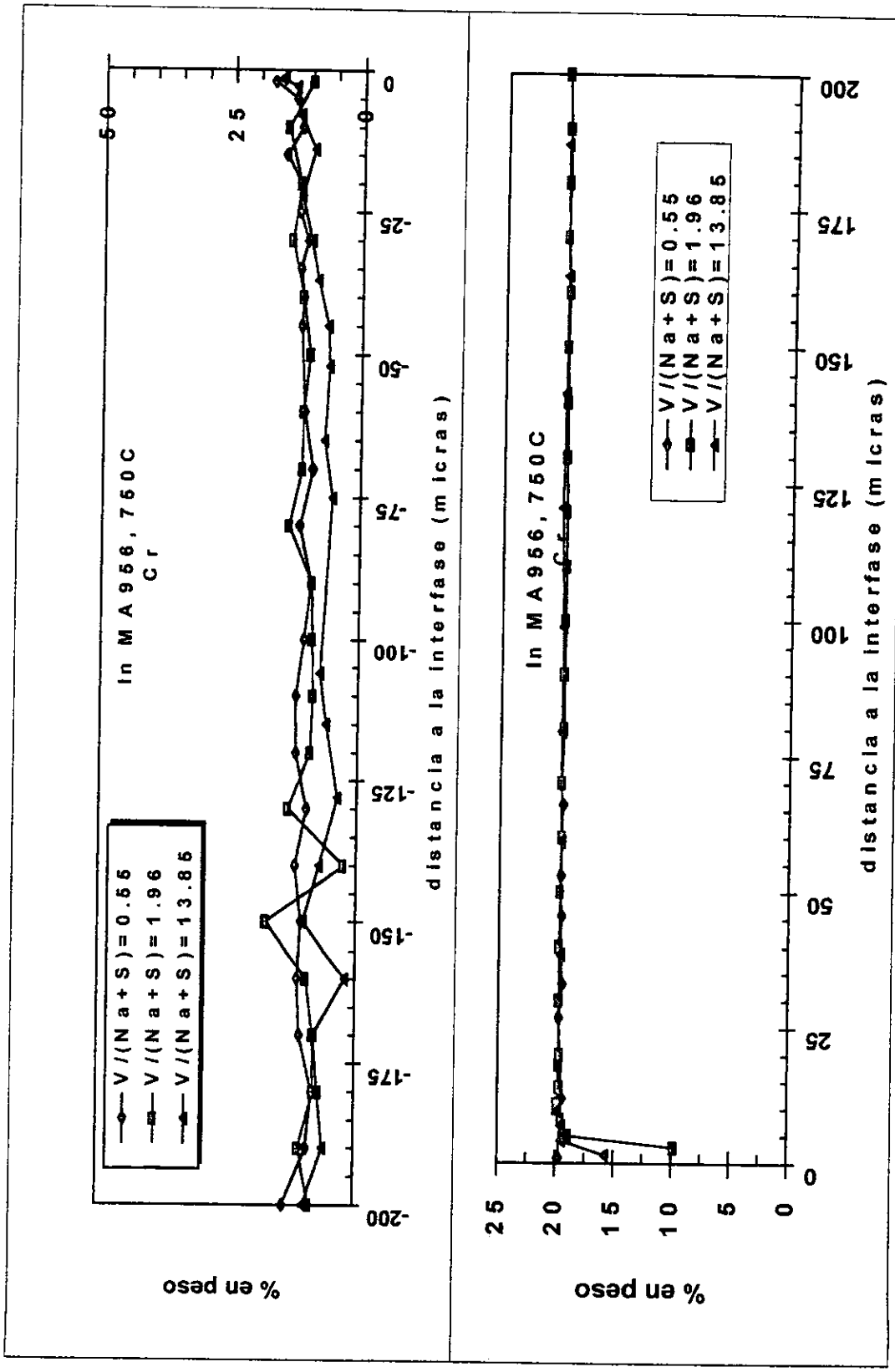


Figura 7.23. Efecto de la corrosividad del depósito de ceniza sobre la difusión de cromo en el Incoloy MA956 expuesto a 750C. La gráfica superior corresponde a la zona de productos de oxidación-corrosión, y la inferior al metal debajo de la interfase metal/costra.

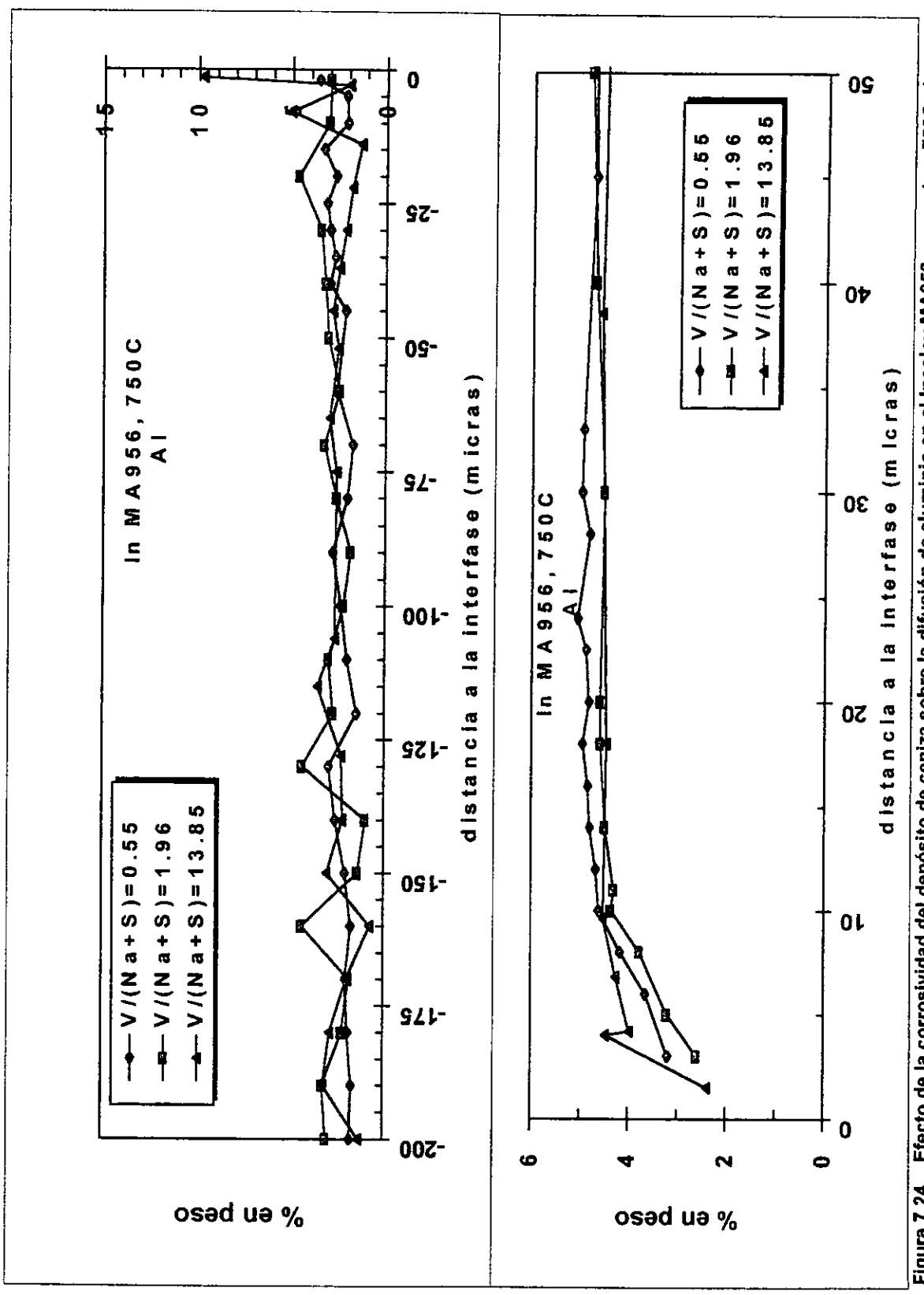


Figura 7.24. Efecto de la corrosividad del depósito de ceniza sobre la difusión de aluminio en el Incoloy MA956 expuesto a 750C. La gráfica superior corresponde a la zona de productos de oxidación-corrosión, y la inferior al metal debajo de la interfase metal/costra.

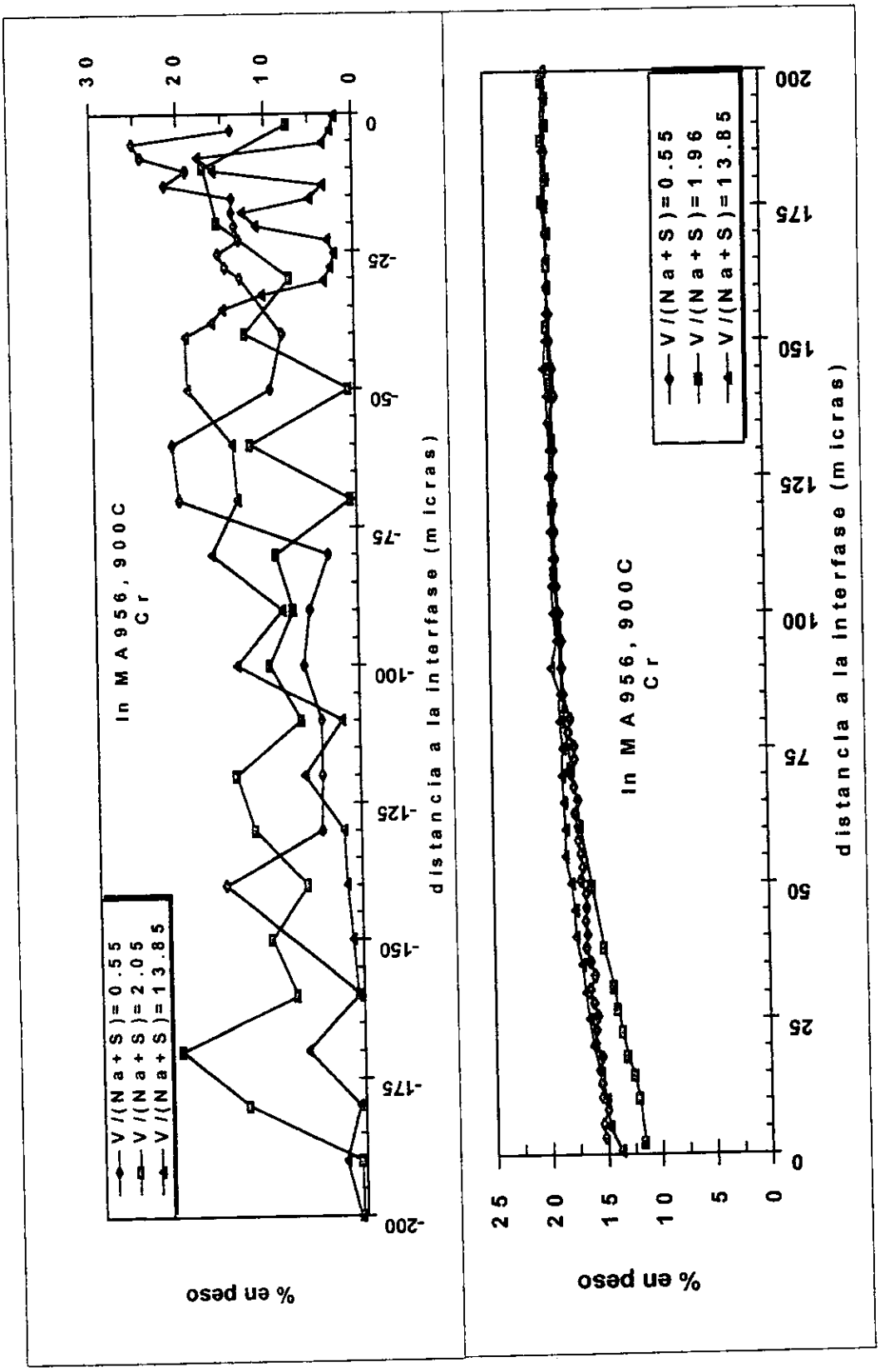


Figura 7.25. Efecto de la corrosividad del depósito de ceniza sobre la difusión de cromo en el Incoloy MA956 expuesto a 900 gráfica superior corresponde a la zona de productos de oxidación-corrosión, y la inferior al metal debajo de la interfase metal

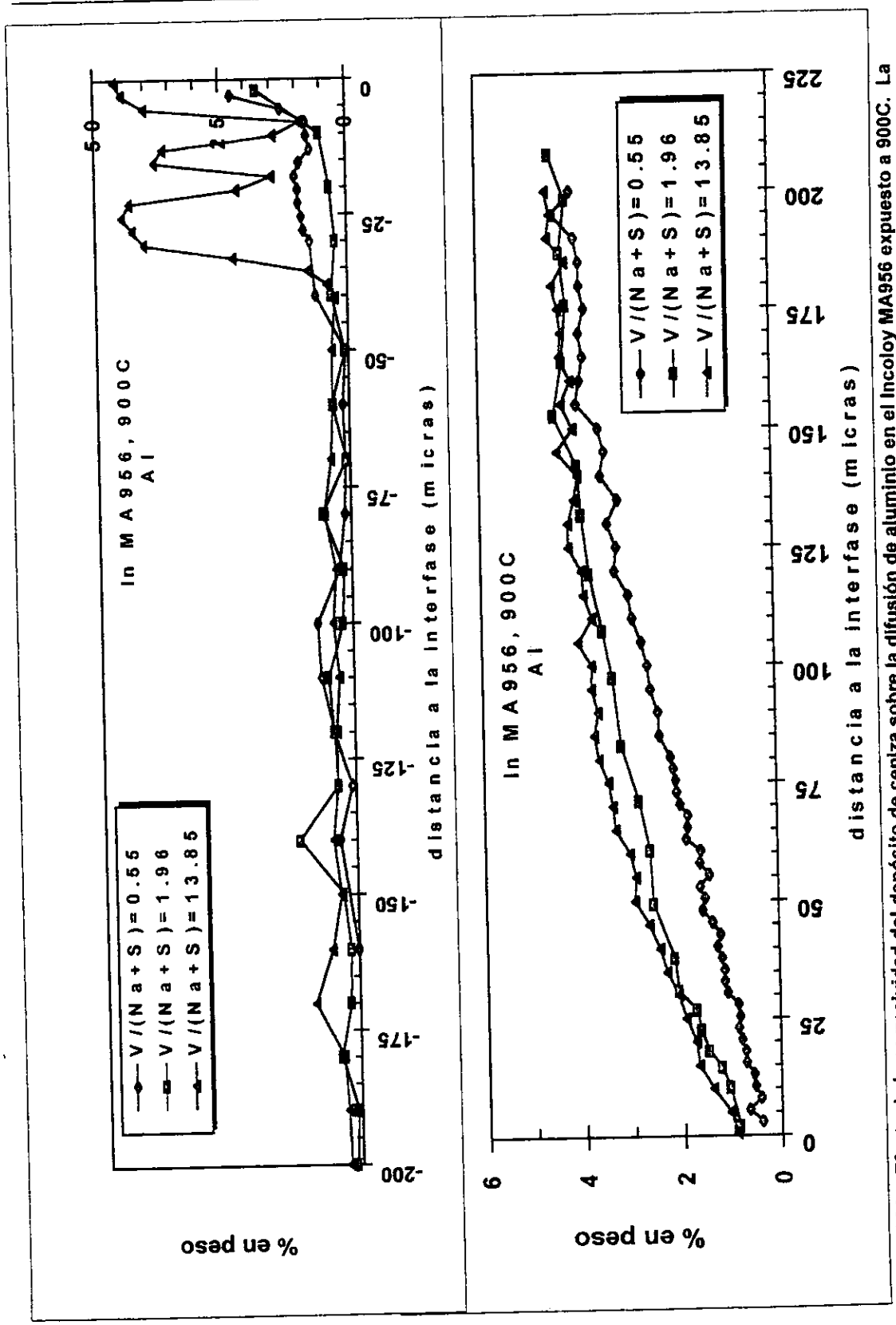


Figura 7.26. Efecto de la corrosividad del depósito de ceniza sobre la difusión de aluminio en el Incoloy MA956 expuesto a 900C. La gráfica superior corresponde a la zona de productos de oxidación-corrosión, y la inferior al metal debajo de la interfase metal/costra.

FALTA PAGINA

No. 306

7.1.4 *Nivel máximo de empobrecimiento en los aleantes relevantes para protección contra la corrosión por depósitos de ceniza.*

En las Figuras 7.27 y 7.28 se presentan dos conjuntos de gráficas elaboradas con datos de los perfiles de concentración obtenidos de probetas de las aleaciones In 601 e In MA956 expuestas al depósito con alto contenido de azufre. En ellas se han graficado en función de la temperatura, los niveles mínimos de cromo y aluminio en el metal y la profundidad de la zona empobrecida en estos aleantes, que resultaron de la corrosión experimentada por las aleaciones al ser expuestas a este depósito. Asimismo, se incluye una gráfica en la que se presenta el efecto de la temperatura sobre la concentración de azufre, oxígeno y vanadio en la vecindad de la interfase metal/costra

Aleación Inconel 601: .

En la Figura 7.27 se observa en el intervalo de temperaturas entre 600°C y 805°C (intervalo en el que la aleación desarrolló sulfidación) un máximo en la profundidad de la zona empobrecida en cromo y en aluminio a 750°C, la temperatura a la que el In 601 experimentó la mayor velocidad de corrosión en el depósito con índice 0.55 (ver Fig. 6.21). Asimismo, el nivel mínimo de cromo se encontró en la probeta expuesta a dicha temperatura. Con aluminio la situación es diferente, ya que la aleación empieza a empobrecerse en este aleante a partir de 675°C, y la tendencia es que el nivel de empobrecimiento se incrementa con la temperatura, lo cual sugiere que aluminio, a las temperaturas más elevadas, juega un papel más importante en la resistencia a la corrosión. El efecto de la temperatura sobre la concentración de cromo es un tanto distinto al del aluminio a las temperaturas menores a 750°C, ya que la concentración mínima de este elemento en la matriz metálica disminuye a 675°C, con respecto a la determinada en 600°C, se incrementa a 715°C y vuelve a disminuir a 750°C, a un valor aún menor al obtenido en la probeta expuesta a 715°C. A 900°C el nivel de empobrecimiento es casi comparable al observado a 750°C, pero a esta temperatura no se debe a la precipitación de sulfuros, sino a la formación intergranular de óxidos de cromo.

El máximo en la concentración de azufre (en la costra de productos de corrosión) junto a la interfase con el metal se observó en la probeta expuesta a 675°C, a la cual se observó que un proceso de corrosión en caliente de baja temperatura estaba participando en el mecanismo global de corrosión. A esta temperatura, el nivel mínimo de cromo cayó a menos del 10% en peso, lo cual resulta en la formación de un óxido constituido principalmente por NiO (ver Figura 7.29), en el cual la solubilidad de S es un orden de magnitud más alta que en Fe_2O_3[343], y aún mayor que en Cr_2O_3, en el cual es casi nula[339]. Por otra parte, a la temperatura de máxima corrosión se observó un máximo en la concentración de vanadio junto a la interfase, lo cual permite inferir que la alta velocidad de corrosión observada a 750°C es resultado del desarrollo de dos tipos de procesos: corrosión por compuestos de vanadio y sulfidación (hay también una alta concentración de vanadio a 600°C, pero esto se debe a que como la aleación es muy resistente a oxidación desarrolla un óxido muy delgado que es

fácilmente permeado por el vanadio de los vanadatos de sodio del tipo NV3 que funden a temperaturas más bajas. La tendencia del oxígeno es más compleja ya que éste está involucrado tanto en los óxidos metálicos como en los sulfatos y vanadatos (tanto los de sodio como los de Fe, Cr y Ni).

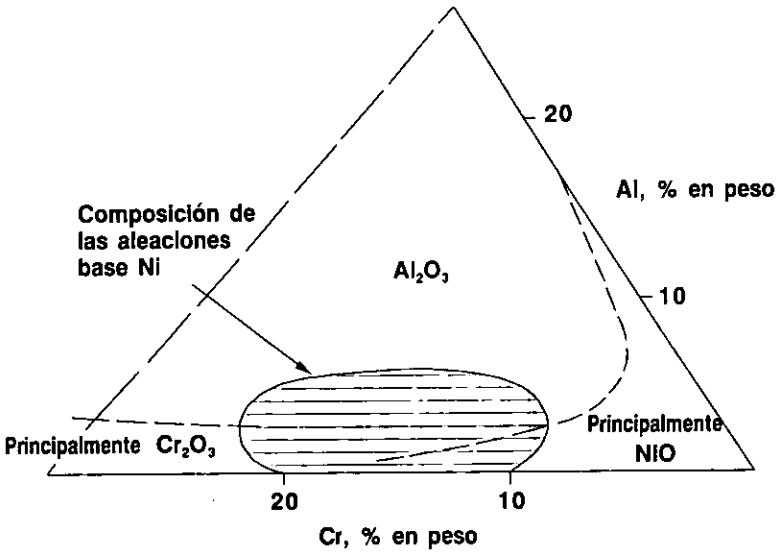


Figura 7.29 Formación de óxidos externos en aleaciones NiCrAl[204].

Aleación Incoloy MA956: En la Figura 7.28 se aprecia que aluminio interviene en la resistencia a la corrosión de esta aleación en mayor grado a medida que se incrementa la temperatura, ya que la concentración de este aleante en la matriz muestra una tendencia decreciente con este parámetro. La concentración de cromo en la matriz muestra una evolución diferente a la de aluminio ya que es similar a la de éste hasta 805°C, pero se eleva entre 805°C y 900°C, debido a que en este tipo de depósito la oxidación selectiva de aluminio prevalece sobre la de cromo. A partir de 750°C se eleva abruptamente la extensión de la zona empobrecida tanto en este elemento como en cromo y casi no hay cambio entre 805°C y 900°C. En cuanto a la concentración de S, V y O en la costra, en la zona contigua a la interfase metal/costra, se aprecia en la gráfica correspondiente que S y V tienen un máximo a la temperatura a la que la aleación desarrolló la máxima velocidad de corrosión (785°C). El máximo en S refleja el desarrollo de una capa externa de sulfuros (a esa temperatura la aleación no exhibió sulfidación), a través de la cual la difusión de cationes es más rápida que a través de las capas de óxidos como Al_2O_3, Cr_2O_3 y Fe_2O_3[177, 339]. El máximo en la concentración de vanadio en la zona próxima a la interfase con el metal es indicativa de que la costra de óxido formada a esa temperatura tiene características tales que la solubilidad de este elemento en ella fue mayor, probablemente debido a la presencia de los sulfuros, lo cual a su vez afecta negativamente la protectividad de la misma.

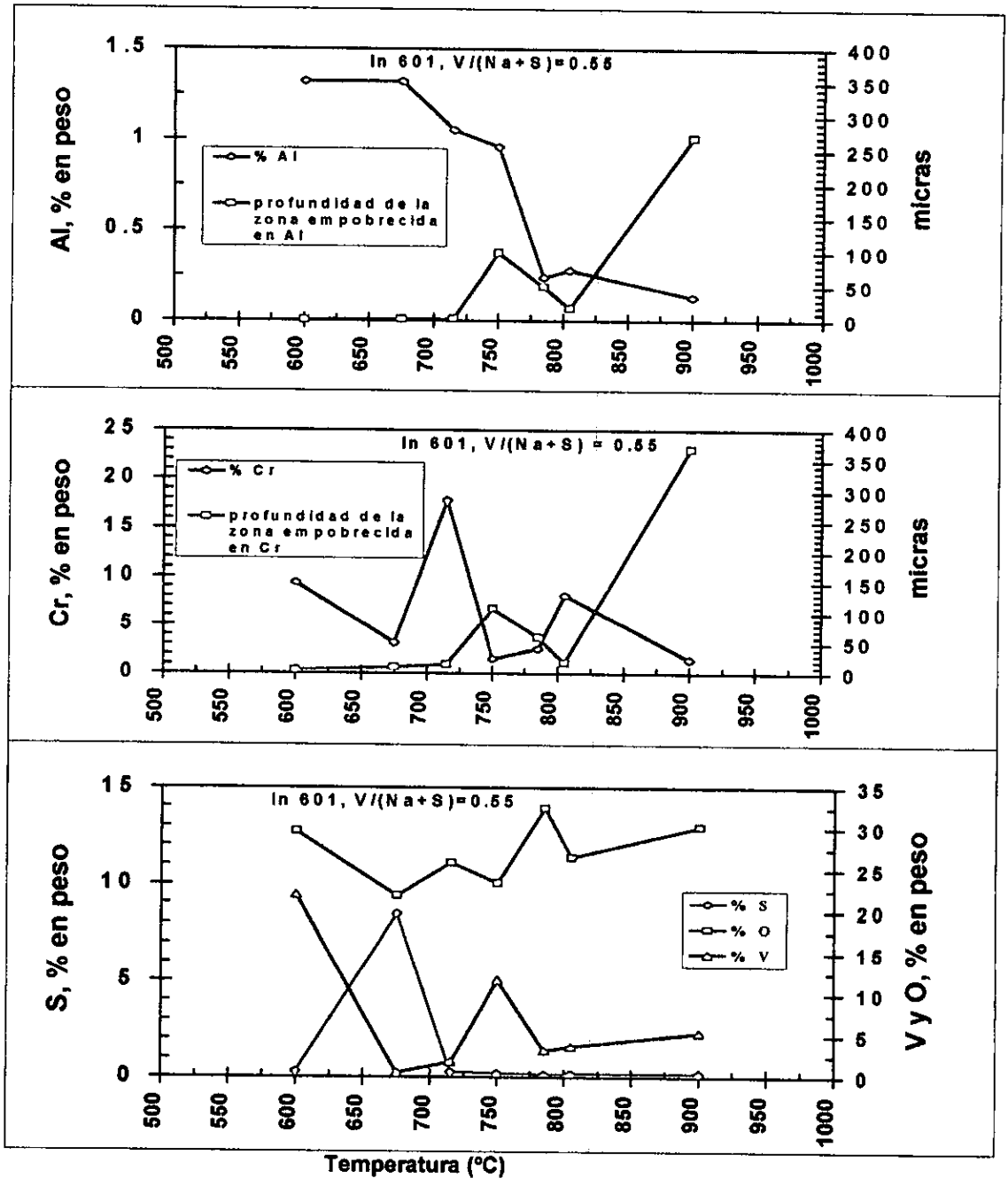


Figura 7.27. Efecto de la temperatura sobre el nivel de empobrecimiento y la profundidad de la zona empobrecida en Cr y Al, y sobre la concentración de S, V y O en la costra adyacente a la interfase metal/productos de corrosión del In 601 expuesto al depósito con factor V/(Na+S)=0.55.

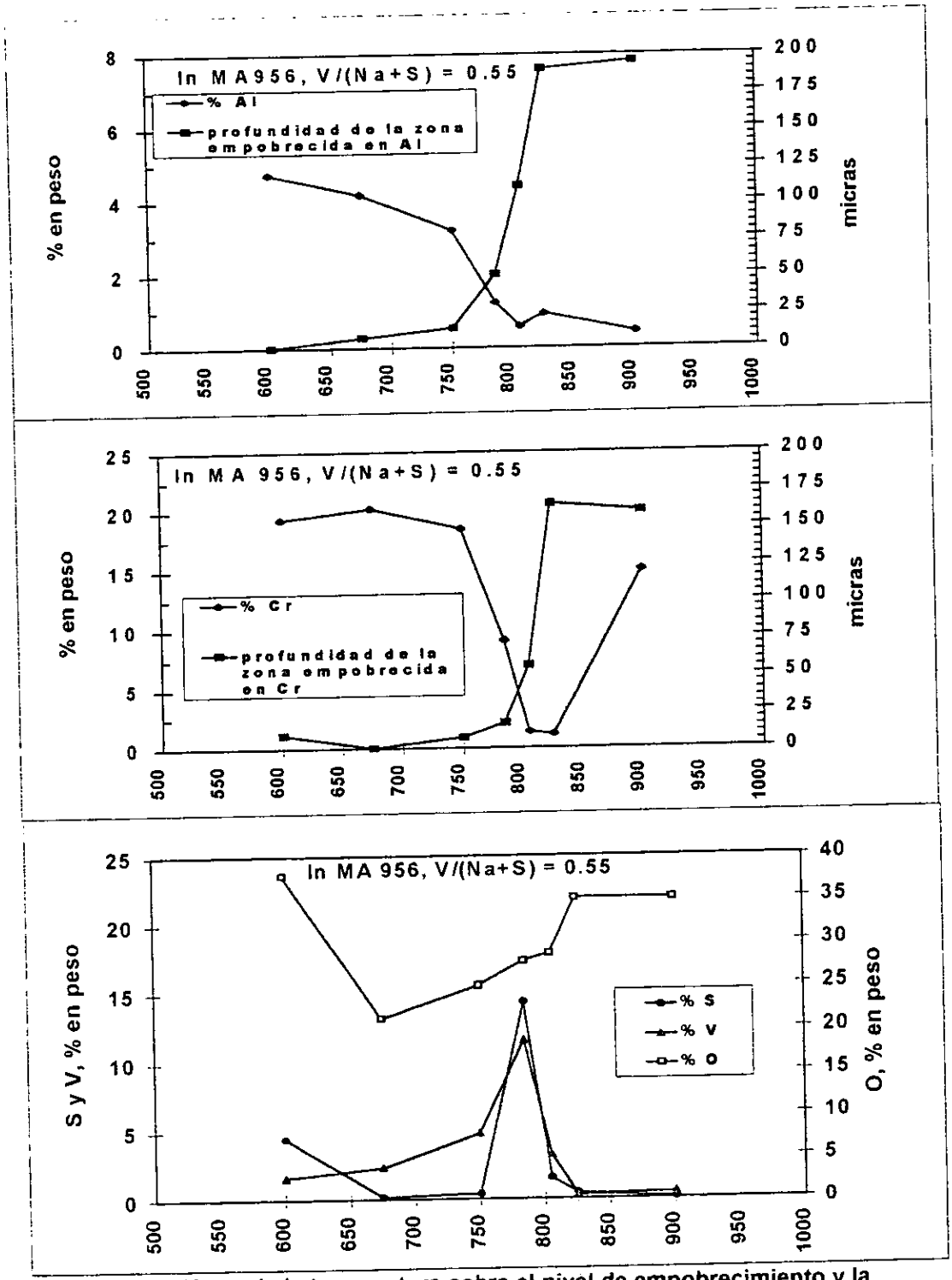


Figura 7.28. Efecto de la temperatura sobre el nivel de empobrecimiento y la profundidad de la zona empobrecida en Cr y Al, y sobre la concentración de S, V y O en la costra adyacente a la interfase metal/productos de corrosión del In MA956 expuesto al depósito con factor V/(Na+S)=0.55.

7.2 Productos de Corrosión.- Especies Químicas Identificadas

En las tablas E.1 a la E.14 que se incluyen en el Apéndice E, se presentan los compuestos mayoritarios identificados mediante difracción de rayos x, en la costra de productos de corrosión que desarrollaron las aleaciones evaluadas. Estos fueron extraídos manualmente de cada grupo de probetas expuestas a las mismas condiciones y posteriormente pulverizados en un mortero para someterlos al análisis. Se indica en las tablas la temperatura a la que fueron expuestas a los diversos depósitos de ceniza.

Se consideró que, puesto que muy probablemente las probetas de un material específico que habían desarrollado velocidades de corrosión similares a una dada temperatura (particularmente en los depósitos de alto contenido de vanadio) habrían desarrollado el mismo tipo y en proporción similar los mismos compuestos, el análisis por difracción de los productos de corrosión de todas ellas no aportaría mayor información. Por tal razón, se seleccionaron las muestras que representarían ese grado de corrosión de la aleación expuesta a la temperatura en cuestión. Por otra parte, No fue posible llevar a cabo el análisis de la costra de productos de corrosión de algunas de las probetas evaluadas, particularmente de aquellas que desarrollaron bajas velocidades de corrosión o que exhibieron una costra fuertemente adherida al metal, debido a que la cantidad de costra que pudo extraerse no era suficiente para realizar el análisis (aún colectando las de todas las probetas sujetas a una dada condición de prueba), por lo que en estos casos no se incluyen en las tablas sus datos correspondientes. Aún con estas limitaciones, se realizó el análisis de 128 muestras de productos de corrosión, lo cual permitió confirmar y complementar los resultados del microanálisis realizado a la sección transversal de las probetas.

Los resultados de este análisis indican que los productos de oxidación - corrosión están constituidos por los óxidos de los principales elementos de la aleación y por los productos de reacción entre los vanadatos de sodio de los depósitos de ceniza y los óxidos metálicos (vanadatos de fierro, cromo y níquel), siendo éstos evidencia de la disolución de la capa protectora de óxido por los vanadatos de sodio que alcanzaron su punto de fusión a la temperatura de prueba. Como se verá en las tablas El tipo y proporción de óxidos y vanadatos metálicos dependió de la composición de la aleación, de la temperatura y de la corrosividad del depósito de ceniza al que fue expuesta la aleación.

Mediante microscopía electrónica de barrido se observó la presencia de vanadatos metálicos con forma poliédricas (ver figuras 4.20 y 4.21). El microanálisis (técnica EDX) de estos cristales reveló que no en todos los casos éstos son vanadatos de fierro o de níquel estrictamente, sino que están constituidos también por Ni y Cr en el caso de los primeros y por Fe y Cr en el caso de los segundos. Es muy probable que ésta sea la causa de que no se hayan identificado todas las señales principales del $FeVO_4$ en los difractogramas (algunas muestran un ligero corrimiento), y que hayan quedado líneas sin identificar en los difractogramas, ya que no se tienen datos de difracción de rayos x de vanadatos mixtos de Fe-Ni-Cr.

En términos generales puede concluirse que en las condiciones menos corrosivas (incluyendo tanto temperatura como corrosividad del depósito) las aleaciones base fierro desarrollaron costras constituidas principalmente por Fe_2O_3 y Cr_2O_3 (este óxido sólo en el caso de los aceros inoxidables y el acero 9Cr 1Mo), y que bajo condiciones más agresivas la intensidad de las señales correspondientes al espinel $FeCr_2O_4$ es más alta. Entre los productos de corrosión se encontraron los vanadatos metálicos $FeVO_4$, $Cr_{0.07}V_{1.93}O_4$ y $Ni_2V_2O_7$ (en el caso de los que contenían níquel). En el caso de las aleaciones base níquel se encontraron además NiO y los espineles $NiCr_2O_4$ y $NiFe_2O_4$. No se detectó por esta técnica la presencia de Cr_2O_3 en los productos de corrosión de las probetas que experimentaron corrosión interna, al parecer este óxido protector no se formó como consecuencia del agotamiento en cromo de la matriz ocasionado por la precipitación de sulfuros y óxidos de cromo en ella. No fueron detectados mediante difracción de rayos x los óxidos SiO_2 y Al_2O_3 observados en el estudio realizado por microanálisis a algunas de las probetas del acero 446 y de la aleación Incoloy MA956, ni el espinel $NiAl_2O_4$, muy probablemente debido a su pequeña proporción en la muestra global de productos de corrosión. Lo mismo ocurrió con los sulfuros detectados en la base de algunas costras.

CAPITULO 8

DISCUSION GENERAL DE RESULTADOS

En esta sección se presenta el modelo que se propone para explicar el mecanismo global de corrosión, con base en el análisis de los mecanismos de degradación metálica identificados en esta investigación en las aleaciones expuestas a depósitos de ceniza de combustóleo, y al conocimiento sobre el proceso que ha sido reportado en la literatura. Se comenta además sobre las limitaciones para realizar una modelación matemática razonablemente aceptable que describa este complejo fenómeno. Se presenta también una discusión general sobre el efecto de la temperatura, de la composición del depósito y de los principales elementos aleantes sobre la velocidad de corrosión.

8.1 Sobre el Efecto de la Temperatura, la Composición de la Aleación y la Composición del Depósito en la Velocidad de Corrosión

Los resultados de la investigación sobre el proceso de corrosión por depósitos de ceniza de combustóleo pesado han permitido mostrar la dependencia entre la resistencia a la corrosión de una aleación específica y los siguientes factores:

- **temperatura,**
- **composición de la aleación y**
- **composición del depósito.**

Esta dependencia es un tanto compleja ya que la composición del depósito (en cuanto a la proporción de las fases que lo constituyen), y la de la aleación en la zona subyacente a su interfase con el depósito pueden cambiar con la temperatura y con el tiempo. A continuación se intentará describir esta dependencia a la luz de los resultados obtenidos y de resultados publicados en la literatura de otras investigaciones sobre temas relacionados a los procesos que se llevan a cabo.

Efecto de la temperatura sobre la estabilidad de los constituyentes corrosivos de los depósitos:

Ha sido reportado, que el β-vanadil vanadato de sodio (NV6), el cual es el principal producto de reacción de la mezcla 80% V_2O_5 - Na_2SO_4 calentada a 600°C, se transforma gradual y parcialmente con la temperatura, en el intervalo de 600°C a 1000°C, a un vanadato del tipo NV3[160], del cual se ha establecido que tiene una mayor basicidad a la del de tipo NV6 [325] y, por consiguiente, un diferente potencial para la disolución de los óxidos metálicos. Esta transformación del β-vanadil vanadato de sodio fue también documentada mediante difracción de rayos X en los depósitos de ceniza evaluados. Dado que este compuesto es el constituyente principal de la mayoría de los depósitos de ceniza producto del quemado de combustóleo pesado, particularmente de aquellos con alto contenido de vanadio, este comportamiento determina el efecto de la temperatura sobre la corrosividad de los depósitos. Con base en esta transformación puede ser explicado el comportamiento relativo de los depósitos evaluados en cuanto a su corrosividad sobre las aleaciones:

- El depósito con índice V/(Na+S)=1.96, presenta una mayor corrosividad a 750°C que a 900°C sobre las aleaciones ferríticas (ver Tabla 6.5). Este comportamiento no era esperado, ya que ha sido ampliamente aceptado que la corrosión por compuestos de vanadio se incrementa exponencialmente con la temperatura[85,145]. Puede ser explicado con base en consideraciones de disolución del óxido y de aspectos de transporte. Por una parte, los resultados del estudio de microanálisis, los cuales indican que el óxido que estas aleaciones desarrollan a 750°C es más rico en Cr_2O_3 que el que desarrollan a 900°C, temperatura a la que tiene mayor

cantidad de Fe*. Por otra, el hecho de que la acidez del depósito disminuya debido a la transformación del vanadato de sodio NV6 al NV3, explica que la disolución sea menor a la temperatura a la que el metal desarrolla una costra de óxido rica en Fe, dado que la solubilidad de Fe_2O_3 es controlada por procesos ácidos[360].

- En contraste, la corrosividad del depósito con índice V/(Na+S)=13.85, constituido por vanadatos de sodio del tipo NV6 y V_2O_5 principalmente, sí observa, para todas las aleaciones evaluadas, el comportamiento exponencial aceptado. Esto se debe a la estabilidad del V_2O_5 en el intervalo de temperatura estudiado†. A diferencia del vanadato de sodio NV3, su contribución al potencial corrosivo del depósito no disminuye a 900°C, más aún, dado que a este compuesto se le atribuyen propiedades de disolución ácida, la acidez de la mezcla vanadato de sodio/ V_2O_5 es más efectiva sobre los óxidos ricos en Fe desarrollados por las aleaciones.

Otra de las fases presentes en los depósitos, que participan en el proceso de corrosión y que es susceptible de experimentar una transformación con la temperatura, es el Na_2SO_4. Se ha reportado que el compuesto puro se descompone a 884°C‡. Sin embargo, algunos autores[89] señalan que no lo detectan en depósitos de ceniza a temperaturas mayores a 650°C, por lo que sugieren que su descomposición debe llevarse a cabo a temperaturas más bajas a 884°C. Como parte de los análisis realizados pare entender el efecto de la temperatura sobre la corrosividad de los depósitos, se obtuvieron por Análisis Termogravimétrico las curvas de pérdida de peso en función de la temperatura de los depósitos de ceniza estudiados. En la Figura 8.1 se presentan las correspondientes a tres de ellos, aquellos cuya corrosividad fue comparada a 750°C y 900°C sobre 8 de las aleaciones. De su comparación es evidente que el depósito de mayor contenido de sulfatos (V/(Na+S=0.55) es el que pierde más peso de los tres (casi el 23%), y que este cambio se inicia a aproximadamente 630°C - 640°C, alcanzando su valor más bajo a una temperatura cercana a los 1000°C. La descomposición del Na_2SO_4 a través de la reacción

$$Na_2SO_4 \rightarrow Na_2O + SO_3$$

es la responsable de la pérdida de peso registrada, y explica la observación de Sierstein et. al.[89] sobre su ausencia a temperaturas menores a su temperatura de descomposición. Es muy probable que la disminución de esta temperatura sea debida a la presencia de los vanadatos de sodio en el depósito. Por otra parte, como ya se

* Los perfiles de concentración de estos dos elementos indican que, como resultado de la oxidación selectiva, Cr difunde a mayor velocidad que Fe a las temperaturas más bajas, pero al incrementarse la temperatura se incrementa la difusión de fierro a la interfase ya que la matriz se ha empobrecido sensiblemente en cromo. Este aspecto de la oxidación de aleaciones Fe-Cr puede ser explicado sobre la base de la diferencia entre las velocidades de difusión de los cationes Fe y Cr en este sus óxidos. De acuerdo con Hwang et. al.[350], la difusividad de Fe en el óxido de Cr a 900°C es de 3.13×10^{-14} cm^2/s, mientras que la de Cr en Cr_2O_3 está en el rango de 10^{-13} a 10^{-15} cm^2/s.

† se mantiene en estado fundido, ya que funde entre 670°C y 690°C.

‡ ver Apéndice A

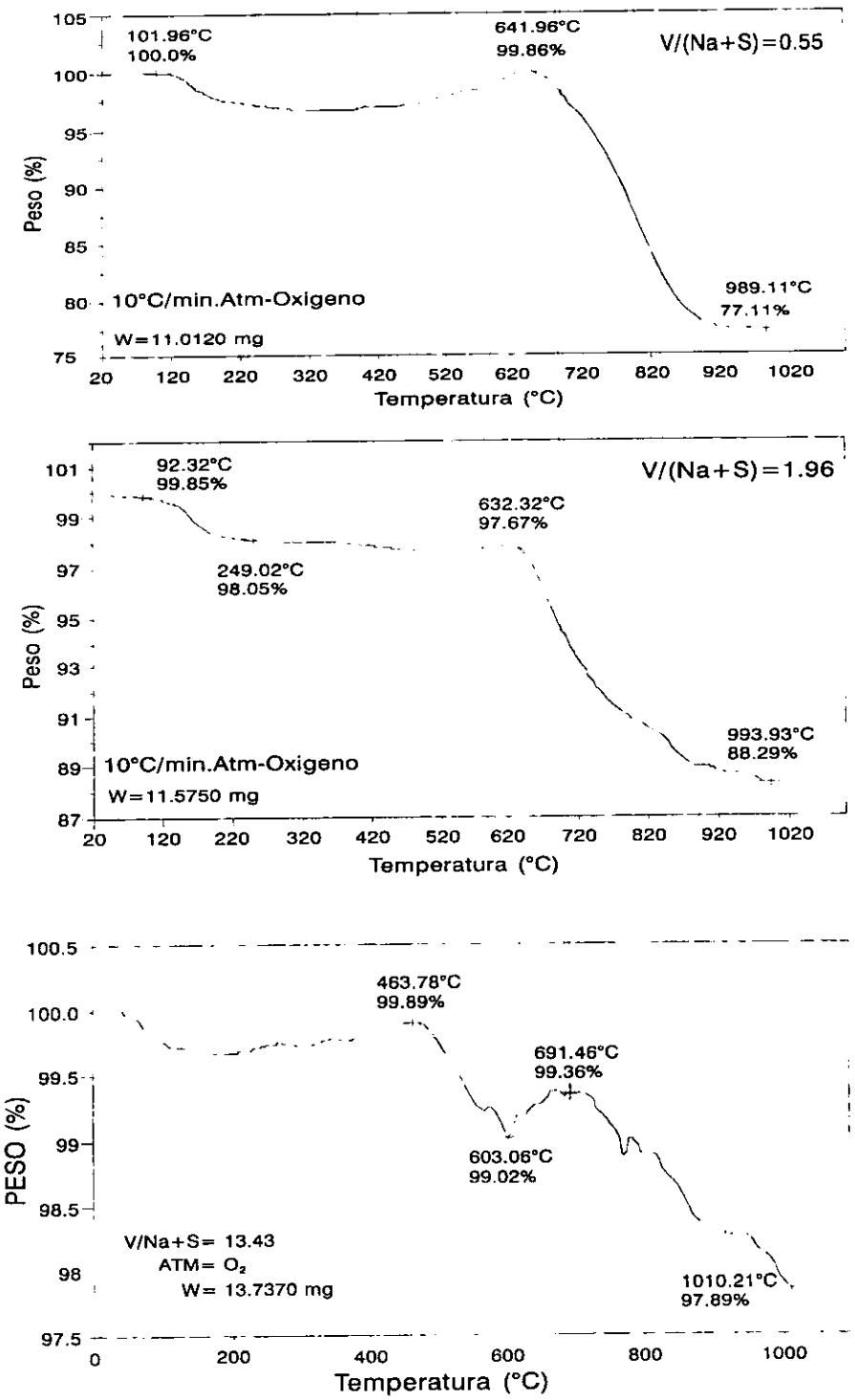


Figura 8.1 Comportamiento térmico de tres de los depósitos de ceniza. El depósito con mayor contenido de sulfatos exhibe la mayor pérdida de peso, debido a la descomposición del Na2SO4 que lo constituye.

discutió en el capítulo 6, su descomposición a Na_2O es la causa de que el depósito con alto contenido de sulfatos exhiba una corrosividad a 900°C comparable o incluso menor a la que presenta a temperaturas más bajas.

La composición del fundido también puede cambiar con el tiempo al incorporarse los productos de reacción, y con ello cambiar su corrosividad. Misra[345] ha reportado que la incorporación de MoO_3 produce corrosión catastrófica, y lo atribuye a que este óxido disminuye la a_{Na2O} del fundido, de modo que la disolución ácida es autosostenida, dando por resultado altas velocidades de corrosión. Misra considera que adiciones de WO_3 tienen el mismo efecto. Liang et. al. han también mostrado el efecto negativo de la adición de estos óxidos sobre la corrosividad de vanadato fundidos[346]. Esta es la causa de que las aleaciones que contienen estos aleantes exhibieran altas velocidades de corrosión: el acero 316H (en comparación con los otros 3 austeníticos con contenidos de cromo y níquel similares), y la aleación RA 333, la cual a pesar de su excelente resistencia a la oxidación, mejor que la del acero 310 con contenido de cromo similar, exhibió una velocidad de corrosión mayor a la de éste, particularmente catastrófica en los depósitos de alto contenido de vanadio a 900°C. De acuerdo con lo establecido por Liang y Misra, puede concluirse que su mayor velocidad de corrosión se debe a que contiene Mo (3%) y W (3%).

Efecto de la composición de la aleación sobre la velocidad de corrosión.

Las aleaciones para servicio a alta temperatura dependen para su buena resistencia a la corrosión de la concentración de sus aleantes. En el caso particular de la corrosión por depósitos de ceniza del combustóleo, los aleantes que le confieren resistencia son cromo, aluminio y silicio. El papel de cada uno de ellos depende de la temperatura, debido a que la formación de óxidos protectores de estos elementos tiene cinéticas de formación diferentes. Los resultados de microanálisis presentados en los capítulos 6 y 7 proporcionan evidencia clara de este hecho. En términos generales puede establecerse que su efecto benéfico es notable hasta que estos elementos desarrollan una capa de óxido compacta. En el caso del cromo, es más protectora en la medida que contenga menos fierro o níquel disuelto.

Su contribución a la resistencia a la corrosión de la aleación también depende del tipo de depósito, ya que mientras cromo es fundamental para la resistencia a la corrosión por los vanadatos de sodio, aluminio y silicio son particularmente benéficos en los depósitos de mayor contenido de sulfatos. Sin embargo, el efecto de aluminio y silicio es apreciable solo a las temperaturas más altas, a las cuales desarrollan una capa de óxido más uniforme. El grado en el que contribuyen a la resistencia a la corrosión de la aleación está relacionado a su solubilidad en los vanadatos fundidos y en su reactividad con sulfato de sodio. En este sentido, ha sido reportado que las velocidades de disolución por vanadatos fundidos de las capas de óxido formadas por las aleaciones base fierro son más lentas que las de las aleaciones base níquel [89]. La validez de esta aseveración puede ser precisada con los resultados experimentales obtenidos (Tabla 6.5), ya que no se observa este patrón de disolución en los depósitos

que contienen sulfatos alcalinos además de los vanadatos fundidos, ni a temperaturas menores a los 900ºC en ningún tipo de depósito:

Las velocidades de disolución de los óxidos formados por aleaciones base fierro son menores que las de los óxidos de las aleaciones de alto níquel en fundidos de alto contenido de vanadio, solo a temperaturas muy elevadas.

Por un lado, esto está relacionado con la protectividad del óxido formado por las aleaciones, ya que en el caso de las base fierro, Cr_2O_3 dopado con Fe es más protector que los espineles desarrollados por las aleaciones base níquel[94, 202, 236, 238], y éste es un aspecto importante para efectos de la oxidación a temperaturas elevadas inducida por los vanadatos de sodio. Por otra parte, se ha reportado que Fe_2O_3 puede contener hasta 3% de vanadio disuelto antes de que se forme el $FeVO_4$, producto de su disolución por los vanadatos de sodio fundidos[51]. Los resultados del estudio de microanálisis realizado aportaron información a este respecto, ya que se determinó que el nivel de vanadio en los óxidos que permanecen en la interfase de las aleaciones más resistentes a corrosión se encuentra entre 2 - 3 % en peso.

En cuanto al papel del silicio, a las temperaturas estudiadas no hubo evidencia de la formación en la interfase de una película continua (de espesor uniforme) de SiO_2, sino que se observó localizado en la base de las irregularidades del frente de corrosión como se muestra en la Figura 8.2. Esto se debe, por una lado, a que la cinética de oxidación de este elemento es aún lenta a 900ºC, y, por otro, a que la concentración de este aleante en los materiales evaluados no es alta (< 2%). Con todo y ello, su existencia en la interfase contribuye a la resistencia a la corrosión de la aleación, ya que representa una barrera física a la difusión de especies[§] y no reacciona químicamente con las sales fundidas constituyentes de los depósitos, es decir, no es disuelto por ellas. Este comportamiento del silicio ha sido observado por otros autores en aceros tipo 25Cr20Ni expuestos a atmósferas oxidantes basadas en CO_2[221, 222, 226].

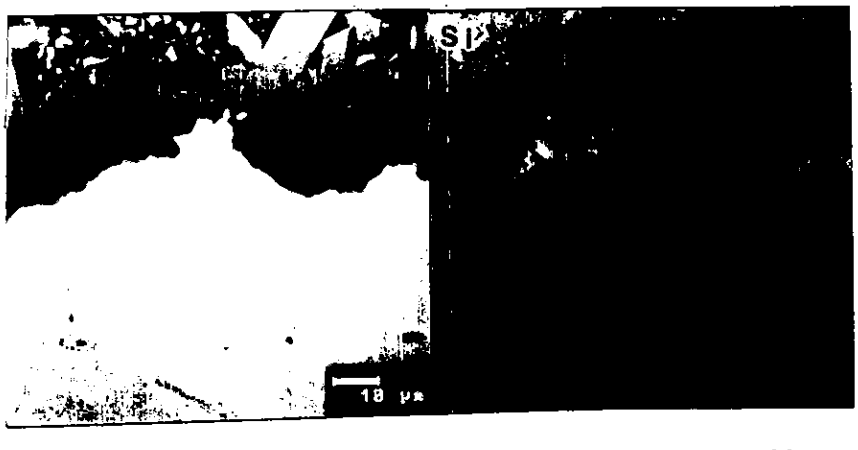


Figura 8.2 Presencia de una película de SiO_2 en la interfase metal/costra. Acero 446 expuesto a 900ºC al depósito de ceniza con índice 1.96.

[§] Los coeficientes de difusión determinados de Cr y Fe en SiO_2, indican que es una barrera más efectiva para la difusión de Cr que de Fe[357].

La evaluación comparativa mediante ensayos de laboratorio de la resistencia a la corrosión de aleaciones expuestas a depósitos de ceniza del combustóleo a temperaturas en el intervalo de 580°C a 900°C, ha permitido establecer un orden de mérito de su desempeño e identificar aleaciones alternativas que pueden ser candidatos para resistir a altas temperaturas el medio ambiente producido por el quemado de aceites residuales de petróleo:

- Para el intervalo de temperaturas entre 580°C y 650°C el acero 9Cr1Mo es una buena alternativa a los aceros de baja aleación de uso convencional en calderas 2.25Cr1Mo y 1.25Cro.5Mo, en todo el rango de composición de depósitos considerado. Lo es también para los aceros austeníticos inoxidables del tipo 18Cr8Ni, particularmente para exposición a depósitos que además de vanadio tienen alto contenido de azufre, en los cuales los inoxidables son severamente atacados; evidentemente, su buena resistencia a la corrosión es aplicable en los casos en los que las propiedades mecánicas del acero 9Cr1Mo sean suficientes. Este resultado extiende la validez de la conclusión de otros autores, respecto a que el desempeño de los aceros ferríticos (del tipo 12Cr) era mejor que el de los austeníticos, en depósitos de alto contenido de sulfatos y bajo contenido de vanadio.

- Para las temperaturas en el intervalo de temperaturas de 650°C a 900°C se requieren aleaciones de alto contenido de cromo ($\geq$ 20% en peso). Aleaciones con contenidos medios de níquel (35% en peso) exhibieron velocidades de corrosión por depósitos de ceniza muy altas, incluso catastróficas, a pesar de su excelente resistencia a la oxidación a temperaturas elevadas.

- La resistencia a la corrosión de las aleaciones ferríticas de alto contenido de Cr es menos afectada por cambios en la composición de los depósitos de ceniza del combustible que la de las aleaciones que contienen Ni. Sin embargo, el acero 446 exhibió precipitación de fases de alto contenido de cromo a temperaturas arriba de 750°C, lo cual limita su aplicación por la fragilización que éstas le inducen. La aleación FeCrAl del tipo ODS, MA 956, mostró una excelente resistencia a corrosión, en comparación con el resto de las aleaciones evaluadas, así como buena estabilidad en los depósitos probados, por lo que se concluye que es un material atractivo para componentes estructurales que operen a altas temperaturas en gases de combustión.

8.2 Sobre el Mecanismo Global de Corrosión por Cenizas del Combustóleo.

La documentación del estado microestructural de las diferentes aleaciones evaluadas mostró que los procesos de deterioro involucrados en el mecanismo de corrosión de las aleaciones, resultado de su exposición a cenizas del combustóleo son los siguientes:

- **oxidación a alta temperatura,**
- **corrosión inducida por los compuestos de vanadio (vanadatos de sodio y pentóxido de vanadio), y**
- **sulfidación promovida por los sulfatos alcalinos presentes en los depósitos de ceniza.**

Estos procesos de deterioro actúan generalmente de manera simultánea, pero con cierta tendencia al predominio de alguno de ellos en el mecanismo global de corrosión, dependiendo, fundamentalmente, de la composición de la aleación y de la ceniza, y de la temperatura.

Un resultado común a todas las aleaciones estudiadas fue la corroboración del mecanismo de disolución de los óxidos metálicos por los vanadatos de sodio, el cual ha sido reportado en la literatura como parte del mecanismo de corrosión por cenizas de combustóleo. Por otra parte, se obtuvo evidencia de disolución metálica bajo condiciones de prueba en las que el vanadato de sodio ha alcanzado su punto de fusión, pero la temperatura no es tan alta como para que la aleación desarrolle una capa de óxido de espesor tal que la proteja del vanadato fundido.

Asimismo, a 675°C se observó que la velocidad de corrosión de aleaciones que contienen Ni, en el depósito que es una mezcla de vanadatos y sulfato de sodio, es mayor que a 600°C y 715°C, observándose que la curva que describe el efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión es de tipo bimodal, con cierta similaridad a la que se ha encontrado en el proceso de corrosión en caliente. La Figura 8.3 muestra en forma esquemática la forma de esta curva para los dos tipos genéricos de aleaciones utilizadas a altas temperaturas y en ellas se compara con la curva que describe el efecto de la temperatura sobre la oxidación. El elemento más efectivo que se conoce para combatir este tipo de corrosión es cromo, mientras que las aleaciones que forman capas de alúmina pueden o no exhibir altas velocidades de corrosión[251].

El microanálisis realizado mostró la presencia de sulfatos metálicos en la interfase entre el óxido y el metal que ocasionan un proceso de corrosión en caliente a baja temperatura, ya que se forma un eutéctico Na_2SO_4 - $NiSO_4$ el cual funde a 671°C, contribuyendo al proceso de disolución de óxidos por sales fundidas. La aleación base níquel presentó sulfidación a esta temperatura, pero no a 600°C ni a 715°C, lo cual sugiere que ésta fue causada por la penetración del azufre al metal como resultado de la descomposición del sulfato metálico.

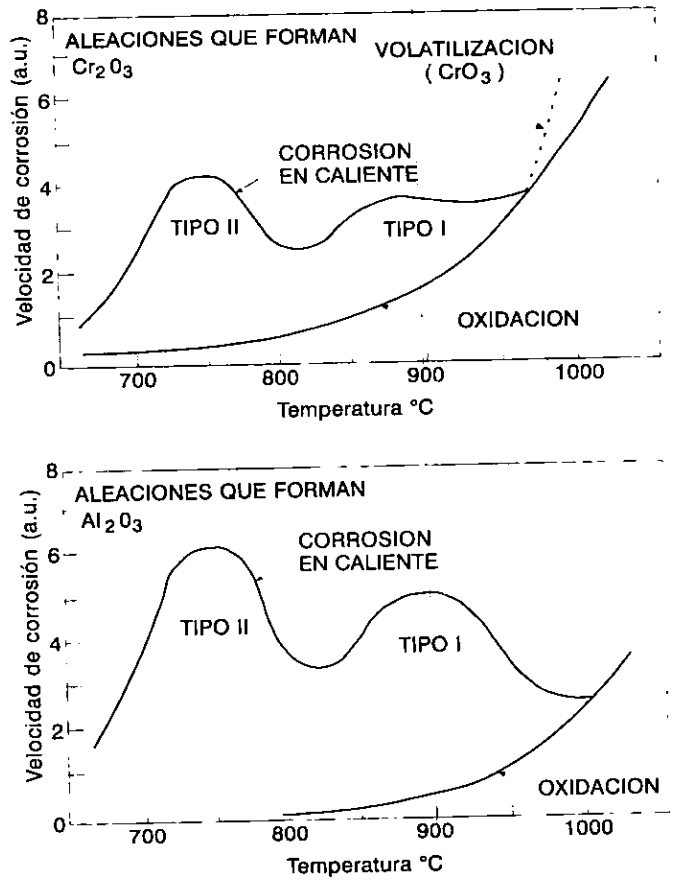


Figura 8.3 Esquema de la influencia de la temperatura sobre la corrosión en caliente de los dos tipos genéricos de aleaciones utilizadas para servicio a alta temperatura.

El desarrollo de un proceso de este tipo ha sido bien documentado en aleaciones expuestas a sulfato de sodio [62, 79,161, 333], y sólo se encontró reportado para el caso de cenizas de combustóleo** por Bolt [88], quien observó este incremento en la velocidad de corrosión de los aceros 310 y 347H, y también lo asoció a la presencia de una capa de sulfatos fundidos.

La degradación a temperaturas elevadas por películas delgadas de sulfato de sodio y/o sulfato de potasio†† ‡‡ §§ *** en un gas oxidante es denominada corrosión en caliente[347, 148].

** La experimentación fue realizada en una cámara de combustión experimental que utilizó un combustóleo con 200 ppm V. 50 ppm Na y 2.2%S, y en la que las pruebas tuvieron una duración de 2000 horas.

†† Birks et. al. generalizan el concepto de corrosión en caliente a depósitos fundidos que causan que las costras de óxido pierdan su protectividad por procesos de disolución ácida o básica[332]

‡‡ Wright[148], al igual que muchos autores, establece que el término de corrosión en caliente se aplica al ataque experimentado por los componentes de la zona de alta temperatura de gases de combustión en turbinas de gas.

Este tipo de corrosión involucra una reacción electroquímica entre una sal fundida cuya conductividad es completamente iónica. Tiene una dependencia bimodal con la temperatura, por lo que se reconocen dos tipos distintos, los cuales difieren en el mecanismo gobernante y en la morfología del ataque:

- Se denomina corrosión en caliente tipo I a la que ocurre a temperaturas en el intervalo de 825°C - 950°C[351] , y

- tipo II a la que se presenta a 600°C - 750°C[348], aunque otros investigadores restringen el intervalo de su desarrollo a 650°C - 700°C[148].

Se ha reconocido que el inicio de la degradación por corrosión del tipo II coincide con la formación de Na_2SO_4 - $MeSO_4$. Después de esto, no esta bien entendido lo que ocurre en la etapa de propagación de la corrosión. La morfología típica del ataque en la del tipo I es la presencia de picaduras en las que hay óxidos de los metales nobles de la aleación (Cr, Al) y sulfuros en el fondo de las mismas[148, 345, 347]. Jones[325] ha postulado un mecanismo en el que la corrosión rápida es debido a la descomposición de Na_2SO_4 - $NiSO_4$ fundido al entrar en contacto con el metal, resultando en una alta presión de SO_3 en la interfase del fundido con el metal[†††] y esto es responsable de la degradación de la aleación. En la etapa inicial se forma una gruesa costra doble de NiO y Ni_3S_2, y los sulfuros de cromo se forman en una etapa posterior, subsecuentemente éstos se oxidan a Cr_2O_3. En cuanto a sulfatos de fierro, Amin [349] ha reportado que en mezclas Na_2SO_4 - $Fe_2(SO_4)_3$ se forma una fase fundida en el acero 304H a 700°C que contribuye al proceso de corrosión global a través de las siguientes reacciones:

$$Na_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 \Leftrightarrow 2NaFe(SO_4)_2$$

Al contactar la aleación esta fase destruye la capa de óxido, y forma sulfuros y productos de disolución:

$$3Cr_2O_3 + 4NaFe(SO_4)_2 \Leftrightarrow 2Na_2CrO_4 + 2FeS + 2\,Cr_2S_3 + 2\,Fe_2O_3 + 15O_2$$

además de que ataca a la aleación:

$$3Fe + 2NaFe(SO_4)_2 \Leftrightarrow 4FeS + Na_2FeO_2 + 7O_2$$

$$3Ni + 2NaFe(SO_4)_2 \Leftrightarrow 2FeS + 2NiS + Na_2NiO_2 + 7O_2$$

§§ En opinión de Stringer [352] 'Hot corrosion' es una forma de oxidación acelerada que afecta a las aleaciones expuestas a gases de combustión a altas temperaturas los cuales contienen pequeñas cantidades de impurezas.

*** Bornstein y DeCrescente[355] son de los pocos autores que le dan el término de *Corrosion en Caliente a baja temperatura* al ataque sufrido por los metales expuestos a V_2O_5, y establecen que el intervalo donde ocurre este ataque es de 500°C - 700°C.

††† Misra [345] señala que la pSO_3 necesaria para la formación de este eutéctico es de 5.62×10^{-4} atm. Una atmósfera de este tipo puede ser generada debajo de la capa de fundido.

Así, mientras el modo primario de degradación en sulfatos fundidos en la corrosión en caliente tipo II es la formación de sulfuros y la disolución de óxidos tiene un papel secundario[‡‡‡], en la del tipo I la degradación ocurre por disolución de los óxidos metálicos en el fundido en la interfase óxido/fundido[(348)]. Esta disolución puede ser ácida o básica dependiendo de la actividad de Na_2O en el fundido. Rahmel [(156)] establece que la disolución básica es la dominante en el régimen de alta temperatura (tipo I), mientras que la disolución ácida es una reacción de iniciación de la corrosión importante en el intervalo de temperaturas a los que ocurre la corrosión en caliente tipo II.

La microestructura típica que resulta de la corrosión en caliente es la precipitación de sulfuros y el correspondiente empobrecimiento en cromo del metal reactivo. Respecto al proceso de sulfidación, éste involucra la precipitación de sulfuros de cromo en la matriz metálica (y de manganeso en aquellas en las que la concentración de este aleante es mayor al 1%), y en condiciones muy agresivas de sulfuros de aluminio. La oxidación a alta temperatura asistida por la presencia de los compuestos de vanadio bajo condiciones severas involucra además, la oxidación interna de las aleaciones. A las temperaturas a las que se identificaron los casos de deterioro más severos se documentó evidencia del desarrollo de los tres procesos, aparentemente, los relacionados con la oxidación acelerada y disolución de óxidos metálicos fueron acelerados por la sulfidación de la aleación.

La presencia de vanadatos de sodio en el depósito involucra, a cualquier temperatura mayor a la de sus puntos de fusión, un mecanismo de disolución de los óxidos metálicos desarrollados por la aleación. Los óxidos de los principales elementos aleantes de las aleaciones resistentes a alta temperatura pueden ser disueltos por procesos que involucran el vanadio.

Sin embargo, en el caso de las aleaciones de alto cromo, la velocidad de oxidación de la superficie metálica es un factor muy importante a medida que la temperatura se incrementa. Además, la velocidad del proceso de corrosión está determinada por la estabilidad de los productos de corrosión que se forman sobre la superficie metálica. A su vez, la estabilidad de estos productos está determinada por la temperatura. La capa de productos de corrosión sólidos puede proteger a la superficie metálica aún en la presencia de fases fundidas en la ceniza. Por lo tanto, la velocidad de corrosión en estado estacionario está determinada por el espesor y la porosidad de esta costra, la cual alcanza un espesor constante cuando la velocidad de formación de la costra iguala a su velocidad de remoción por disolución. A 900°C, se observó que los depósitos con alto contenido de V causan oxidación interna de las aleaciones de alto contenido de cromo, confirmando con ello que la corrosión inducida por compuestos de vanadio involucra un mecanismo de oxidación acelerada.

[‡‡‡] Rapp [(351)] difiere en esto, ya que establece que la microestructura corroída en la corrosión en caliente tipo I exhibe picaduras, poco empobrecimiento de la matriz en cromo y aluminio y esporádica sulfidación de la aleación.

El mecanismo involucrado en la corrosión de las aleaciones por depósitos que son una mezcla de sulfato de sodio y vanadatos de sodio puede ser propuesto como una combinación de los dos principales mecanismos aceptados de corrosión para vanadatos fundidos y para sulfato de sodio. Al inducir un proceso de oxidación acelerada, los vanadatos de sodio causan que la velocidad de corrosión se incremente al incrementarse la temperatura, mientras que la corrosión causada por sulfatos alcalinos tiene una dependencia con la temperatura que está relacionada con su descomposición térmica. Considerando los puntos de fusión de los principales constituyentes del depósito de ceniza, el efecto mostrado de la temperatura sobre el deterioro metálico presenta la siguiente secuencia:

a) a las temperaturas más bajas (535°C < T < 675°C) la corrosión está relacionada a ataque por los vanadatos de sodio y, por consiguiente, ello involucra oxidación acelerada de las aleaciones de bajo o medio contenido de cromo debido a la disolución de los óxidos metálicos (e.g. Fe_2O_3, Cr_2O_3, $FeCr_2O_4$) en las fases fundidas del depósito a esas temperaturas. En el caso de las aleaciones con mayor contenido de cromo (>12%) ocurre también el proceso anterior, pero debido a su buena resistencia a la oxidación, la película de óxido puede no ser de espesor suficiente para soportar la acción de los vanadatos de sodio fundidos y puede presentarse disolución metálica.

b) a temperaturas cercanas a la que se observó la máxima cantidad de corrosión, la cual depende de cada aleación, la corrosión es producto de la acción sinergística de los vanadatos de sodio y del sulfato de sodio. Esta acción involucra la ocurrencia secuencial de procesos de oxidación y sulfidación, además de la disolución de los óxidos metálicos. De modo que el mecanismo global de corrosión involucra la disolución de los óxidos, un proceso de corrosión en caliente a baja temperatura y oxidación acelerada de la aleación inducidos por los compuestos de vanadio a una matriz metálica empobrecida en los aleantes que le confieren protección al metal (Cr, Al, Si).

c) a temperaturas más altas que a las que se observaron las velocidades de corrosión más elevadas, la velocidad de corrosión causada por este tipo de cenizas va disminuyendo con la temperatura. Esto es debido, por un lado, al desarrollo de velocidades de oxidación más altas, i. e., por el rápido crecimiento de una costra de óxido la cual puede actuar como una barrera a las especies corrosivas, en la medida que resista la disolución por las especies corrosivas del depósito. Por lo tanto, la velocidad de corrosión de la aleación depende del equilibrio establecido entre la formación de la costra de óxido y su disolución en los sulfatos y vanadatos fundidos. Por otro lado, el descenso de la velocidad de corrosión es también debido a que la descomposición del sulfato de sodio aporta una especie innocua para el proceso de corrosión, Na_2O (producto de esta descomposición). Aunado a esto ocurre una disminución del ataque por sulfidación debido al desarrollo de óxidos más resistentes a la penetración del azufre. Así, la corrosión resultante es básicamente corrosión por vanadio moderada por la alta velocidad de oxidación de las aleaciones.

Por consiguiente, la magnitud del ataque corrosivo está determinado por la composición y la estructura de la costra de óxido desarrollada por la aleación a cada temperatura específica (la cual depende de la concentración relativa en la aleación de los cationes que serán los principales constituyentes del óxido), ya que de estas propiedades depende su disolución por los vanadatos fundidos.

Con base a las anteriores conclusiones derivadas de la observación y análisis del deterioro exhibido por las aleaciones estudiadas en este trabajo, se propone un modelo que describe el proceso global de corrosión, que fue elaborado a partir del modelo básico propuesto por Wilson para vanadatos fundidos[77], el cual no contempla la degradación inducida por el ataque corrosivo ni la acción de especies que contengan azufre. Un esquema del modelo propuesto para los procesos involucrados en el mecanismo global de corrosión se presenta en la Figura 8.4. Los procesos del modelo de Wilson que fueron confirmados por los resultados de los diferentes estudios realizados en la presente investigación se encuentran en negro en la Figura 8.4, mientras que se muestran en color los adiciones al mismo, que se proponen como resultado de considerar el efecto de las especies de S presentes en los depósitos de ceniza.

Respecto a la contribución de la presencia de Na_2SO_4 junto con los vanadatos de sodio en el depósito, se puede decir que la principal es reducirse por algún agente para introducir S a la aleación. La incorporación de S al metal conlleva, además de la precipitación de sulfuros, otros procesos que resultan en mayores velocidades de corrosión: precipitación de óxidos internos y empobrecimiento de la matriz metálica en el elemento con el que el sulfuro precipita.

No hay total acuerdo en como difunde el S hasta la interfase metal/costra [360]. Se han propuesto dos mecanismos básicos por los cuales S entra al metal:

- el S del Na_2SO_4 difunde vía grietas a la interfase metal/costra, donde la pO_2 es baja y se pueden formar los sulfuros, y

- el Na_2SO_4 fundido fluye a través de grietas hasta la interfase donde ocurre la reducción del SO_4, que según Rapp y Fang [353] está descrita por

$$SO_4^{(2-)} + 4e^- = S^{(2-)} + 2O_2^{(2-)}$$

Rahmel propone otras reacciones adicionales por las cuales el ion sulfato puede proveer especies de azufre que difundan hacia el metal y iones oxígeno:

$$SO_4^{(2-)} + 2e^- = SO_3^{(2-)} + O_2^{(2-)}$$

$$SO_4^{(2-)} + 6e^- = S + 4O_2^{(2-)}$$

$$SO_4^{(2-)} + 8e^- = S^{(2-)} + 4O_2^{(2-)}$$

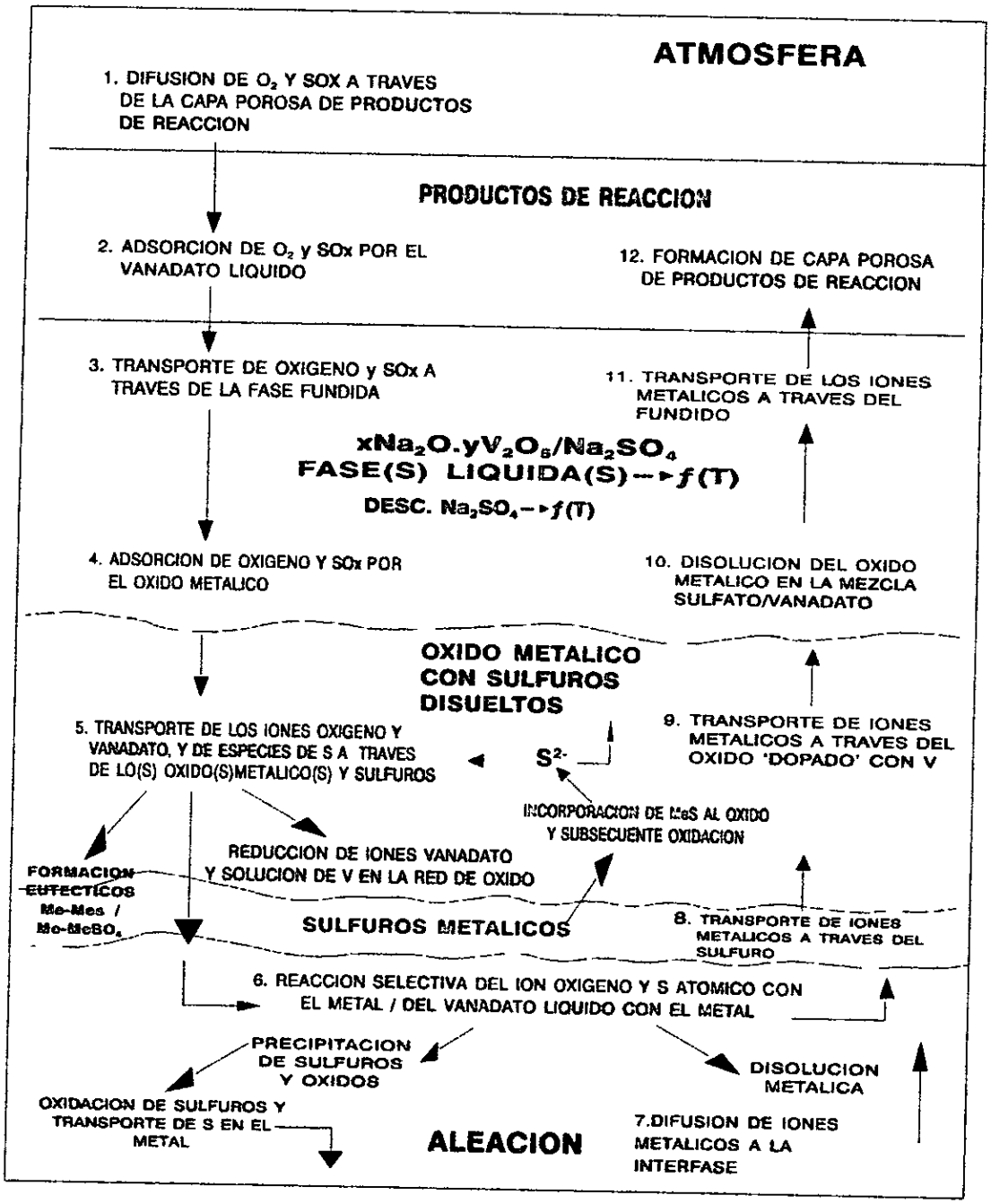


Figura 8.4 Modificaciones propuestas al Modelo de Wilson derivadas de los procesos de deterioro metálico documentados en la presente investigación.

Erdos et. al.[158], proponen que la siguiente reacción es la que predomina a temperaturas superiores a 784°C:

$$SO_4^{2-} + 2e^- \Leftrightarrow SO_2 + \tfrac{1}{2} O_2 + O^{2-}$$

Los electrones son suministrados en la reacción de oxidación del metal:

$$Me \rightarrow Me^{N+} + Ne^-$$

mientras que los iones $S^{(2-)}$ son producidos por la reacción de reducción, y son los involucrados en la formación de sulfuros. Los resultados del microanálisis confirmaron que la extensión de la sulfidación depende de la concentración y el tipo de los elementos aleantes.

La condición para la formación de sulfuros es que el empobrecimiento en elementos tales como Cr, Al, Si sea suficiente. A este respecto, los resultados de microanálisis mostraron que en los casos en los que se presentó sulfidación, el nivel mínimo de cromo en la matriz metálica alcanzó valores generalmente menores a 3%. Asimismo, se documentó la presencia de sulfuros nucleados en carburos precipitados en la matriz, lo cual ha sido sugerido por otros autores[210], por lo que la precipitación de fases juega un papel importante en el comportamiento de sulfidación de una aleación.

De las observaciones de oxidación interna en algunas de las aleaciones, se pudo concluir que los óxidos internos de aluminio reducen la penetración de S, por lo que este es uno de los modos en que Al es benéfico para la corrosión por cenizas que contienen sulfatos alcalinos. Pero para que este aleante sea efectivo debe estar en una concentración significativa, ya que, por ejemplo, niveles del orden del 0.5% (como en el caso del Incoloy 800H) no evitaron la sulfidación de la aleación ni el ataque intergranular, aunque sí contribuyeron a la resistencia a la corrosión por vanadio (lo cual se reflejó en su pérdida de espesor).

Una vez formados los sulfuros en el metal, éstos pueden contribuir a la corrosión al ocurrir su oxidación preferencial y de la aleación cercana a ellos. El proceso de reoxidación, involucra la liberación de S, el cual puede continuar su avance dentro del metal. Este es el fundamento del mecanismo de oxidación/sulfidación propuesto por Spengler[354]. La reacción de oxidación de los sulfuros puede ser expresada como:

$$Me_XS_Y + (z/2)\, O_2 \rightarrow Me_xO_Z + (y/2)S_2$$

Es decir, también ocurre nucleación de nuevos óxidos de cromo (y aluminio) a partir de los sulfuros formados, una vez que el frente de corrosión avanza o que hay difusión de oxígeno vía límites de grano. Evidencia de este proceso ha sido presentada en el capítulo 6. Stott[202] establece que se requieren concentraciones de cromo en la interfase mayores al 10% en peso para que se forme una costra externa de este

elemento y que si el nivel de cromo está por debajo de este valor ocurre la precipitación de óxidos internos de cromo. Los resultados derivados del estudio de la sección transversal por microanálisis obtenidos en esta investigación, en depósitos que son fundamentalmente una mezcla de sulfatos/vanadatos de sodio, confirmaron que efectivamente si la concentración de cromo en la interfase es menor al 10% no se forma una capa externa de Cr_2O_3, pero también revelaron que sí precipita en esos casos como óxido interno (preferencialmente en límites de grano), siempre que no se encuentre ya precipitado en forma de sulfuros, pues en ese caso se propicia la formación de óxidos internos de otros aleantes tales como Al y Si, el primero dentro de los granos (ya que la magnitud, con relación a la concentración original, así como la profundidad del empobrecimiento en aluminio es mayor que el de cromo) y el segundo en límites de grano.

Si los sulfuros metálicos precipitados están próximos a la interfase con el óxido, a medida que avanza el frente de corrosión del cual son responsables los vanadatos, los sulfuros metálicos son incorporados al óxido. Los factores que determinan la incorporación de precipitados internos de óxido en una capa de óxidos o sulfuros, incluyen el tamaño y forma de los precipitados, su estado físico y el de la costra y las características de coherencia de las varias interfases[194]. Durante un período de oxidación posterior, cuando se alcanza la $p\,O_2$ para que se lleve a cabo la re-oxidación de los sulfuros metálicos en el gradiente positivo de presión parcial de oxígeno dentro de la costra, el azufre es liberado e inducido a difundir hacia la superficie externa de la costra de óxido.

Por otra parte, si la $p\,S_2$ es adecuada, puede llegar a formarse una película de sulfuros metálicos. Si alguno de estos sulfuros alcanzan su punto de fusión, los eutécticos de sulfuros metálicos con el metal destruyen la costra de óxido.[§§§]

La solubilidad de S en costras ricas en Cr_2O_3 es muy baja, por lo que el acceso de esta especie al metal se ve limitado por ellas, pero si ocurre sulfidación interna la película de óxido de cromo es muy defectuosa y se facilita el transporte de especies de azufre a través de grietas y poros del óxido[339]. Se ha reportado que el coeficiente de difusión de S a través de Cr_2O_3 es 4 órdenes de magnitud más grande que a través de Al_2O_3[344].

Si la costra de óxidos contiene además sulfuros o hay una película de sulfuros en la interfase, el transporte es incrementado y la velocidad de corrosión es mayor (es el caso de la exposición a 750°C al depósito con índice 1.96). La mayor velocidad de difusión a través de costras de este tipo se ha asociado generalmente a que las significativas desviaciones de la estequiometría de los sulfuros de los metales de transición hacen que estas películas sean muy defectuosas[235]. El contraste entre las velocidades de difusión de cationes en sulfuros y en óxidos, puede ser advertido en los siguientes valores reportados por Mrowec la diferencia es de varios órdenes de magnitud, dependiendo del tipo de metal y de la temperatura:

[§§§] Ver en el Apéndice A los puntos de fusión de algunos eutécticos.

Coeficientes de autodifusión de cationes D_{Me} en algunos óxidos y sulfuros metálicos[217]:

Sulfuro	Temperatura (°C)	D_{Me} cm^2/s	Oxido	Temperatura (°C)	D_{Me} cm^2/s
$Ni_{1-x}S$	800	1.4×10^{-8}	$Ni_{1-x}O$	1000	1×10^{-11}
Cr_2S_3	1000	1×10^{-7}	Cr_2O_3	1000	1×10^{-12}
$Fe_{1-x}S$	800	3.5×10^{-7}	$Fe_{1-x}S$	800	1.3×10^{-8}
Al_2S_3	600	1×10^{-13}	Al_2O_3	1000	1×10^{-15}

La influencia del azufre se ve reflejada en un incremento de la concentración de vacancias de cromo en el metal, lo cual tiene por consecuencia un incremento en la velocidad de oxidación una vez que el crecimiento de la costra de óxido es controlado por la difusión de cromo a través de ella, especialmente a altas temperaturas. La observación de capas alternas de óxidos ricos en cromo (o aluminio) formadas en casos de sulfidación severa revela que en esas etapas la oxidación estaba controlada por la difusión del Cr en el volumen de la matriz, vía vacancias.

El desarrollo de un proceso de empobrecimiento en Cr (y de Al si este se encuentra también como aleante) es indicativo de que el control de la velocidad de oxidación por la difusión de cromo en la aleación. Esto puede llevarse a cabo por difusión a través de la red, o por fronteras de grano. Bajo estas condiciones, se ha confirmado por otros autores y por los resultados del presente trabajo que los óxidos formados son de espesor irregular y no parecen mostrar las características protectoras que les son típicas. El mecanismo de transporte predominante depende de la temperatura y es específico para cada aleación[182]. La concentración de Cr (así como la de Al, Si y Fe) en la interfase determina la extensión del empobrecimiento en la aleación.

Bajo condiciones de baja velocidad de corrosión, la velocidad de recesión de la interfase óxido-metal es más baja que la velocidad de penetración de la zona empobrecida. Los resultados de este trabajo han mostrado que las aleaciones expuestas a depósitos con alto contenido de vanadio a temperaturas elevadas (por arriba del punto de fusión de los vanadatos de sodio involucrados) no exhiben una zona empobrecida de profundidad considerable, debido a que la velocidad de recesión de la interfase es alta. Esto también implica que en este tipo de depósitos el mecanismo gobernante es la difusión de los cationes a través de la costra de óxido. Este hecho también ha sido documentado en aleaciones ferríticas con alto contenido de cromo expuestas a condiciones oxidantes, ya que cuando no hay empobrecimiento, hay una transición a control de la velocidad de oxidación por difusión en la costra de óxido. En ella la difusión se hace por vacancias de Cr, poros y grietas en el óxido, etc.[350].

La aceleración de la oxidación de una aleación expuesta a una mezcla de compuestos de vanadio y sulfatos alcalinos resulta de la exposición de un material que se ha empobrecido significativamente en Cr, Al y Si, por efecto de la precipitación de sulfuros o de la rápida disolución de sus óxidos metálicos por los compuestos fundidos, ya que los óxidos que forma el metal base en dicha interfase son cada vez menos protectores.

8.3 Sobre las Dificultades para la Modelación Matemática del Proceso de Corrosión por Cenizas del Combustóleo.

A partir de la amplia revisión de la literatura que se realizó como parte de esta investigación, se encontró que no se ha intentado modelar el proceso total de corrosión por cenizas del combustóleo. La razón de esto es su alta complejidad, ya que involucra numerosas variables, y a que las investigaciones que se han realizado sobre el tema han mostrado que la acción de estas variables es una función, no siempre simple, de la temperatura y con frecuencia interdependiente de la de las otros parámetros del fenómeno. La tendencia general observada es la búsqueda de conocimiento sobre el proceso desde un enfoque fenomenológico, ya que la complejidad del fenómeno lo hace inabordable desde lo que se conoce como primeros principios. Por otra parte, la necesidad de soluciones prácticas a este problema de interés tecnológico ha conducido los esfuerzos de investigación hacia la búsqueda de materiales adecuados y a la de medidas operacionales que permitan combatirlo, las cuales han sido reseñadas en el capítulo 2. Ciertamente hay cada vez más criterios y más información para emprender y acotar estos estudios, pero se sigue recurriendo a la evaluación de los materiales en ambientes que involucren condiciones lo más parecido posible a las reales. La disposición de información sistematizada sobre diagramas de fase de diferentes sistemas es mayor actualmente, pero hasta ahora las bases de datos disponibles están limitadas a otros sistemas o a sistemas binarios o ternarios de los principales óxidos y sulfatos, y no se cuenta aún con las de las especies involucradas en el proceso objeto de esta tesis[****].

Como ya se mencionó en el capítulo 2, los intentos que se hicieron se vieron limitados por la falta de numerosos datos termodinámicos y de transporte. Pero debe ser mencionado que estos esfuerzos se han concentrado en la modelación de la corrosión inducida por V_2O_5 o por Na_2SO_4, las dos especies precursoras de las sustancias reconocidas como los agentes corrosivos de los depósitos de ceniza. Por otra parte, la corrosión inducida por Na_2SO_4 ha recibido mayor atención que la inducida por vanadatos de sodio. Una de las razones de esto es que esta especie causa

[****] Por ejemplo, AEA Tecnology (http:\\www.aeat.co.uk) ofrece software para materiales y procesos químicos relacionado con el modelado termodinámico (MTDATA), cinético (Facsimile), termoquímico (TermoCalc) así como bases de datos termoquímicos (TermoTech) y cinéticos (NIST). Las bases de datos requeridas por el software señalado contienen poca información aplicable al modelado del proceso de corrosión por vanadatos de sodio/sulfatos de vanadio.

corrosión en caliente de componentes de turbinas de gas, los cuales son fabricados con superaleaciones cuyo costo es elevado. Los investigadores que han desarrollado modelos sobre el proceso de corrosión son los siguientes:

- Cutler[144] elaboró un modelo teórico para describir el efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión causada por Na_2SO_4 , el cual está basado en conceptos de solubilidad de los productos de reacción y de transferencia de calor.

- En cuanto a la modelación por V_2O_5, como ya se señaló en el capítulo 2, Pantony y Vasu[72,75] propusieron un modelo analítico basado en conceptos de difusión, cuyas ecuaciones no resolvieron por falta de datos termodinámicos, termoquímicos y de difusión, y que no ha sido mejorado a la fecha.

- Bolt[88] propuso un modelo para predecir el incremento en la velocidad de corrosión a 671°C de aceros austeníticos a causa de la depositación de una capa de sulfato de sodio fundido que permanece en la superficie del tubo debajo de las cenizas de combustóleo. El modelo de Bolt para este intervalo de temperatura y esta especie química específica parte también de consideraciones de difusión.

Por otro lado, en la última década Rapp y sus colaboradores han realizado un intenso y consistente trabajo de investigación experimental sobre corrosión en caliente inducida por sulfatos haciendo uso de técnicas electroquímicas, las cuales habían sido ya aplicadas por otros investigadores al estudio de la corrosión inducida por sulfatos fundidos[154, 156, 157, 159, 326, 333]. A través del trabajo de este grupo se han realizado aportaciones importantes al mecanismo de corrosión por fundidos de alto contenido de sulfatos alcalinos, particularmente a temperaturas elevadas, en los que el metavanadato es la especie menor, y han obtenido una cantidad importante de información termoquímica sobre aspectos de solubilidad de óxidos en estas mezclas. Su incursión a mezclas con vanadatos de sodio se ha limitado al metavanadato de sodio, el más básico de estos compuestos (y para el que hay la mayor cantidad de datos termodinámicos), pero cuya presencia no es esperada ni ha sido documentada en cenizas producto de la combustión de combustóleos pesados de alto contenido de vanadio y azufre, cuyas cenizas están constituidas por vanadatos del tipo NV6 y NV3. A pesar de esto último , la mayoría de los investigadores en el tema, por simplificación y debido a la falta de suficientes datos sobre las propiedades de los vanadatos del tipo NV6 y NV3, suponen que estos vanadatos pueden ser representados en sus cálculos por el metavanadato de sodio, el cual tiene un punto de fusión diferente y una acidez mucho menor. Recientemente, Porcayo[160] utilizó la metodología de Rapp et. al. para calcular las concentraciones de equilibrio de los vanadatos Na_3VO_4 y $NaVO_3$ y de los óxidos V_2O_5 y V_2O_4 en una mezcla 80% V_2O_5 - 20% Na_2SO_4, en el intervalo de temperatura de 500°C a 1000°C. Llegó a la conclusión de que la hipótesis de que los vanadatos NV6 y NV3 pueden ser representados por el metavanadato conduce a predicciones sobre la concentración de V_2O_5 en el fundido que contradicen lo encontrado experimentalmente por el mismo autor y por otros, por lo que establece que esta suposición no es válida. A cambio del metavanadato de sodio, Porcayo propone la existencia de dos tipos de vanadatos complejos que incluyen en su

estructura diferentes proporciones de metavanadato de sodio y pentóxido de vanadio, los cuales podrían dar lugar al solidificar a los vanadatos NV6 y NV3 identificados en los depósitos. Cabe señalar que no hay datos reportados, hasta donde el autor tiene conocimiento, sobre las propiedades de estos vanadatos complejos.

Seierstein y Kofstad son los que han estudiado, tanto en el laboratorio como en planta, la corrosión inducida por vanadatos de sodio de mayor proporción V:Na en comparación con los considerados en los estudios de la gran mayoría de trabajos publicados. Como las de Bolt, sus aportaciones al mecanismo de corrosión, han surgido de consideraciones termodinámicas y cinéticas, que explican la degradación que observan en las aleaciones que han evaluado, más que de predicciones a partir de un modelo. Ambos grupos han realizado experimentación con cenizas producto de la combustión de combustibles con menores cantidades de V (< 200 ppm) y S (≤ 3%) y mayores proporciones de Na (≅ 100 ppm) que las que tienen los combustóleos pesados.

Considerando que la corrosión por vanadatos de sodio involucra un mecanismo de oxidación acelerada y que la presencia de sulfatos alcalinos en algunos depósitos de ceniza incorpora un mecanismo de sulfidación, la revisión bibliográfica realizada consideró los estudios realizados en estos temas. Respecto a modelos desarrollados para simular el proceso, a juicio del autor de esta tesis, los más completos son los de Evans y Lobbs [356] y los desarrollados por Williams, Faulkner, Pinder y Lees a fines de la década de los 80's[358,359].

Evans y Lobb desarrollaron una expresión analítica para el perfil de empobrecimiento bajo condiciones de oxidación lineal, que considera el movimiento de la interfase óxido-metal, y el empobrecimiento producido por la oxidación selectiva de un elemento de una aleación, el cual se oxida bajo características no protectoras. Los modelos anteriores al de estos autores consideraban sólo el caso de una cinética de oxidación parabólica, es decir, la formación de un óxido protector y despreciaban la recesión de la interfase. Sin embargo, la comparación de sus predicciones con resultados experimentales es limitada pero concuerda lo observado con la teoría.

En cuanto al modelo de Williams y sus colaboradores, quienes estudiaron cómo los procesos de difusión de la aleación influyen sobre su comportamiento de corrosión, éste es derivado de modelos anteriores desarrollados por Fisher, y Wagner y Whittle, y lo validaron para los aceros de alto contenido de cromo tipos 446 y 310. Su modelo predice los regímenes de tiempo y temperatura y composición de la aleación sobre los cuales domina la difusión por volumen o la que se lleva a cabo por límites de grano. Los resultados derivados de este modelo les permitieron hacer predicciones para recomendaciones de tipo metalúrgico que contribuirían a la reducción de la velocidad de corrosión.

Un modelo que simule la corrosión por cenizas involucraría, en principio, las ecuaciones que gobiernan los diferentes procesos involucrados. Entre los más

importantes, los cuales han sido presentados esquemáticamente en la Figura 8.4, pueden enumerarse los siguientes:

- Transporte del oxígeno y de óxidos de S a través de los vanadatos fundidos
- Disociación del sulfato de sodio
- Transporte de S y/o de sus óxidos a través de los vanadatos fundidos
- Transporte del oxígeno, así como de S y/o de sus óxidos a través de la capa de óxidos y, eventualmente, a través de una capa de sulfuros
- Reducción de los vanadatos de sodio en la interfase con el metal
- Solución de vanadio en la red de óxido
- Disolución del metal por el vanadato fundido
- Disolución de los diferentes óxidos metálicos por el vanadato fundido
- Oxidación selectiva de la aleación
- Recesión de la interfase metal/óxido
- Empobrecimiento de la aleación en los elementos oxidados selectivamente
- Transporte de azufre a través del metal
- Precipitación de sulfuros
- Precipitación selectiva de óxidos internos de aleantes
- Transporte del metal a la interfase con el óxido o la capa de sulfuros, vía difusión de volumen o vía caminos de los denominados de corto circuito (sulfuros, carburos, límites de grano, etc.)
- Transporte de los elementos de aleación a través de las capas de óxidos y sulfuros
- Transporte de los elementos de aleación a través de los vanadatos fundidos
- Reoxidación de sulfuros
- Reprecipitación de óxidos y vanadatos metálicos arriba del estrato de vanadatos fundidos

La complejidad del fenómeno es manifiesta, y lo es más aún en el caso de aleaciones comerciales, en las que deben realizarse consideraciones de la combinación de aleantes que están presentes. En opinión del autor de esta tesis, difícilmente podría elaborarse un modelo para todo el intervalo de temperaturas a las que se exponen las aleaciones a este tipo de agentes corrosivos y que fuese aplicable a cualquier composición de aleación. La complejidad matemática quizá sea el menor de los problemas, dadas las herramientas de software de que se dispone actualmente. El reto estriba más bien en la disposición o determinación de datos de concentraciones de equilibrio de fases, así como de datos termodinámicos, cinéticos, termoquímicos y de transporte de las especies involucradas. Asimismo debe conocerse el efecto de la temperatura sobre la cinética de los diferentes procesos y la interrelación entre la ocurrencia de los mismos. En tanto se avanza en estos campos, los problemas tecnológicos requieren de soluciones, por lo que la experimentación, aunque muchas veces costosa, como alternativa de aproximación al conocimiento del fenómeno es un recurso siempre válido e insustituible.

CONCLUSIONES

La investigación experimental y analítica realizada sobre las características del proceso de corrosión a alta temperatura de aleaciones expuestas a cenizas de combustóleo pesado permite establecer las siguientes conclusiones:

Sobre el Mecanismo de Corrosión:

Se propone un modelo para el mecanismo global de corrosión de aleaciones expuestas a altas temperaturas a depósitos de ceniza, el cual fue elaborado a partir de otro desarrollado anteriormente, que es ampliamente aceptado para vanadatos fundidos y cuyas implicaciones fueron confirmadas en la experimentación realizada. El modelo propuesto considera el efecto causado por la presencia de sulfato de sodio sobre el proceso de corrosión inducido por los compuestos de vanadio. Evidencia de todos los procesos de deterioro metálico que se incluyen en el modelo fue obtenida en esta investigación, la cual incluyó una gama de aleaciones, desde aceros de baja aleación hasta superaleaciones base níquel, así como una serie de depósitos de ceniza cuya composición cubre una parte del espectro de combinaciones de vanadatos de sodio/sulfato de sodio que ha sido poco explorada. Los aspectos más relevantes del modelo son los siguientes:

- **El mecanismo de corrosión involucra el desarrollo de 3 procesos primarios de degradación de la aleación:**

  - Disolución metálica por los compuestos fundidos de vanadio.
  - oxidación acelerada inducida por los compuestos de vanadio (vanadatos de sodio y pentóxido de vanadio) y,
  - sulfidación promovida por los sulfatos alcalinos presentes en los depósitos de ceniza o por la formación de eutécticos del tipo $MeSO_4$ - Na_2SO_4.

  Es ampliamente aceptado que los dos primeros son los fundamentales y los que caracterizan al proceso de corrosión por compuestos de vanadio. Sin embargo, los resultados obtenidos con depósitos de alto y medio contenido de vanadio que contienen además 12 y 30% de sulfatos, respectivamente, mostraron que el tercero de estos procesos, tradicionalmente asociado a corrosión por películas delgadas de sulfatos alcalinos en turbinas de gas o en cenizas de carbón, también puede ser inducido por cenizas de combustóleo. Asimismo, el proceso de sulfidación juega un papel muy importante en el mecanismo global de corrosión, ya que su desarrollo propicia el incremento de la cinética de los otros dos procesos, como consecuencia de los procesos de degradación interna de la aleación que trae consigo su ocurrencia, y que se señalan a continuación.

➢ **Otros procesos de degradación inducidos por los anteriores son:**

- Empobrecimiento de la matriz en cromo y aluminio como resultado tanto del proceso de sulfidación como del de oxidación acelerada, e incluso empobrecimiento de la matriz en fierro a las temperaturas más elevadas.

- Oxidación/Sulfidación interna (secuencial) cuando los niveles de cromo en la interfase han descendido a niveles menores a 10% en peso. En las aleaciones que desarrollaron sulfidación, la nucleación de óxidos internos resulta de la oxidación de los sulfuros. En las que experimentaron oxidación acelerada ocurre como consecuencia del severo empobrecimiento de la matriz metálica inducido por la oxidación acelerada promovida por los compuestos de vanadio. La precipitación de Al_2O_3 se lleva a cabo dentro de los granos, mientras que la de Cr_2O_3 y SiO_2 en los límites de grano.

- El desarrollo y las peculiaridades de estos procesos de deterioro metálico dependen de la composición de la aleación y de la ceniza.

Sobre el Efecto de la Temperatura en la Velocidad de Corrosión

➢ **La temperatura determina cual de los procesos de deterioro metálico (oxidación/corrosión por vanadatos fundidos/sulfidación) es el que gobierna el proceso global de corrosión de una aleación específica, ya que este parámetro ejerce una influencia de diferente naturaleza sobre cada uno de ellos.**

La influencia de la temperatura sobre el proceso de corrosión por depósitos constituidos por vanadatos de sodio y sulfato de sodio está relacionada con la estabilidad de las fases corrosivas que constituyen el depósito (y, por tanto, con su concentración relativa), así como con la formación de otros compuestos que resultan de la interacción entre el sulfato de sodio y el metal o los óxidos metálicos (eutécticos $MeSO_4$-Na_2SO_4 y Me-MeS). Se encontró que, en presencia de compuestos de vanadio, el sulfato de sodio inicia su descomposición a temperaturas muy por debajo de la reportada para sulfato de sodio puro, lo cual, por un lado, propicia el desarrollo de procesos de sulfidación típicos de los que resultan de la corrosión en caliente tipo II (de baja temperatura), y por otro, aporta Na_2O, una especie que si bien es innocua en sí misma para el proceso de corrosión global, modifica la concentración relativa de equilibrio de los vanadatos de sodio presentes.

Es bien conocida la tendencia de la influencia tanto de la temperatura como de los diferentes aleantes sobre los procesos de oxidación y sulfidación. Ha sido ampliamente aceptado que la corrosión por compuestos de vanadio se incrementa exponencialmente con la temperatura, y que la corrosión cenizas con alto contenido de sulfatos alcalinos es descrita por una curva con forma de campana. Los resultados obtenidos en el caso de depósitos que son fundamentalmente una

mezcla de vanadatos de sodio y pentóxido de vanadio confirman el efecto exponencial de la temperatura sobre la velocidad de corrosión. Sin embargo, en el caso de depósitos de ceniza que son una mezcla de vanadatos de sodio y sulfato de sodio, los resultados mostraron que el efecto de la temperatura sobre la oxidación inducida por los compuestos de vanadio y sobre la sulfidación resultante de la presencia del sulfato de sodio se aparta de las tendencias reportadas para cada uno de estos compuestos. El análisis realizado permitió concluir que esta desviación de la tendencia está relacionada con la interacción entre los procesos de corrosión que inducen ambos tipos de compuestos, y que dado que la naturaleza de esta interacción depende de la composición de la aleación, la dependencia entre la temperatura y la corrosión que causan este tipo de depósitos tiene características propias a cada tipo de aleación.

Sobre el efecto de los principales aleantes:

- Cr confiere a la aleación resistencia a la corrosión por depósitos de ceniza, particularmente a la causada por los que tienen alto contenido de vanadio.

- Al contribuye a la resistencia de la aleación a la corrosión por los compuestos de vanadio, particularmente a las temperaturas más elevadas, así como a la resistencia a la sulfidación, al menos a la causada por depósitos que contienen hasta 30% en peso de sulfatos. Pero si su concentración en la aleación es baja propicia la precipitación de óxidos internos.

- Aunque aún a las temperaturas más elevadas de prueba Si no alcanza a formar una capa continua de óxido, pues se forma principalmente en el frente de corrosión más adentrado al metal, contribuye a la resistencia a la corrosión por depósitos tanto de alto contenido de vanadio como de sulfatos alcalinos, particularmente a las temperaturas más altas.

- Mn parece ser perjudicial, ya que se encontró que participa en el proceso de oxidación/sulfidación.

- W y Mo son perjudiciales, aparentemente debido a que sus óxidos incrementan la acidez del fundido.

- Ti, en las concentraciones en las que se encuentra en algunas de las aleaciones evaluadas (< 0.6% en peso), precipita se forma de carburos, los cuales en presencia de un frente de sulfidación, son sitios de nucleación de sulfuros.

Sobre el desempeño de las aleaciones

La evaluación comparativa, mediante ensayos de laboratorio, de la resistencia a la corrosión de aleaciones expuestas a depósitos de ceniza del combustóleo a temperaturas en el intervalo de 580°C a 900°C, ha permitido establecer un orden de mérito de su desempeño e identificar aleaciones alternativas que pueden ser candidatos para resistir a altas temperaturas el medio ambiente producido por el quemado de aceites residuales de petróleo. Las aportaciones más relevantes de los resultados obtenidos son:

- Para el intervalo de temperaturas entre 580°C y 650°C el acero 9Cr1Mo es una buena alternativa a los aceros de baja aleación de uso convencional en calderas 2.25Cr1Mo y 1.25Cro.5Mo, en todo el rango de composición de depósitos considerado. Lo es también para los aceros austeníticos inoxidables del tipo 18Cr8Ni, particularmente para exposición a depósitos de alto contenido de azufre, en los cuales los inoxidables son severamente atacados; evidentemente, su buena resistencia a la corrosión es aplicable en los casos en los que las propiedades mecánicas del acero 9Cr1Mo sean suficientes.

- No se determinó que haya una diferencia significativa entre la resistencia a la corrosión a los depósitos evaluados, en el intervalo de 580°C a 650°C, de las 4 aleaciones austeníticas del tipo 18Cr8Ni.

- Para las temperaturas en el intervalo de temperaturas de 650°C a 900°C se requieren aleaciones de alto contenido de cromo ($\geq$ 20% en peso). Su desempeño depende de la concentración de otros aleantes:

  - Aleaciones con contenidos medios de níquel, como la aleación RA 330 y el Incoloy 800H, exhibieron velocidades de corrosión muy altas, incluso catastróficas, a pesar de su excelente resistencia a la oxidación a temperaturas elevadas. Esto fue particularmente notable en los depósitos de alto contenido de vanadio a 900°C, y en depósitos con alto contenido de sulfatos en el intervalo de 785°C a 805°C. Aparentemente estas aleaciones son severamente afectadas cuando coexisten procesos de oxidación acelerada y sulfidación.

  - La resistencia a la corrosión de las aleaciones ferríticas de alto contenido de Cr, el acero tipo 446 y la aleación Incoloy MA956, es menos afectada por cambios en la composición de los depósitos de ceniza del combustible que la de las aleaciones que contienen Ni. Estas aleaciones mostraron, en general, velocidades de corrosión más bajas a las de las otras aleaciones. Sin embargo, el acero 446 exhibió precipitación de fases de alto contenido de cromo a temperaturas arriba de 750°C, lo cual limita su aplicación por la fragilización que éstas le inducen. La aleación FeCrAl del tipo ODS, Incoloy MA 956, mostró una muy buena resistencia a la corrosión por depósitos en relación a las demás aleaciones evaluadas, así como estabilidad en depósitos de ceniza, por lo que podría ser un material atractivo para componentes estructurales que operen a

altas temperaturas en el medio ambiente de caldera. Debe ser mencionado que el comportamiento de esta aleación ha sido extensamente caracterizado por otros autores en medio ambientes gaseosos oxidantes y/o sulfidantes a temperaturas por arriba de los 900°C, pero no había sido estudiado su desempeño en presencia de residuos de combustión de combustibles.

- Las aleaciones base níquel desarrollan bajas velocidades de corrosión en depósitos de ceniza con alto contenido de sulfatos, pero son seriamente atacadas internamente, y ese hecho repercute negativamente en sus propiedades mecánicas, por lo que debe ser tenido en cuenta. En depósitos de alto contenido de vanadio, los cuales contienen vanadatos de sodio y pentóxido de vanadio, especies consideradas como las de mayor poder de disolución ácida, la aleación RA333 mostró un comportamiento catastrófico a pesar de su alto contenido de cromo (25%), el cual es resultado de su contenido de Mo (3%) y W (3%). En cuanto a la aleación base níquel, esta exhibió a 750°C, una resistencia a la corrosión por depósitos de alto contenido de vanadio, comparable a las de las aleaciones ferríticas de alto cromo, pero menor a la de éstas a 900°C.

SUGERENCIAS PARA OTROS TRABAJOS RELACIONADOS CON ESTE TEMA:

La mayoría de los estudios realizados a la fecha sobre el tema de esta tesis son del tipo fenomenológico, y sus conclusiones son, con frecuencia, difíciles de ser extrapoladas a otras condiciones dada la complejidad de un fenómeno que depende de numerosas variables. Por lo anterior, y considerando la relevancia tecnológica del fenómeno de corrosión por cenizas del combustible, es necesario avanzar en la elaboración de modelos que involucren los mecanismos de deterioro que el fenómeno de corrosión por cenizas del combustóleo induce a los materiales, los cuales permitan hacer predicciones sobre su comportamiento y sobre la interrelación entre las variables involucradas en el proceso. El avance en este campo requiere de la obtención de datos fundamentales, tanto termoquímicos, como termodinámicos y de transporte, de los cuales no se dispone en su totalidad. A continuación se indica, algunos estudios que desde la perspectiva de los resultados obtenidos a partir del desarrollo de este trabajo de tesis se ven necesarios:

- Se dispone de pocos datos termodinámicos sobre los vanadatos de sodio de los que se tiene evidencia que se forman en los depósitos de ceniza, particularmente de los que se encuentran presentes en los depósitos resultantes de la combustión de combustóleos de alto contenido de azufre y vanadio. Además, es importante saber como se modifica la basicidad del fundido a medida que se incorporan óxidos metálicos y productos de corrosión en el vanadato fundido, ya que esto aportaría

información para cuantificar el efecto de los aleantes que deben ser considerados en los materiales para servicio en gases de combustión que transportan cenizas con alto contenido de vanadio y azufre.

- Es necesario disponer de datos sobre la velocidad de disolución, en función de la temperatura, de los diferentes tipos de óxidos que desarrollan las aleaciones para servicio a alta temperatura, tanto por los diversos tipos de vanadatos de sodio que pueden resultar del quemado de combustóleo, como por mezclas de éstos con sulfatos alcalinos (Na, K). Rapp y colaboradores han obtenido estos datos para óxidos puros en sulfatos alcalinos a temperaturas elevadas y de algunos óxidos en mezclas sulfato/metavanadato de sodio, y sólo hay algunos datos reportados sobre óxidos puros, a algunas temperaturas, para pentóxido de vanadio o calculados para mezclas sulfato/metavanadato de sodio. La siguiente etapa sería considerar la determinación de la solubilidad en mezclas de vanadatos de diferente proporción Na:V, de espineles de los principales óxidos que forman las aleaciones para servicio a alta temperatura, ya que más que óxidos puros, éstos son los que se forman en la práctica. Rapp ha encontrado además, que puede ocurrir disolución sinergística de los óxidos metálicos bajo ciertas condiciones de basicidad del sulfato de sodio fundido. Es importante verificar si este tipo de disolución también se presenta en fundidos constituidos mayoritariamente por vanadatos de sodio, por el problema que representa para las aleaciones para servicio a alta temperatura.

- Sería interesante documentar a nivel microscópico la incorporación del vanadio en la red de óxidos inicialmente protectores, para entender cómo este hecho incrementa la difusión de especies a través de ellos. Asimismo, sería útil determinar los niveles máximos que pueden ser incorporados en los óxidos típicos de las aleaciones utilizadas en ambientes de gases de combustión, antes de que se lleve a cabo una reacción química entre el vanadio y el óxido para formar vanadatos metálicos.

- Investigar si la adición de vanadatos metálicos (Fe, Cr, Ni, Al) modifica el punto de fusión de los diversos vanadatos de sodio. Si éste es efectivamente reducido, es necesario determinar la magnitud de esta reducción y las proporciones de los vanadatos metálicos que pueden inducirla.

- Un aspecto que no fue abordado en este trabajo fue el efecto de la presencia de carbono en los depósitos de ceniza sobre el proceso de corrosión que estos causan a los materiales, particularmente a aleaciones que son susceptibles de precipitación de carburos. A la luz de los resultados obtenidos sobre el proceso de sulfidación inducida por la presencia de sulfato de sodio en los depósitos, la presencia de carbono cobra importancia ya que podría incrementar la velocidad de sulfidación de las aleaciones, o incluso reducir el punto de fusión de los vanadatos de sodio fundidos. Este es un aspecto que merece atención dada la conocida presencia de numerosas partículas inquemadas en los depósitos producto del quemado de combustóleos pesados.

- En vista de la importancia del desarrollo de sulfidación asociado a altas o incluso catastróficas velocidades de corrosión, sería interesante explorar el desempeño de aleaciones y recubrimientos cuya composición ha sido diseñada para resistir este tipo de ataque, como por ejemplo, materiales con alto contenido de cobalto.

- Se requiere la realización de pruebas que involucren exposición durante plazos más largos y gases que simulen los gases de combustión, para verificar el orden de mérito determinado entre el desempeño de las aleaciones. Esto permitiría tener la certeza de su buen desempeño en condiciones reales de caldera, particularmente en el caso de depósitos de ceniza con alto contenido de azufre, debido a la que la estabilidad de los sulfatos de sodio depende la concentración de SO_3 en la atmósfera corrosiva.

- El buen desempeño de la aleación FeCrAl sugiere la exploración del uso de esta composición como un recubrimiento, ya que como la aleación estructural tiene un costo bastante alto, su uso sería solo económico en componentes pequeños, cuya integridad es fundamental para la operación eficiente del sistema del que forman parte.

- Sería interesante investigar con métodos avanzados de microscopía electrónica, la estructura y composición de las fases de alto cromo que se encontraron precipitadas en el acero 446. En vista de la buena resistencia a la corrosión por depósitos de ceniza, y dado que estas fases son las que limitan su aplicación por la fragilización que le imparten al material, sería útil determinar su cinética de precipitación e investigar si ésta puede ser modificada, al menos en el intervalo de temperaturas de interés, por la adición de algunos elementos a la formulación del acero.

- El comportamiento anómalo de la aleación RA330, de la cual se esperaba un mejor desempeño dada su excelente resistencia a la oxidación, merece ser investigado. La única razón aparente es su proporción Ni/Cr, la cual es intermedia entre la de otras aleaciones que no exhibieron velocidades de corrosión tan catastróficas como la de esta aleación, pero la forma en que esta proporción afecta su comportamiento de corrosión no es clara.

REFERENCIAS

1. E. Somm, W. Schlachter, A. Schwarzenbach. "Power Generating Equipment", pp. 3-22 en Corrosion in Power Generating Equipment, editado por M.O. Speidel y A. Atrens, Plenum Press, 1983.
2. B. C. Syrett. "Corrosion Control in Electric Power Plants". Materials Performance, Corrosion´92, Agosto 1992, pp. 52-62.
3. R.B. Dooley, W.P. Mc Naughton, "The Analysis and Mitigation of Boiler Tube Failures", Theory and Practice, Vol. 3, "Steam Touched Tubes", EPRI Report TR - 105261, Electric Power Research Institute, 1996.
4. L.D. Paul, R.R. Seeley, "Oil-Ash Corrosion - A Review of Utility Boiler Experience", CORROSION´'90, Paper 267, (Houston, TX, NACE International, 1990), y en Corrosion (NACE), Vol. 47, No. 2, 1991, pp. 152-159.
5. A.J.B. Cutler, T. Flatley, K.A. Hay, "Fireside Corrosion in Power Station Boilers, CEGB Research, Octubre 1978, p: 13-26; y en Combustion, Diciembre 1980, 17-25.
6. M. Schutze, P. Papaiacovou. "Report on the Workshop on Fireside Corrosion in Electric Utility Boilers, (EUROCORR`87, Karlsruhe, Alemania, Abril 6-7, 1987), Werksoffe und Korrosion, 38, (1987), p: 637-639.
7. D.B. Meadowcroft, "An Introduction to Fireside Corrosion Experience in the Central Electricity Generating Boad", Werkstoffe und Korrosion, 39 (1988), pp. 45-48.
8. W.A. Hansen, G.W. Kessler. "Fuel-Ash Corrosion and Its Effect on Boiler Design". Journal of Engineering for Power, (Transactions of the ASME), Abril 1965, pp. 210-214.
9. J.L. Blough, G.J. Stanko, M. Krawchuk, W. Wolowodiuk, W.T. Bakker, J. Brooks, "In-Situ Coal-Ash Corrosion Testing", Proc. of the 2nd. Int. Conf. on Heat Resistant Materials, Gatlinburg, TN, USA, 11-14 Sept. 1995, p. 259 - 264.
10. A. Martínez A., J. Ayala, G. Ruiz, M. Segura, F. García, J. Plata, L. Panamá, "Caracterización de Combustóleos Utilizados en Generadores de Vapor", IIE Informe Técnico IIE/12/1829/I 09/P, Vol. I, Noviembre 1985.
11. R. Longoria, F. Guerra, V. Sosa, "Caracterización de Combustóleos", Módulo 4.1.5., Tomo XIII del "Estudio de la Contaminación Ambiental en Centrales Termoeléctricas de la Comisión Federal de Electricidad", Informe Final IIE/15/3266/I 05/F, Nov. 1992.
12. A. Wong, "Análisis de Doce Depósitos de Diversas Zonas de la Caldera y del Material de un Tubo de Recalentador de la C.T. Carlos Rodríguez Rivero, Guaymas, Sonora". Informe IIE/12/6649/I 342/P, Febrero 1985.
13. A. Wong, J. Plata S., "Estudio Químico y Morfológico de los Depósitos de las Sondas de Alta Temperatura Instaladas en la Unidad 1 de la C.T. Altamira". Informe IIE/12/2591/I 01/P, Enero 1990.
14. A. Wong, J. Plata S., M. Huerta E., M. Gómez, "Caracterización de Depósitos de la Zona de Alta Temperatura de la Unidad 4 de la C.T. Francisco Villa". Informe IIE/12/2591/I 02/P, Enero 1990.
15. A. Wong M., J. Plata S. "Caracterización de Depósitos de las C.T.'s de Samalayuca y Guaymas II". Informe IIE/12/2591/I 05/P, Febrero 1990.
16. A. Wong M., J. Plata S. "Caracterización de Depósitos de las C.T.'s de San Luis Potosí y Tijuana". Informe IIE/12/2591/I 07/P, Febrero 1990.
17. A. Wong, J. Plata, J. Porcayo, Y. Mújica, "Caracterización de Depósitos de la Zona de Alta Temperatura de las C.T.'s Emilio Portes Gil, Salamanca y Valle de México", Informe IIE/12-F100/2591/I 14/P, Diciembre 1990.
18. D. López, A. Wong, "Caracterización de Depósitos Formados sobre Tubos Carburizados. Parte 1; Tubos de Sobrecalentador de Caldera Mitsubishi - CE (158 MW) de las C.T.'s de Salamanca y Valle de México".

19. H.L. Goldstein, C.W. Siegmund, "Influence of Heavy Fuel Oil Composition and Boiler Combustion Conditions on Particulate Emissions", Environmental Sci. and Technology, Vol. 10, 1976, p.1109-1114.
20. Y. Harada, Shuzo Naito, Takashi Tsuchiya, Yasufumi Nakajima, "Problems of Low Grade Oil Firing Boilers and Their Solutions", Technical Review (Mitsubishi Heavy Ind. LTD), Junio 1981, p. 85-95, y en Proc. of Future of Heavy Crude and Tar Sands", 2nd. Int. Conf., UNITAR, McGraw Hill, Inc., New York, 1984.
21. Anon., "Fuel-Ash Effects and Boiler Design and Operation." en: Steam, Its Generation and Use, Babcock & Wilcox, 1972, pp. 15-21, 15-26.
22. T. Kawamura y Y. Harada, "Control of Gas Side Corrosion in Oil Fired Boilers", Mitsubishi Technical Bulletin No. 139, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Mayo, 1980.
23. A. Farkash I. Fleischer, M. Schorr, E. Weintraub, R. Cytermann. "Corrosion Control in Industrial Boilers". Corrosion Reviews, Vol. 8, Nos. 3-4, 1989, pp. 333-388.
24. N. Holland, D.F. Rosborough, "High Temperature Corrosion Trials at Marchwood Power Station - Effect of Low Excess Air and Magnesium Hydroxide", J. of the Inst. of Fuel, Junio 1971, p: 300-308.
25. N. Bolt, J. Van Liere, "Fireside Corrosion of Stainless Steel SA213TP347H Tubes in Reheaters and Superheaters of Oil-fired Power Generating Units", Proc. "Stainless Steel `84, Goteburg, Sweden, Sept. 1984, 554-561.
26. N.C. Cole, R.R. Judkins. "Overview of the Department of Energy-Fossil Energy Advanced Research and Technology Development Materials Program Regarding Corrosion Issues". CORROSION´92 (NACE Intl.), Paper No. 143, 13 pp.
27. N. Bolt, J.T.W. Pastoors. "Fireside Corrosion in Boilers of the Dutch Electricity Undertakings", Wekstoffe und Korrosion, vol 39, 48-54, 1988.
28. D. López-López, A. Wong-Moreno, L. Martínez, "Carburization and Corrosion of Stainless Steels Tubes at Elevated Temperatures", CORROSION' 93, Paper 241, New Orleans, USA, Marzo 1993.
29. Y. Harada, "High Temperature Corrosion in Heavy Oil Fired Boilers", Proc. Fifth Int. Cong. on Metallic Corrosion, (NACE), Tokio, Japón, Mayo, 1972.
30. D. López, A. Wong, L. Martínez, "Carburization Processes Involved in Boiler Tube Materials", Corrosion Science, Vol. 35, Nos. 5-8, pp 1151-1158, Noviembre 1993.
31. D. López, A. Wong, L. Martínez, "Unusual Tube Wastage Associated with Carburization, Materials Performance", 1994, Vol. 33, No. 12, pp 45-48.
32. P.A. Antikain, V.M. Zusman, K.J. Vasyuchkova, G.N. Samarets "Corrosion of Convective Superheater Supports in Boilers Operating on Oil", Teploenergetika, 1972, 19, (1) 29-33.
33. D. López, A. Wong, L. Martínez. "Corrosion and Carburization of Non-Cooled Boiler Components", CORROSION´95, paper 464, (Houston, TX: NACE International, 1995).
34. D. López López, A. Wong Moreno, A. Terán Sarabia, A. Velasco Téllez, L. Martínez, Mechanistic Aspects of Carburization in Oil Fired Power Plants", presentado en European Federation Corrosion Workshop on Carburization, Metal Dusting, Carbon Deposition, Frankfurt, Alemania, Noviembre 6-7, 1997, en prensa en Werkstoffe und Korrosion.
35. O. Gangoiti Ruiz, "Nuevas Tecnologías en el Crecimiento de la Capacidad Instalada para la Generación de Energía Eléctrica en la CFE", Coloquio Internacional de Diagnóstico y Control de Contaminantes, Julio 10-12, 1995, Cuernavaca, Morelos, México.
36. R.T. Foley, "The Present Status of the Oil Ash Corrosion Problem", NACE Technical Committee Report, NACE Publication 5B158, 1958.
37. R.Tanaka, "Trends and Materials Requirement of High Temperature Equipment", Nippon Steel Technical Report No. 22, Diciembre 1983, p: 75-85.
38. R.W. Bryers, "Fireside Slagging, Fouling, and High Temperature Corrosion of Heat Transfer Surface due to Impurities in Steam-Raising Fuels", Prog. Energy Combust. Science, vol 22, 1996, p. 29-120.

39. S.H. Frederick, T.F. Eden. "Corrosion Aspects of the Vanadium Problem In Gas Turbines". Corrosion-NACE, Vol. 11, January 1955, pp. 35-49.
40. Y. Ishihara "High Temperature Corrosion of Stainless Steel by Fuel Oil Ash", Bulletin of the Japan Petroleum Institute, Vol. 10, Mayo 1968, pp: 28-33.
41. W. Betteridge, K. Sachs y H. Lewis, "The Influence of Vanadium Pentoxide on the High Temperature Scaling of Heat Resisting Alloys", J. Inst. Petroleum, 41, 170 (1955).
42. J.J. Mc. Farlane, "The Relationship between Combustion Conditions and the Corrosion of Metal Surfaces by Fuel Oil Ash Deposits". Proc. of the Conf. Mechanisms of Corrosion by Fuel Impurities, 1963, Butterworths.
43. A. Wong Moreno, D. López López, H. Argotte Mingram, L. Martínez, "Erosion, Corrosion and Deposits in Gas Turbines Burning Heavy, High Sulphur Fuel Oil", Corrosion Reviews, vol 14, Nos. 3-4, 1996, p. 265 - 296.
44. G. Whittingham, "Oil Fired Boilers", Five Papers on Combustion Deposits, Institute of Mechanical Engineers, 1961.
45. D.W. Mc Dowell, J.R. Mihalisin, "New Developments for Handling the Fuel Oil Ash Corrosion Problem", ASME Paper No. 60-WA-20, 1960.
46. J. Bellan, S. Elghobashi, "Fuel-Composition Effects on High-Temperature Corrosion in Industrial/ Commercial Boilers and Furnaces: A Review", Trans. of the ASME, vol 107, Julio 1985, p. 744-757.
47. C.J. Slunder, "The Residual Oil Ash Corrosion Problem, Corrosión (NACE), V. 15, No. 11, Nov. 1959, pp. 601t-606t.
48. C.T. Evans, "Oil Ash Corrosion of Materials at Elevated Temperatures". Symposium on Corrosion of Materials at Elevated Temperatures. ASTM, Special Technical Publication No. 108, 59-113, Junio 1950.
49. B.W. King y L.L. Suber, "Some Properties of the Oxides of Vanadium and Their Compounds", Journal of the American Ceramic, Vol. 38, No. 9, Sept. 1955, pp. 306-311.
50. A.D. Mah, "Thermodynamic Properties of Vanadium and its Compounds", United States Department of the Interior, Bureau of Mines, 1966, 84 p.
51. F.C. Monkman y N.J. Grant. "An Investigation of Accelerated Oxidation of Heat Resistant Metals due to Vanadium". Corrosion, 9, 460 (1953).
52. G.W. Cunningham, A. de S. Brasunas. The Effects of Contamination by Vanadium and Sodium Compounds in the Air Corrosion of Stainless Steels. Corrosion, 12, 389 t (1956).
53. W.R. Foster, M.H. Leipold y T.S. Shevlin. "A Simple Phase Equilibrium Approach to the Problem of Oil Ash Corrosion". Corrosion, 12, 539 t (1956).
54. C. Jacklin, D.R. Anderson, H. Thompson, "Fireside Deposits in Oil-Fired Boilers", Ind. and Engineering Chemistry, Vol. 48, No. 10, Octubre 1956, 1931-1934.
55. A.B. Hedley, T.D. Brown, A. Shuttleworth, "Available Mechanisms for Deposition from a Combustion Gas Stream" ASME Publ. 65-WA/CD-4, 1965.
56. P.A. Alexander, R.A. Marsden, "Corrosion of Superheater Materials by Residual Oil Ash", en Proc. of the Int. Conf. on The Mechanism of Corrosion by Fuel Impurities, Cap. 38, Butterworths, Londres, 1963.
57. P.A. Alexander, R.A. Marsden, J.M. Nelson-Allen, W.A. Stewart, "Operational Trials of Superheater Steels in a C.E.G.B. Oil-fired Boiler at Bromborough Power Station", Journal of the Institute of Fuel, Julio, 1963.
58. D.J. Dear, "Water Washing of Heavy Residuals Fuel Oils", Proc. Conf. on The Mechanism of Corrosion by Fuel Impurities, Butterworhs, Londres, 1963.
59. A.M. Hall, D. Douglas, y J.H. Jackson, "Corrosion on Mercury-Boiler Tubes During Combustion of a Heavy Residual Oil", Trans. ASME, 75, No. 6, pp. 1037-1049, Agosto, 1953.
60. W.J. Greenert, "High Temperature Slag Corrosion of Metallic Materials. Part 2 -Failed Service Parts and Remedial Treatments", Corrosion, Marzo, 1962.

61. C. Sykes, H. T. Shirley, "Scaling of Heat Resisting Steels: Influence of Combustible Sulfur and Oil-Fuel Ash Constituents", Symposium on High-Temperature Steels and Alloys for Gas Turbines, Special Report No. 43, The Iron and Steel Institute, London, 153 (1952).
62. H.T. Shirley, "Effect of Sulfate-Chloride Mixtures in Fuel Ash Corrosion of Steels and High Nickel Alloys", JISI, 182, 144 (1956).
63. H.A. Blank, A.M. Hall, J.H. Jackson, "Behaviour of Superheater Tubing Materials in Contact with Combustion Atmospheres at 1350F", Trans. of the ASME, Julio 1952, pp: 813-819.
64. C.J. Slunder, A.M. Hall, J.H. Jackson. "Laboratory Investigation of Superheater-Tubing Materials in Contact with Synthetic Combustion Atmospheres at 1350 F". Transactions of the ASME, August, 1953, pp. 1015-1018.
65. J. Cortier, "Corrosion of Superheater Spacers in a Boiler Burning Fuel Oil Low in Sodium and Vanadium", Proc. Conf. on the Mechanism of Corrosion by Fuel Impurities, Butterworths, Londres, 1963.
66. A.B. Hedley, T.D. Brown, A. Shuttleworth, "Vanadium Pentoxide Deposition from Combustion Gases; J. of Eng. for Power (Trans. of ASME), Abril 1966, pp. 173-178.
67. G.C. Wiedersum, "Corrosion and Deposits from Combustion Gases - A Review", ASME Paper 67-PWR-8. 1967.
68. P. Hancock, "Corrosion of Alloys at High Temperatures in Atmospheres Consisting of Fuel Combustion Products and Associated Impurities a Critical Review", Ministry of Technology, Ministry of Defence (Navy Department), Ministry of Defence (Army Department) Inter-Service Metallurgical Research Council, Her Majesty's Stationery Office, London 1968.
69. "Corrosion and Deposits from Combustion Gases", Battelle Memorial Institute, 1970.
70. W.T. Reid, "External Corrosion and Deposits. Boilers and Gas Turbines, Fuel and Energy Science Series", ed. J.M. Beer, American Elsevier Publ. Co, New York, 1971.
71. W.D. Halstead, "The Thermodynamics of Fuel Oil Ash Constituents in Combustion Systems", Journal of The Institute of Fuel, Noviembre 1969, pp. 419-424.
72. D.A. Pantony, K.I. Vasu, "Studies in the Corrosion of Metals Under Melts - I. Theoretical Survey of Fireside Corrosion of Boilers and Gas Turbines in the Presence of Vanadium Pentoxide", J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 30, 423-432, 1968.
73. A.W. Coats, "The Chemistry of Deposits in Oil-Fired Boilers: The Na_2SO_4-V_2O_5-SO_3 System", J. of the Inst. of Fuel, Feb. 1969, pp. 75-82.
74. Krause, H.H., Levy, A., y Reid W. T., "Sulphur Oxide Reactions, Radioactive Sulphur and Microprobe Studies of Corrosion and Deposits". ASME Paper 67-WA/CD-1, 1967.
75. D.A. Pantony, K.I. Vasu, "Studies in the Corrosion of Metals in Melts.-II. Relevant Physico - chemical Properties of Molten Vanadium Pentoxide", 1968, J.Inorg. Nucl. Chem., 30, pp 433-455.
76. N. D. Phillips, Ch. L. Wagoner, "Use of Differential Thermal Analysis in Exploring Minimum Temperature Limits of Oil-Ash Corrosion". Corrosion-National Association of Corrosion Engineers, Vol. 17, Agosto 1961, pp. 102-106.
77. J.R. Wilson, "Understanding and Preventing Fuel Ash Corrosion", CORROSION'76, Paper 12, (Houston, TX, NACE International, 1976).
78. P. Elliott, et al., "The Mechanism of Vanadium Slag Attack of Fe 23 Cr in Air in the Range 540°C to 820°C", J. Inst. Fuel, 46, pp. 77, 1973.
79. Y.S. Zhang y R.A. Rapp, "Solubilities of a Fe_2O_3 and Cr_2O_3 in Fused Na_2SO_4 at 1200°K", J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, Vol. 132, No. 10, Oct. 1985.
80. R. De Santis, "Fireside Corrosion in Oil Fired Boilers [(1)]", Corrosion Prevention & Control, Dic. 1973.
81. Y.S. Hwang, R.A. Rapp, "Termochemistry and Solubilities of Oxides in Sodium Sulfate - Vanadate Solutions", CORROSION, Vol. 45, No. 11, Nov. 1989, p: 933-937.

82. D.A. Pantony y K.I. Vasu, "Studies in the Corrosion of Metals Under Melts.- III Kinetics of the Corrosion of Pure Metals Under Molten Vanadium Pentoxide", J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, Vol. 30, 755-779.
83. E. Otero, A. Pardo, J. Hernáez, P. Hierro, "Influencia del Tiempo y de la Temperatura en la Resistencia a la Corrosión de Superaleaciones Ni-Cr-Nb en Presencia de Mezclas Na_2SO_4-V_2O_5 Fundidas", Rev. Metal, Madrid, 26 (1), 1990, pp. 26-30.
84. H.J. Blewden, A.B. Hart, J.W. Laxton, C.G. Stevens, "The Effect of Gas Temperature on Fireside Corrosion in Residual Fuel Oil-Fired Boilers", CEGB Lab. Report, No. RD/L/R 1838, Mayo 1973.
85. Stevens C.G., Laxton J.W., "High Temperature Corrosion Studies in an Oil-Fired Rig: The Effect of Fuel Impurities on the Corrosion of Austenitics Steels". C.E.R.L. Report No. RD/L/R 1696, (1970).
86. A.J.B. Cutler, W.D. Halstead, A.B. Hart, J.W. Laxton y C.G. Stevens, "An Approach to the Mechanism of the Corrosion of Steels in Oil-Fired Boilers", Central Electricity Research Laboratories (UK), Laboratory Note No. RD/L/N 194/70, Job No. VF 473, 1970.
87. P.F. Drake, C.G. Harnett, "The Effect of Gas Borne Carbon, Excess Oxygen and Fuel Sodium Content of Fuel Oil Ash Corrosion of Superheaters", J. of the Inst. of Fuel, Sept. 1969.
88. N. Bolt, "Fireside Corrosion Phenomena in Superheaters of Coextruded Materials with 18, 25, 35 and 50% Cr at Metal Temperatures of up to 700°C". 9th International Congress on Metallic Corrosion, Madras, November 1987, Volume IV, p.3593 - 3601.
89. M. Seierstein, H.J. Ratzer-Scheibe, P. Kofstad, "Sodium Vanadate Induced Corrosion of MCrAlY Coatings - Burner Rig Studies", Werkstoffe und Korrosion, vol 38, 1987, p. 532 - 540.
90. N.H. Holland, D.F. O'Dwyer, D.F. Rosborough, and W. Wright, "High Temperature Corrosion Investigations on an Oil Fired Boiler at Marchwood Power Station", J. of the Institute of Fuel, Mayo 1968.
91. N.H. Holland, "Discussion on High Temperature Corrosion Investigations on an Oil Fired Boiler at Marchwood Power Station", J. of the Inst. of Fuel, Marzo 1970.
92. D.W.C. Baker, M.J. Fountain, A.B. Hart, K.A. Hay, D.R. Holmes, P.J. Jackson, J. Jarman, C.W. King, J.W. Laxton, D. Mortimer y L.H. Toft, "The Control of High Temperature Fireside Corrosion", Central Electricity Research Laboratories, RD/L/M 484, Mayo 1975, 73 p.
93. I.P. Epik, A.A. Ots, Ya.P. Laid, R.E. Randmann, Kh.Kh. Suik, V.I. Myakas "The Effect of Temperature of Oil Combustion Products on Resistance to Corrosion of Boiler Steels", Thermal Engineering, 26 (3), 1979, 158-162.
94. W.D. Halstead, "Progress Review No. 60: Some Chemical Aspects of Fireside Corrosion in Oil - Fired Boilers", J. Inst. Fuel, Julio 1970, pp. 234-239.
95. A. Wong, R.N. Gómez, D. López, L. Martínez, "Corrosión por Vanadatos de Sodio Asistida por Carburización", Proc. First NACE Latinoamerican Region Congress, Paper 139, Maracaibo, Venezuela, Nov. 9-12, 1994.
96. E. Nishikawa, M. Kaji, S. Ishigai, "Effects of Mg-Additive Against High Temperature Fouling and Corrosion Boilers Firing Degraded Fuel Oils", 1981, pp. 545-552.
97. M. Fichera, R. Leonardi, C.A. Farina, "Fuel Ash Corrosion and Its Prevention With MgO Addition", Electrochemica Acta, Vol. 32, No. 6, pp 955-960, 1987.
98. S.H. Stoldt, R.P. Bennett, y D.C. Meier, "Chemical Control of Heavy Fuel Oil Ash in a Utility Boiler", Materials Performance, PP 28-35, Feb., 1980.
99. B. Lees, D.H. Mustoe, "Effect of Magnesium-based Additives on High Temperature Corrosion in Oil Fired Boilers", J. of the Inst. of Fuel, Julio 1972, p: 397-406.
100. H. Fujikawa, H. Makiura, "Selection of Stainless Steel Tubes to Minimize Hot Corrosion in Utility Boilers", J. Materials for Energy Systems, Vol. 4, No. 3, Diciembre 1982.
101. L. Mariaca, A. Wong, "Caracterización del Potencial Corrosivo de Mezclas V_2O_5/Na_2SO_4", Proc. Interamerican Congress on Materials Technology, Santiago de Chile, 1987.

102. W.K. Armitage, D.F. Plowman, "High Temperature Corrosion-Resistant Alloys for Fossil-Fired Boilers", Paper No. 1, Power Conference, (International Nickel Co.), Lausanne, 1972.
103. H. Fujikawa, H. Makiura, N. Fujino, J. Murayama, M. Yagi, H. Yuzawa, "High Temperature Corrosion Behavior of Austenitic Stainless Steels for Utility Boilers", en High Temperature Corrosion, Editor Robert A. Rapp, NACE, Marzo 2-6, 1981, pp. 469-475.
104. R.B. Dooley, J.R. Wilson, "The Corrosion of a 50Cr50Ni Alloy in Liquid Vanadate Systems in the Temperature Range 750-950°C, J. of Eng. for Power, Julio 1975, p: 422-428.
105. T.J. Taylor, P. Elliott; "Aspects of Vanadic Corrosion on Silicon-Coated Nickel Chromium Alloys", CORROSION´87, Paper 476, 12 pp.
106. J. Mackowiak, D.M. Parkin, "A Study of Fuel Oil Ash Corrosion of Selected Stainless Steels", Proc. of the Int. Conf. on Behavior of High Temperature Alloys in Aggressive Environments", The Netherlands, Oct. 15-18, 1979, The Metals Soc., p. 861-865.
107. G. Whittingham, "One-day Meeting: High Temperature Corrosion and Deposits by Fuel Impurities", J. of the Inst. of Fuel, Junio 1971, p: 316-318.
108. P.J. Jackson, "Deposition of Inorganic Materials in Oil-Fired Boilers," Proceedings of the Int. Conference on Ash Deposits and Corrosion from Impurities in Combustion Gases, Ed. R.W. Bryers, Hemisphere, 1978.
109. J.E. Radway, "Corrosion and Deposits from Combustion Gases, Abstracts and Index", Hemisphere Publ. Co., 1985.
110. J. Hamer, J. Skarda. "The Use of New Generation Stainless Steels in Combustion Systems". Corrosion `90, Paper No. 268, April 23-27 1990, pp. 268/1-268/6.
111. E. R. Cunningham, "Piping Support Systems". Plant Engineering, August 23 1984, pp. 38-43.
112. D. López López, J. Castrejón, A. Wong Moreno, "Deterioro acelerado de cajas de aire y estabilizadores de flama debido a carburización", investigación en progreso.
113. D.B. Meadowcroft, "High Temperature Corrosion of Alloys and Coatings in Oil-and Coal-Fired Boilers", Mat. Sci. and Eng., Vol. 88, (1987): p. 313-320.
114. D.N. French, "Metallurgical Failures in Fossil Fired Boilers", p: 1-3, John Wiley and Sons, New York, 1983.
115. D.N. French, "Corrosion of Superheaters and Reheaters in Fossil Fired Boilers", Environmental Degradation of Engineering Materials in Aggressive Environments, M.R. Louthan, R.R. McNitt, & R.D. Sisson, eds., VPI, Blacksburg, VA., 1981. p. 407 - 415.
116. D.N. French, "Liquid Ash Corrosion Problems in Fossil Fired Boilers", Proc. Electrochem. Soc. (US), V.83.5, pp. 68-84, 1983.
117. J. Mandoki, "Disminución de Emisiones Nocivas en la Combustión de Aceite Combustible Residual", Memoria Técnica del Seminario Nacional sobre el Uso Racional de la Energía y Exposición de Equipos y Servicios. México, D.F. , p. 657-660, 1994.
118. E.J. Swain, "Coke, Sulphur Recovery from U.S. Refineries Continues to Increase", Oil and Gas Journal, p. 33-39, Enero 1995, citado en G. Sorell, M.J. Humphries, J.E. McLaughlin, "Alloy Performance in High Temperature Oil Refining Environments". Proc. of the 2nd. Int. Conf. on Heat Resistant Materials, Gatlinburg, TN, USA, 11-14 Sept. 1995, p. 223 -232.
119. P.I. Yanko, E.V. Kuznetsov, L.G. Madoyan, "Predicting the Possibility of High Temperature Corrosion of Lower Radiant Section Boiler Tubes when Burning Oil of High Sulphur Content", Thermal Engineering, vol 37, no. 2, 1990, 71 -73.
120. J. Ayala, F. García, C. Ricoy, N. Hernández, "Determinación de las Características de las Flamas Producidas por Combustóleos Mexicanos y su Relación en el Diseño de Nuevos Generadores de Vapor. Combustión de Gotas Individuales de Combustóleo. Informe Final", Instituto de Investigaciones Eléctricas, Informe IIE/12(1914/I 13/F, A-2, Noviembre 1985.
121. E.Y. Kwack, P. Shakkottai, P.F. Massier, L.H. Back, "Morphology of Globules and Cenospheres in Heavy Fuel Oil Burner Experiments", Trans. of the ASME, Vol. 114, Abril 1992, 338-345.

122. C.A. Stearns, F.J. Kohl, D.E. Rosner, "Combustion System Process Leading to Corrosive Deposits High Temperature Corrosion" pp: 441-449, R.A. Rapp, Editor, Publ. por NACE, 1981.
123. S. Ishigai, E. Nishikawa y S. Yamauchi , "Study on Gas-Side Fouling of Oil-Fired Boilers by Means of Controlled Temperature Tubes in a Test Furnace", Bulletin of the MESJ, Vol. 3, No. 1, 1975, pp. 9-82.
124. S. Mrowec, T. Werber, "Corrosion in Combustion Gases Environment", en Gas Corrosion of Metals, Cap. 14, p. 475-485, Publ. by National Bureau of Standards and National Science Foundation, 1978.
125. J.J. Demo, "Hot Ash Corrosion of High Temperature Equipment", Paper No. 98, Corrosion/78, Annual Meeting of the National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, 1978, y en Materials Performance, pp 9-15, Marzo, 1980.
126. T.D. Brown, "The Deposition of Sodium Sulphate from Combustion Gases". J. of the Inst. of Fuel, 1966, p. 378 - 385.
127. A. Wong, R.I. Marchán, L. Martínez, "Molten Salt Corrosion of Heat Resistant Alloys", Paper 465, CORROSION `95 (NACE Int., Houston, TX, 1995).
128. K. Salmenoja, K. Makela, M. Hupa, R. Backman, "Superheater Corrosion in Environments Containing Potassium and Chlorine". Journal of the Institute of Energy, September 1996, 69, pp. 155-162.
129. Anon., "High Temperature Characteristics of Stainless Steels", A Designers´Handbook Series No. 9004, Distrib. por Nickel Development Institute, 15 Toronto Street, Suite 402, Toronto, Ontario, Canada, M5C 2E3, 1992, 47 p.
130. J. Stringer, D.P. Whittle, "High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals and Alloys", Rev. Int. Htes. Temp. et Refract., 1977, 14, pp. 6-20.
131. C.C. Hale, P.K. Starnes. "The Use of Physical Methods in Determining the Cause of Corrosion by Fuel Ash". (Citado por Slunder, Ref. 19).
132. A.K. Lahiri, H.R. Thilakan, T. Banerjee, "Oil-Ash Corrosion of Alloy Steels at High Temperature", Proceedings of the 4th International Conference on Metallic Corrosion, ed, N. E. Hamner, NACE, 1969, pp. 264-270.
133. M. Seierstein y P. Kofstad, Mater. Sci. and Technology, Vol. 3, (1987): p. 576.
134. Y. Longa, M. Takemoto. "High-Temperature Corrosion of Laser-Glazed Alloys in Na_2SO_4-V_2O_5". Corrosion Engineering, Vol. 48, No. 7, July 1992.
135. H. L. Logan, William Ambs. "Corrosion of Stainless Steel in Fuel Oil Ash Contaminants". National Bureau of Standards Report 0804-10-4142, Sept. 30, 1956, 19 pp.
136. E. Otero, A. Pardo, J. Hernáez, F.J. Pérez, M. Laguna. "Influence of the Environment in the Corrosion Kinetics of Different Superalloys at High Temperature in Eutectic Melt 60% V_2O_5-40% Na_2SO_4". Materials Science Forum, Vol. 73-75, (1991), pp. 757-764.
137. E. Otero, A. Pardo, J. Hernáez, F.J. Pérez. "The Hot Corrosion of In-657 Superalloy in Na_2SO_4-V_2O_5 Melt Eutectic". Corrosion Science, Vol. 32, No. 7, 1991, pp. 677-683.
138. S. Brooks, J.M. Ferguson, D.B. Meadowcroft, C.G. Stevens. "Corrosion above 700°C in Oil-Fired Combustion Gases", Proc. European Corrosion Federation Conf. on Materials and Coatings to Resist High Temperature Oxidation and Corrosion, Dusseldorf, Germany, Mayo 1977.
139. R. Teraube (Société Fives-Cail Babcock), Corrosion par les Fumees de Fuel-Oil des Tubes de Surchauffeur a Haute Temperature. Etude des Constructeurs de Grosses Chaudieres et d'Electricite de France, p. 45 - 50.
140. Anon. "Selection of Heat Resistant Steel to Minimize V-Attack", Publicación de Sumitomo Metal Insustries, LTD., 1983, 8 p.
141. L.B. Pfeil, "Corrosion of Heat Resisting Alloys in the Presence of Fuel Oil Ash", British Petroleum Equipment News.

142. J.C. Kramlich, G.S. Samuelsen, W.R. Seeker, "Carbonaceus Particulate Formation from Synthetic Fuel Droplets", presentado en The Fall Meeting of the Western States Section of The Combustion Institute, Arizona State Univ., Tempe, AZ, Oct.19, 1981.
143. W.J. Marner, R.L. Webb, (eds.), "Workshop on an Assessment of Gas-Side Fouling in Fossil Fuel Exhaust Environments", JPL Publication 82-67, DOE/ID-12138-1, Julio 1982.
144. A.J.B. Cutler. "Corrosion by Combustion Residues. The Effects of Heat Transfer and Corrosion Product Solubility". Central Electricity Research Electricity. Laboratory Note No. RD/L/N 182/71, (Job No. VF 478), 27 August 1971, 21 pp.
145. A. Wong-Moreno, Y. Mujica, L. Martinez, "High Temperature Corrosion Enhanced by Fuel Oil Ash Deposits", CORROSION´'94, paper 185, (Houston, TX: NACE International, 1994).
146. P. Elliot, "High Temperature Guide to High Temperature Alloys", Mater. Performance, Abril 1989: p. 57-66.
147. D. López L., "Investigación sobre Carburización, Corrosión y Falla de Tubos de Calderas", Tesis Doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, 1994.
148. I.G. Wright "High-Temperature Corrosion", ASM, Metals Handbook, Vol. 13, pp: 97-103.
149. U. Heubner, F. Hofmann, "Special Aspects of Localized High Temperature Corrosion", Werkstoffe und Korrosion, Vol. 40, (1989), p. 363-369.
150. D.J. Baxter, R.J. Fordham, J.F. Norton, "The Need for Standard Test Methodologies for High Temperature Corrosion: Simulating Gaseous Corrosion Process", Mat. at High Temp., vol. 11, nos. 1-4, 1993, p.: 70-74.
151. E. Otero, F. Tudela, F. Torres, F. Rauchle, A. Pardo, "Resistencia de Distintos Materiales a la Corrosión por Cenizas a Alta Temperatura en Presencia de Cenizas Ricas en Vanadio y Sodio", Rev. Iber. Corros. y Protect., Vol XVIII, Nos. 2-6, (1987): p. 327-241.
152. E. Fitzer, J. Schwab, Attack of Scaling-Resistant Materials by Vanadium Pentoxide and Effect of Various Alloying Elements Thereon, Corrosion (NACE), Vol. 12, Sept. 1956, pp. 49-54.
153. F.S. Pettit, "Molten Salts", en Corrosion Tests and Standards Manual: Application and Interpretation, R. Baboian, Ed., ASTM Manual Series MNL 20, ASTM Publication Code Number 28-020095-27, ASTM, USA, 1995, Cap. 39, pp. 380-385.
154. A.J.B. Cutler, M.J. Fountain, A.B. Hart, N.H. Holland. "Electrode Processes in the Corrosion of Steel by Sulphate Deposits". ASME Publication 67-WA/CD-4, 8 pp.
155. A.J.B. Cutler, C.J. Grant. "Corrosion of Iron and Nickel Base Alloys in Alkali Sulphate Melts". Proc. of the Intl. Symp. on Metal-Slag-Gas Reactions and Processes, Toronto, Canadá, May 11-16, 1975, Ed. por Z.A. Foroulis, Publ. por The Electrochemical Soc., pp. 591-607.
156. A. Rahmel, "Electrochemical Aspects of Molten-Salt- Enhanced Corrosion". Materials Science and Engineering, 87, 1987, 345-352.
157. R. Reidy, D.H. Kim, J. Pattpn, G. Simkovich, "High Temperature Oxidation and Electrochemical Studies Related to Hot Corrosion", Reporte AD-A254 435, Mayo 1992.
158. E. Erdos, H. Altorfer, E. Denzler. "Corrosion Testing of Nickel Base Superalloys and Coatings with Molten Sulphates at 900°C. Werkstoffe und Korrosion 33, 373-385, 1982.
159. G. Baudo. "Electrochemical Aspects of Corrosion in Molten Sulphates". Reviews on Coatings and Corrosion, Vol. 1, No. 1, 1972, pp. 9-41.
160. J. Porcayo Calderón, "Protección contra Corrosión a Alta Temperatura por medio de Recubrimientos base Silicio Aplicados por Proyección Térmica", Tesis Doctorado, Universidad Nacl. Autónoma de México, Enero 1997.
161. Ch. Wu, M. Okuyama, "Evaluation of High Temperature Corrosion Resistance of Al Plasma Spray Coatings in Molten Sulfates at 1073 K by Electrochemical Measurements". Materials Transactions, JIM, Vol. 37, No. 5, 1996, pp. 991-997.
162. D.M. Farrell, F.H. Stott, G. Rocchini, A. Colombo, "Electrochemical Aspects of High Temperature Corrosion Reactions in Combustion Systems". U.K. CORROSION 91, Vol. 2, European Federation of Corrosion, Manchester (1991), 19 pp.

163. D.M. Farrell, F.H. Stott, G. Rocchini, A. Colombo, "The Influence of Electrochemical Processes on High Temperature Corrosion Reactions in Combustion Systems". Materials at High Temperatures, vol 10, no. 1, Feb. 1992, p. 11 - 19.
164. P. Schlapfer, P. Amgwerd, H. Preis. Investigation of the Attack of Vanadium-Containing Fuel Oil Ashes Upon Heat-Resisting Steels. Schweizer Archiv fur Angewandte Wissenschaft und Technik, 15, 291 (1949). (Citado por Slunder Ref. 47).
165. B.O. Buckland, C.M. Gardiner y D.G. Sanders, "Residual Fuel-Oil Ash Corrosión", ASME Paper No. 52-A-161, 1952. (Citado por Slunder Ref. 47).
166. E.N. Skinner y R.A. Kozlik, "Corrosion of Alloys at High Temperatures with Special Reference to Attack by Vanadium Pentoxide", (Citado por Slunder Ref. 47).
167. J.B. McFarland, "Fuel Oil Ash Corrosion Resistance of Alloys 60Cr 40Ni, 50Cr 50Ni, and 10Al 90Fe", NTIS Report AD 725509, Oct. 1956, 11 p.
168. J.H. Swisher, S. Shankarnarayan, "Inhibiting Vanadium-Induced Corrosion, Materials Performance, Sept. 1994, pp. 49-53.
169. R.J. Bishop, "The Study of High Temperature Corrosion by Crucible Tests". BCURA Bulletin, March 1964, Review 233.
170. S.R.J. Saunders, J.R. Nicholls. "Hot Salt Corrosion Test Procedures and Coatings Evaluation". Thin Solid Films, 199, 1984, 247-269.
171. G.D: Smith, "High Temperature", Cap. 16 de Corrosion Tests and Standards Manual: Application and Interpretation, R. Baboian, De., ASTM Manual Series MNL 20, ASTM Publication Code Number 28-020095-27, ASTM, USA, 1995, p. 149 - 157.
172. N. Otsuka, K. Nakagawa, Y. Kawahara, Y. Tsukaue, A. Yamamoto, K. Yukawa "An Evaluation of Corrosion Resistant Alloys by Laboratory Corrosion Tests -Development of Corrosion Resistant Superheater Tube, Part 1- (Nedo Project, Development of High Efficiency Waste-to-Energy Plant)", CORROSION'95, (NACE), Paper No. 565, 11 pp.
173. Yuuzou Kawahara, Hitoshi Hagiwara, Masanori Nakamura, Eiichi Shibuya, Ken-ichi Yukawa "An Evaluation of Corrosion Resistant Alloys by Field Corrosion Test in Japanese Refuse Incineration Plants", CORROSION´'95, (NACE), Paper No. 564, 17 pp.
174. L.R. Scharfstein, M. Henthorne, "Testing at High Temperature", en Cap. 11 del Handbook on Corrosion Testing and Evaluation, Ed. by W.H. Ailor, John Wiley & Sons Inc., New York, 1977.
175. S. Kameswari, "Corrosion Behaviour of Nimonic-90 and Nimonic-105 Alloys in V_2O_5 and $NaVO_3$", Proc. 11th ICMA, Florence, Italy, No. 315, 1990, 6 pp.
176. J.R. Nicholls y R.J. Saunders "Testing Methods in High Temperature Corrosion", Surf. Stab. Proc. Seminar 6th, UK 1989, 95-144.
177. K.N. Strafford, P.K. Datta, "Design of Sulphidation Resistant Alloys", Mater. Sci. and Technology, agosto 1989, vol 5, p. 765 - 779.
178. P.S. Sidky, M. G. Hocking, "Corrosion of Ni-Cr-based Alloys in SO_2 + O_2 atmospheres at 700ºC and 900ºC.", Proc. of Int.Conf. Petten, Holanda, Octubre 15 - 18, 1979, p. 465 - 481.
179. M. Schutze, "Assessment of the Limits to the Protective Effect of Oxide Scales in High Temperature Technology, Set by Deformation of the Substrate Material". Int. J. Pres. Ves. & Piping 47 (1991) 293-315.
180. W.J. Quadakkers, M.J. Bennett, Oxidation Induced Lifetime Limits of thin Walled, Iron Based, Alumina Forming, Oxide Dispersion Strengthened Alloy Components, Materials Science and Technology, Vol. 10, Feb. 1994, pp. 126-131.
181. R.A. Holm, H.E. Evans. "The Resistance of 20 Cr/25 Ni Steels to Carbon Deposition. III:Cold Work and Selective pre-Oxidation". Werkstoffe und Korrosion, vol 38, 1987, p. 219-224.
182. Y. Wolf, H.J. Grabke, P. Schmidt, "Carbon Transport Through Oxide Scales on Fe-Cr Alloys". Oxidation of Metals, Vol. 29, Nos. 3/4, 1988, pp. 289-306.
183. J.E. Truman, K.R. Pirt, "Resistance to Oxidation at Elevated Temperatures of a Number of Alloy Steels", Br. Corrosion J., 1976, vol 11, no. 4, p. 188 - 194.

184. A. Rahmel, International Workshop on "Critical Issues Concerning the Mechanisms of High-Temperature Corrosion". Oxidation of Metals, Vol. 23, Nos. 5/6, 1985, p. 251 - 337.
185. R.J. Hussey, D.F. Mitchell, M.J. Graham, The growth and structure of oxide films formed on single crystal (110) and polycrystalline Cr between 550 and 900 °C, Werkstoffe und Korrosion, vol 38, 575 - 583 (1987)
186. M.J. Graham, J.I. Eldrige, D.F. Mitchell and R.J. Hussey, Anion Transport in Growing Cr_2O_3 and Al_2O_3 Scales, Materials Science Forum, Vols. 43, 1989, pp. 207-242.
187. C.S. Tedman, " The Effect of Oxide Volatilization on the Oxidation Kinetics of Cr and Fe-Cr Alloys", J. of the Electrochemical Soc., vol 113, no. 8, p. 766-768.
188. T.K. Lui, R. G. Bautista, "Predicition of the Chromium Oxide Oxidation Rate from the Equilibrium Constants and the Mass Transfer Coefficients at High Temperatures", Oxidation of Metals, vol 15, Nos. 3/4, 1981, p. 277 - 286.
189. P. Elliott. "Practical Guide to High-Temperature Alloys". Materials Performance, Abril 1989, pp. 57-66.
190. R. Santorelli, J.F. Norton, F. Bregani. "A Comparison of the Corrosion Behaviour of FeCrAloy and MA 956 in Simulated Coal Gasification Atmospheres". Werkstoffe und Korrosion, 41, 1990, 669-677.
191. Anon., "The Role of Stainless Steel in Industrial Heat Exchangers", Committee of Stainless Steel Producers of the American Iron and Steel Institute, 1000 16th Street NW, Washington, D.C. 20036, Publ. SS 518-476-15M-MP, 1976. 44 p.
192. G.C. Wood, "The Oxidation of Iron Chromium Alloys and Stainless Steels at High Temperatures", Corrosion Science, vol 2, 1961, p. 173 - 196.
193. R.C. Lobb, H.E. Evans. "An Evaluation of the Effect of Surface Chromium Concentration on the Oxidation of a Stainless Steel". Corrosion Science, Vol. 23, No. 1, 1983, pp. 55-73.
194. F.H. Stott, A. Strawbridge, G.C. Wood, "The Incorporation of Internal Oxide Precipitates into Growing Oxide and Sulphide External Scales", Microscopy of Oxidation - 2. p. 108 - 118, Eds.: S.B. Newcomb y M.J. Bennett, Institute of Materials, 1993.
195. D.L. Deadmore, "Effects of Alloy Composition on Cyclic Flame Hot-Corrosion Attack of Cast Nickel -Base Superalloys at 900°C", NASA Technical paper 2338, 1984.
196. T. Narita, T. Ishikawa, "Sulphidation Properties of Chromium and Chromium-containing Alloys at High Temperatures", Mat. Sci. and Eng., 87, (1987): p. 51-61.
197. D.J. Baxter, K. Natesan, "The Stability of Chromium Oxide Scales in Oxygen-Sulfur-Containing Environments at Elevated Temperatures", en High Temperature Corrosion Energy Systems, Ed. by M.F. Rothman Publ. by The Metallurgical Society of AIME. p. 237 - 252.
198. D.J. Baxter, K. Natesan, "The Oxidation-Sulfidation Behavior of Fe-Cr-Ni Alloys Containing additions of Zr, Nb or Ti., Proc. Int. Congr. on Metallic Corrosion, Junio 3- 7, 1987, Toronto, Canada, vol 2, p. 17 - 23.
199. F.H. Stott, F.M.F. Chong, C.A. Stirling, "Preoxidation for the Protection of High Temperature Alloys in Environments of High Sulphur and Low Oxygen Potentials Pertinent to Gasification Processes", en High Temperature Corrosion Energy Systems, Ed. by M.F. Rothman, Publ. by The Metallurgical Soc. of AIME. p. 253 - 268.
200. J. J. Barnes, G. Y. Lai, "Oxidation of Iron-Base Alloys in Environments with and Without SO_2.", Corrosion´ 90, Paper No. 276, abril 23-27, 1990, 8 pp.
201. W.T. Bakker, J.A. Bonvallet, "Corrosion of Stainless Steels on the Wrong Side of the Kinetic Boundary", Proc. of the 2nd. Int. Conf. on Heat Resistant Materials, Gatlinburg, TN, USA, 11-14 septiembre, 1995, p. 121 - 126.
202. F.H. Stott, "Influence of Alloy Additions in Oxidation", Mat. Sci. and Technology, Agosto 1989, Vol. 5:p.734-740.
203. J.A. Bonar, "Fuel Ash Corrosion", Hydrocarbon Processing, Agosto 1972, p. 76 - 77.
204. G. Y. Lai, "Meeting the Challenge of Materials Development for Coal Combustion Plants". Materials at High Temperatures, Volume 11, Numbers 1-4,pp. 143-150, 1993.

205. L.A. Dolinskaya; G.L. Gritenski, "The Structure and Properties of Superheating Tubes with Chromised Outside Surface", Thermal Enginnering, 27, (3), 1980, pp: 148-150.
206. S. Kawakami, A. Kanaya, H. Fujikawa, N. Otsuka, "Application of Corrosion and Erosion Resistant Chromized Tubes for Boiler Tubes", Mitsubishi Technical Review, Marzo 1991, vol 42, no. 3, p. 68 - 79,
207. M.F. Stroosnijder, R. Mévrel, M.J. Bennett, "The interaction of Surface Engineering and High Temperature Corrosion Protection". Materials at High Temperatures, 1994, Volume 12, Number 1, pp.53-65.
208. I. Kvernes, M. Oliveira, P. Kofstad, Corrosion Science, Vol. 17, (1977): p. 237, citado en Ref. 259.
209. D. Clemens, K. Bongartz, W.J. Quadakkers, H. Nickel, H. Holzbrecher, J.S. Becker. Determination of Lattice and Grain Boundary Diffusion Coefficients in Protective Alumina Scales on High Temperature Alloy Using SEM, TEM and SIMS. Fresenius J. Anal. Chem.,353, 1995, pp. 267-270.
210. G. Ben Abderrazik, G. Moulin, A.M. Huntz, E.W.A. Young, J.H.W. de Wit. Growth Mechanism of Al_2O_3 Scales Developed on FeCrAl Alloys. Solid State Ionics 22, pp. 285-294, 1987.
211. T.T. Huang, R. Richter, Y.L. Chang, DE. Pfender. "Formation of Aluminum Oxide Scales in Sulfur-Containing High Temperature Environments". Metallurgical Transactions A, Volume 16A, November 1985, pp. 2051-2059.
212. A. Czyrska-Filemonowicz, K. Szot, A. Gil, A. Wasilkowska, P.J. Ennis, R. Breuer, J. Herion, W.J. Quadakkers, "Atomic Force Microscopy Study of Oxide Film Morphology on a Ferritic ODS Alloy", Proc. IX Conference on Electron Microscopy of Solids, Cracovia, Polonia, Mayo 6-9, 1996, p. 447 - 452.
213. H. Beske, W.J. Quadakkers, H. Holzbrecher, H. Schuster, H. Nickel, "SIMS Investigations on the Growth Mechanisms of Protective Chromia and Alumina Surface Scales", Mikrochim Acta (Wien), 1990, II, p. 109-119.
214. J.P. Pfeifer, W.J. Quadakkers, H. Holzbrecher, U. Breuer, W. Speier, " Quantitative Analysis of Oxide Films on ODS Alloys using Mcs - SIMS and e-beam SNMS", Fresenius J. Anal. Chem 1993, 346: 186 - 191.
215. W.J. Quadakkers, K. Schmidt, H. Grubmeier, D.E. Wallura, Composition, Structure and Protective Properties of Alumina Scales on Iron-Based Oxide Dispersion Strengthened Alloys. Materials at High Temperatures, Vol. 10, No. 1, February 1992, pp. 23-32.
216. K. N. Strafford, "High temperature corrosion of alloys containing rare earth of refractory elements: a review of current knowledge and possible future developments", High Temperature Technology, vol. 1, No. 6, Nov. 1983, pp 307-317.
217. St. Mrowec, "Mechanism of High-Temperature Sulphide Corrosion of Metals and Alloys". Werkstoffe und Korrosion 31, 1980, pp. 371-386.
218. J.F. Norton, J.A. Kneeshaw, "The High Temperature Corrosion Behaviour of Fe-Cr-Ni Alloys Exposed to Gaseous Oxidising/Carburising Atmospheres". Res Mechanica, vol 31, (1990), p. 285-328.
219. W. J. Quadakkers, H. Schuster, "Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Corrosion of HighTemperature Alloys in High Temperature Gas-Cooled Reactor Helium", Nuclear Technology, vol 66, agosto 1984, p. 383 - 391.
220. A. Atkinson, J. Corish, "Corrosion", Cap. 19 de Mass Transport In Solids, Editad por F. Beniere y C.R.A. Catlow (Plenum Publishing Corporation, 1983), p. 477 - 504.
221. R.A. Holm, H.E. Evans. "The Resistance of 20 Cr/25 Ni Steels to Carbon Deposition. IV: The Influence of Ally Silicon Content", Werkstoffe und Korrosion 38, 1987, pp. 224-229.
222. R.C. Lobb, H.E. Evans, "The Role of Silicon in Maintaining Protective Oxidation in a 20%Cr Austenitic Stainless Steel to High Temperatures". Microscopy of Oxidation, Eds. MJ Bennett GW Lorimer, Inst.Metals, Londres 1991, p. 119-124.

223. K. Ledjeff, A. Rahmel, M. Schorr, Werkstoffe und Korrosion, vol 31, (1980) 83, citado por Ref. 227.
224. S.K. Bose, H.J. Grabke, Z. Metallkd., vol 69 (1978) 8, citado por Ref. 227.
225. J.F. Norton, T.P. Levi, W.T. Bakker, "The Corrosion Behavior of Several Fe and Ni-base Alloys Exposed to a Reducing-Sulphidizing Atmosphere at 600°C", Proc. of the 2nd. Int. Conf. on Heat Resistant Materials, Gatlinburg, TN, USA, 11-14 septiembre, 1995, p. 111 - 120.
226. H.E. Evans, D.A. Hilton, R.A. Holm, S.J. Webster, "Influence of Silicon Additions on the Oxidation Resistance of a Stainless Steel. Oxidation of Metals, Vol. 19, Nos. 1/2, 1983.
227. H.W. Grunling, R. Bauer. The Role of Silicon in Corrosion-Resistant High Temperature Coatings. Thin Solid Films, 95, 1982, 3-20.
228. T.W. Kerr, Hot Corrosion and Oxidation Studies of Pure Nickel and Ni-Cr, Ni-Si and Ni-Cr-Si alloys at 1000°C, Rep. AD-A024, 1975, p. 708 (U.S. Department of Commerce), citado por Ref. 227.
229. E. Houdremont, G. Bandel, Arch. Eisenhuttenwes., vol 11 (1937 - 1938) 131, citado por Ref. 227.
230. J. Porcayo Calderón, "Thermal Sprayed Coatings for Boiler Components", Materials Performance, vol 34, no. 12, Diciembre 1995.
231. G. Sorell, M.J. Humphries, J.E. McLaughlin, "Alloy Performance in High Temperature Oil Refining Environments". Proc. of the 2nd. Int. Conf. on Heat Resistant Materials, Gatlinburg, TN, USA, 11-14 Sept. 1995, p. 223 -232.
232. M.J. Zetlmeisl, D.R. Purdy, D.F. Laurence. "A Laboratory Investigation and Regression Analysis of Boiler Deposition as a Function of Na, V, Mg, Si, Al". ASME Publication, 79-WA/CD-4, 8 pp.
233. P. Elliott, T.J. Taylor, Some Aspects of Silicon Coatings under Vanadic Attack, *Proc. Conf. on Materials and Coatings to Resist High Temperature Corrosion, Dusseldorf, 1977,* Applied Science, London, 1978, p. 353. citado por Ref. 227.
234. P. Joch, J. Bren, Metalloberfläche, 23 (1969) 13. citado por Ref. 227.
235. L.C.Li, F. Gesmundo, F. Viani, G.P. Toledo, "Corrosion of Commercial Stainless Steel AISI 310 and of a V-Modified Fe-Ni-Cr Model Alloy in Coal Gasification Type Atmospheres at 600°C", High Temperature Materials and Processes, vol 12, no. 4, 1993, p. 199 - 211.
236. W.J. Quadakkers, "Oxidation of ODS Alloys". Journal de Physique IV, Colloque C9, Supplement au Journal de Physique III, Volume 3, 1993, pp. 177-186.
237. T.T. Huang, Y.C. Lin, D.A. Shores, DE. Pfender. "Corrosion of FeCrAl, FeCrAlY, and FeCrAlHf Alloys in High Temperature H_2-H_2O-H_2S Environments". J. Electrochem. Soc. Solid-State Science and Technology, Vol. 131, No. 9, Sept. 1984, pp. 2191-2196.
238. L.V. Ramanathan, Role of Rare-Earth Elements on High Temperature Oxidation Behavior of Fe-Cr, Ni-Cr and Ni-Cr-Al Alloys. Corrosion Science, Vol. 35, Nos. 5-8, pp. 871-878, 1993.
239. R.A. Rapp, "The High Temperature Oxidation of Metals Forming Cation-Diffusing Scales", Metallurgical Transactions A, vol 15A, Mayo 1974, p. 765 - 782.
240. A.M. Huntz, Influence of Active Elements on the Oxidation Mechanism of M-Cr-Al Alloys. Materials Science and Engineering, vol 87, pp. 251-260, 1987.
241. Si-Cheng Kung, V. Srinivasan. The Effect of Yttrium on Scale Formation and Breakdown of Fe-Cr-Al in Mixed Gas. Oxidation of Metals, Vol. 33, Nos. 5/6, 1990.
242. J. Jedlinski, "General Aspects of the Reactive Element Effect". Corrosion Science, Vol. 35, Nos. 5/8, pp. 863-869, 1993.
243. V.I. Sarrak, N.A. Gorokhova, S.O. Suvorova, V.I. Alekseev, "Role of Solid Solution Carbon in the High Temperature Oxidation of Iron-Chromium-Aluminum Alloys", Prot. Met., vol 22, no. 3, 1986, p. 369 - 371.

244. J.R. Crum, "Nickel (and alloys), en Corrosion Tests and Standards Manual: Application and Interpretation, R. Baboian, De., ASTM Manual Series MNL 20, ASTM Publication Code Number 28-020095-27, ASTM, USA, 1995, Cap. 49, pp. 476-480.
245. D. Clemens, V.r. Vosberg, H.J. Penkalla, E. Schumann, A. Czyrska-Filemonowicz, W.J. Quadakkers, "TEM and SNMS Studies on the Oxidation of Ti Containing NiCrAlY-Alloys". IX Conference on Electron Microscopy of Solids 6-9 May 1996, pp. 435-440.
246. D. Caplan, P.E. Beaubien, M. Cohen, "Effect of Manganese on the High Temperature Oxidation of Fe-26Cr Alloy", Transactions of The Metallurgical Society of AIME, vol 233, 1965, p 766 - 770.
247. J.A.C. Samms, W.D. Smith. "High Temperature Gas Side Corrosion in Water-Tube Boilers. Boiler Availability Committee de la ASME, Review No. 209, pp. 454-484.
248. J.C. Kelly, J.D. Wilson, "Oxidation Rates of Some Heat Resistant Alloys", Proc. of the 2nd. Int. Conf. on Heat Resistant Materials, Gatlinburg, TN, USA, 11-14 Sept. 1995, p. 53 - 60.
249. D.A. Shores, "New Perspectives on Hot Corrosion Mechanisms", en High Temperature Corrosion, R.A. Rapp, editor, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, p. 493 - 501.
250. R. De Santis "Fireside Corrosion in Oil-Fired Boilers (2)", Corrosion Prevention & Control, Dic. 1973, p: 7-9.
251. H.H. Krause, "Action of Fuel Oil Additives Containing Magnesium and Manganese on Superheater and Reheater Surfaces", EPRI Report CS3281, 1983.
252. J.E. Radway, M.S. Hoffman, "Operations Guide for the Use of Combustion Additives in Utility Boilers", EPRI Report CS-5527, Project 1839-3, Diciembre 1987,
253. S.R.J. Saunders, J.R. Nichols, "Coatings and Surface Treatments for High Temperature Oxidation Resistance", Mat. Scie. and Technology, Agosto 1989, Vol. 5, pp: 780-798.
254. D.W. Rahoi, "Controlling Fuel Ash Corrosion with Nickel Alloys", Metallurgical Engineering Quaterly, Febrero 1974, p. 45 - 51.
255. C. Hancock, T. Hardin, G. May, L. Kimball, "A Statistical Study of the Observed Damage of High Energy Piping Systems", Proc. POWER GEN´93, vol 14/15, p. 121 - 137.
256. K. Tamura, T. Sato, Y. Fukuda, K. Mitsushata, H. Yamanouchi, "High Temperatures Strengths and Steam Oxidation Properties of New 9-12%Cromo Ferritic Steel Pipes for USC Boilers", Proc. of the 2nd. Int. Conf. on Heat Resistant Materials, Gatlinburg, TN, USA, 11-14 Sept. 1995, p. 33 -39.
257. Anon. Reporte de Cambio de Soportes , Sobrecalentador Generador de Vapor, Unidades 1 y 2, CTE Felipe Carrillo Puerto, Coordinación Regional de Generación Peninsular de la Gerencia Regional de Producción Sureste de la Comisión Federal de Electricidad, 1994.
258. G.L. Swales, D.M. Ward, "Strengthened 50% Cr, 50%Ni Alloy (In 657) Refinery Heater Tube Supports to Combat Fuel Ash Corrosion. A Review of Service Case Histories", Mat. Performance, Dic. 1980, pp: 20-29.
259. J. Sedriks, "Corrosion by Hot Gases and Molten Compounds", Cap. 10 de Corrosion of Stainless Steels, A. John Sedriks, John Wiley and sons, 1979.
260. T. Flatley, E.P. Latham, C.W. Morris, "Coextruded Tubes Improve Resistance to Fuel Ash Corrosion in U.K. Utility Boilers", Mater. Performance (NACE), Mayo 1981, p: 12-17.
261. U. Balting, K.H. Katerbau, H.R.Kautz, A. Waitscheck, "Fireside Corrosion and ferritic/austenitic steels and high-alloy materials for superheaters, especially reheaters of coal-fired steam generators", Wekstoffe und Korrosion, vol 39 (1988), p. 90-97.
262. G. Trotman, R.P. Gilbert, "The Manufacture and Application of Coextruded Tubes in Power Utility and Waste Heat Boilers", Paper presentado en ASM Conference, Hershey PA, Junio 2/3, 1982, 27 p.
263. D.M. Lloyd, "Materials for High Temperature Corrosion Resistance in Combined Cycle Power Generation", High Temperature Technology, Feb. 1983, pp. 157-162.

264. S. Kihara, A. Ohtomo, I. Kajigaya and F. Kishimoto, "Recent Plant Experience and Research into Fireside Corrosion in Japan", Werkstoffe und Corrosion, Vol. 39, 69-83, (1988).
265. C.G. Stevens, J.W. Laxton, "High Temperature Corrosion Studies in an Oil-Fired Rig: The Effect of Fuel Impurities on the Corrosion of Austenitic Steels", Central Electricity Research Laboratories, Laboratory Report No. RD/L/R 1696, (Job No. VF 109), 3 December 1970, pp. 1-33.
266. D.J. Baxter, "High Temperature Corrosion Testing Standards Development: An European Perspective", Proc. of the 2nd. Int. Conf. on Heat Resistant Materials, Gatlinburg, TN, USA, 11-14 Sept. 1995, p. 201 - 208.
267. D.W. McDowell, R.J. Raudebaugh y W. E. Somers, "High Temperature Corrosion of Alloys Exposed in the Superheater of an Oil Fired Boiler", Trans. ASME, 79, 319 (1957).
268. F. Gallman, J. Friedli y W. Epprecht, "Surface Corrosion of Heat-Resisting Materials Under the Action of Bunker Oil Ashes Containing Sodium, Sulfur, and Vanadium", Proc. Third World Petroleum Congress, Sect. VIII. 32 (1951).
269. D.A. Oliver and G.T. Harris, "Some Proven Gas Turbine Steels and Related Developments", Symposium on High-Temperature Steels and Alloys for Gas Turbine. Special Report No. 43, The Iron and Steel Institute, London, 51 (1952).
270. J.R. Witmeyer, "Fuel Oil Ash Corrosion Resistance of 'Kanthal' Alloy", NBTL Test Report No. R-253, AD-143765 (Junio 26, 1957).
271. J.R. Witmeyer, "Fuel Oil Ash Corrosion Resistance of Chromium Metal", NBTL Test Report No. R-255, AD-147471 (Julio 27, 1957).
272. W.E. Young. A.E. Hershey and C.E. Hussey, "The Evaluation of Corrosion Resistance for Gas Turbine Blade Materials", Trans. ASME, 77, 985 (1955).
273. G.T. Harris, G.C. Child y J.A. Kerr, "Effect of the Composition of Gas-Turbine Alloys on Resistance to Scaling and to Vanadium Pentoxide Attack", JISI, 179, 241 (1955).
274. G. Lucas, M. Weddle y A. Preece, "The Liquidus of Metal Oxide/V_2O_5 Systems and the Mechanism of Accelerated Attack on Metals by V_2O_5", JISI, 179, 342 (1955).
275. R.P. Sulzer y I.G. Bowen, "Combustion of Residual Fuels in Gas Turbines", Proc. of the Joint Conf. on Combustion. The Institution of Mechanical Engineers. Londres, 386-389 (1955).
276. J.J. MacFarlane y F.S.E. Whitcher, "The Fouling of Turbines Blades by Fuel Ash. Part IV. Pressure Test with Cambered Blades", NGTE Report No. R-193 (Julio, 1956).
277. L.L. Shreir, Corrosion, Vol. 1, Metal/Environment Sección 7.4. "High-Alloy Steels", Newnes-Butterworths, 1979, p: 7:58-7:78.
278. F.S.E. Whitcher, "The Fouling of Turbine Blades by Fuel Ash. Part V. Corrosion Tests with Various Heat Resisting Materials", NGTE Report No. R-192 (Junio, 1956).
279. Anon. ASTM Designation D-1971-91, " Standard Practices for Digestion of Samples for Determination of Metals by Flame Atomic Absorption or Plasma Emisssion Spectroscopy". American Society for Testing Materials.
280. Anon. ASTM Designation E-1024-84 (reaprobada en 1994), " Standard Guide for Chemical Analysis of Metals and Metal Bearing Ores by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry", American Society for Testing Materials.
281. Anon. ASTM Designation E-1019-94, " Standard Test Methods for Determination of Carbon, Sulphur, Nitrogen, and Oxygen in Steel and in Iron, Nickel, and Cobalt Alloys". American Society for Testing Materials.
282. Anon. ASTM Designation E-1070-85 (revisada en 1989), "Standard Test Method for Phosphorus in Iron Ores by the Phospho-Molybdenum-Blue Photometric Methods". American Society for Testing Materials..
283. S.K. Mannan, G.D. Smith, F.J. Veltry, R.K. Wilson, "Corrosion Behavior of Incoloy Alloy MA956 in a High Temperature Sulphur Environment", Microstructural Science, Vol. 20: p. 395-412.

284. K. Natesan, "Development of Oxide-Dispersion-Strengthened Alloys for Fossil Energy Applications", Argonne National Laboratory Report ANL/FE-89/6, Oct. 1989.
285. V. Guttmann, A. Mediavilla, O. Ruano, "Influence of Tensile Strain on the Corrosion of Preoxidized MA956 in an S-O-C-bearing Atmosphere", Materials at High Temperatures, Vol. 11, Nos. 1-4, (1993), p. 42-50.
286. P.S. Sidky, M.G. Hocking, "Corrosion of FeCrAlY and MA956 Alloys for Coal Gasifier Plant", Proc. of the Int. Congress on Metallic Corrosion, 1984, 4, 254-262.
287. M.J. Shaw, "Incoloy Alloy MA956 for High Temperature Industrial Applicattions", Metalurgia, vol 54, No. 11, (1987): p. 532-533.
288. K.N. Strattford, "High Temperature Corrosion of Alloys Containing Rare Earth or Refractory Elements: A Review of Current Knowledge and Possible Future Developments", High Temperature Technology, Vol. 1, No. 6, Noviembre 1983: p. 307-318.
289. G.W. Meetham, "High Temperature Materials, A General Review", J. of Mat. Sci, 26 (1991), p: 53-860.
290. R.N. Blount, J.W. Taylor, "The United Kingdom Programme on the Application of P91 Steel to Boiler Headers and Pipework", Second Int. Conf. On Improved Coal Fired Power Plants, Palo Alto, CA, EPRI Report GS-6422, pp. 43-3 a 43-30, 1989.
291. S. Barker, G.J.LLoyd, R. Pilkington, "Creep Fracture of a 9Cr-1Mo Steel", Materials Science and Engineering, vol 84, (1986), pp. 49-64.
292. D.B. Meadowcroft, 2: Corrosion Control in Power Plants. Surf. Stab. Proc. Seminar 6th 1989, pp. 52-94.
293. L.R. Scharfstein, "Effects of Composition, Structure, and Heat Treatment on the Corrosion Resistance of Stainless Steel", Cap. 15 del Handbook of Stainless Steels, Peckner
294. L.A. Morris, "Resistance to Corrosion in Gaseous Atmospheres", en Handbook of Stainless Steels, Cap. 17. Peckner
295. J.R. Lewis, "Physical Properties of Stainless Steels", en Handbook of Stainless Steels, Cap. 19, Peckner
296. Anon. Literatura promocional titulada "Heat Resistant Alloys", Bulletin no. 50, publicado por Rolled Alloys, 125 West Sterns Road, P.O.Box 310, Temperance, MI 48182-0310, USA, 1981, 9 p.
297. Anon. Literatura promocional titulada "Inconel alloy 601", Publicación IAI-33. de INCO Alloys Intl. Inc. 3200 Riverside Dr., Huntington, WV, 25720, USA, 1988, 17 p.
298. Anon. Literatura promocional titulada "Incolloy alloys 800 y 800HT", Publicación IAI-20. de INCO Alloys Intl. Inc. 3200 Riverside Dr., Huntington, WV, 25720, USA, 1986, 20 p.
299. Anon. Literatura promocional titulada "Creating Change in Energy and Power Technology", Publicación 366-1, de INCO Alloys Intl. Inc. 3200 Riverside Dr., Huntington, WV, 25720, USA, 1981, 19 p.
300. Anon. Literatura promocional titulada "INCO Alloy International Product Handbook", Publicación IAI-38, 1988 de INCO Alloys Intl. Inc. 3200 Riverside Dr., Huntington, WV, 25720, USA, 1981, 42 p.
301. J.P. Ribble, M.J. Esmacher, "Molten Salt Attack of Alloy 800H and Cast Stainless Steels, Superheater Components Resulting from Steam-Side Carryover Deposition", Mater. Performance, Mayo 1997, p.48-54.
302. A.R. Paul, M.C. Naik, K.N.G. Kaimal, "Mass Transport of Iron in Incoloy 800", Materiales. Sci. and Technology, Enero 1991, vol 7, p. 8-11
303. Anon. Literatura promocional titulada "High Performance Alloys for Thermal Processing", Publicación IAI-48-1/7M, de INCO Alloys Intl. Inc. 3200 Riverside Dr., Huntington, WV, 25720, USA, 1993, 15 p.
304. INCO Alloys Intl. News, 1988, no. 2, p. 5

305. J.F. Norton, T.P. Levi, "A Laboratory Study of the Corrosion Behaviour of Alloys Exposed in a Non-Equilibrated Coal-Gasification Atmosphere at 600ºC", Materials and Corrosion, vol 46, 1995, 286-296.
306. Anon. "International Metallic Materials.-Cross Reference", Ed. por J.G. Gensure y D.L. Potts, 3a. Ed., 1991, Genlum Publ. Corp., New York, USA.
307. Anon. ASTM Designation A213-74b, "Standard Specification for Seamless Ferritic and Austenitic Alloys- Steel Boiler, Superheater and Heat Exchanger Tubes", en Annual Book of Standards, Parte 1, p. 134 - 139, Publ. por American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA, USA.
308. D.N. French, "Metallurgical Failures in Fossil Fired Boilers", p: 1-3, John Wiley and Sons, New York, 1983.
309. A. Morris, "Corrosion Resistance of Stainless Steels at Elevated Temperatures", Metals Engineering Quarterly, Mayo 1968, 121-138.
310. Anon., "The Role of Stainless Steel in Industrial Heat Exchangers", Committee of Stainless Steel Producers of the American Iron and Steel Institute, 1000 16th Street NW, Washington, D.C. 20036, Publ. SS 518-476-15M-MP, 1976. 44 p.
311. Anon. British Standard BS 2455: Parte 2: 1983, "Sampling and Examining Deposits from Boilers and Associated Industrial Plants. Part 2: Methods for sampling and examining fireside deposits". British Sandards Institution. 2 Park Street, London W1A 2BS.
312. Anon. Método NOM AA 074 (1981), "Análisis de agua, determinación de la concentración de sulfato", Dirección General de Normas, Estados Unidos Mexicanos.
313. Anon. ASTM Designation E-794-85 (reaprobada en 1989), " Standard Test Method for Melting and Crystallization Temperatures by Thermal Analysis", American Society for Testing Materials.
314. Anon. ASTM Designation E3: "Methods of Preparation of Metallographic Specimens", en Annual Book of ASTM Standards, v. 03-01 Publ. por American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA, USA.
315. Anon. ASTM Designation G54-84 (Reapproved 1991): "Standard Practice for Simple Static Oxidation Testing", en ASTM Annual Book of Standards, v. 03-02 Publ. por American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA, USA.
316. G. D. Smith, P. Ganesan, C. S. Tassen, C. Conder. "High-Temperature Gases". Cap. 37 de Corrosion Tests and Standards Manual: Application and Interpretation, R. Baboian, De., ASTM Manual Series MNL 20, ASTM Publication Code Number 28-020095-27, ASTM, USA, 1995, pp. 359-370.
317. Anon. ASTM Designation G1- "Practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens", en ASTM Annual Book of Standards, v. 03-02 Publ. por American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA, USA.
318. Anon. British Standard BS 7545: 1991 (ISO 8407: 1991), "Method for Removal of Corrosion Products from Corrosion Test Specimens of Metals and Alloys", British Standard Institution, 2 Park Street, London W1A 2BS.
319. D.L. Douglass, "The Role of Oxide Plasticity on the Oxidation Behavior of Metals: A Review", Oxidation of Metals, vol 1, no. 1, 1969, pp 127-142.
320. Shin- ichi Sasayama, Takeshi Kamiya, "Structure and Oxidation Behavior of the Scale Formed on Al-Containing Ferritic Steel", en High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Protective Coatings". Y. Saito, B. Onay, T. Murayama, Eds., 1992, Elsevier Science Publishers. p. 97 - 102.
321. F.I Wei, F. Stott. "The Influence of Aluminium on the Oxidation of a Cr_2O_3-Forming Nickel-Chromium alloy". Reaction of Solids, 6 (1988), 129-144.
322. K.T. Luthra, "Mechanism of Low Temperature Hot Corrosion", en High Temperature Corrosion, p. 507-512, R.A. Rapp, editor, NACE.

323. Powder Diffrraction Data File.- Inorganic Phases. L. G. Berry, editor. Publicación del Joint Committee on Powder Diffraction Standards.
324. A. Wong, M.C. Huerta, "Determinación de la corrosividad de depósitos mediante pruebas en crisol". Informe Técnico del Instituto de Investigaciones Eléctricas IIE/12/1815/I 02/P, Febrero 1985.
325. R.L. Jones, "Low-Quality Fuel Problems with Advanced Engine Materials". High Temperature Technology, Vol. 6, No. 4, November 1988.
326. P.S. Sidky, M.G. Hocking, "The Hot Corrosion of Ni-base Ternary Alloys and Superalloys for Application in Gas Turbines Employing Residual Fuels", Corrosion Science, vol 27, No. 5, pp 499-530, 1987.
327. D.M. Farrell, W.M. Cox, F.H. Stott, D.A. Eden, J.L. Dawson, G.C. Wood, "Electrochemical Monitoring of High Temperature Corrosion Processes", High Temperature Technology, Febrero 1985, pp. 15-21.
328. G. Gao, F.H. Stott, , J.L. Dawson, D.M. Farrell, "Electrochemical Monitoring of High Temperature Molten-Salt Corrosion", Oxidation of Metals, vol. 33, Nos. 1/2, 1990, pp. 79-94.
329. A.U. Malik, K. Natesan, "Oxidation and Sulfidation Behavior of Fe-20Cr-16Ni-4Al-1Y2O3 Oxide-Dispersion-Strengthened Alloy", Oxidation of Metals, vol. 34, Nos. 5/6, 1990, pp. 497-528.
330. M. Seierstein, H.J. Ratzer Scheibe, K. Fritscher, "Investigation of Protective Coatings for Diesel Engines and Gas Turbines", Final Report, Center for Industrial Research, Oslo, Noruega, 1986.
331. S. Ramakrishna, "High Temperature Corrosion of a Ni-base Superalloy by Vanadium", Proc. 10^{th} Int. Congress on Metallic Corrosion, pp. 3665-3670, 1987.
332. G.H. Meier, N. Birks, F.S. Pettit, C.S. Giggins, "Thermodynamic Analyses of the High Temperature Corrosion Alloys in Gases Containing More Than One Reactant". NACE 6, High Temperature Corrosion, Ed. by R.A. Rapp.
333. W.T. Wu, A. Rahmel, M. Schorr. "Acidic and Basic Fluxing of Ni-Base Superalloys in a $90Na_2SO_4$ Melt at 1173 K". Oxidation of Metals, 19, Nos. 5/6, 1983, pp. 201-229.
334. R.C. Lobb, H.E. Evans, "A Determination of the Chromium Concentration for Healing Layer Formation During the Oxidation of Chromium-Depleted 20Cr-25Ni-Nb Stainless Steel". Corrosion Science, Vol. 24, No. 5, pp. 385-396, 1984
335. J. Litz, A. Rahmel, M. Schorr, J. Weiss, "Scale Formation on the Ni-Base Superalloys IN 939 and IN 738 LC". Oxidation of Metals, Vol. 32, Nos. 3/4, 1989.
336. I.G. Wright, V. Nagarajan, J. Stringer, "Application of a Dispersed-Reservoir Concept for the Development of Oxidation-Resistant Alloys". Corrosion Science, Vol. 35, Nos. 5/8, pp. 841-854, 1993.
337. F.H. Stott, G.C. Wood, "Internal Oxidation", Materials Science and Technology, Dic. 1988, vol 4, 1072-1078.
338. G. Moulin, G. Ben Abderrazik, J.M. Rousselet, A.M. Huntz, "Influence of Sulphur on Oxide Scale Adherence to Ni-Cr Based Alloys". Materials Science and Technology, Vol. 4, pp.479-487, May 1988.
339. R.E. Lobnig, H.J. Grabke, "Mechanisms of Simultaneous Sulfidation and Oxidation of Fe-Cr and Fe-Cr-Ni-Alloys and of the Failure of Protective Chromia Scales". Corrosion Science, Vol. 30, No. 10, 1990, pp. 1045-1071.
340. A. Atkinson, "Diffusion Along Grain Boundaries and Dislocations in Oxides, Alkali Halides and Carbides". Solid State Ionics 12 309-320, (1984).
341. M. Welker, A. Rahmel, M. Schutze, "Oxidation and Nitridation of Alloy 800 H at a Growing Creep Crack and for Unstressed Samples". Metallurgical Transaction a, Volume 20A, Agosto 1989, 1541-1551.
342. J. Barcik, "Mechanism of σ-phase Precipitation in Cr-Ni Austenitic Steels", Materials Science and Technology, Enero 1988, vol 4, pp. 5-15.

343. N. Birks, "Corrosion Mechanisms of Metals and Alloys in Multicomponent Oxidative Environments", Proc. of the Symp. on Properties of High Temperature Alloys, pp 215-259. Ed. Por Z.A. Foroulis. The Electrochemical Soc. 1978.
344. M.F. Stroosnijder, W.J. Quaddakers, Review of High Temperature Corrosion of Metals and Allos in Sulphidizing/Oxidizing Environments. II. Corrosion of Alloys", High Temperature Technology, vol 4, no.3, pp. 141-151, 1986.
345. A. K. Misra, "Studies on the Hot Corrosion of a Nickel-Base Superalloyd, Udimet 700". Oxidation of Metals, Vol. 25, Nos. 3/4, 1986, pp. 129-161.
346. Liang W., Kent H., Elliott J.F., Proc. of the Int. Symp. on Metal Slag Reactions and Processes,Toronto, Canada (1975), pp. 608-624.
347. Ch. O. Park, R. A. Rapp. "Electrochemical Reactions in Molten Na_2SO_4 at 900°C". . Electrochem. Soc. Electrochemical Science and Technology, Vol. 133, No. 8, August 1986.
348. K. Misra, "Corrosion of Metals and Alloys in Sulfate Melts at 750°C", Oxidation of Metals, Vol. 25, Nos. 5/6, 1986, pp. 373-396.
349. M. Misbahul Amin, "Oxidation Behaviour of AISI-304 Steel in the Presence of Na_2SO_4 and $Fe_2(SO_4)_3$ at 973 K". Thin Solid Films, 237, 1994, pp. 172-174.
350. T.T. Hwang, B. Peterson, D.A. Shores, E. Pfender. "XPS and AES Studies of the High Temperature Corrosion Mechanism of Fe-30Cr Alloy", Corrosion Science, vol 24, No. 3, pp. 167-183, 1984.
351. R. A. Rapp, "Hot Corrosion of Materials", Pure and Applied Chemistry, vol 62, pp 113-122, 1990, y en Selected Topics in High Temperature Chemistry, O. Johannesen y A.G. Andersen Eds., Elsevier, 1989.
352. J. Stringer, "Hot Corrosion of High Temperature Alloys", en: Properties of High Temperature Allosys, Z.A. Foroulis, Editor, The Electrochemical Society, pp. 513 - 356, 1977.
353. W.C. Fang, R.A. Rapp, "Electrochemical Reactions in a Pure Na_2SO_4 Melt", J. Electrochemical Soc., vol 130, no. 12, Dic. 1983, pp 2335 - 2341. Citado por Ref. 345.
354. C.J. Spengler, R. Viswanathan, "Effect of Sequential Sulfidation and Oxidation on the Propagation of Sulfur in an 85Ni-15Cr Alloy, Metall. Trans. Vol 3, no. 1, 1972, pp 161-166.
355. N.S. Bornstein, M.A. De Crescente, " Vanadium Pentoxide Corrosion", en: Properties of High Temperature Allosys, Z.A. Foroulis, Editor, The Electrochemical Society, 1977, pp. 626-648.
356. H.E. Evans, R.C. Lobb, "Alloy Depletion Profiles During Non-Protective Oxidation", Corrosion Science, vol 24, no. 3, pp 223-236, 1984.
357. A. Atkinson, J.W. Gardner, Corrosion Science, vol 21, no. 49, 1980. Citado por Ref. 226.
358. P.I. Williams, R.G. Faulkner, L.W. Pinder, D.J. Lees. "The Influence of Alloy Diffusion Processes on The Corrosion of Ferritic and Austenitic Stainless Steels". Corrosion Science, Vol. 27, No. 6, 1987, pp. 595-613.
359. P.I. Williams, R.G. Faulkner, L.W. Pinder and D.J. Lees. "Short Circuit Diffusion-Assisted Corrosion", Corrosion Science, Vol. 27, No. 6, 1987, pp. 595-613.
360. N. Birks, G.H. Meier, F.S. Pettit, "Advanced High Temperature Corrosion Science", Proc. First Mexico-USA Symp. 1991, Advanced Topics in Materials Science and Engineering, Ed. Por J.L. Morán López y J.M. Sánchez, Plenum Press, New York, 1993. Pp. 81-102.

APÉNDICE A

Puntos de Fusión Reportados de Compuestos que Pueden Constituir las Cenizas del Combustible y los Productos de Corrosión

COMPUESTO		p.f. (°C)	Ocurrencia†	Referencia‡
Oxidos de vanadio y sodio				
V_2O_3		1970	a	1,2,3,21,24,25
V_2O_4		>1750;1967;1970	a	(4,5); (6,21);(3,7,8,24,25)
V_2O_5*		670; 673; 675; 678; 690; 675-690	a	(7, 9);10;(8,25);42;(2,4,6,21);(11,12,24)
Na_2O	se sublima a	1275	b	6
Sulfatos alcalinos				
Na_2SO_4*	descomp. a	880;884;885	b	(8,25); (2,3,4,5,41);24
K_2SO_4		1069; 1070; 1076	b	11; 24;(4,5)
$CaSO_4$		1450	b	1,2,3,4,5,12,24,25
$CaSO_4$	descomp. a	1149 → CaO	b	41
K_2SO_4 - $CoSO_4$		550	d	12
Na_2SO_4 - $CoSO_4$	eutéctico	540; 565	d	13; 37
Na_2SO_4 - $NiSO_4$	eutéctico	667	d	37
Na_2O - V_2O_5 - SO3	se descomp. a	650	b	38
	se descomp. a	327C < T < 378		
Especies que involucran cloruros				
KCl		776	c	4,5,41
NaCl		800, 801	b	(4,5), 41
Na_2SO_4-NaCl eutéctico		625	a	4,5
$CaCl_2$		772	c	4,5
$FeCl_3$		282	c	4,5
$MoCl_5$		194	c	5
$CrCl_2$		820	c	5
$NbCl_5$		205	c	5
Compuestos complejos Na-V				
$Na_2O.V_2O_5$**		591;605;630	a	14;7;(2,3,4,5,10,11,24)
$Na_2O.3V_2O_5$*,**		621; 660	a	(2,5,14);(3,26)
$Na_2O.6V_2O_5$*,**		657; 679	a	14; 3
$2Na_2O.V_2O_5$		632;640;650	a	10;(2,4,5,11,12,24,25);7
$2Na_2O.3V_2O_5$		620	a	4,5
$3Na_2O.V_2O_5$		850	a	1,2,3,4,5,10,11,24
$10Na_2O.7V_2O_5$		573	a	5
$Na_2O.V_2O_4.5V_2O_5$		625;627;658;659	a	(4,5,7,11,12,24,25,26);(1,2);9;10
$5Na_2O.V_2O_4.11V_2O_5$		535; 545;577	a	(1,2,4,5,11,12,24,25,29,30);9;10
$Na_4V_2O_7$		632 a 654	a	21
		decomp. a 668C	a	31
$NaVO_3$*		591;610; 616;630;641	a	27;(28,31);3;(1,4,5,8,21,25);29
Na_3VO_4		850-866; 1266	a	(21,25);31
21.1%NaVO3 - V_2O_5		650 (suavizamiento: 630)	a	46
Na_2SO_4 – 86% molar $NaVO_3$		610 ± 5	a	46
V_2O_5-$NaVO_3$	eutéctico	565	a	
$NaVO_3$-$Na_4V_2O_7$	eutéctico	643	a	

† Puede encontrarse en instalaciones que utilizan: a: aceite residual de petróleo (combustóleo); b: tanto carbón como combustóleo; c: carbón, pero también puede ser encontrado en aquellas que utilizan combustóleo con bajo contenido de vanadio y alto sodio; d: es más común en turbinas de gas.

‡ Las referencias se citan en el mismo orden en el que se han listado los puntos de fusión. En el caso de diferentes puntos de fusión reportados, se han señalado entre paréntesis los autores que coinciden en el punto de fusión del compuesto.

COMPUESTO	p.f. (°C)	Ocurrencia	Referencia
Oxidos metálicos			
FeO	1377;1420	b	32;6
Fe_3O_4	1538;1597	b	(11,24,25);32
Fe_2O_3	1462;1565	b	32;(2,3,6,11,24,25)
NiO	1990;2090	b	6; (2,3,11,24,25)
Cr_2O_3	2435; 2280	b	6;40
CoO	1935	d	6
FeO. Cr_2O_3	---	b	
NiO. Cr_2O_3	---	b	
$SiO_2.xH_2O$ (amorfo)	1640	b	2
SiO_2	1610;1710;1713;1720;1721	b	40;(3,11,24); 6; 25; (1,2)
Al_2O_3	1799;2015;2045;2050	b	5;6;2;(3,24,25)
α-Mn_3O_4	1705	b	6
MoO_3	795; 797	b	6; 40
CaO	2572;2580	b	(1,2,3,24,25);6
$NaCrO_4$	792	c,d	15
$NaAlO_2$	1800	c,d	23
Na_2O-MoO_3	550	c	5
Vanadatos metálicos			
$FeVO_4$	816; 840	a	(4,5); 45
$Fe_2O_3.V_2O_5$	860	a	11,12,24
$Fe_2O_3.2V_2O_5$	855	a	1,3
$Fe_3O_4.2V_2O_5$	855	a	3,11,24
$CrVO_4$	810;902	a,d	(4,5);15
NiV_2O_6	720	a,d	5
$NiO.V_2O_5$	900	a,d	4
$2NiO.V_2O_5$	900	a,d	3,11,24
$Ni_2V_2O_7$	850	a,d	44,45
$Ni_3V_2O_8$	900; >1000;1220	a,d	(3,11); 44; 16
$3NiO.V_2O_5$	860;899;900	a,d	2;11;24
$Ni(VO_3)_2$	750	a,d	44,45
$Ni_3(VO_4)_2$	1220, 1210	a,d	44,45
$AlVO_4$ se descompone a	625	a,d	45
NiO- 22% molar V_2O_5 eutéctico	650	a,d	45
NiO-V_2O_5 - Cr_2O_3 eutéctico	550	a	17
Cr_2O_3 - 25% molar V_2O_5 eutéctico	655	a	45
V_2O_5 - Cr_2O_3-Fe_2O_3 eutéctico	480	a	17
V_2O_5 - 15% molar $FeVO_4$ eutéctico	635	a	45
Al_2O_3 – 1.46% molar V_2O_5 eutéctico	658	a	45
CoV_2O_6	705	d	4,5
$NaVO_3$-$Na_4V_2O_7$ -Cr_2O_3 eutéctico	520	a	44
Cr_2O_3-$CrVO_4$-$NaVO_3$ eutéctico	555	a	44
$Co_2V_2O_7$	820	d	4
CaV_2O_6	778	b	4

COMPUESTO		p.f. (°C)	Ocurrencia	Referencia
Sulfuros				
FeS		988;1195	b	32;(5,12)
FeS_2		827	b	32
FeO-FeS	eutéctico	940;985	b	5;33
Fe-FeS	eutéctico	965;985;988	b	4;(12,35);5
Fe_3S_4		---	b	18
CrS		1565	b	35
Cr-CrS	eutéctico	1350	b	35
NiS		810	b	12
Ni-NiS		645	b	33
NiS_2		991	b	18
Ni_3S_2		787	b	12
Ni_3S_4	descomp.	356	b	18
Ni_3S_2 -Ni	eutéctico	645;650	b	(5,12,32,34,35);19
$FeNi_2S_4$	descomp.	300	b	18
$FeCr_2S_4$		---	b	18
MnS		1325; 1620	b	12; 42
MoS		1185	b,d	12
Al_2S_3		1100	b,d	12
Al - Al_xS_x	eutéctico	1070	b	35
Co-CoS	eutéctico	877	d	5
Co-Co_4S_3	eutéctico	880	d	12,34,35
CoS		1100	d	12
Na_2S		950	d	36
Pirosulfatos alcalinos				
$NaHSO_4$	descomp.	250 → $Na_2S_2O_7$	b	2,3,4,5,24
$K_2S_2O_7$		335;337	b	4;5
$K_2S_2O_7$	descomp.	300	b	11,24
$Na_2S_2O_7$	descomp.	400; 460 → Na_2SO_4 + SO_3	b	(2,4,5,8, 25); (3,4)
	descomp.	327°C < Temp. < 378°C	b	38
$3K_2S_2O_7.Na_2S_2O_7$		280	b	4,5
Sulfatos metálicos				
$FeSO_4$		671	b	32
	descomp.	537	b	41
$Fe_2(SO_4)_3$	descomp.	480; 636; >675 → Fe_2O_3	b	(1,2,3,4,5, 24,25),32,20
$MnSO_4$		700	b	2
$MnSO_4$	descomp.	755 → Mn_3O_4	b	41
NiSO4	descomp.	650; 675;783; 840 → NiO	b	12;41; 4; 5; (1,3,11,24,25)
$NiSO_4$		848	b	2
Na_2SO_4 - 38% $NiSO_4$	eutéctico	671	b	43
$ZnSO_4$	descomp.	646; 740	b	41; (4,5)
$CoSO_4$	descomp.	708 → Co_3O_4	d	41
$Al_2(SO_4)_3$	descomp.	770 → Al_2O_3	b	1,2,3,4,5,24,25
$K_3Fe(SO_4)_3$	descomp. a T>800°C	618	c	4,5,11
$K_3Fe(SO_4)_3$.$Na_3Fe(SO_4)_3$		552	c	4,5
$K_3Fe(SO_4)_3$ -K_2SO_4	eutéctico	627	c	12
$KFe(SO_4)_2$		694	c	11
$Na_3Fe(SO_4)_3$		538,624	c	(1,2); (4,5,7,11)
$NaFe(SO_4)_2$		690	c	11
$Na_3Al(SO_4)_3$		646	c	4,5,11
$K_3Al(SO_4)_3$		655	c	4,5,11

COMPUESTO		p.f. (°C)	Ocurrencia	Referencia
Compuestos que involucran Magnesio				
MgO		2500;2800	b,d	(3, 11);2
$MgAl_2O_4$		2135	b,d	2
$MgSO_4$	descomp.	843, 895,1124 → MgO***	b,d	22, 41, (2,3,4,5)
MgV_2O_6		700	a,d	4,5
$MgO.V_2O_5$		742	a,d	7
$2MgO.V_2O_5$ **		835; 840;980	a,d	(4,5,14);9;7
$2MgO.3V_2O_5$		640	a,d	7
$3MgO.V_2O_5$ **		1071;1188;1190;1191;1215	a,d	7;2;(4,5);14;9

NOTAS:

(*) Phillips y Wagoner [26] reportan diferentes valores para el punto de fusión (temperatura de Liquidus) según se determine durante el calentamiento (14 °F/min) o el enfriamiento de la muestra:

	Temperatura de Liquidus (°C)	
	Curva de Calentamiento	Curva de Enfriamiento
V_2O_5	660	629
Na_2SO_4	885	885
$Na_2O.3V_2O_5$	560	549
$Na_2O.6V_2O_5$	641	571
$NaVO_3$	560	549

(**) Krause [14] reporta los siguientes datos:

	Punto de Sinterización(°C)	Punto Inicial de Fusión(°C)	Punto Final de Fusión (°C)
$Na_2O.V_2O_5$	529	591	621
$Na_2O.3V_2O_5$	554	621	668
$Na_2O.6V_2O_5$	591	657	701
$2MgO.V_2O_5$	704	835	1074
$3MgO.V_2O_5$	977	1191	1243

(***) Su estabilidad depende del contenido de SO_3, a 40 vpm es ya inestable a 800°C[47],

Referencias

1. J. Bellan, S. Elghobashi, "Fuel-Composition Effects on High-Temperature Corrosion in Industrial/Commercial Boilers and Furnaces: A Review", Trans. of the ASME, vol 107, July 1985, pp 744-757.
2. A. Farkash, I. Fleischer, M.Schorr, E. Weintraub and R. Cytermann, "Corrosion Control in Industrial Boilers", Corrosion Reviews, Vol 8, Nos. 3-4, (1989).
3. C.J.A. Edwards, "Literature Survey Primarily Covering Fireside Deposits and Corrosion Associated with Boiler and Superheater Tubes in Oil-Fired Naval Steam-rising Installations, with Some Reference, Also, to Similar Problems in Land-Based Instalations and Gas Turbines" Compilado y editado por el Admiralty Fuels and Lubricants Committee de B.P. Research Centre; 1964.
4. R. de Santis, "Fireside Corrosion in Oil-Fired Boilers (1)", Corrosion Prevention and Control, (October 1973), p:7-14.
5. P. Elliott, Practical Guide to High Temperature Alloys, Materials Performance, (Abril 1989), p: 57-66.
6. Bradford, "Fundamentals of Corrosion in Gases" en Metals Handbook, Vol 13, 9th Ed., pp 61-76, ASM.
7. R.B. Dooley, W.P. Mc Naughton, "The Analysis and Mitigation of Boiler Tube Failures. Theory and Practice", Vol. 3, "Steam Touched Tubes", EPRI, 1996.
8. Whittingham, "Oil Fired Boilers", Five Papers on Combustion Deposits, Inst. of Mechanical Engineers, 1961.
9. J.H. Swisher, S. Shankarnarayan, "Inhibiting Vanadium-Induced Corrosion", Materials Perfomance, Sept. 1994, p. 49-53.
10. J.J. Macfarlane, The relationship Between Combustion Conditions and the Corrosion of Metal Surfaces by Fuel Oil Ash Deposits, Proc. of the Conf. "Mechanisms of Corrosion by Fuel Impurities", 1963, Butterworths.
11. P.Hancock, "Corrosion of alloys at high temperatures in atmospheres consisting of fuel combustion products and associated impurities.- A Critical Review", London, (1968).
12. S. Mrowec, "Mechanism of High Temperature Sulphide Corrosion of Metals and Alloys", Werkstoffe und Korrosion, 31, 371-386, (1980).
13. I.G. Wright, "High Temperature Corrosion", en Metals Handbook Vol 13, pp 97- 103, 9th Ed., ASM.
14. H. Krause, "Action of Fuel Oil Additives Containing Magnesium and Manganese on Superheater Surfaces", EPRI Report CS3281, 1983.
15. J. R. Wilson, "Understanding and Preventing Fuel Ash Corrosion", CORROSION 76, Paper 12, (Houston, TX, NACE International, 1976).
16. E. Chassagneux, G. Thomas, M. Soustelle, "Corrosion of Nickel by V2O5: Critical Phenomenon due to O2 Pressure", Mat. Sci. and Eng., 87, (1987), pp: 379-382.
17. S. Ramakrishna Iyer, K.J.L. Iyer, V.M. Radhakrishnan, "High Temperature Corrosion of a Ni-base Superalloy by vanadium", Proc. of 10th Int. Congress on Met. Corr., 1987, pp: 3665-3670.
18. H. Kirsch, H. Reichel, "Role of Oxide Layers in Gas - Side High Temperature Corrosion", VGB Kraftwerkstechnik, 57, no. 8, (1977), p: 544-548.
19. U. Heubner, F. Hofmann, "Special Aspects of Localized High Temperature Corrosion", Werkstoffe und Korrosion, vol 40, (1989), pp: 363-369.
20. N. Bolt, J. Pastoors, "Fireside Corrosion in Boilers of the Dutch Electricity Undertakings", Proc. of the Workshop on Fireside Corrosion in Electric Utility Boilers, EUROCORR´87, Karlsruhe, Alemania, Abril 6-7, 1987.
21. C.T. Evans, "Oil Ash Corrosion of Materials at Elevated Temperatures". Symposium on Corrosion of Materials at Elevated Temperatures. ASTM, Special Technical Publication No. 108, 59-113, Junio 1950.
22. Ira Kukin, "Effects od Additives and boiler cleanliness and particulate emissions", Int. Meet. of the Soc. of Eng. Sci., Junio 1972, p. 105-121.
23. H.J. Goldberg, R. P. Bennett, Power, Enero 1980, p. 73-75.
24. Bergman, "Review of the Practical Aspects of Hot Corrosion Problems in Gas Turbines", High Temperature Metallic Corrosion of Sulfur and its Compounds, Ed. por Z. A. Foroulis, Publ. por The Electrochemical Soc. Foroulis,
25. P.A.Alexander, R.A. Marsden, "Corrosion of Superheater Materials by Residual Oil Ash. Proc. Conf. Mechanism of Corrosion by Fuel Impurities, Marchwood, Butterworths, Londres, 1963. Session IV B. Chapter 38. pp. 542-555.
26. N.D. Phillips, Ch. L. Wagoneer, Use of Differential Thermal Analysis in Exploring Minimum Temperature Limits of Oil Ash Corrosion, Corrosion (NACE), vol 17, agosto1961, p. 102 -106.

27. W.D. Niles, H.R. Sanders, "Reaction of Mg with Inorganic Constituents of Heavy Fuel Oil and Characterisitcs of Compounds Formed", ASME Paper 60-WA-278, Sept. 1960.
28. G.W. Cunningham, A.S. Brasunas, "Effects of Contamination by V and Na Compounds on Air Corrosion of Stainless Steels", Corrosion, vol 12, no. 8, 1956, p. 389t-405t, citado en Phillips & Wagoner,
29. A.T. Chapman, M.H. Leipold, T.S. Shevlin, "Effects od Specific Corroents on type 310 Stainless Steels", Final Report, Ohio State Univ. Research Foundation, 1957, p. 692-696, citado en Phillips & Wagoner,
30. D. G. Baldwin, Shell Research LTD, Report No. M 188, 1958
31. R. L. Jones, "Oxide Acid Base Reaction in Ceramic Corrosion", High Temperature Sci., vol 27, p. 369-380, 1990
32. Gulbransen, S.A.Jansson, "General Concepts of Oxidation and Sulfidation Reactions", en High Temperature Metallic Corrosion of Sulfur and its Compounds, Ed. por Z. A. Foroulis, Publ. por The Electrochemical Soc.
33. R.E. Lobnig, H.J. Grabke, Corrosion Science, vol 30, no.10, p. 1045-1071, 1990
34. J.M. Quets, W.H. Dresher, J. of Mater., vol 4, no. 3, p. 583-599, 1969
35. A. John Sedriks, Corrosion of Stainless Steels, p. 246, John Wiley and Sons, 1979
36. W. Liang, H. Kent Bowen, J. F. Elliot, Proc. of the Int. Symp. on Metal-Slag-Gas Reactions and Processes, Toronto, Canadá, Mayo 11-16, 1975, publ. por The Electrochemical Soc., Z. A. Foroulis y W. Smetzer, Eds.
37. M. Misbahul Amin, "Oxidation Behavior of AISI 304 Steel in the Presence of Na_2SO_4 and at 973 K. Thin Solid Films, 237, 1994, p 172 - 174.
38. Wickert, Erdol, Khole, "The System Na_2O - V_2O_5 - SO_3 and its significance on the Fouling of Heating Surfaces in Oil Furnaces, (citado en 3), vol 9, 1960, p. 658.
39. G.C. Soltz, PhD Tesis, 1973, citado por Elliott, Ref. 5.
40. E.A. Gulbransen, "Relationships between Termochemical and Kinetics Aspects of High Temperature Gas-Solid Reactions", en Reaction Kinetics in Heterogeneous Chemical System, P. Barret, Editor, Elsevier Scientific Publ. Co., N.Y., 1975, p. 86 - 115.
41. Burrows and G.J. Hills, "The Electrochemistry of Deposits of Inorganic Constituents of Fuels at High Temperature". J. of the Institute of Fuel, 1966, p. 168-180.
42. P.I. Yanko, E.V. Kuznetsov, L.G. Madoyan, "Predicting the Possibility of High Temperature Corrosion of Lower Radiant Section Boiler Tubes when Burning Oil of High Sulphur Content", Thermal Engineering, vol 37, no. 2, 1990, 71 -73.
43. K.L. Luthra, D.A. Shores, "Mechanism of Na2SO4 Induced Corrosion at 600°C - 900°C", J. Electrochemical Soc., Oct. 1980, vol 127, No. 10, p. 2202 - 2210.
44. P.S. Sidky, M.G. Hocking, "The Hot Corrosion of Ni-based Ternary Alloys and Superalloys for Application in Gas Turbines Employing Residual Fuels", Corrosion Science, vol 27, No. 5, pp. 499-530, 1987.
45. J. Stringer, en Proc. of the Intl. Symp. on Metal-Slag-Gas Reactions and Processes, Toronto, Canadá, May 11-16, 1975, Ed. por Z.A. Foroulis, Publ. por The Electrochemical Soc., pp. 637.
46. P. Elliott, et al., "The Mechanism of Vanadium Slag Attack of Fe 23 Cr in Air in the Range 540°C to 820°C", J. Inst. Fuel, 46, pp. 77, 1973.
46. Hotchkiss et. al., "Mass Transfer Aspects Governing Mg-Additive Performance in Oil-Fired Boilers", Combustion Sci. and Technology, vol 19, p. 59-65,1978.

APENDICE B

Espectros Obtenidos por Difracción de rayos X de los Depósitos de Ceniza

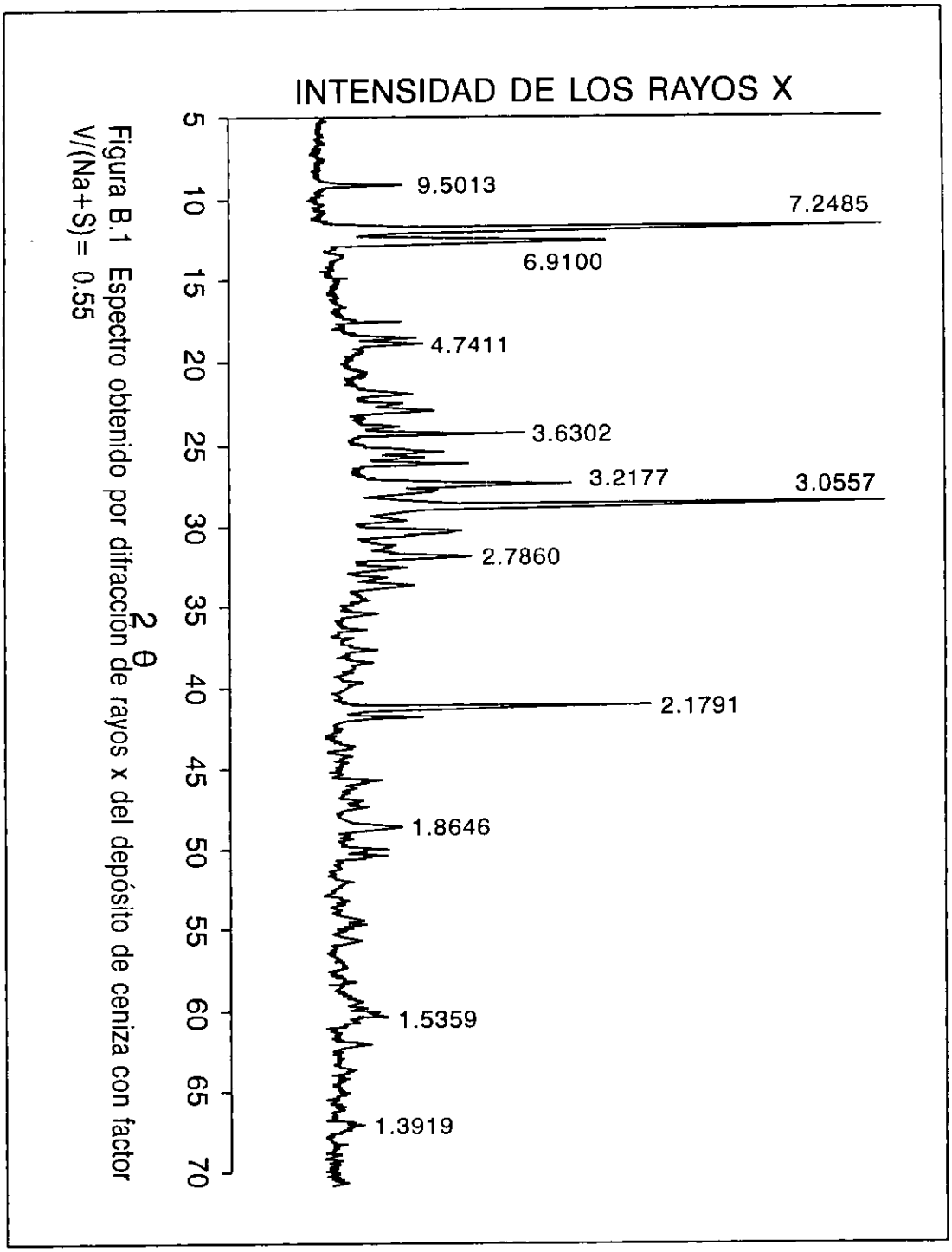


Figura B.1 Espectro obtenido por difracción de rayos x del depósito de ceniza con factor V/(Na+S)= 0.55

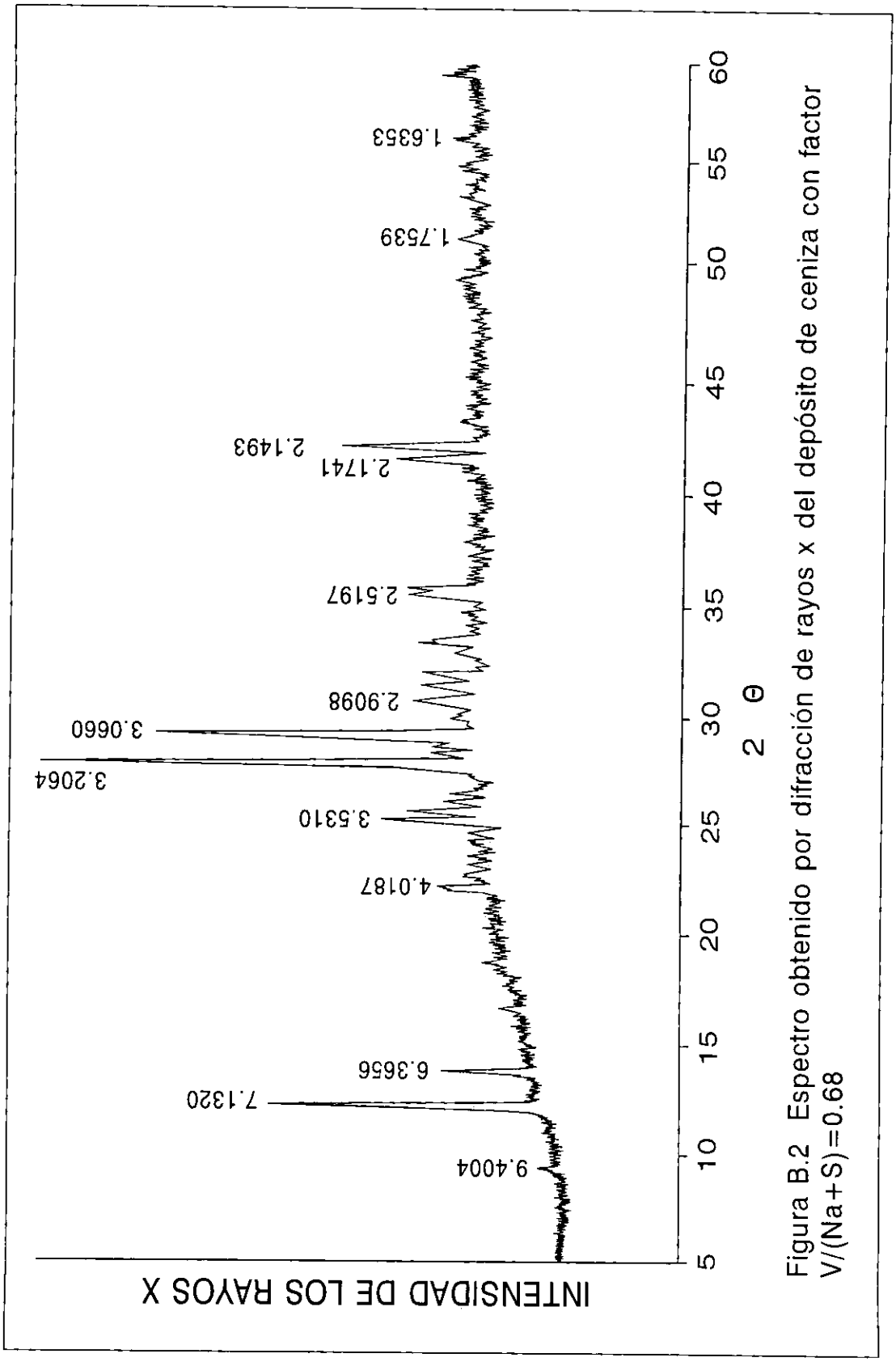


Figura B.2 Espectro obtenido por difracción de rayos x del depósito de ceniza con factor V/(Na+S)=0.68

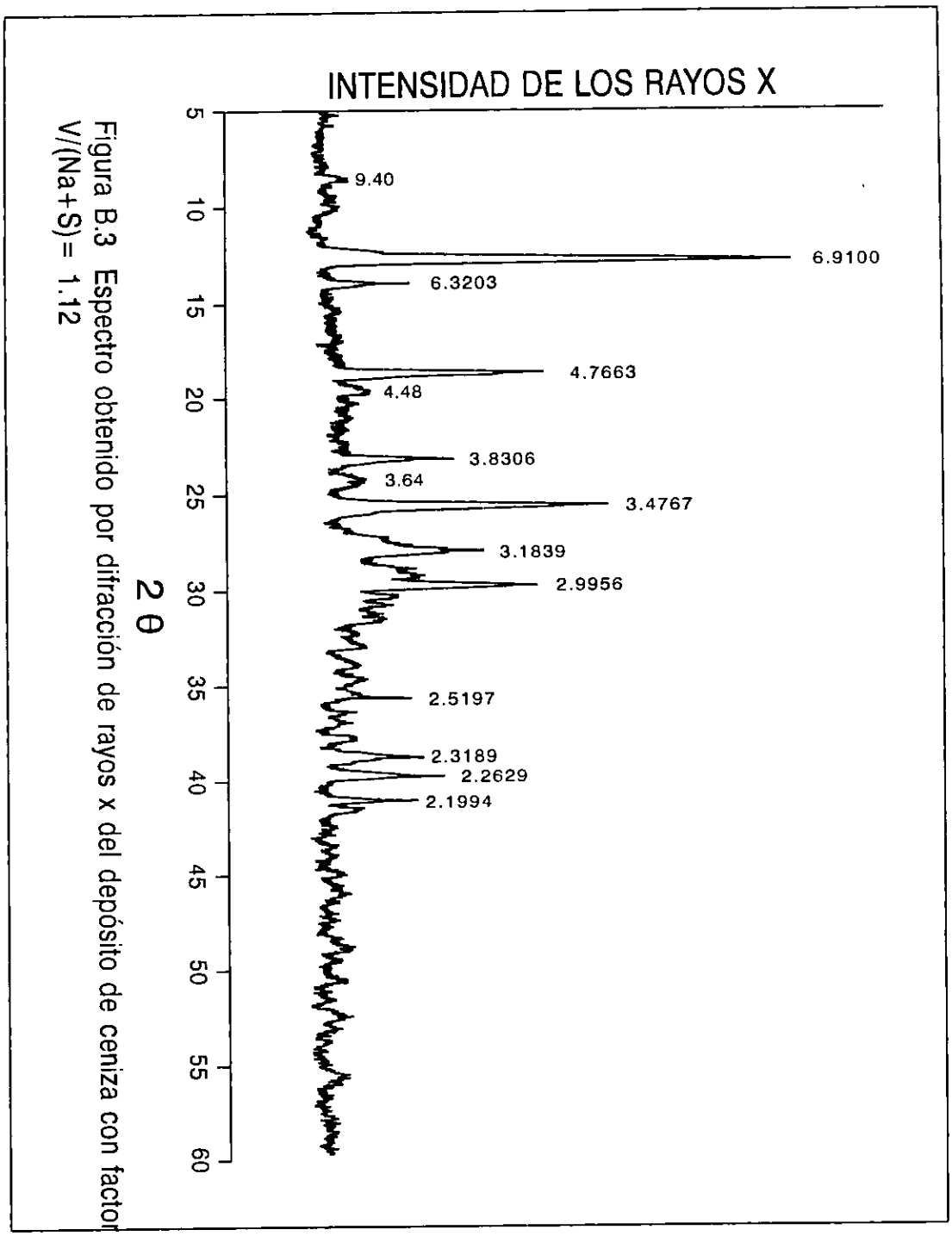


Figura B.3 Espectro obtenido por difracción de rayos x del depósito de ceniza con factor V/(Na+S)= 1.12

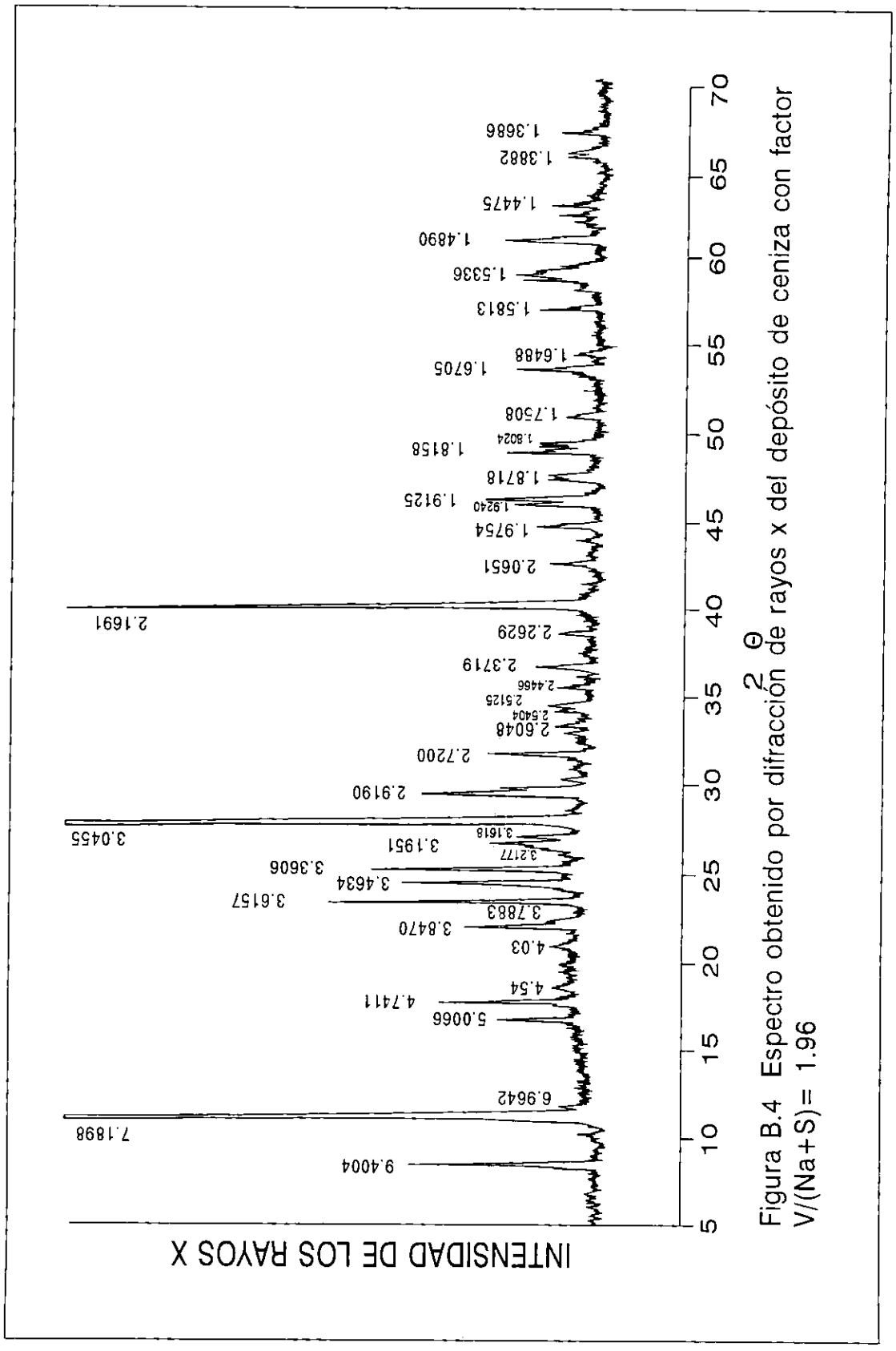


Figura B.4 Espectro obtenido por difracción de rayos x del depósito de ceniza con factor V/(Na+S)= 1.96

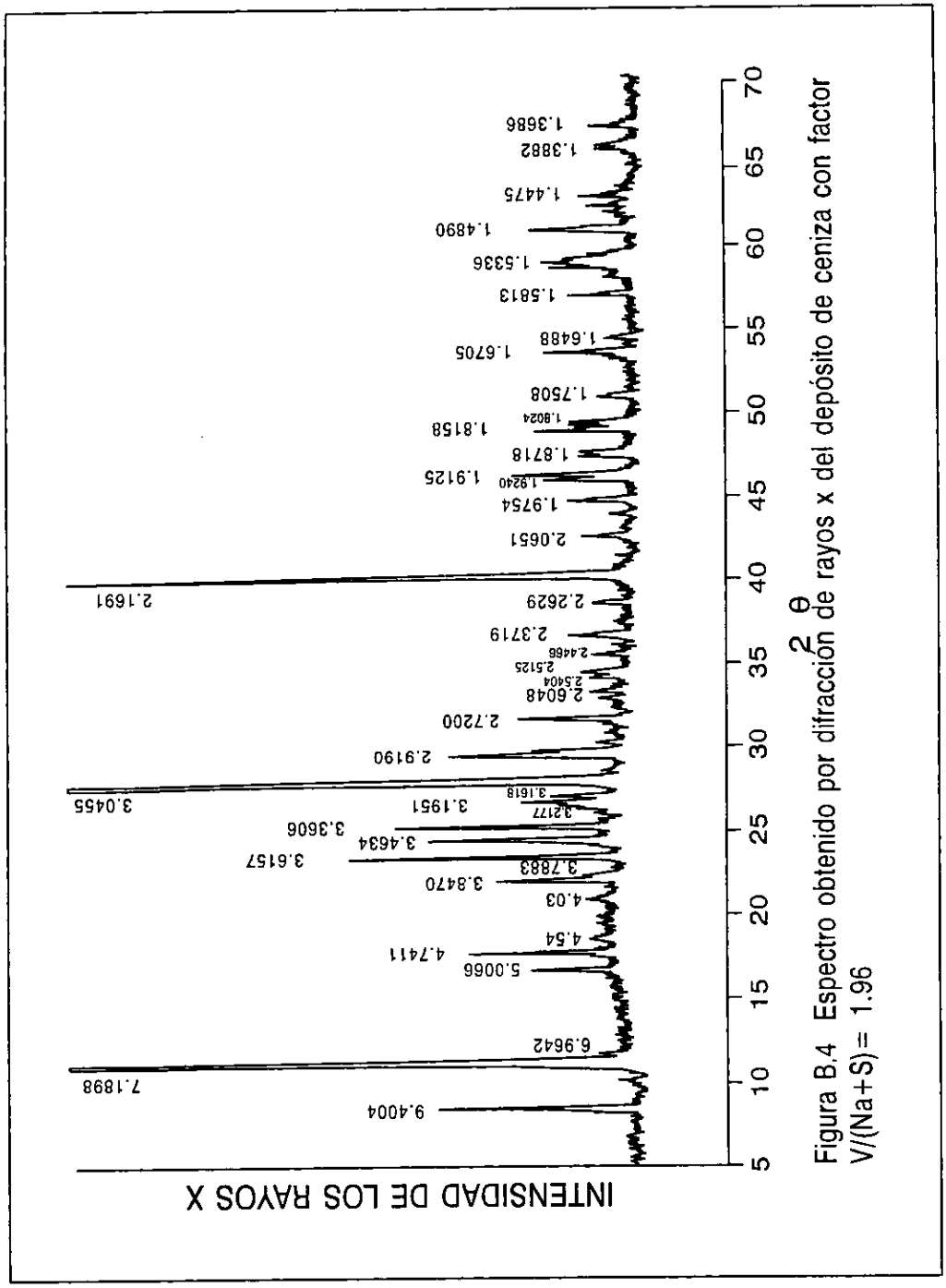


Figura B.4 Espectro obtenido por difracción de rayos x del depósito de ceniza con factor V/(Na+S) = 1.96

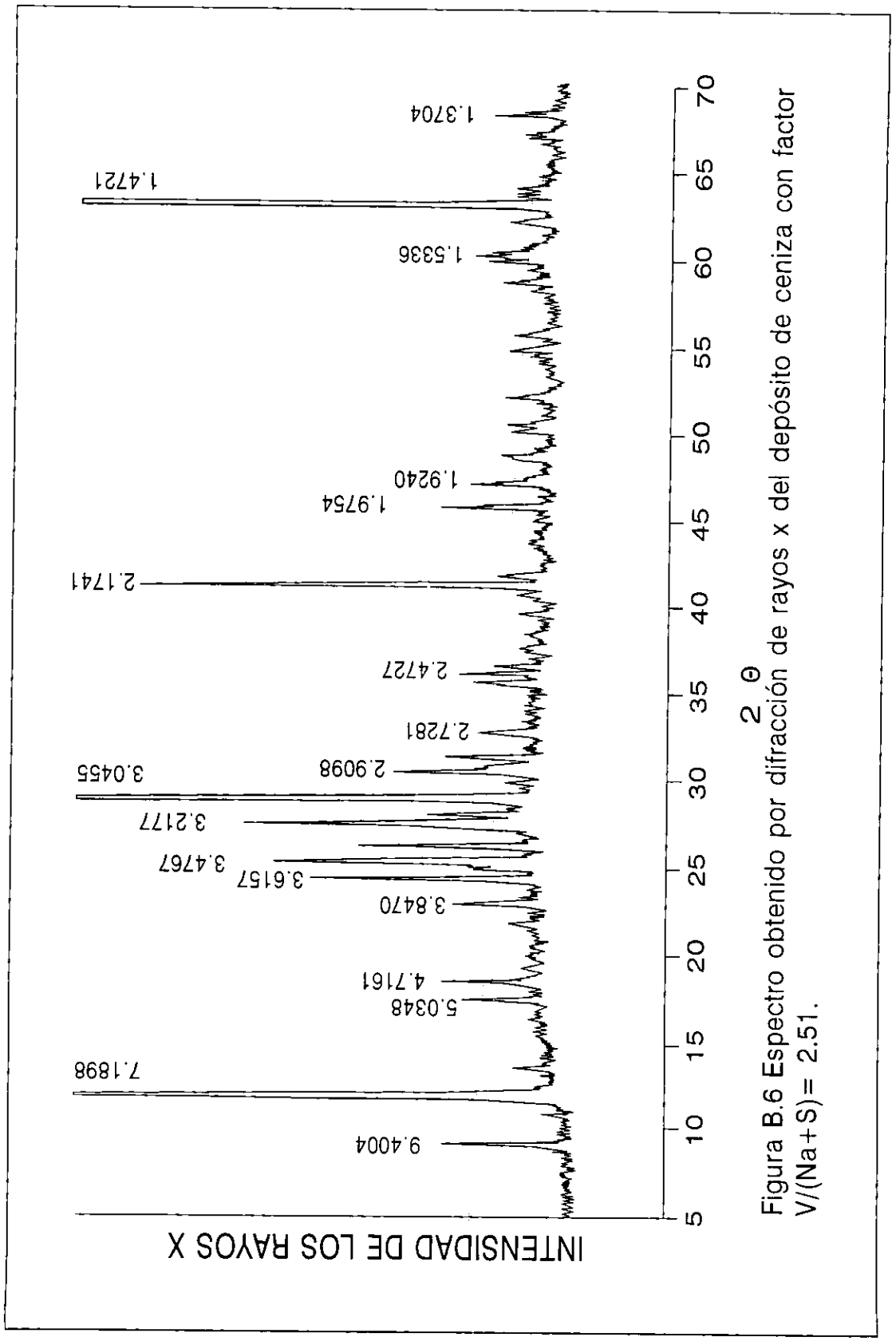


Figura B.6 Espectro obtenido por difracción de rayos x del depósito de ceniza con factor V/(Na+S)= 2.51.

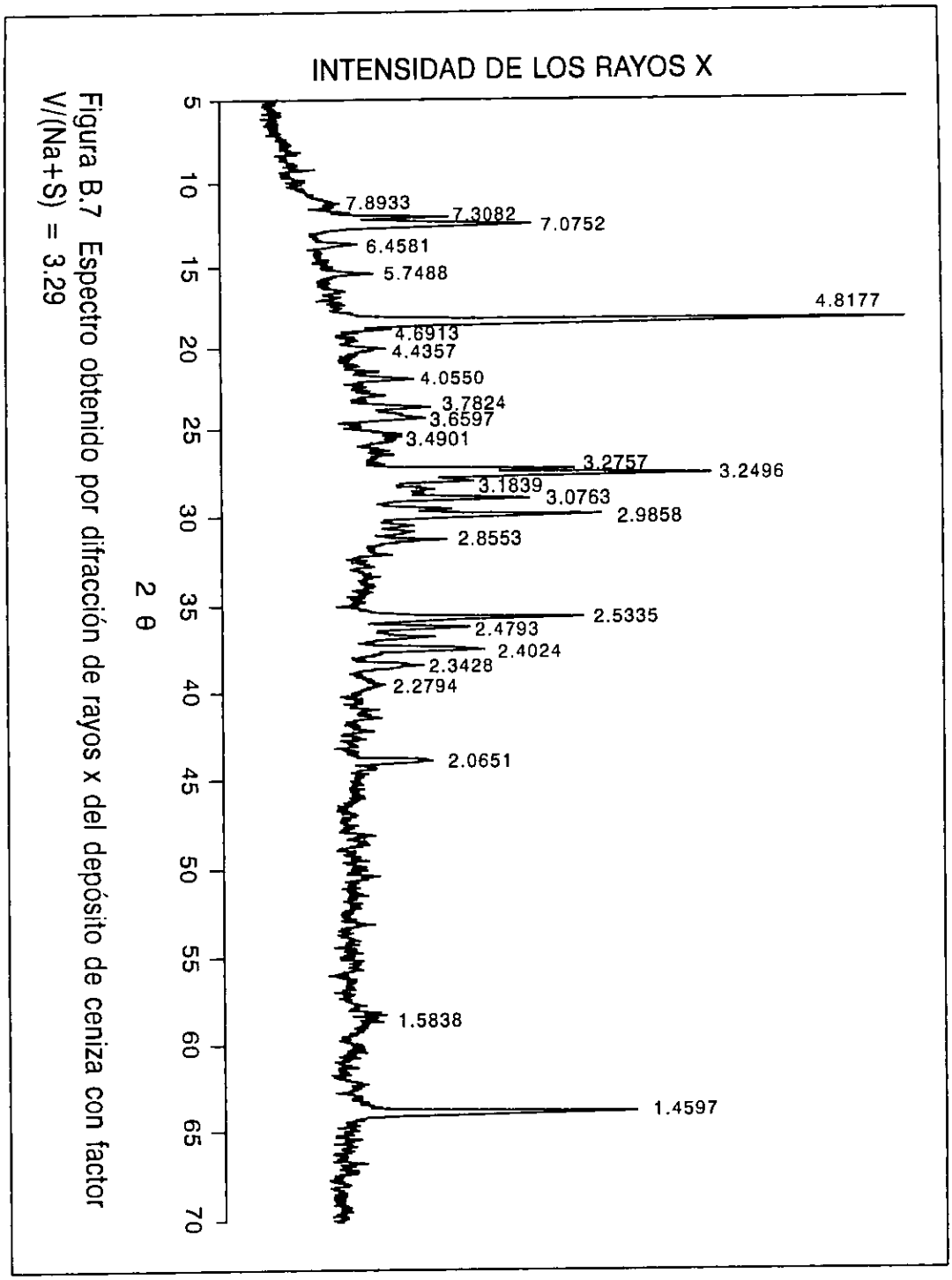


Figura B.7 Espectro obtenido por difracción de rayos x del depósito de ceniza con factor V/(Na+S) = 3.29

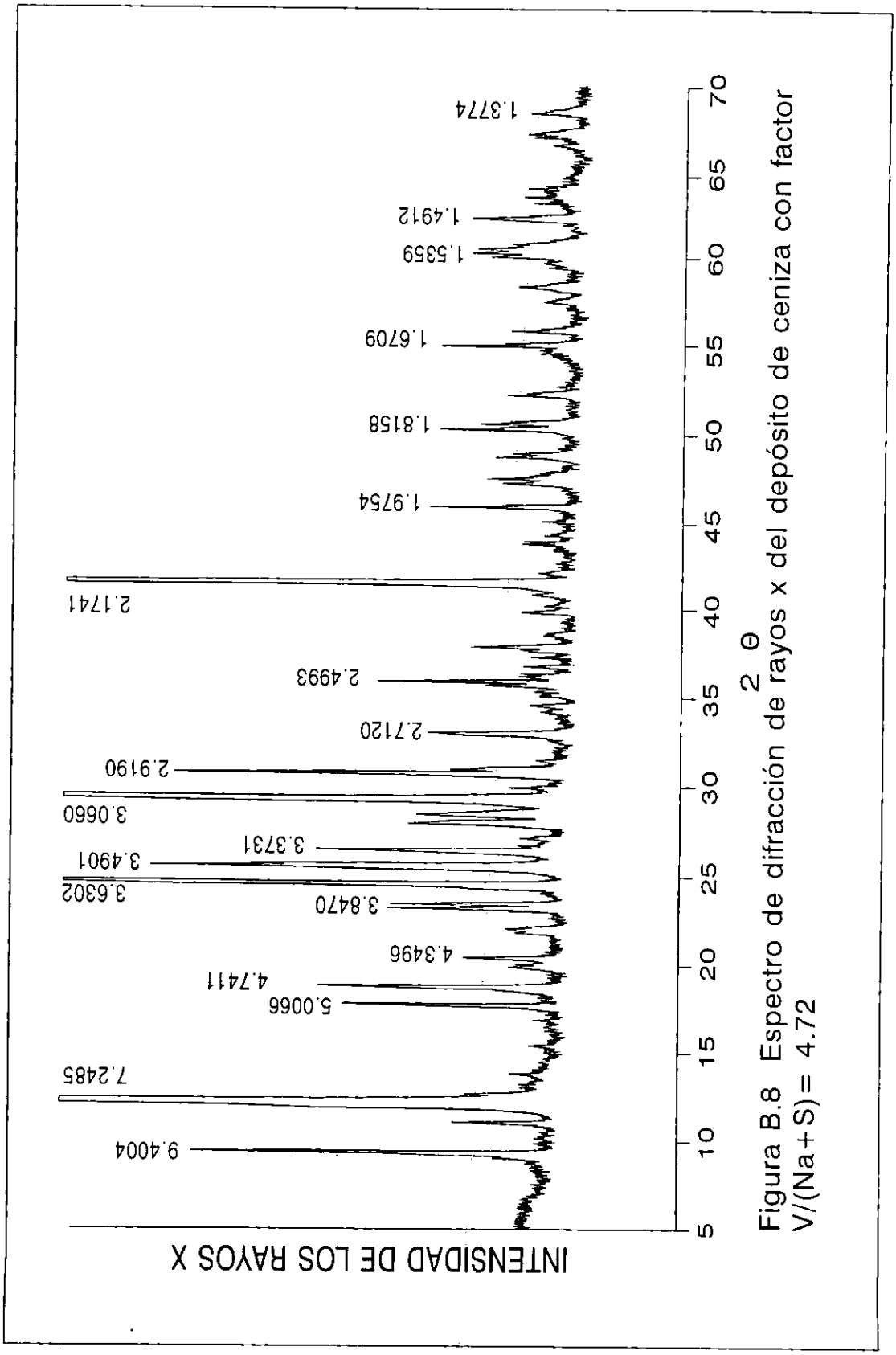


Figura B.8 Espectro de difracción de rayos x del depósito de ceniza con factor V/(Na+S)= 4.72

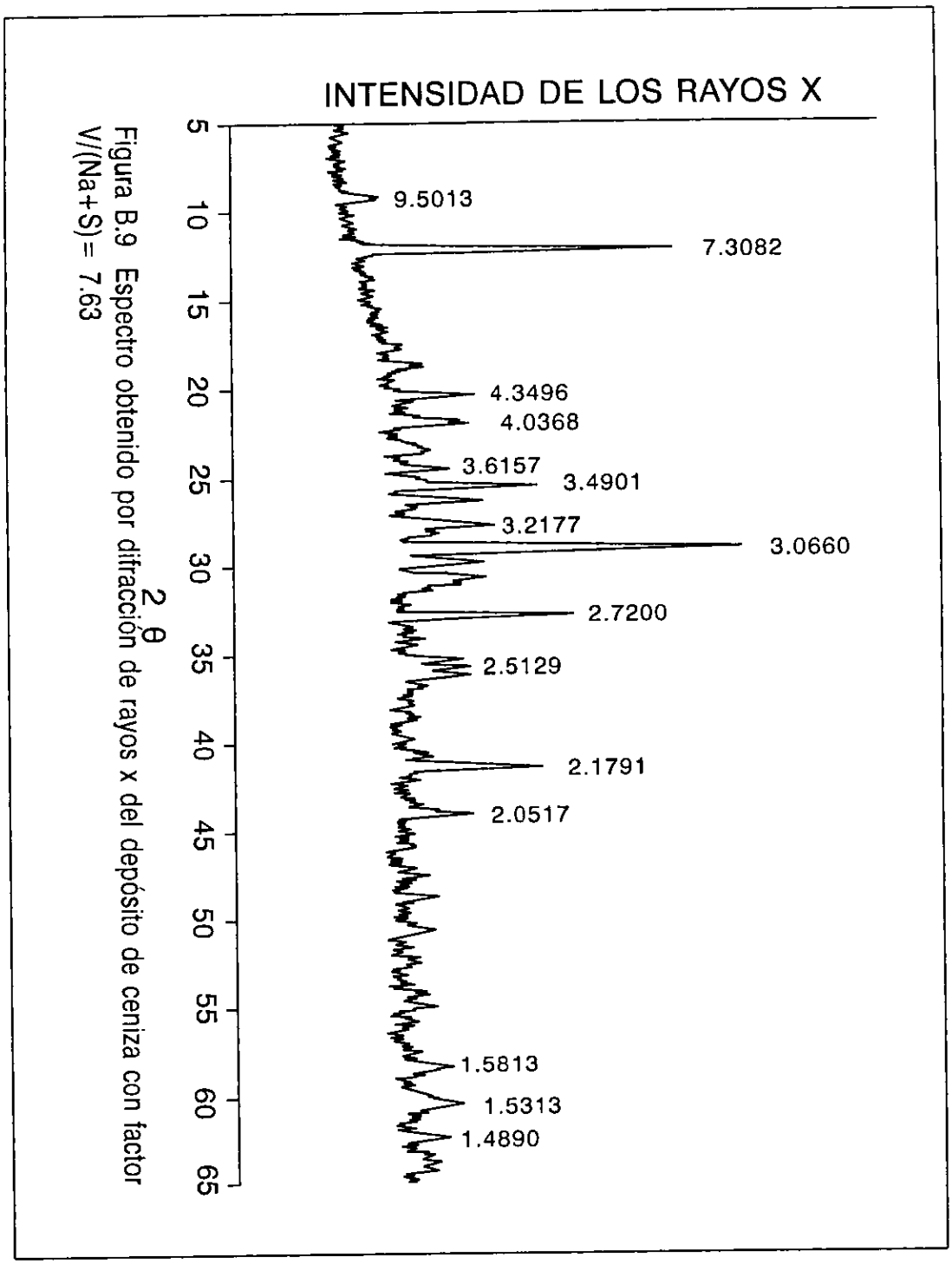


Figura B.9 Espectro obtenido por difracción de rayos x del depósito de ceniza con factor V/(Na+S)= 7.63

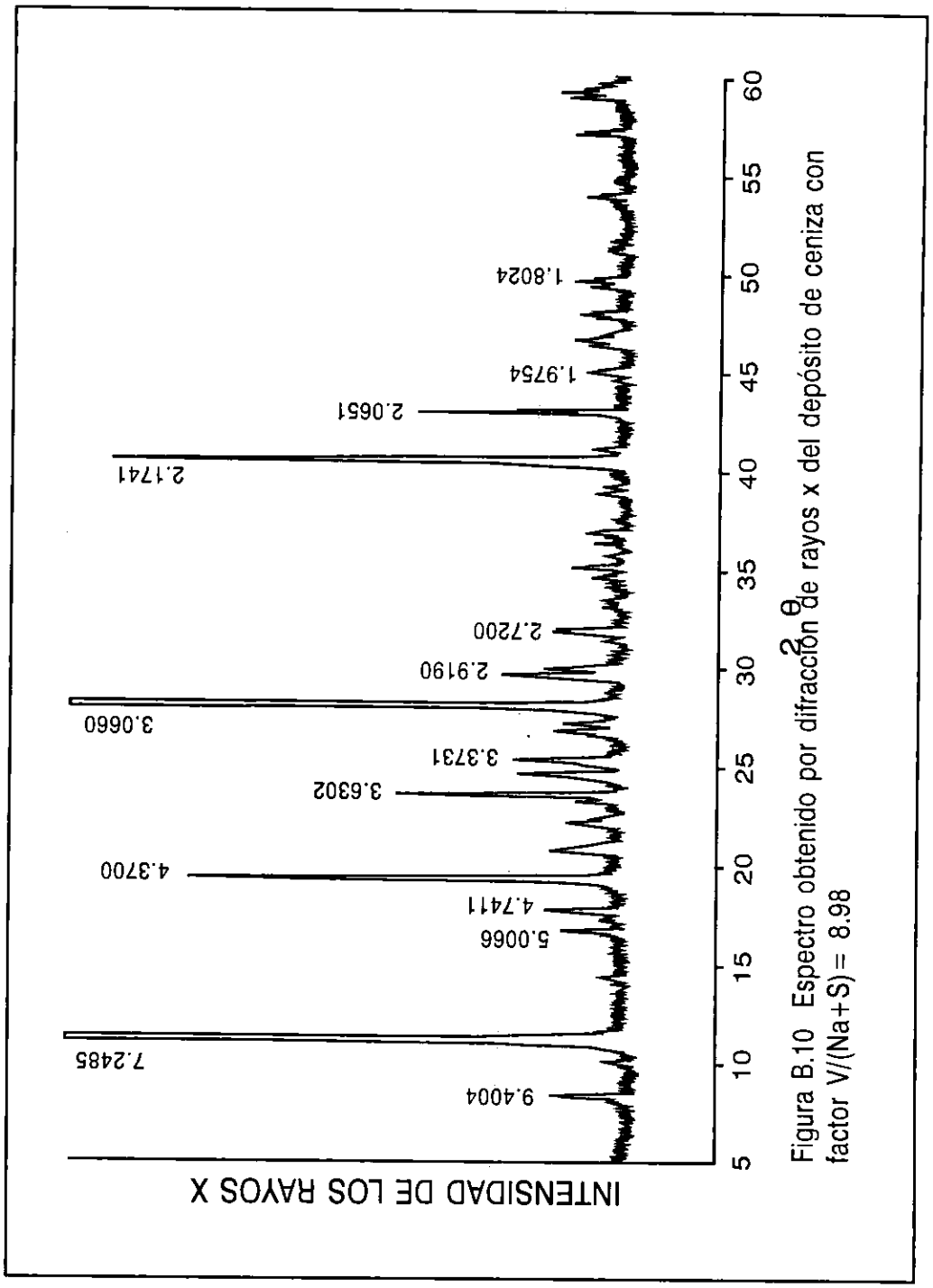


Figura B.10 Espectro obtenido por difracción de rayos x del depósito de ceniza con factor V/(Na+S)= 8.98

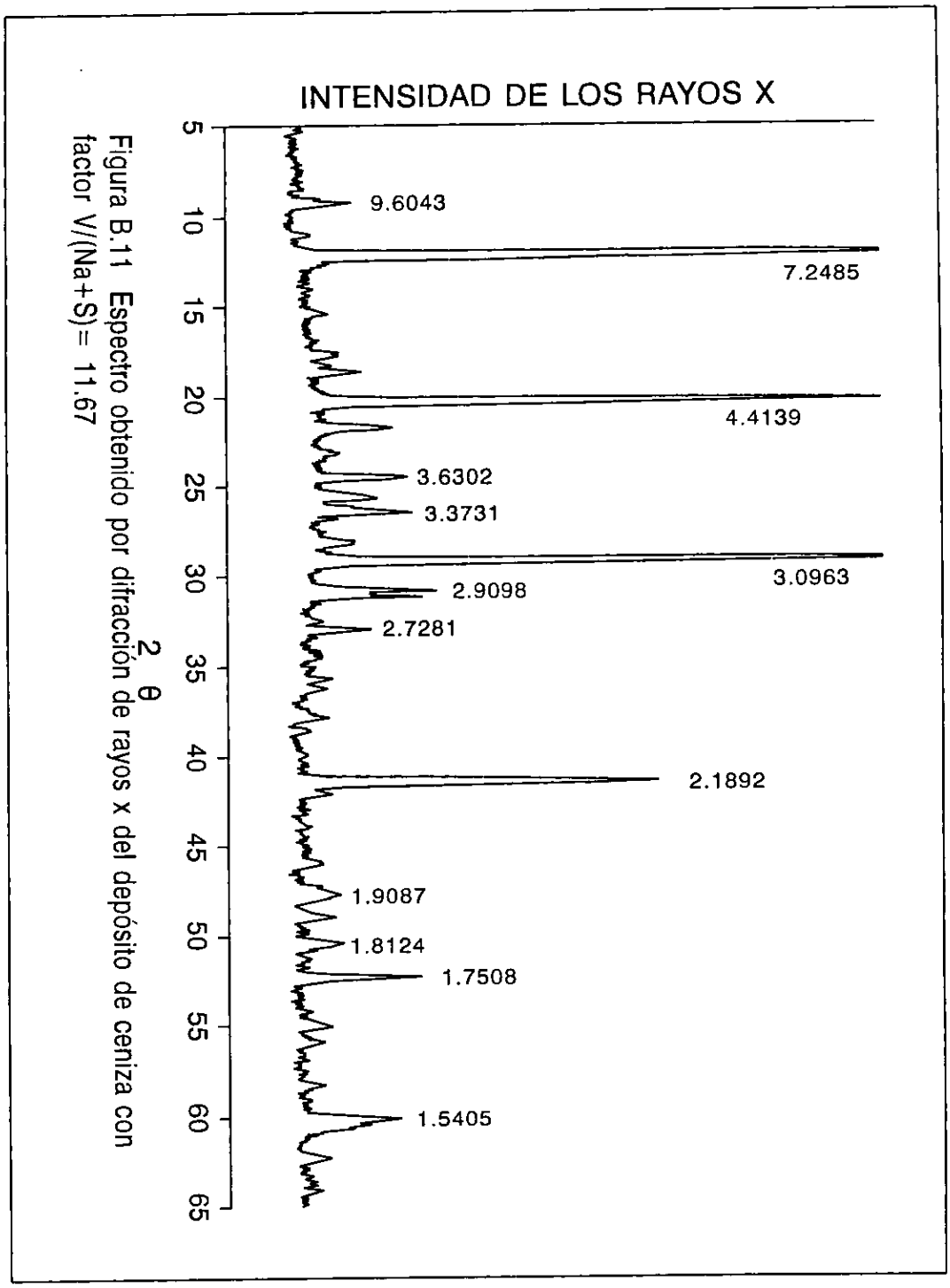


Figura B.11 Espectro obtenido por difracción de rayos x del depósito de ceniza con factor V/(Na+S)= 11.67

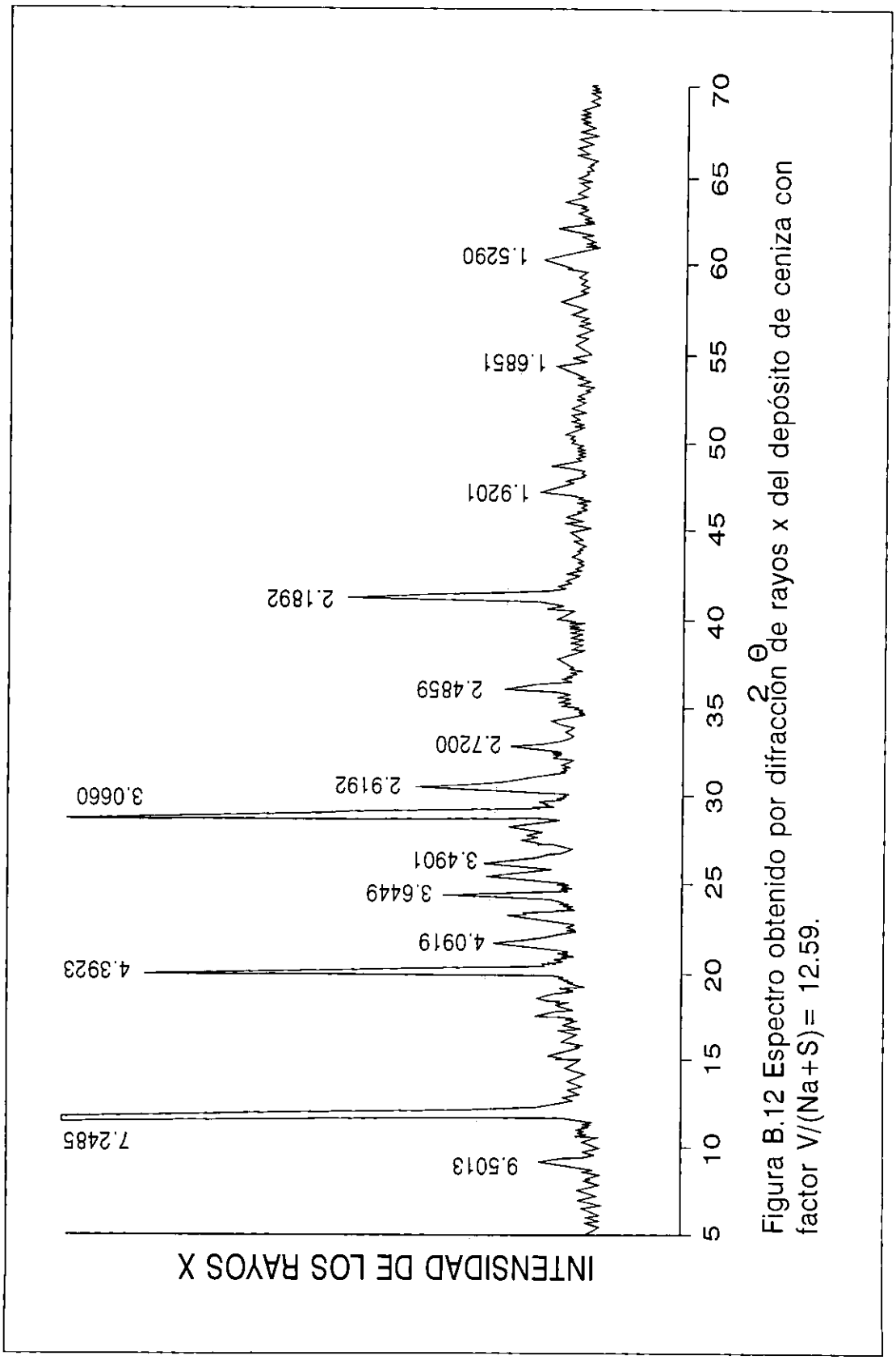


Figura B.12 Espectro obtenido por difracción de rayos x del depósito de ceniza con factor V/(Na+S)= 12.59.

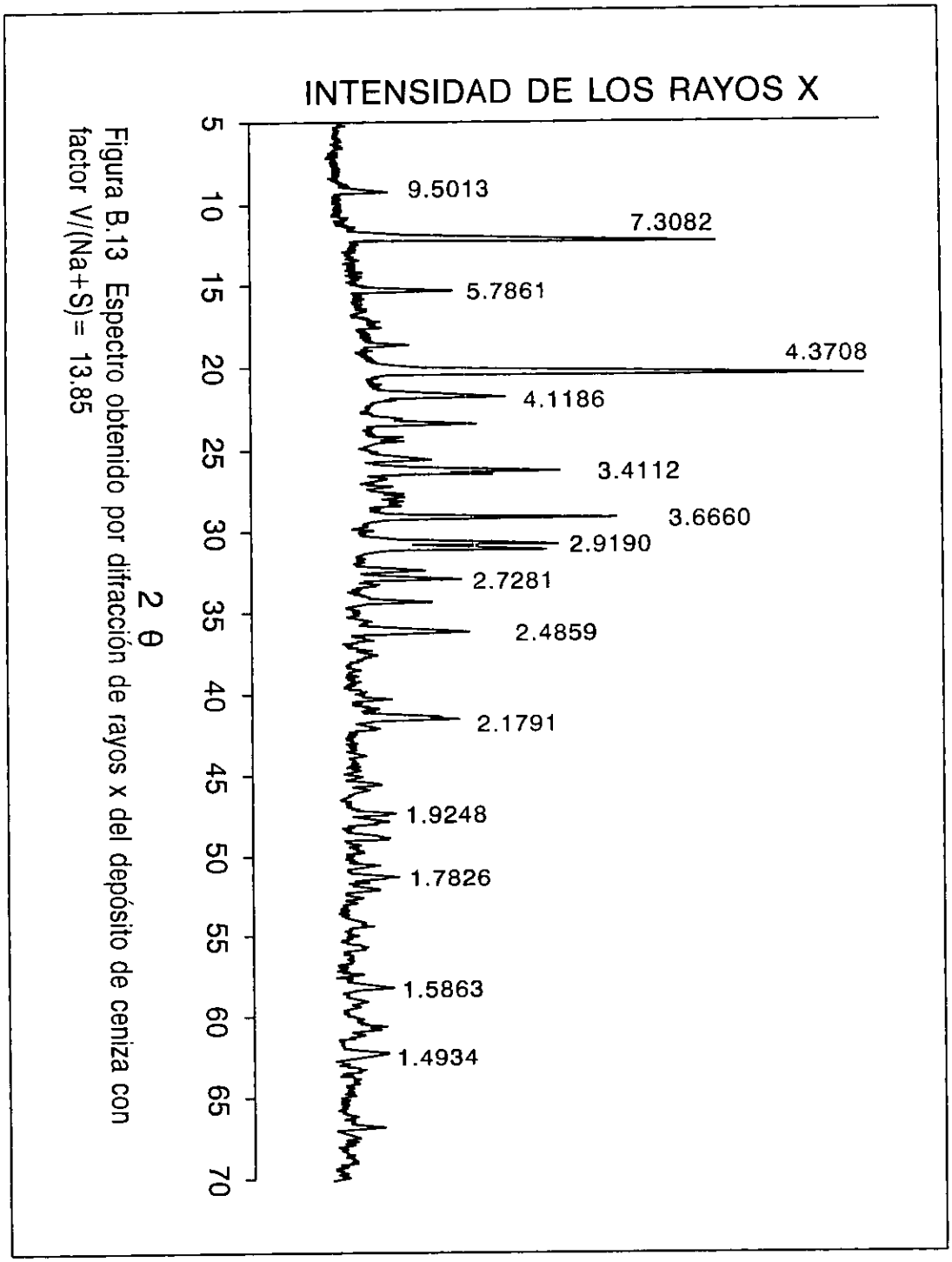


Figura B.13 Espectro obtenido por difracción de rayos x del depósito de ceniza con factor V/(Na+S)= 13.85

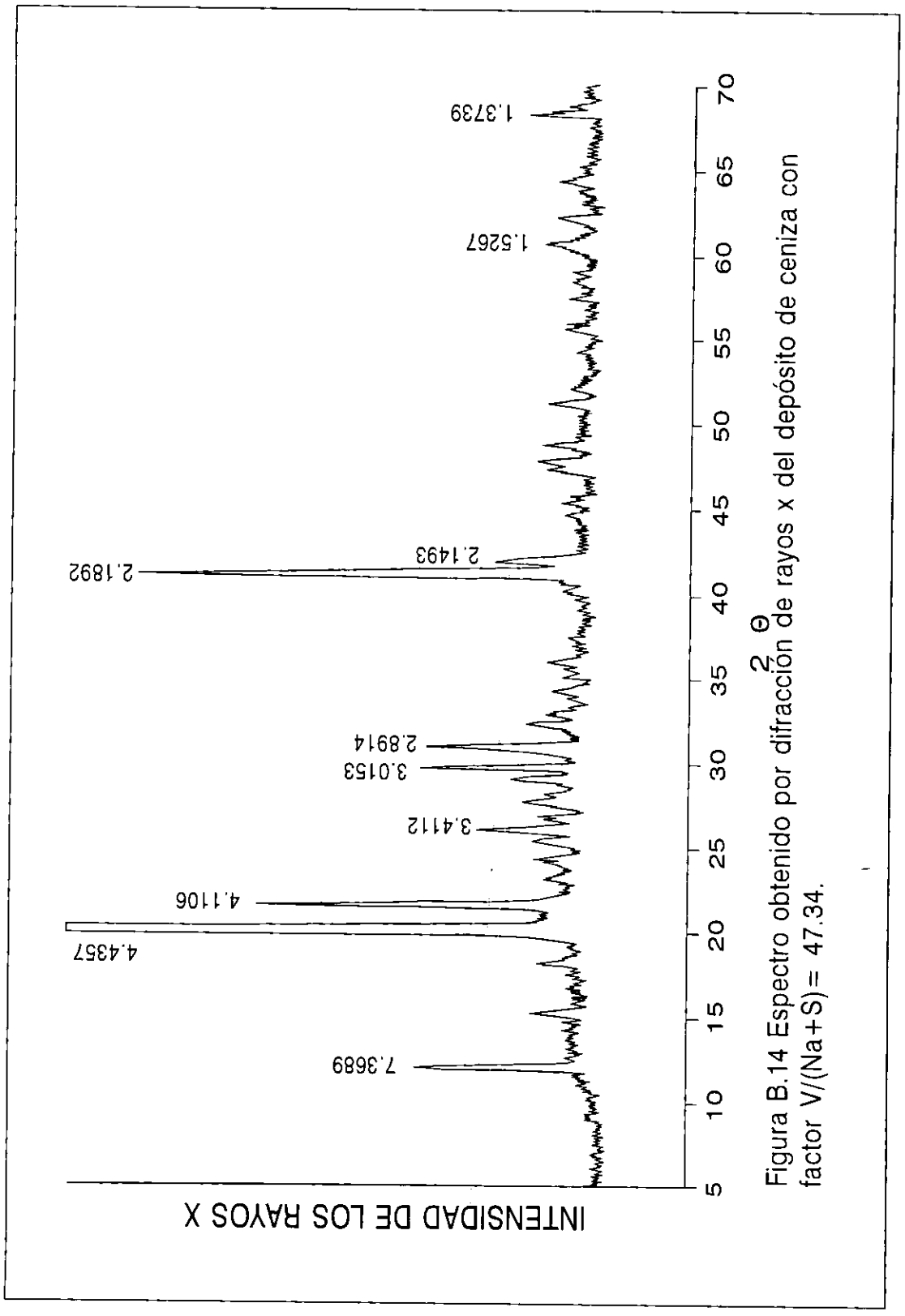


Figura B.14 Espectro obtenido por difracción de rayos x del depósito de ceniza con factor V/(Na+S)= 47.34.

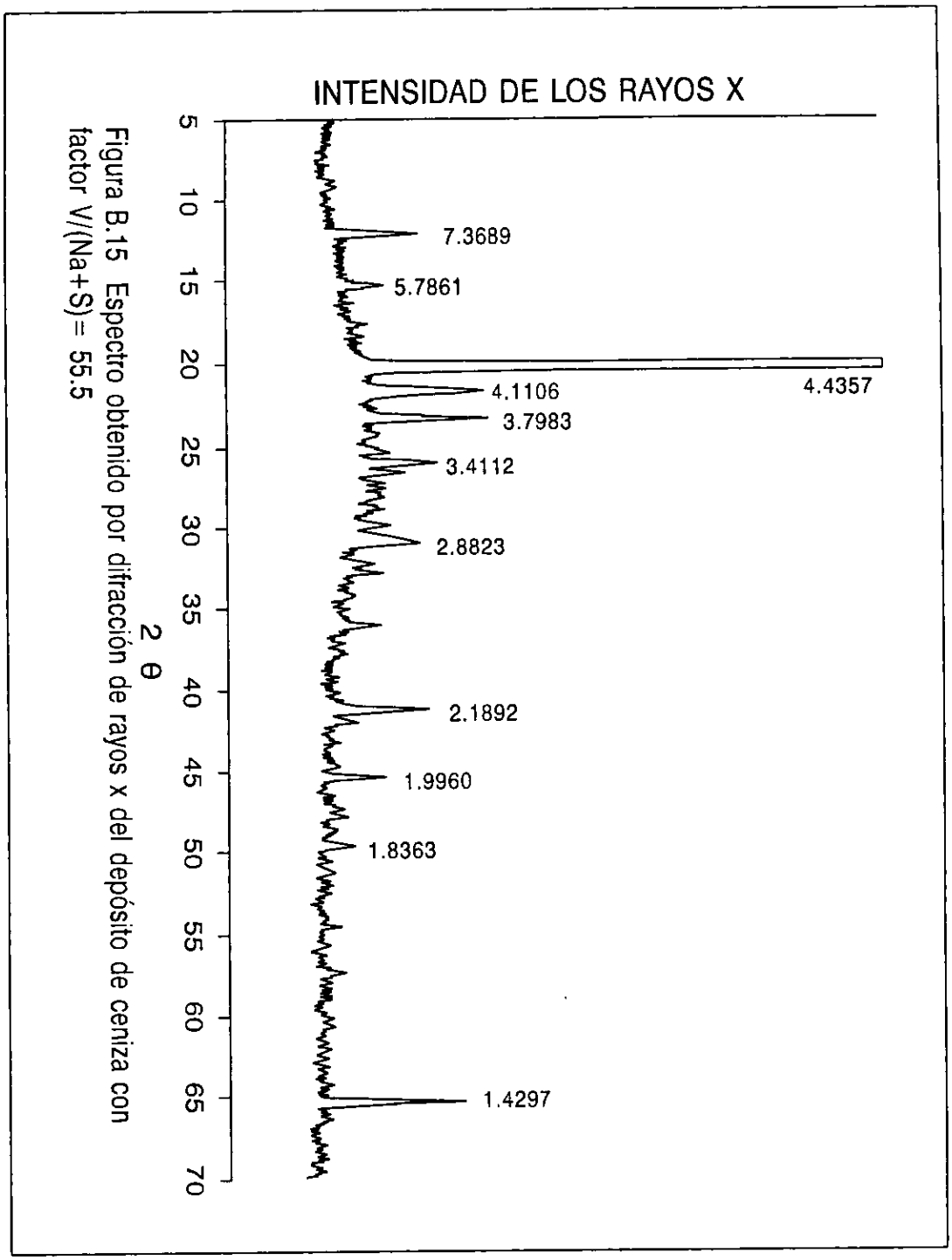


Figura B.15 Espectro obtenido por difracción de rayos x del depósito de ceniza con factor V/(Na+S)= 55.5

APENDICE C

Termogramas de los Depósitos de Ceniza Obtenidos Mediante Análisis Térmico Diferencial

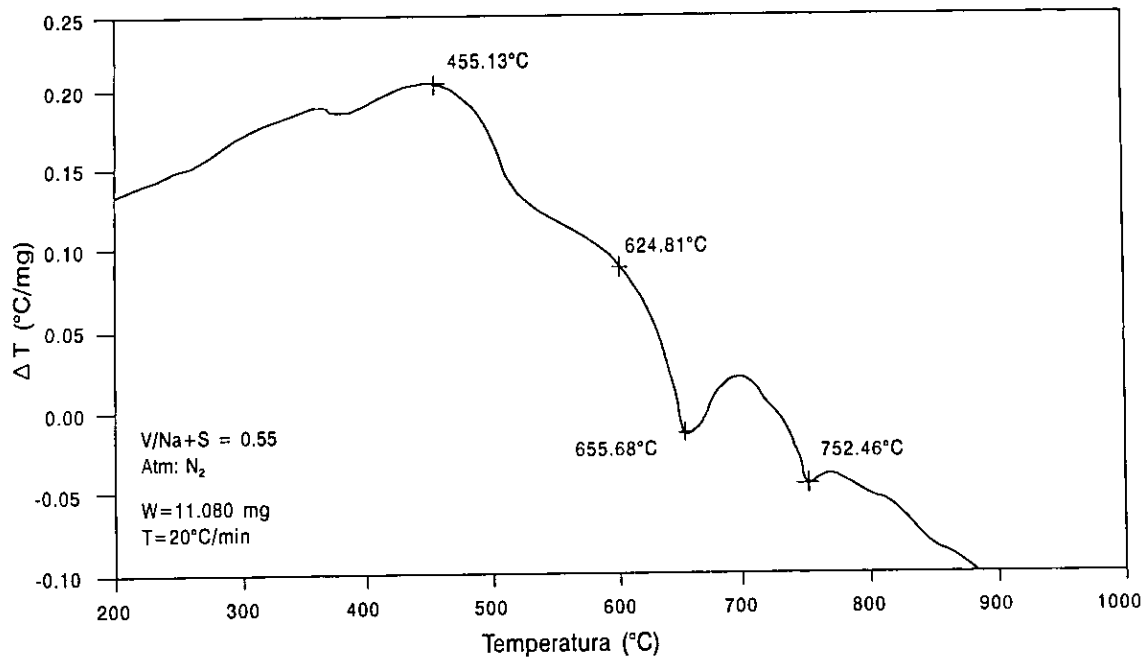


Figura C.1 Termograma (Análisis Térmico Diferencial) del depósito con proporción V/(Na+S)= 0.55.

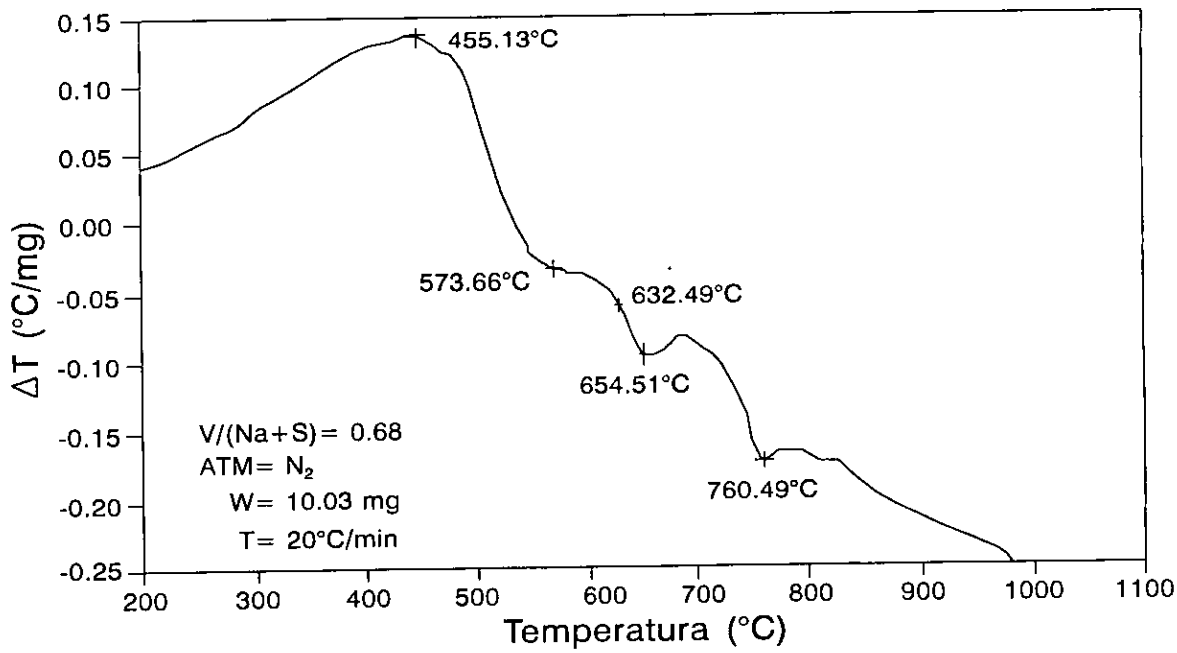


Figura C.2 Termograma (Análisis Térmico Diferencial) del depósito con proporción V/(Na+S)= 0.68.

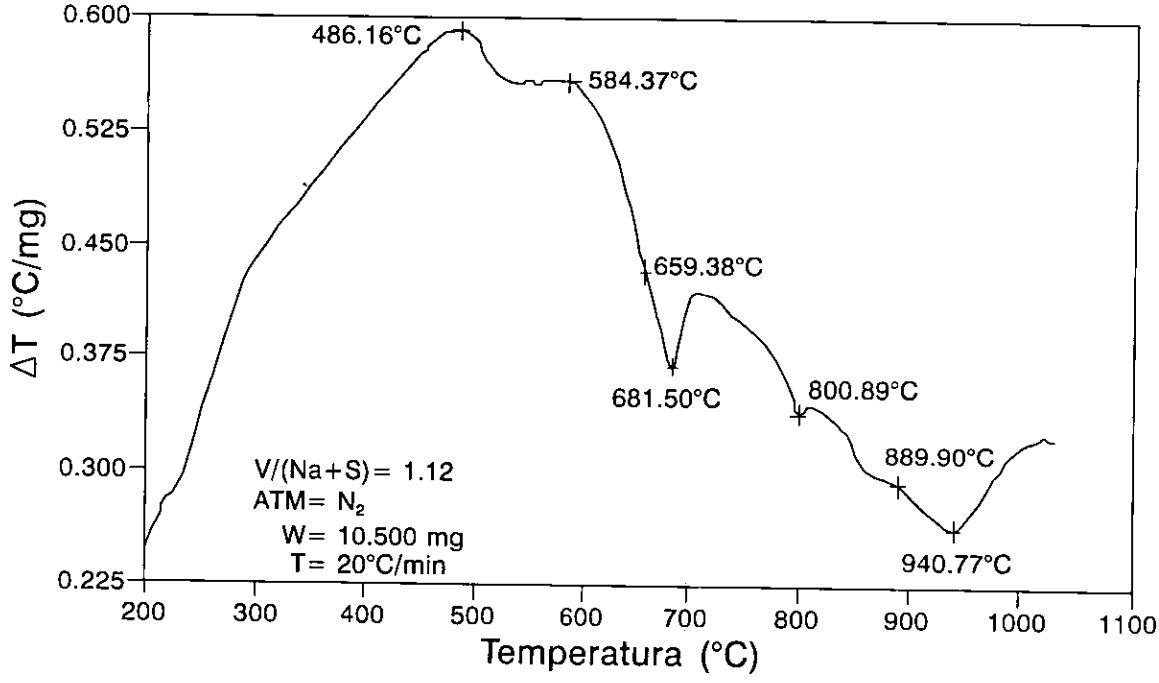


Figura C.3 Termograma (Análisis Térmico Diferencial) del depósito con proporción V/(Na+S)= 1.12.

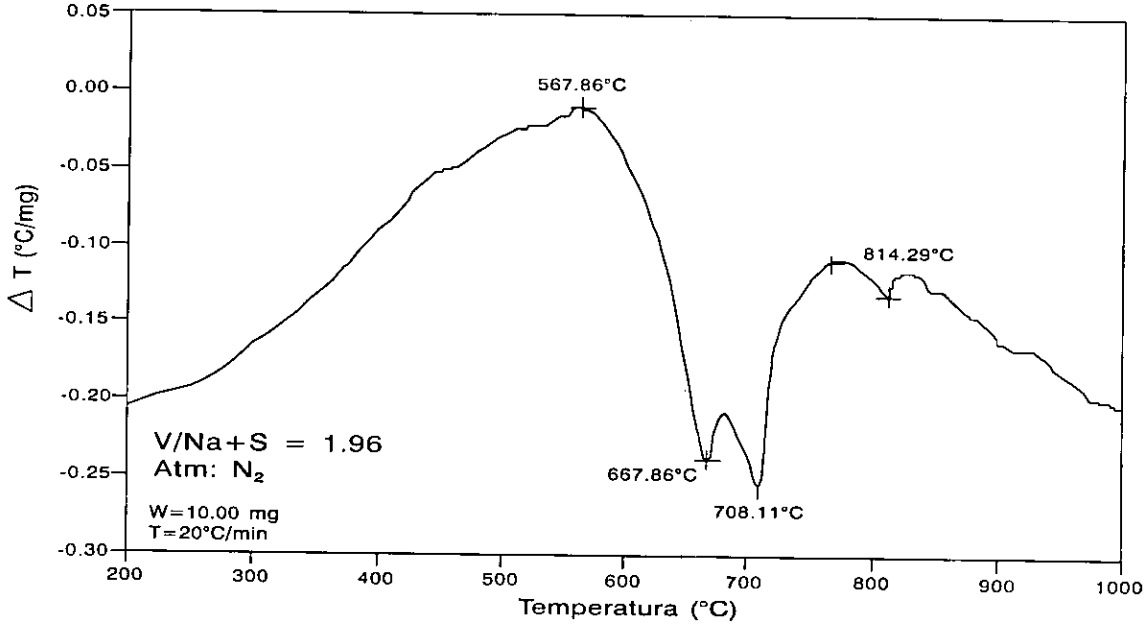


Figura C.4 Termograma (Análisis Térmico Diferencial) del depósito con proporción V/(Na+S)= 1.96.

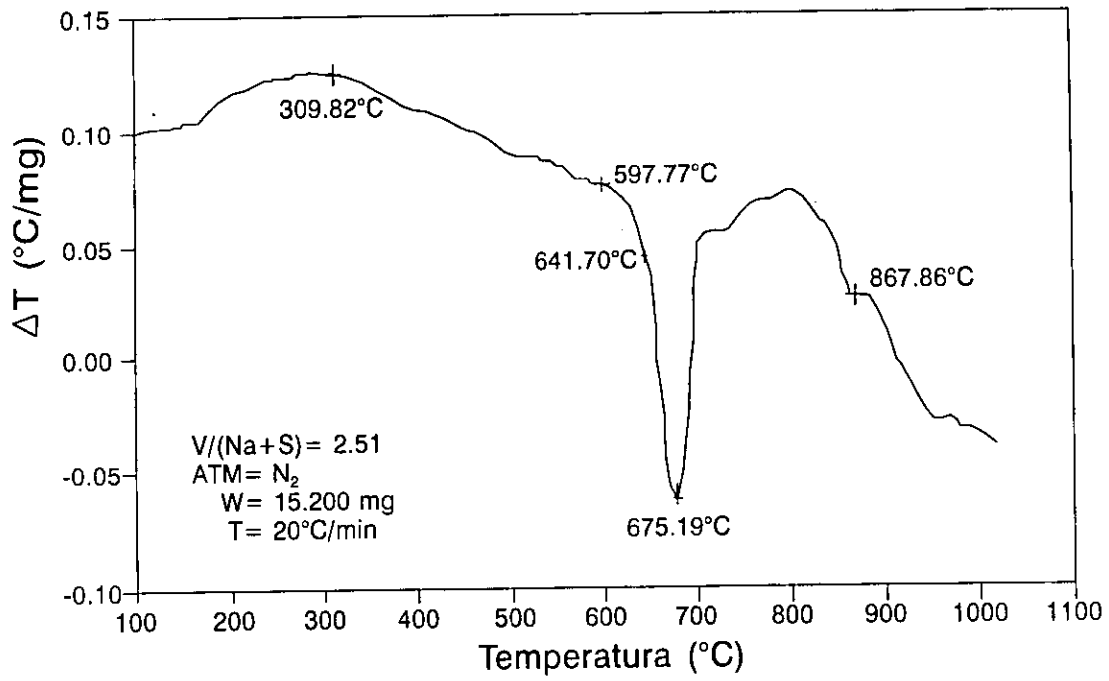


Figura C.5 Termograma (Análisis Térmico Diferencial) del depósito con proporción V/(Na+S)= 2.51.

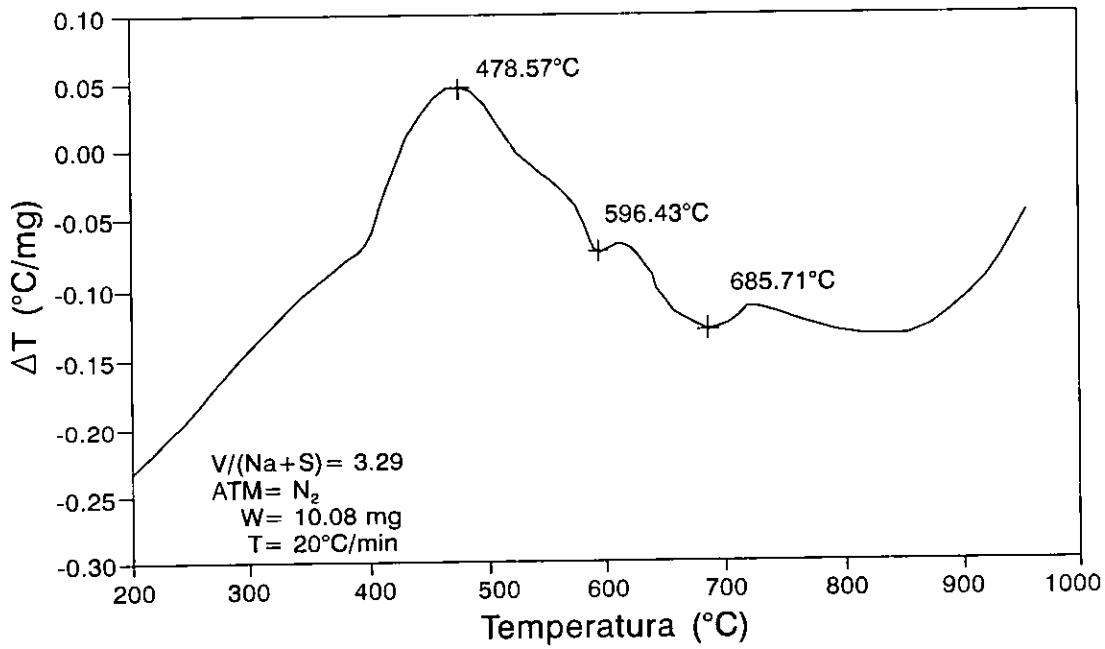


Figura C.6 Termograma (Análisis Térmico Diferencial) del depósito con proporción V/(Na+S)= 3.29.

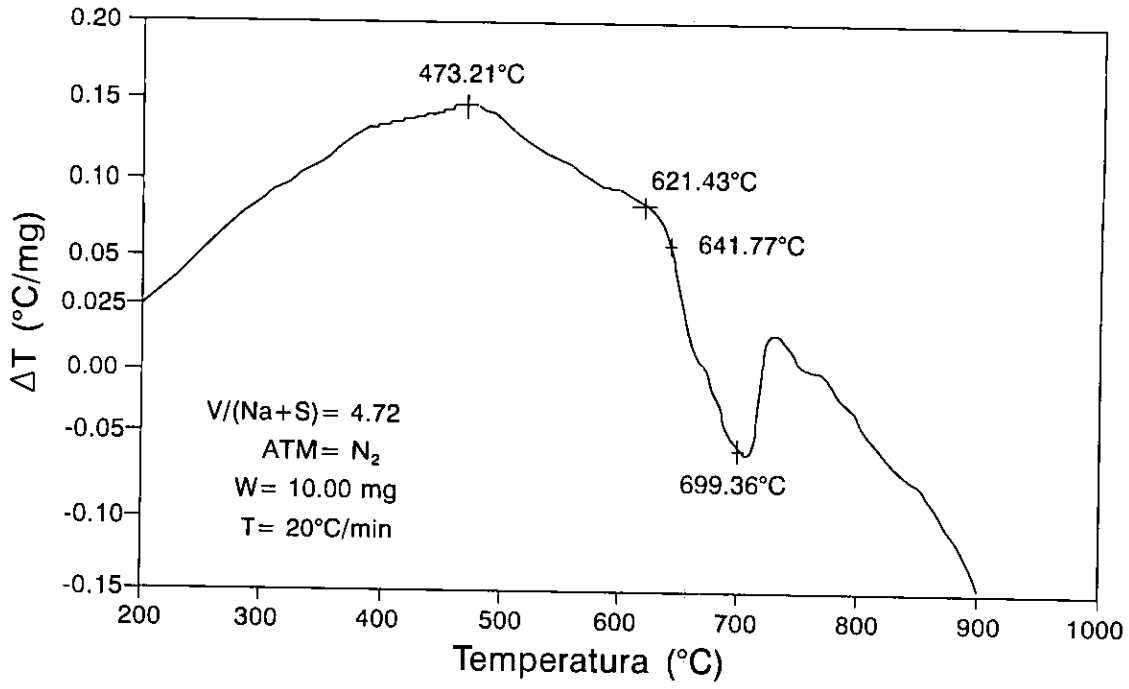


Figura C.7 Termograma (Análisis Térmico Diferencial) del depósito con proporción V/(Na+S)= 4.72.

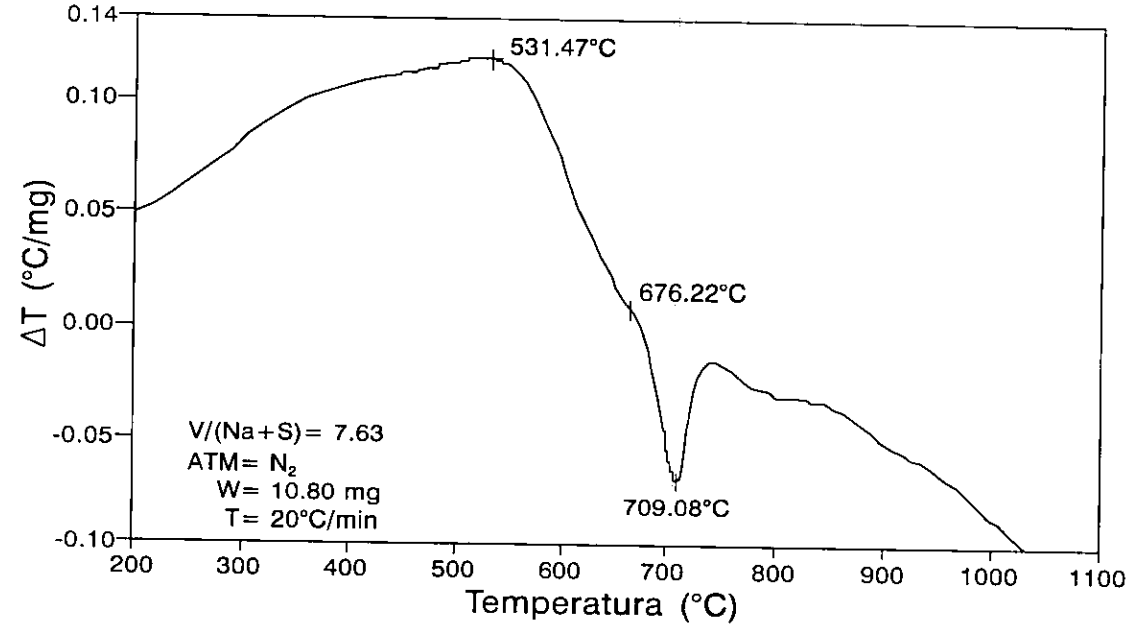


Figura C.8 Termograma (Análisis Térmico Diferencial) del depósito con proporción V/(Na+S)= 7.63.

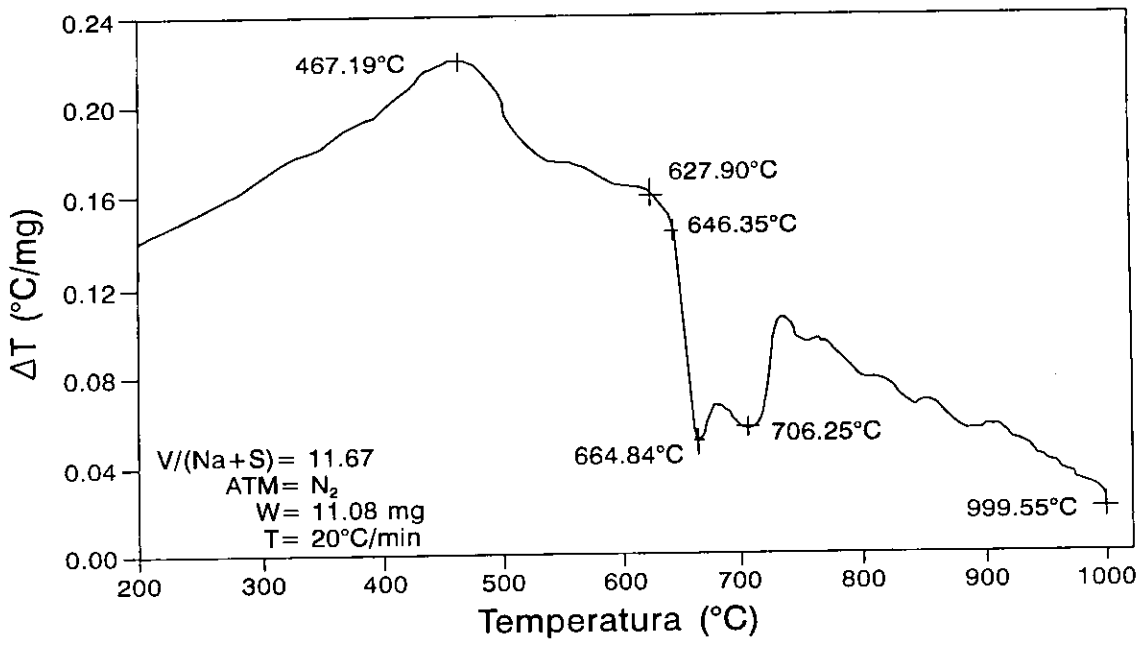


Figura C.9 Termograma (Análisis Térmico Diferencial) del depósito con proporción V/(Na+S)= 11.67.

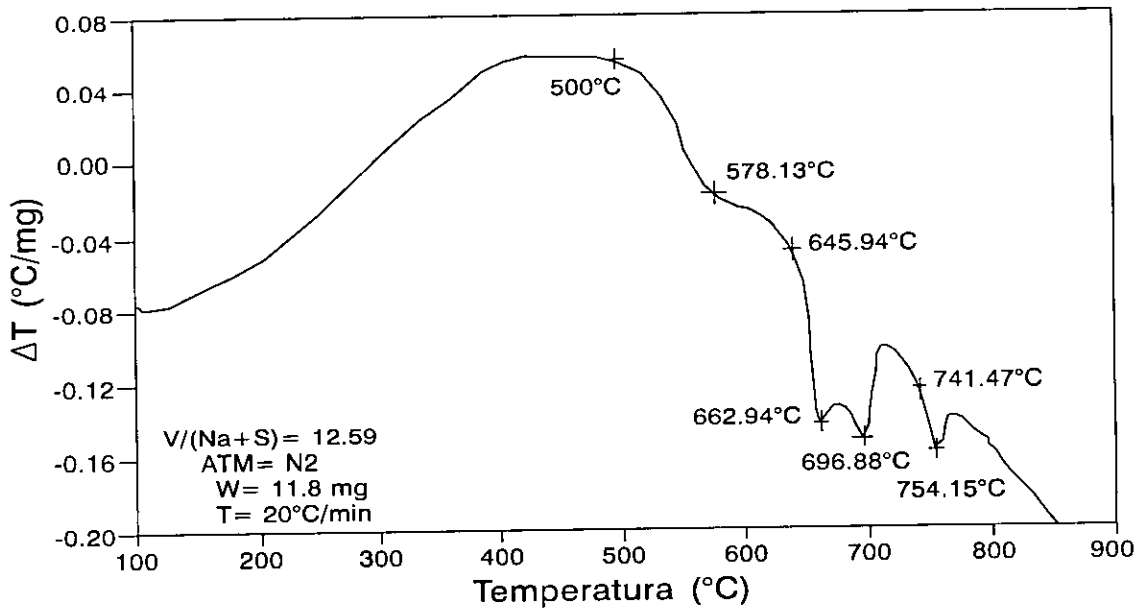


Figura C.10 Termograma (Análisis Térmico Diferencial) del depósito con proporción V/(Na+S)= 12.59.

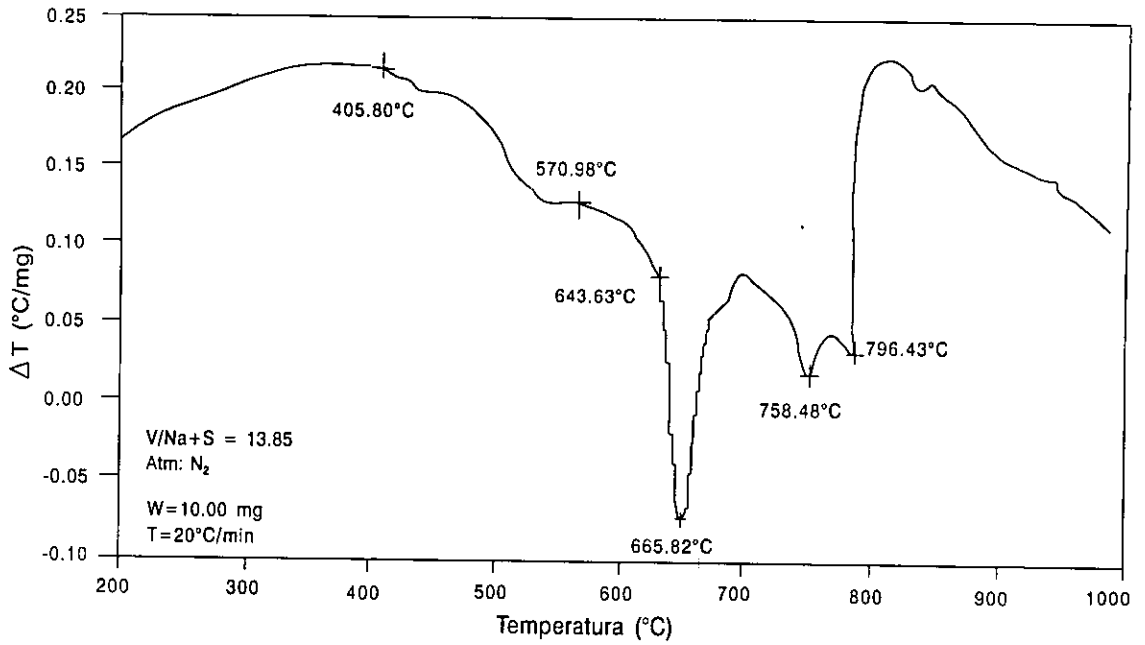


Figura C.11 Termograma (Análisis Térmico Diferencial) del depósito con proporción V/(Na+S)= 13.85.

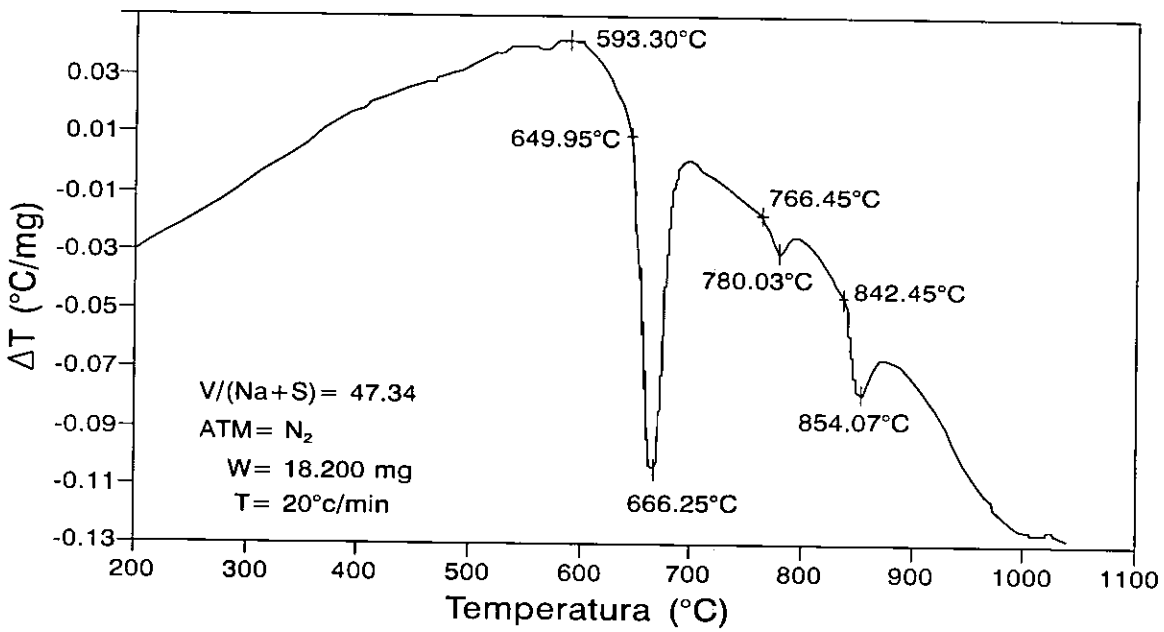


Figura C.12 Termograma (Análisis Térmico Diferencial) del depósito con proporción V/(Na+S)= 47.34.

APENDICE D

MICROANALISIS DE LA SECCION TRANSVERSAL DE LAS PROBETAS CORROIDAS

En este apéndice se incluyen los perfiles de concentración obtenidos mediante Microanálisis por Espectrometría de Rayos X, de la sección transversal de las probetas expuestas a los depósitos de ceniza. En las gráficas, el 0 corresponde a la interfase metal/costra, los valores positivos en el eje x a la zona del metal, mientras que los valores negativos corresponden a la distancia a la interfase de los puntos analizados en la zona de los productos de corrosión. Cabe mencionar que niveles de concentración de azufre hasta del ≈ 0.2 % en peso, deben ser considerados con reserva, ya que el software de análisis dio valores de ese orden en espectros en los que el pico de azufre no se distingue del ruido de fondo, aunque, por completez, se hayan graficado. En cada una de las Figuras se puede comparar la concentración de los elementos analizados a lo largo de una línea perpendicular a la interfase metal/costra. Las micrografías en las que se muestra la zona de análisis se encuentran en el Capítulo 7.

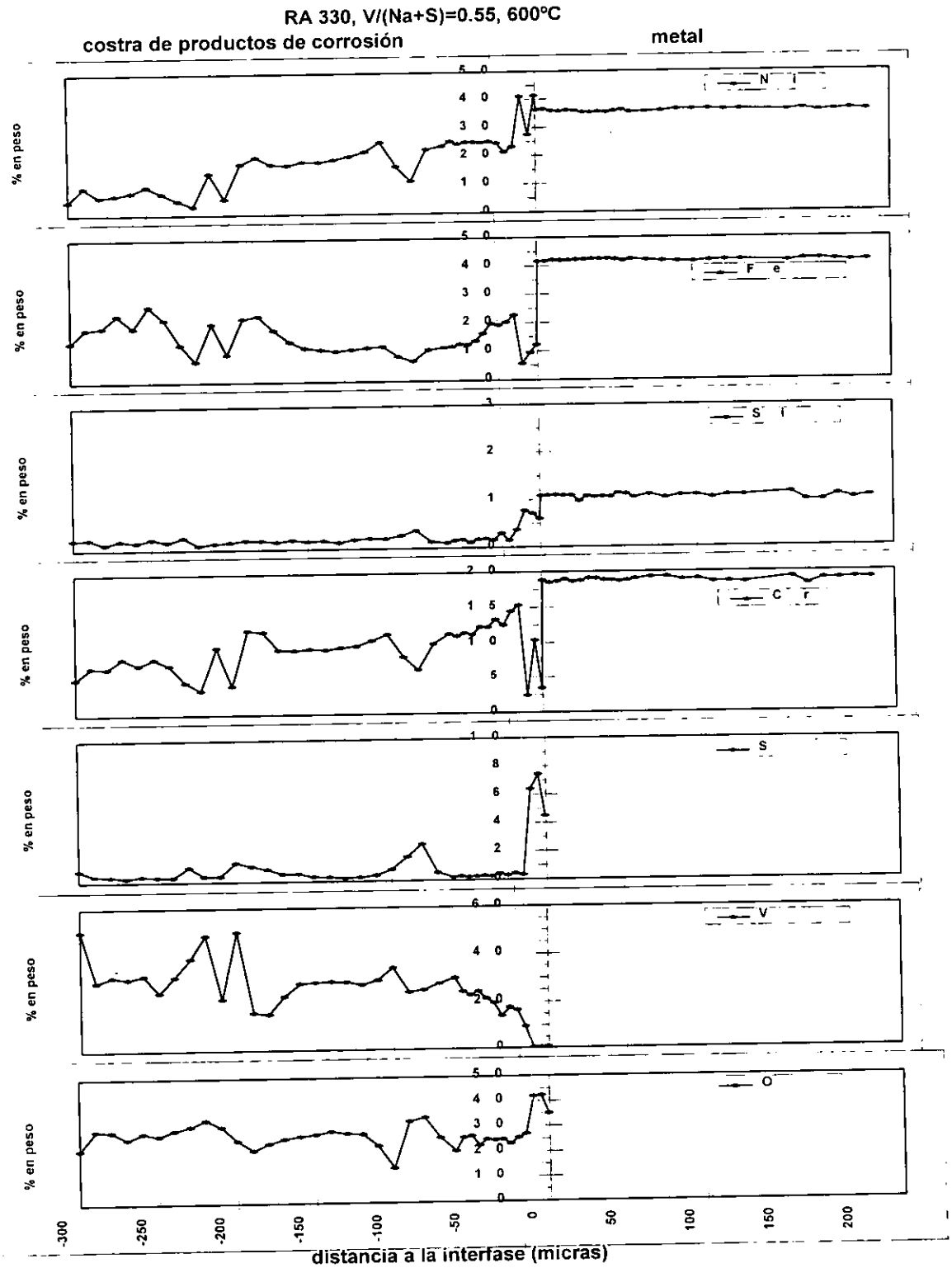

RA 330, V/(Na+S)=0.55, 600ºC
costra de productos de corrosión
metal
% en peso
N i
F e
S
C r
S
V
O
-300
-250
-200
-150
-100
-50
0
50
100
150
200
distancia a la interfase (micras)

Figura D.1

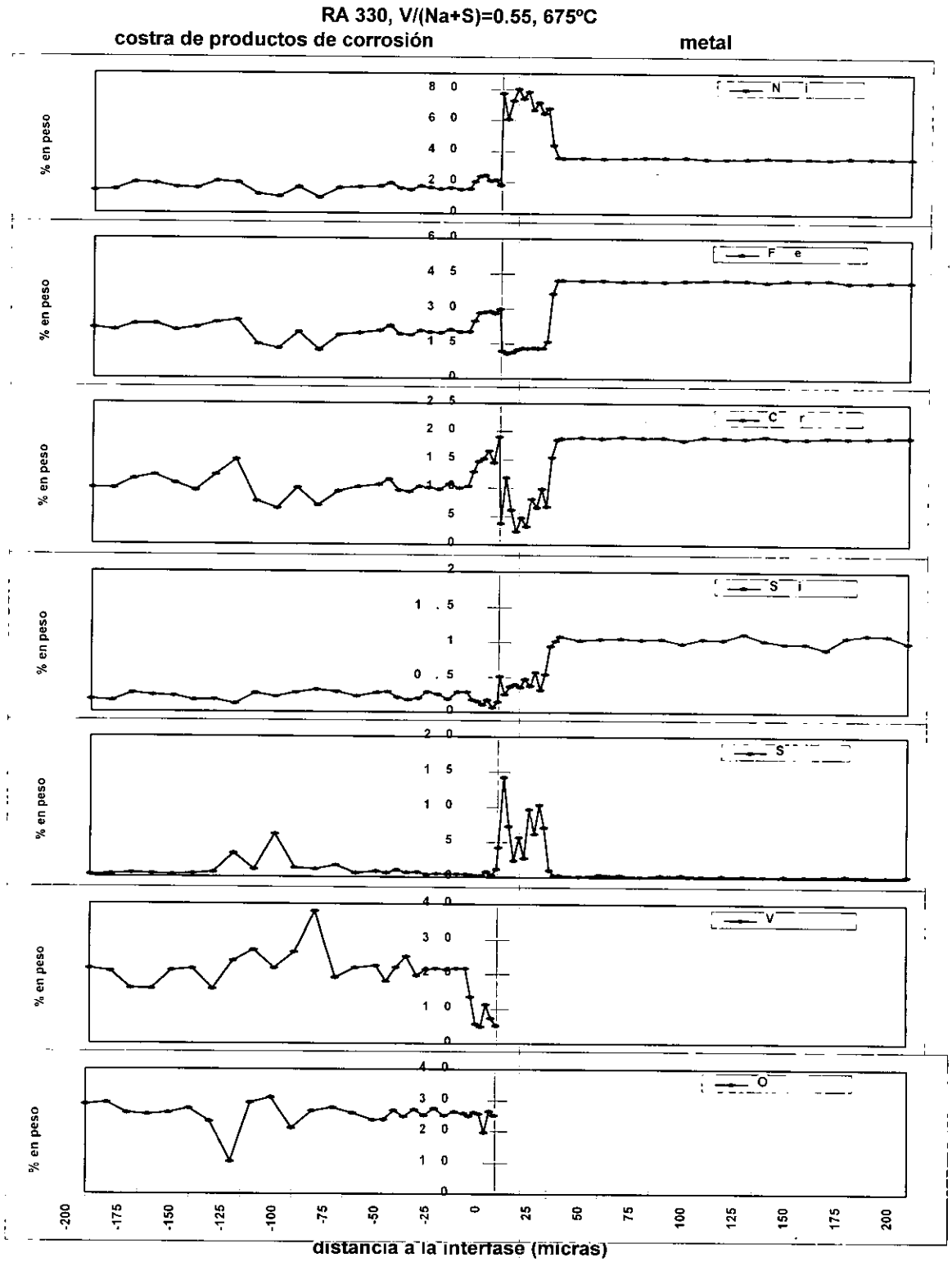

RA 330, V/(Na+S)=0.55, 675ºC
costra de productos de corrosión
metal
% en peso
Ni
Fe
Cr
Si
S
V
O
distancia a la interfase (micras)

Figura D.2

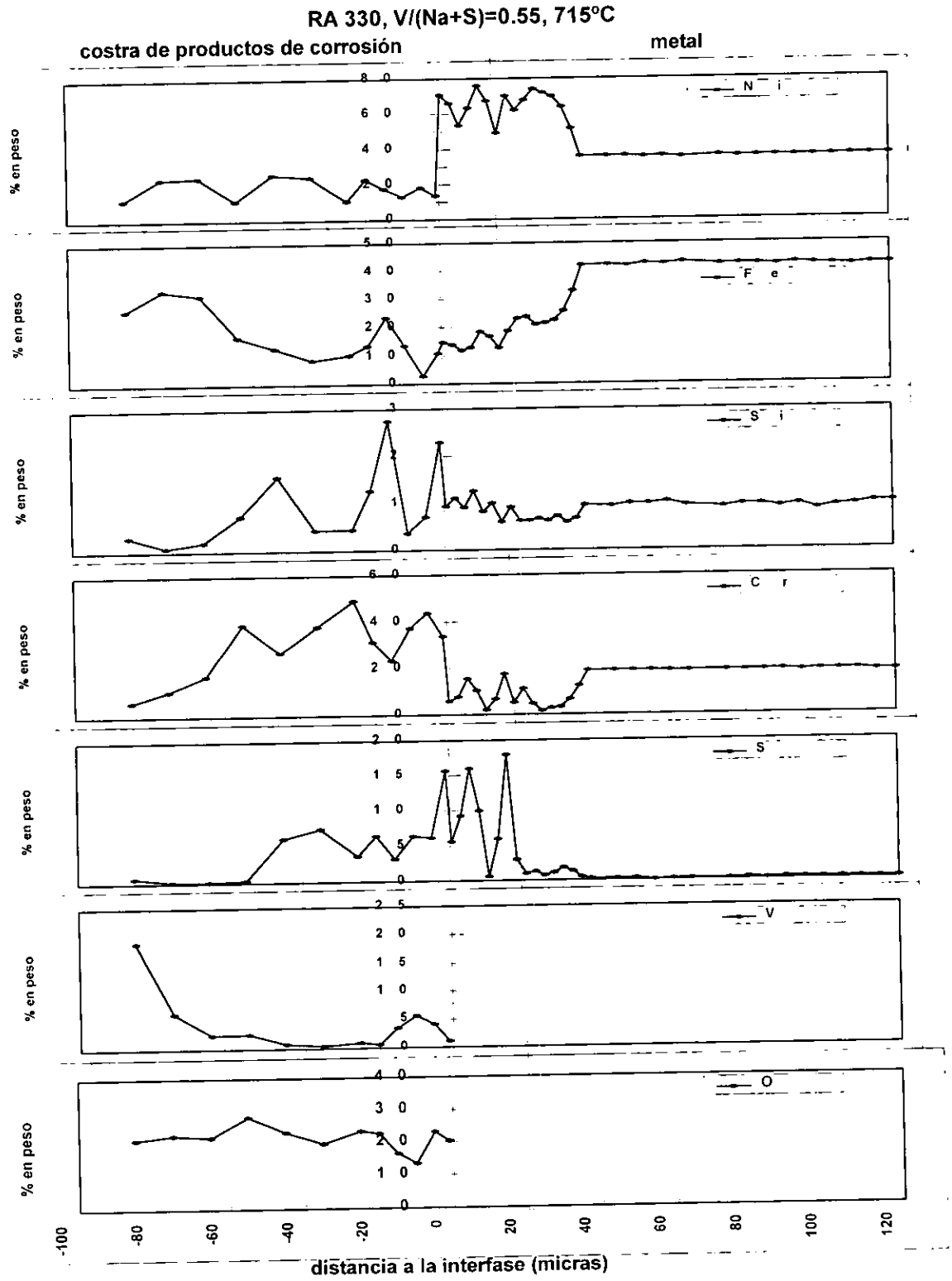

RA 330, V/(Na+S)=0.55, 715°C
costra de productos de corrosión
metal
Ni
Fe
Si
Cr
S
V
O
% en peso
distancia a la interfase (micras)
-100
-80
-60
-40
-20
0
20
40
60
80
100
120

Figura D.3

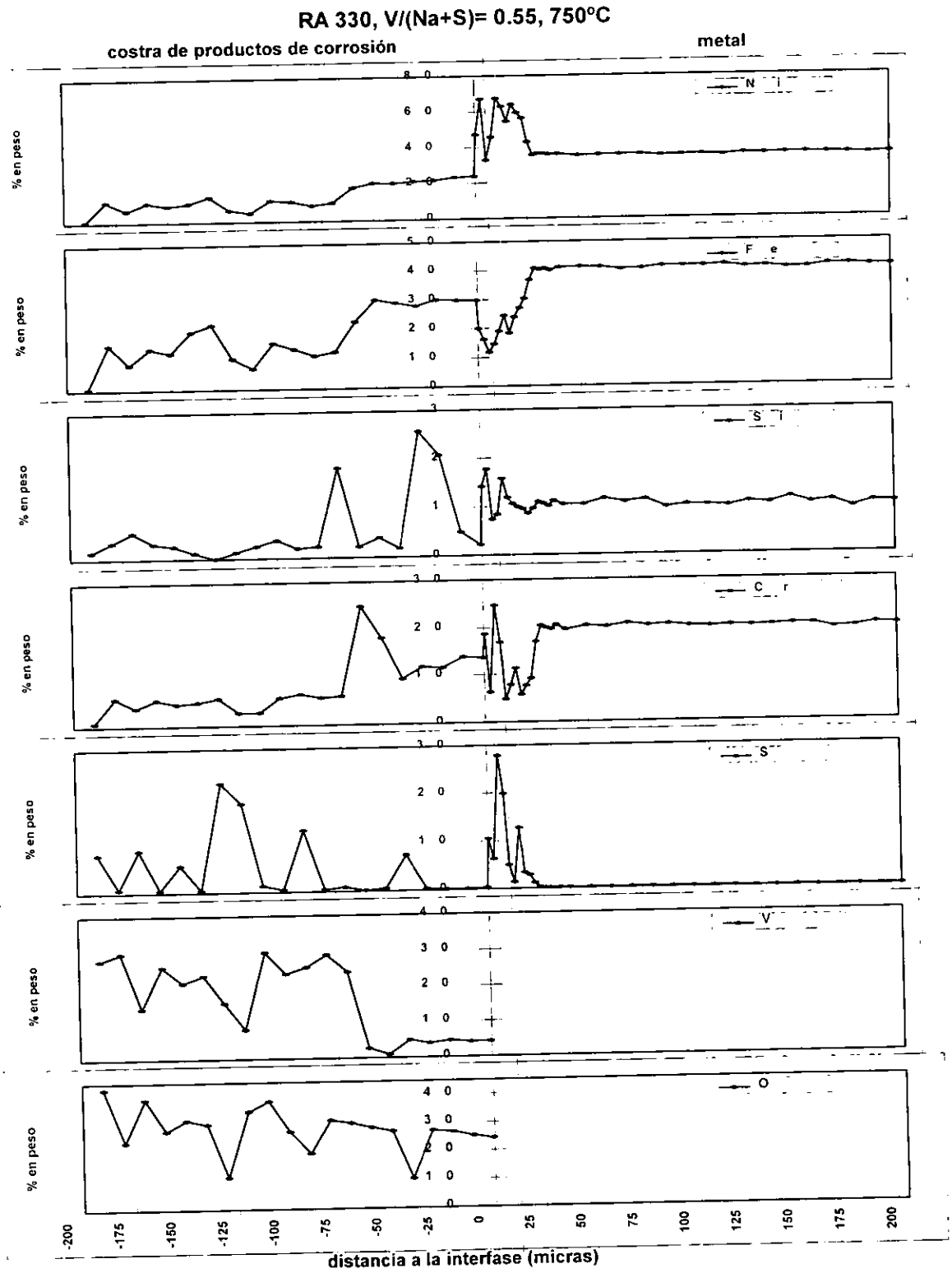

RA 330, V/(Na+S)= 0.55, 750°C
costra de productos de corrosión
metal
N i
F e
S i
C r
S
V
O
% en peso
-200
-175
-150
-125
-100
-75
-50
-25
0
25
50
75
100
125
150
175
200
distancia a la interfase (micras)

Figura D.4

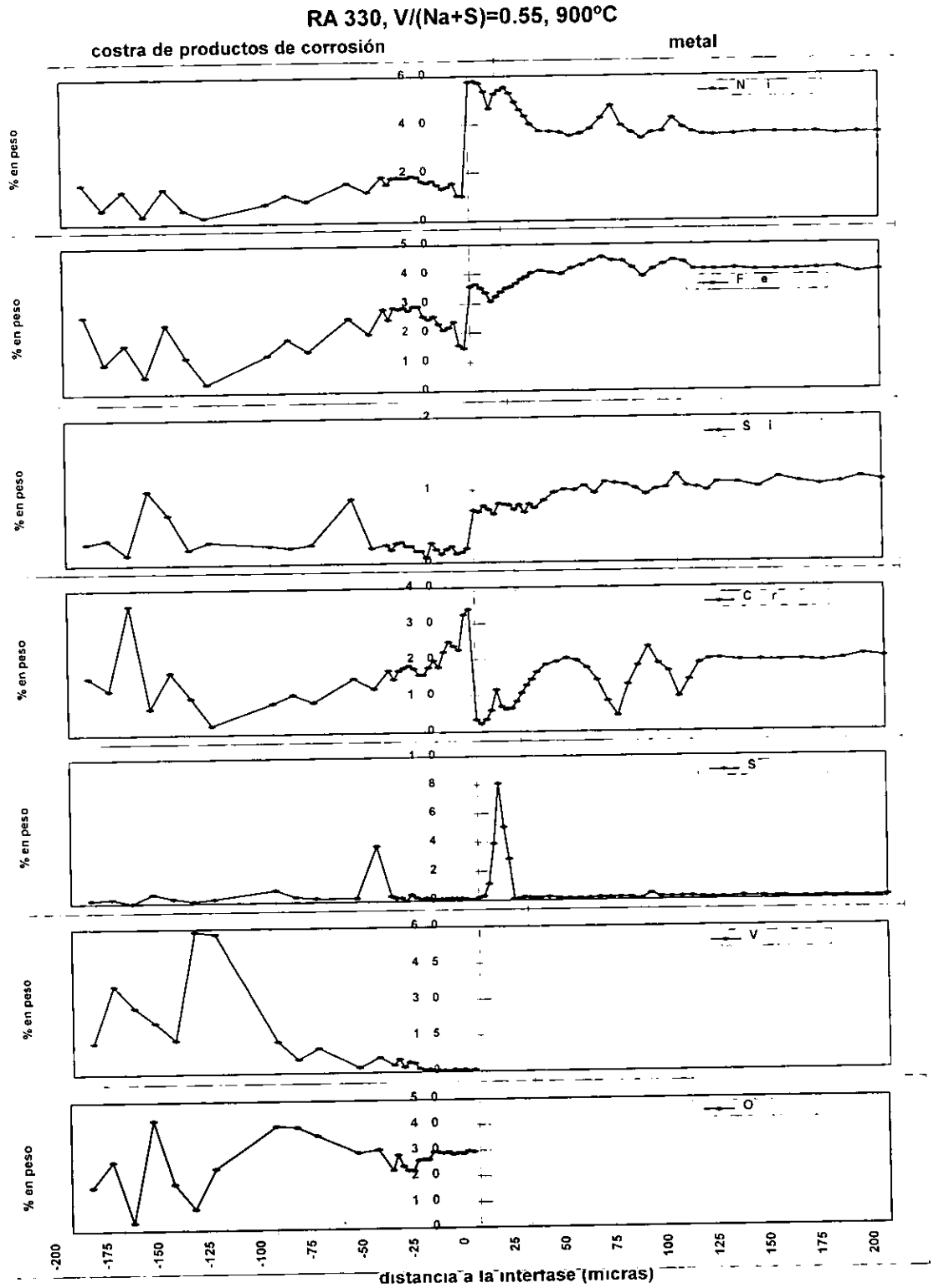

RA 330, V/(Na+S)=0.55, 900°C
costra de productos de corrosión
metal
Ni
Fe
Si
Cr
S
V
O
% en peso
distancia a la interfase (micras)
-200
-175
-150
-125
-100
-75
-50
-25
0
25
50
75
100
125
150
175
200

Figura D.5

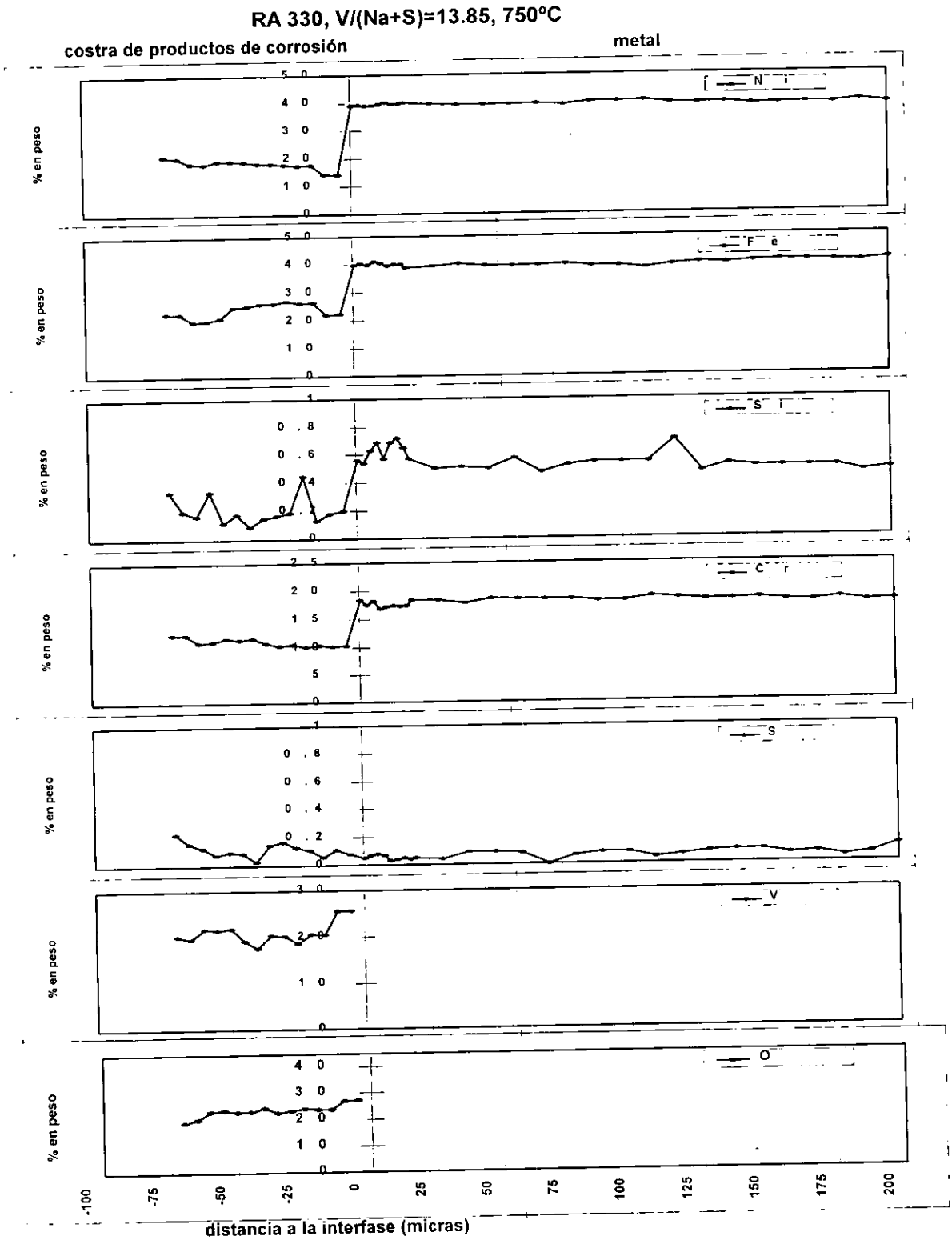

RA 330, V/(Na+S)=13.85, 750°C
costra de productos de corrosión
metal
N i
F e
S
C r
S
V
O
% en peso
distancia a la interfase (micras)

Figura D.6

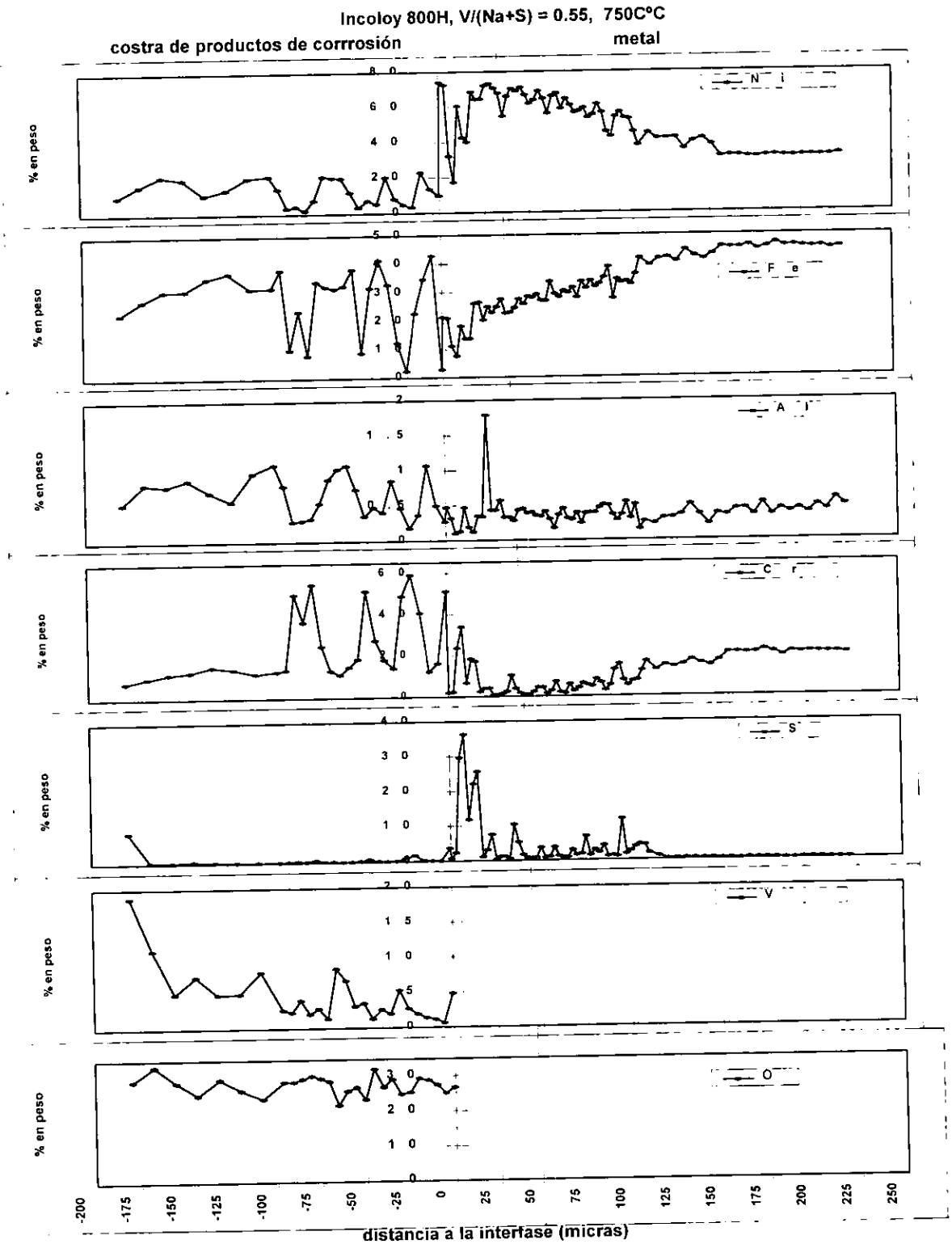

Incoloy 800H, V/(Na+S) = 0.55, 750C°C
costra de productos de corrrosión
metal
% en peso
N i
F e
A l
C r
S
V
O
-200
-175
-150
-125
-100
-75
-50
-25
0
25
50
75
100
125
150
175
200
225
250
distancia a la interfase (micras)

Figura D.7

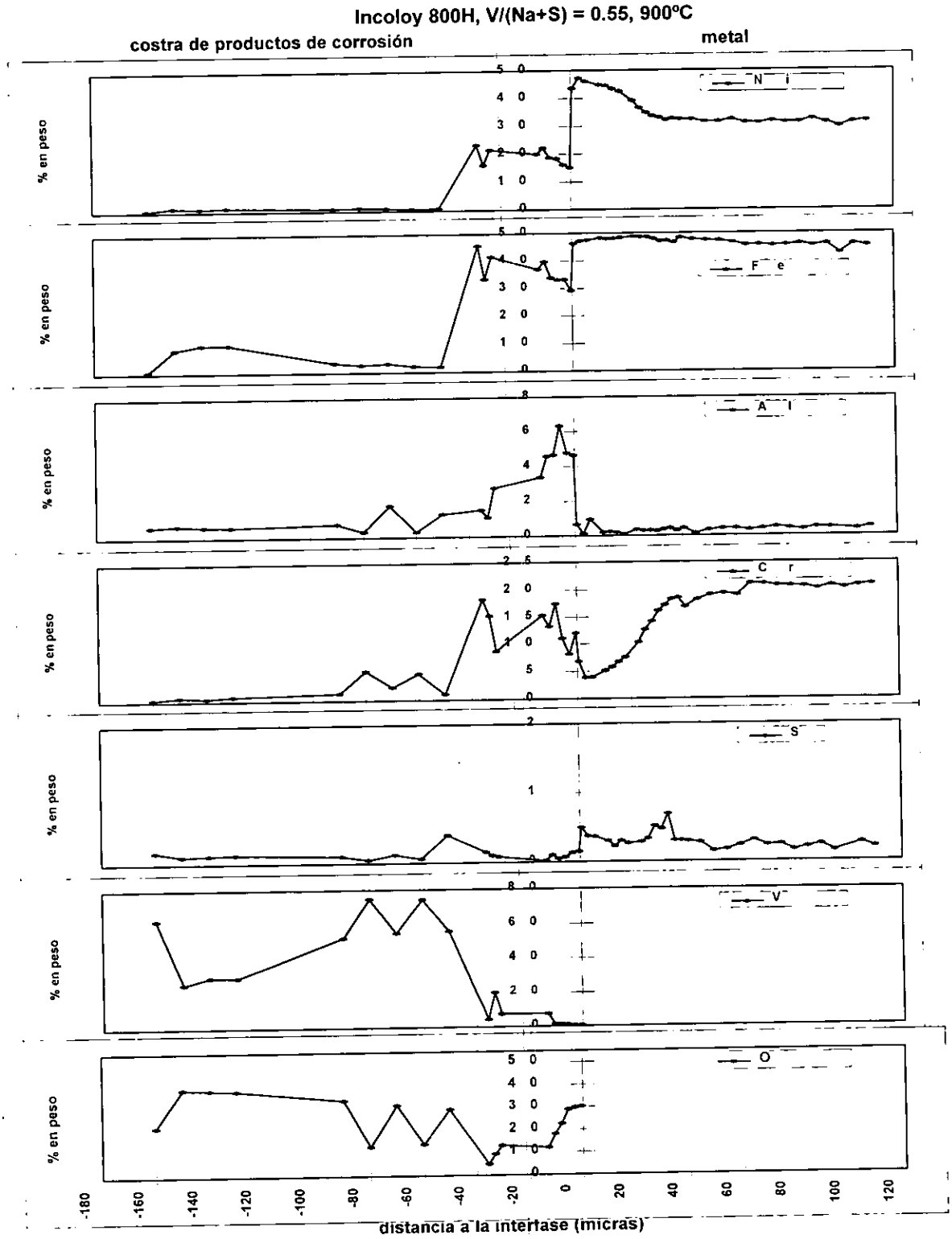

Incoloy 800H, V/(Na+S) = 0.55, 900ºC
costra de productos de corrosión
metal
% en peso
N i
F e
A l
C r
S
V
O
distancia a la interfase (micras)

Figura D.8

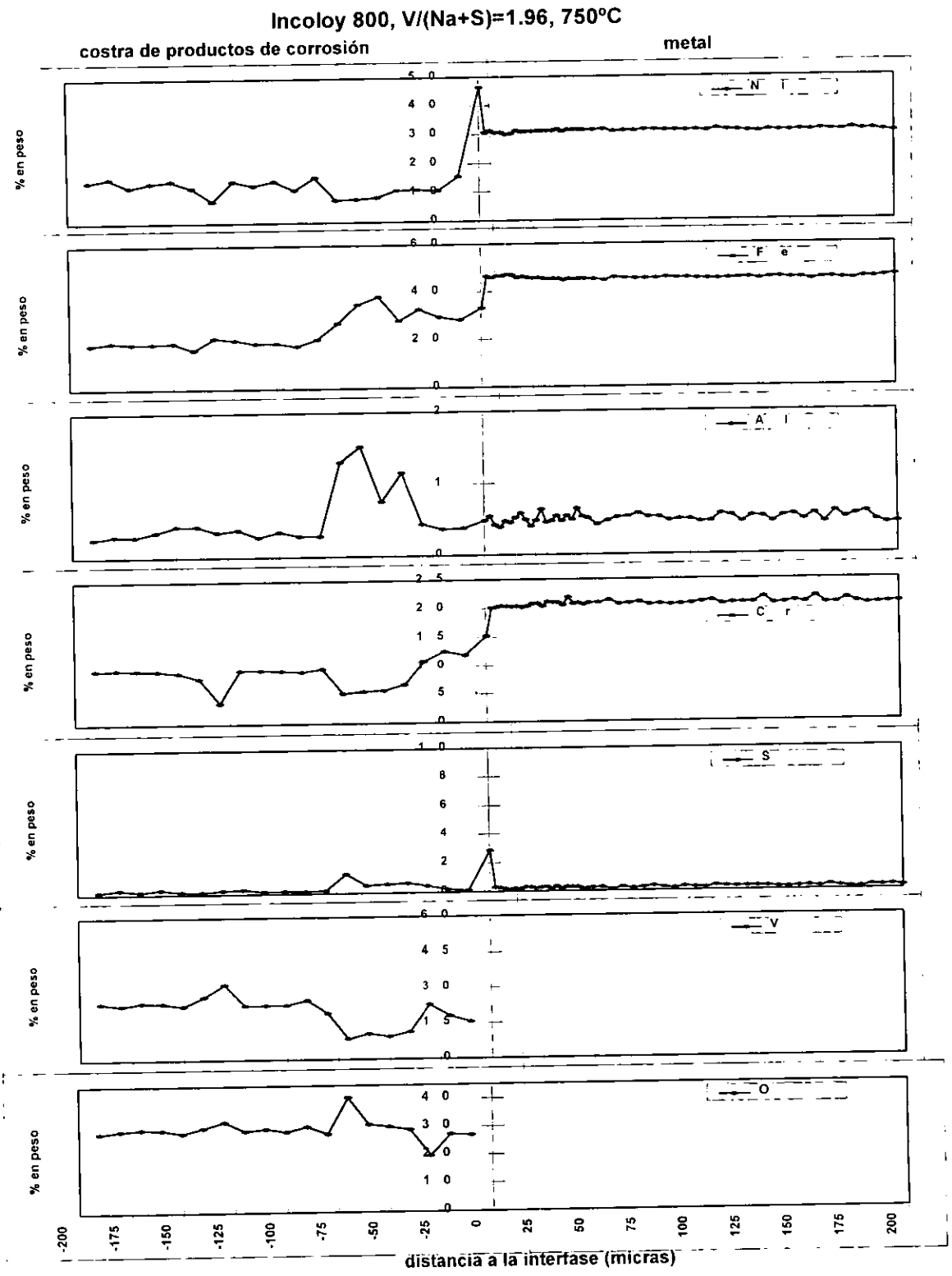

Incoloy 800, V/(Na+S)=1.96, 750°C
costra de productos de corrosión
metal
N i
F e
A l
C r
S
V
O
% en peso
distancia a la interfase (micras)

Figura D.9

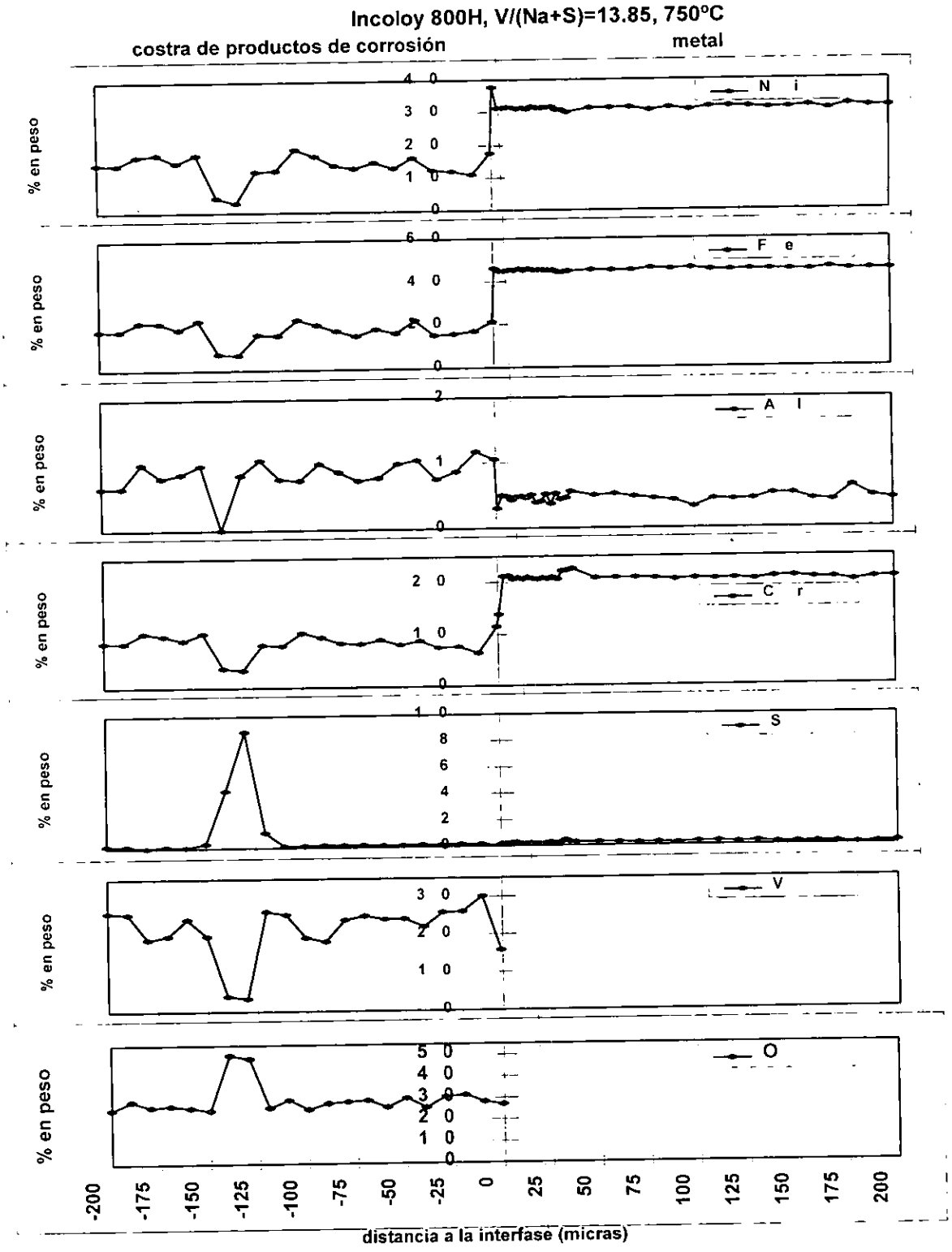

Incoloy 800H, V/(Na+S)=13.85, 750°C
costra de productos de corrosión
metal
% en peso
N i
F e
A l
C r
S
V
O
distancia a la interfase (micras)

Figura D.10

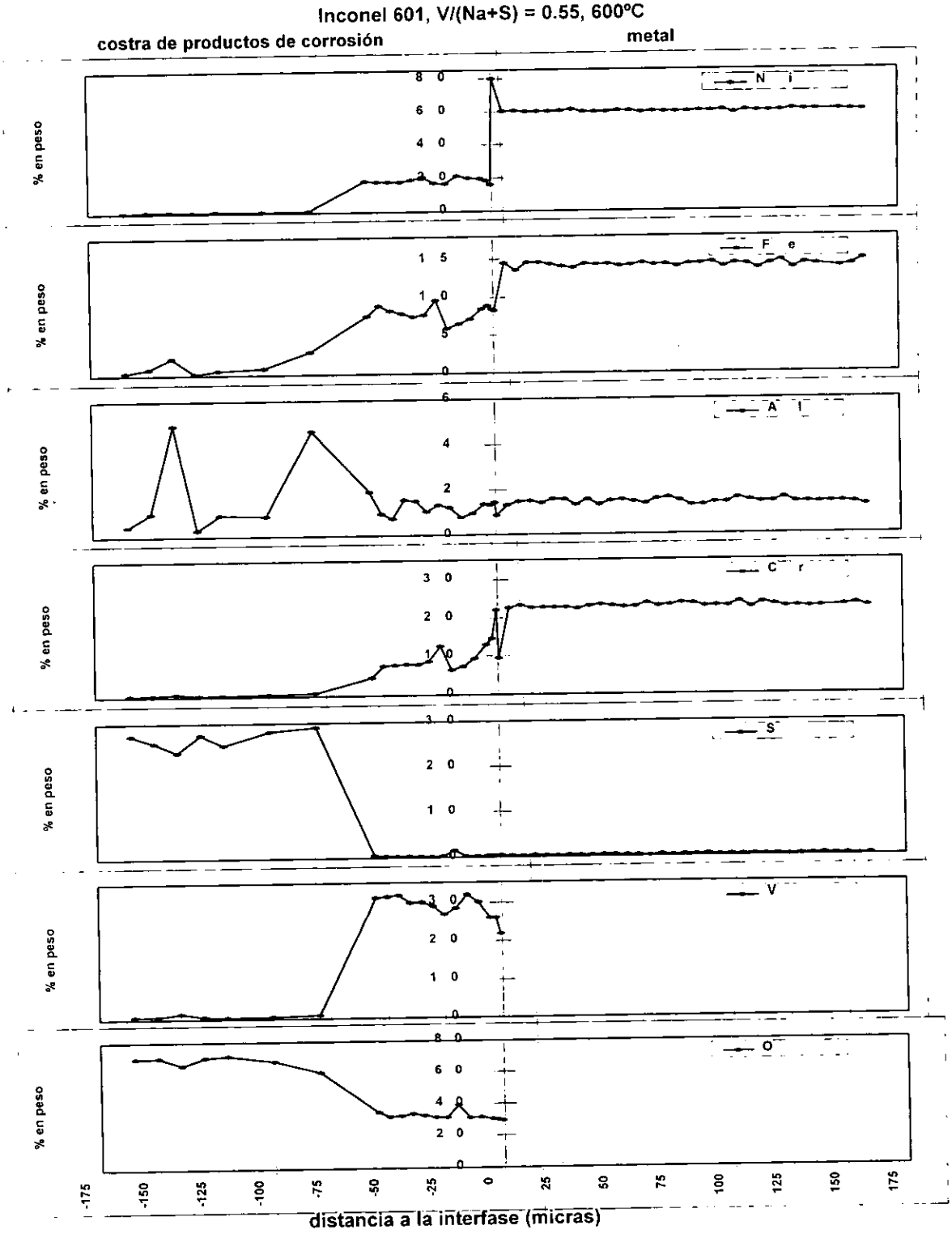

Inconel 601, V/(Na+S) = 0.55, 600ºC
costra de productos de corrosión
metal
Ni
Fe
Al
Cr
S
V
O
% en peso
distancia a la interfase (micras)

Figura D.11

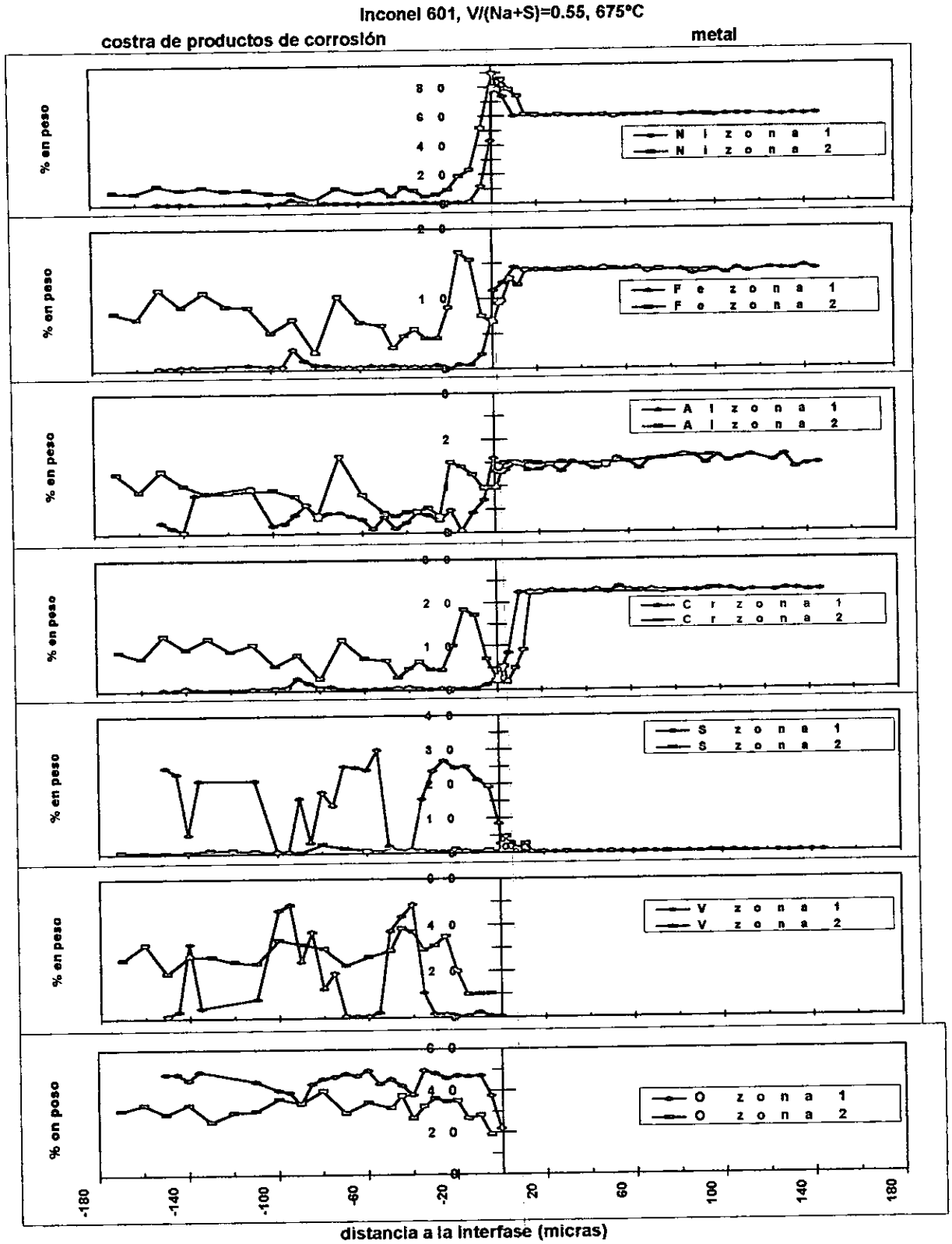

Inconel 601, V/(Na+S)=0.55, 675°C
costra de productos de corrosión
metal
% en peso
Ni zona 1
Ni zona 2
Fe zona 1
Fe zona 2
Al zona 1
Al zona 2
Cr zona 1
Cr zona 2
S zona 1
S zona 2
V zona 1
V zona 2
O zona 1
O zona 2
% en peso
-180
-140
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
distancia a la interfase (micras)

Figura D.12

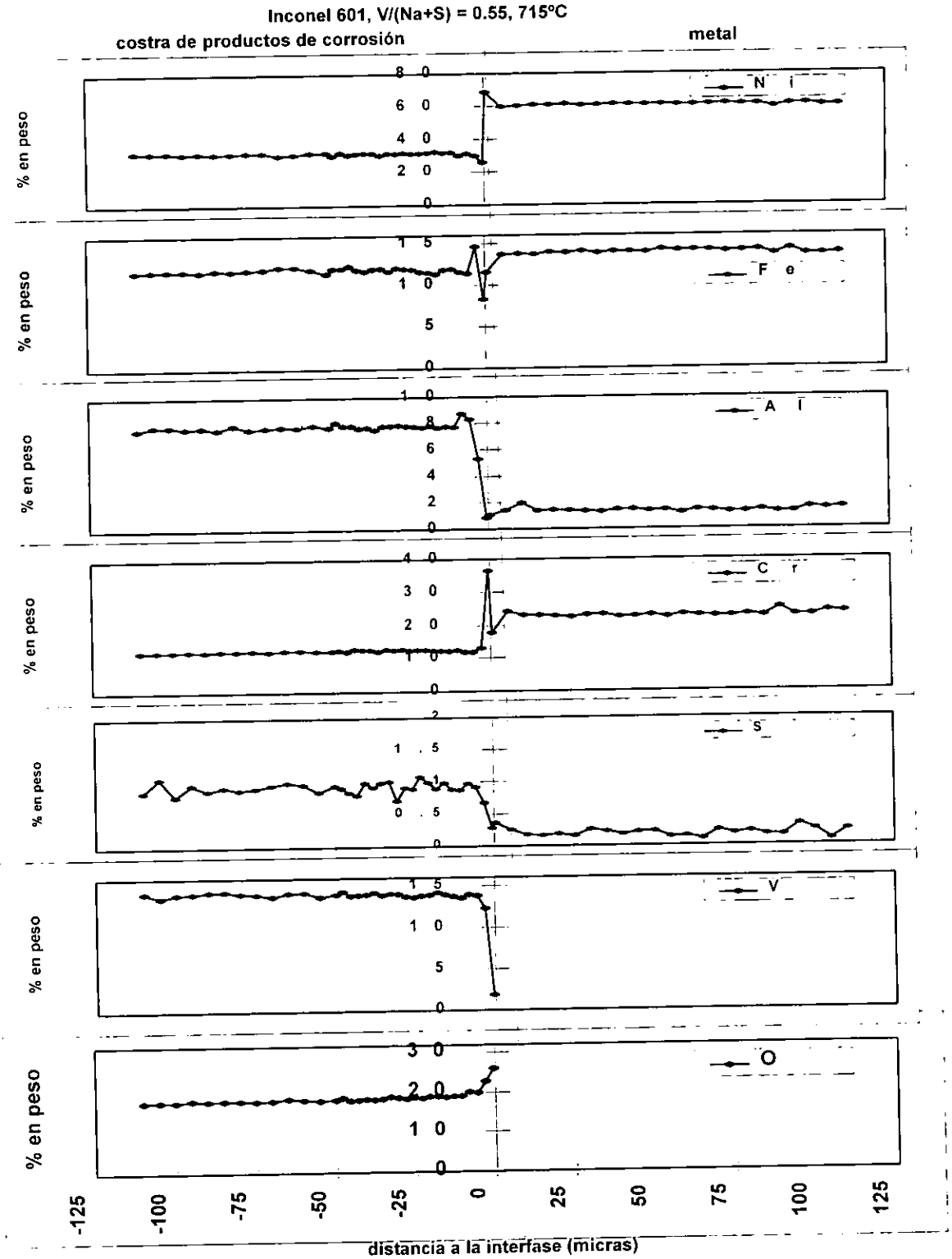

Inconel 601, V/(Na+S) = 0.55, 715°C
costra de productos de corrosión
metal
% en peso
Ni
Fe
Al
Cr
S
V
O
distancia a la interfase (micras)

Figura D.13

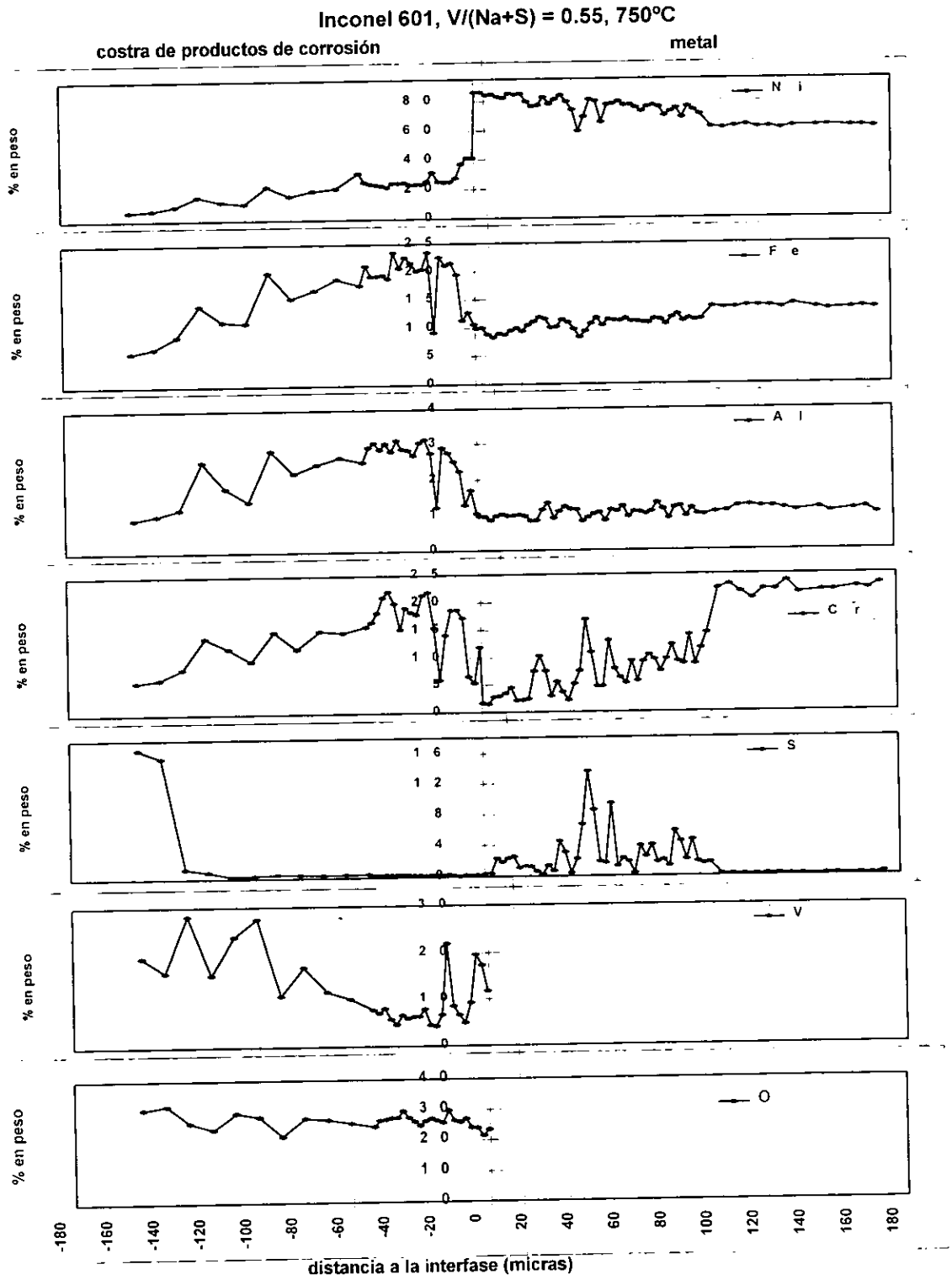

Inconel 601, V/(Na+S) = 0.55, 750°C
costra de productos de corrosión
metal
Ni
Fe
Al
Cr
S
V
O
% en peso
distancia a la interfase (micras)

Figura D.14

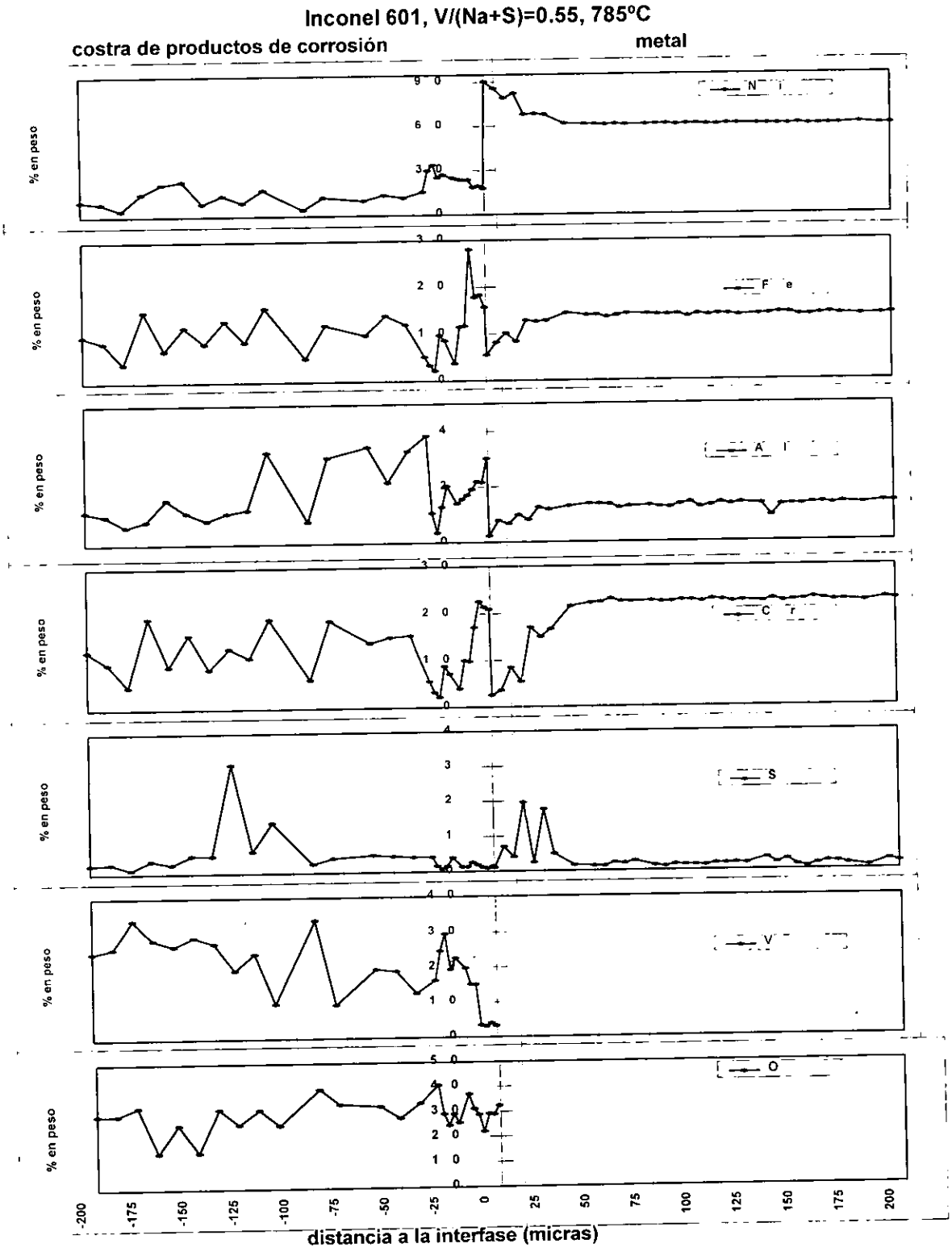

Inconel 601, V/(Na+S)=0.55, 785°C
costra de productos de corrosión
metal
% en peso
N i
F e
A l
C r
S
V
O
-200
-175
-150
-125
-100
-75
-50
-25
0
25
50
75
100
125
150
175
200
distancia a la interfase (micras)

Figura D.15

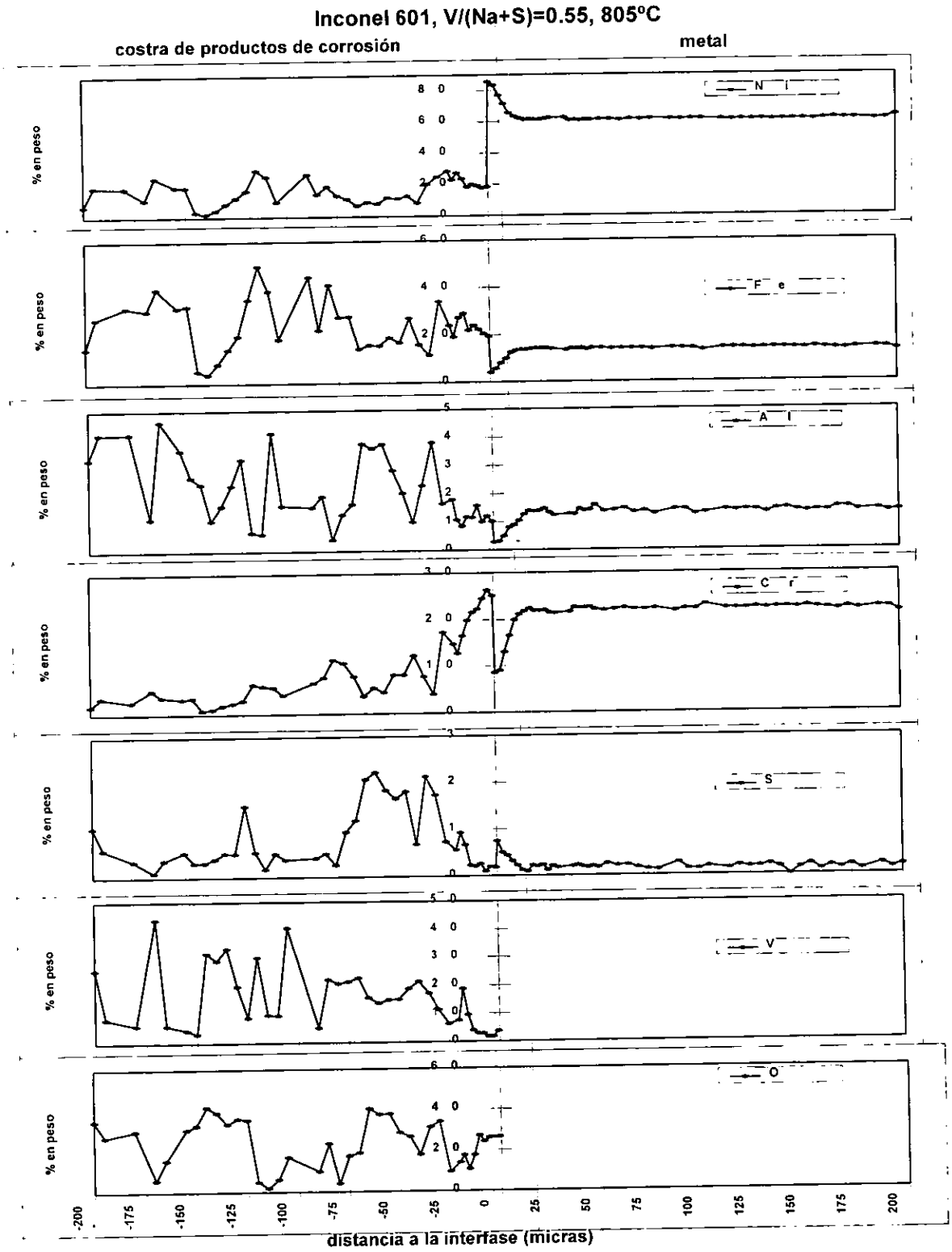

Inconel 601, V/(Na+S)=0.55, 805°C
costra de productos de corrosión
metal
% en peso
N i
F e
A l
C r
S
V
O
-200
-175
-150
-125
-100
-75
-50
-25
0
25
50
75
100
125
150
175
200
distancia a la interfase (micras)

Figura D.16

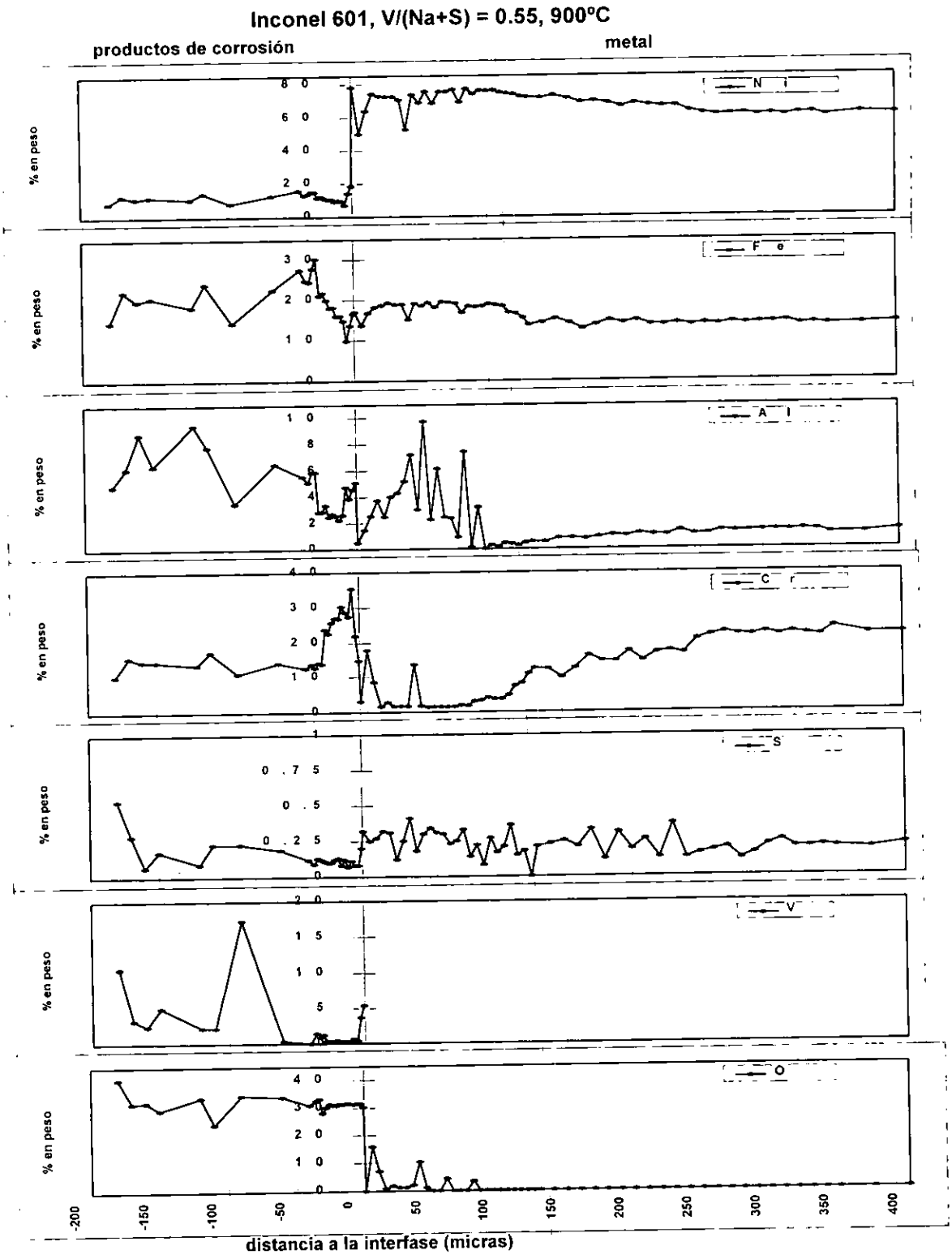

Inconel 601, V/(Na+S) = 0.55, 900ºC
productos de corrosión
metal
% en peso
N i
F e
A l
C
S
V
O
distancia a la interfase (micras)

Figura D.17

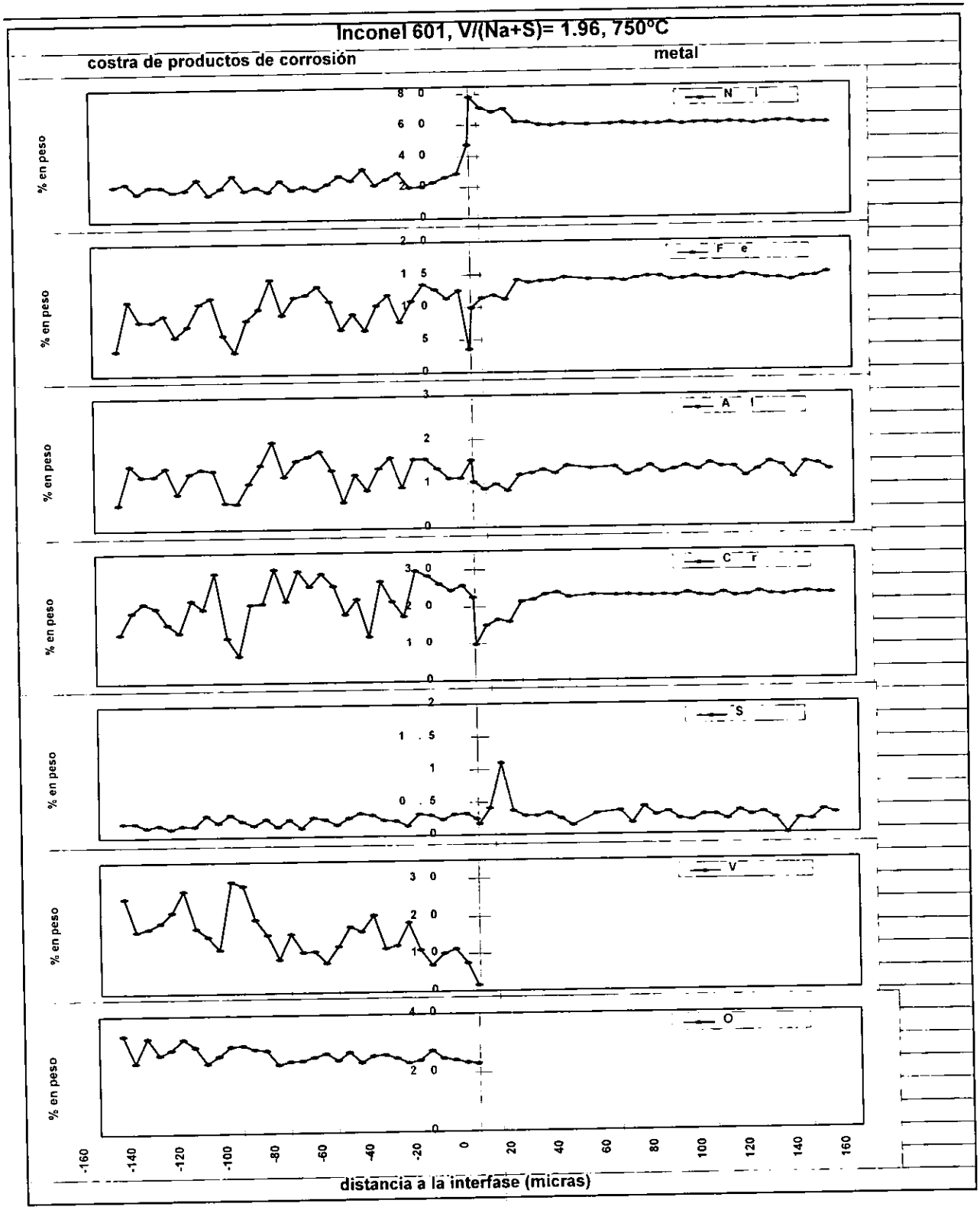

Inconel 601, V/(Na+S)= 1.96, 750°C
costra de productos de corrosión
metal
N i
F e
A l
C r
S
V
O
% en peso
distancia a la interfase (micras)

Figura D.18

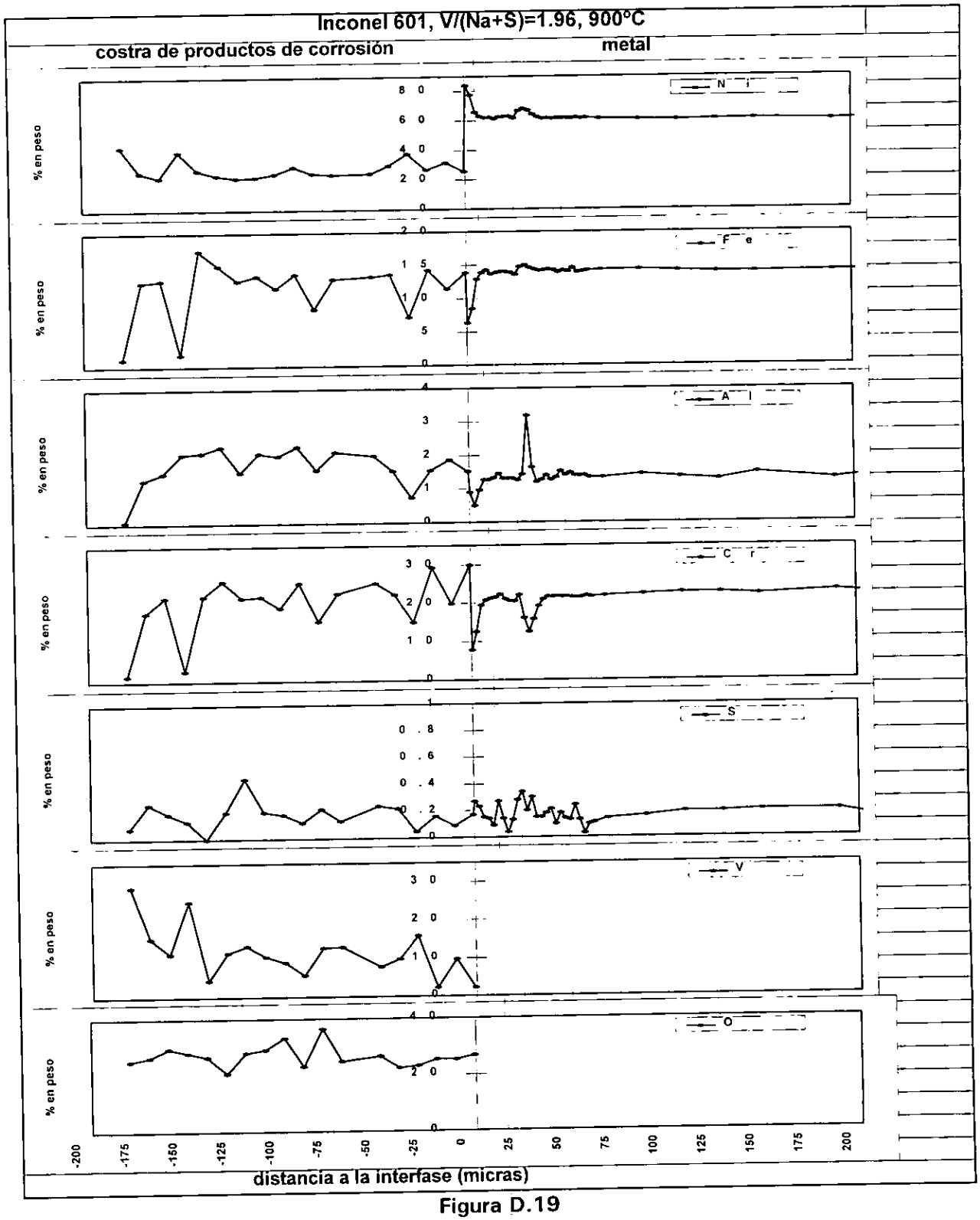

Inconel 601, V/(Na+S)=1.96, 900°C
costra de productos de corrosión
metal
Ni
Fe
Al
Cr
S
V
O
% en peso
distancia a la interfase (micras)

Figura D.19

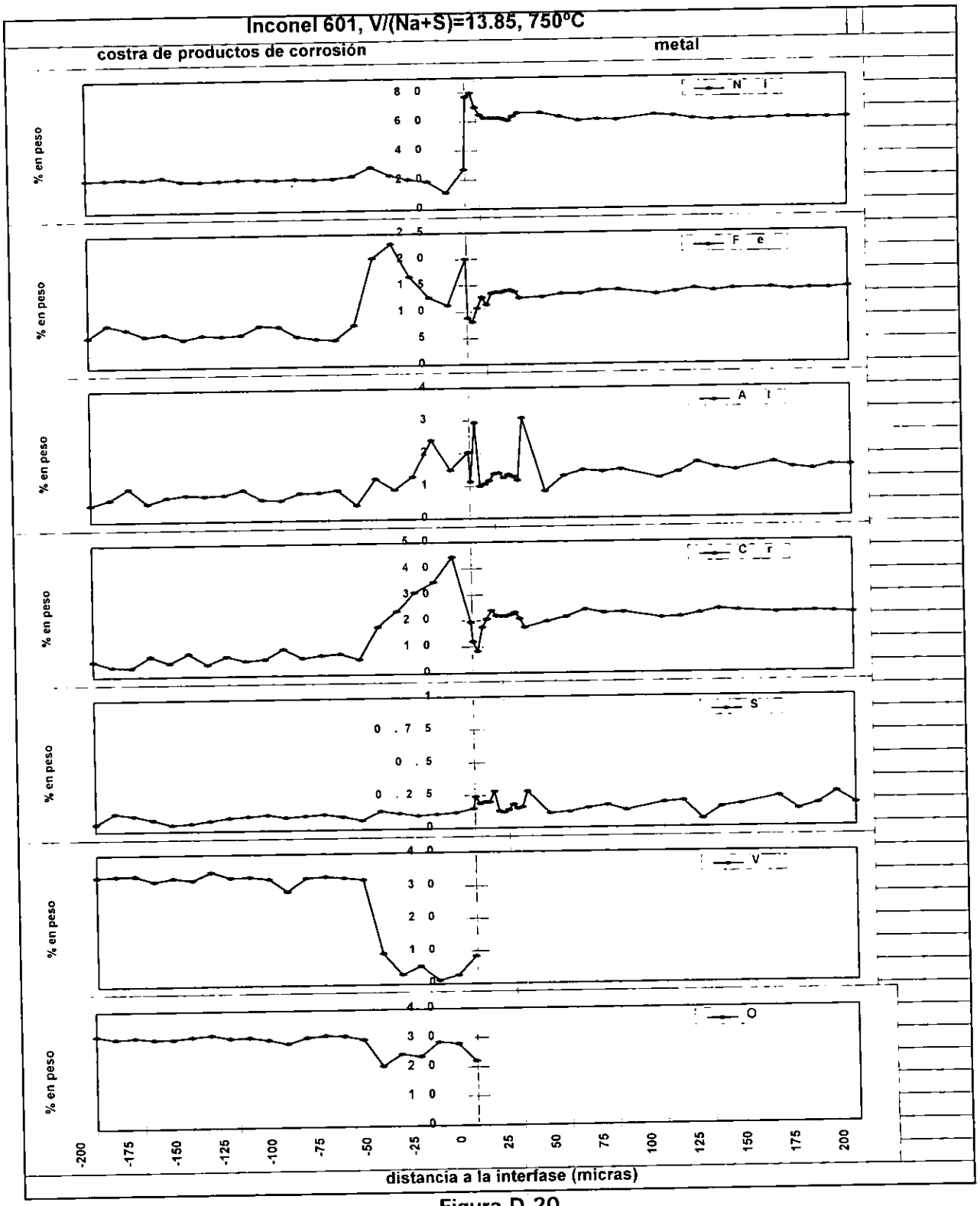

Inconel 601, V/(Na+S)=13.85, 750ºC
costra de productos de corrosión
metal
Ni
Fe
Al
Cr
S
V
O
% en peso
-200 -175 -150 -125 -100 -75 -50 -25 0 25 50 75 100 125 150 175 200
distancia a la interfase (micras)

Figura D.20

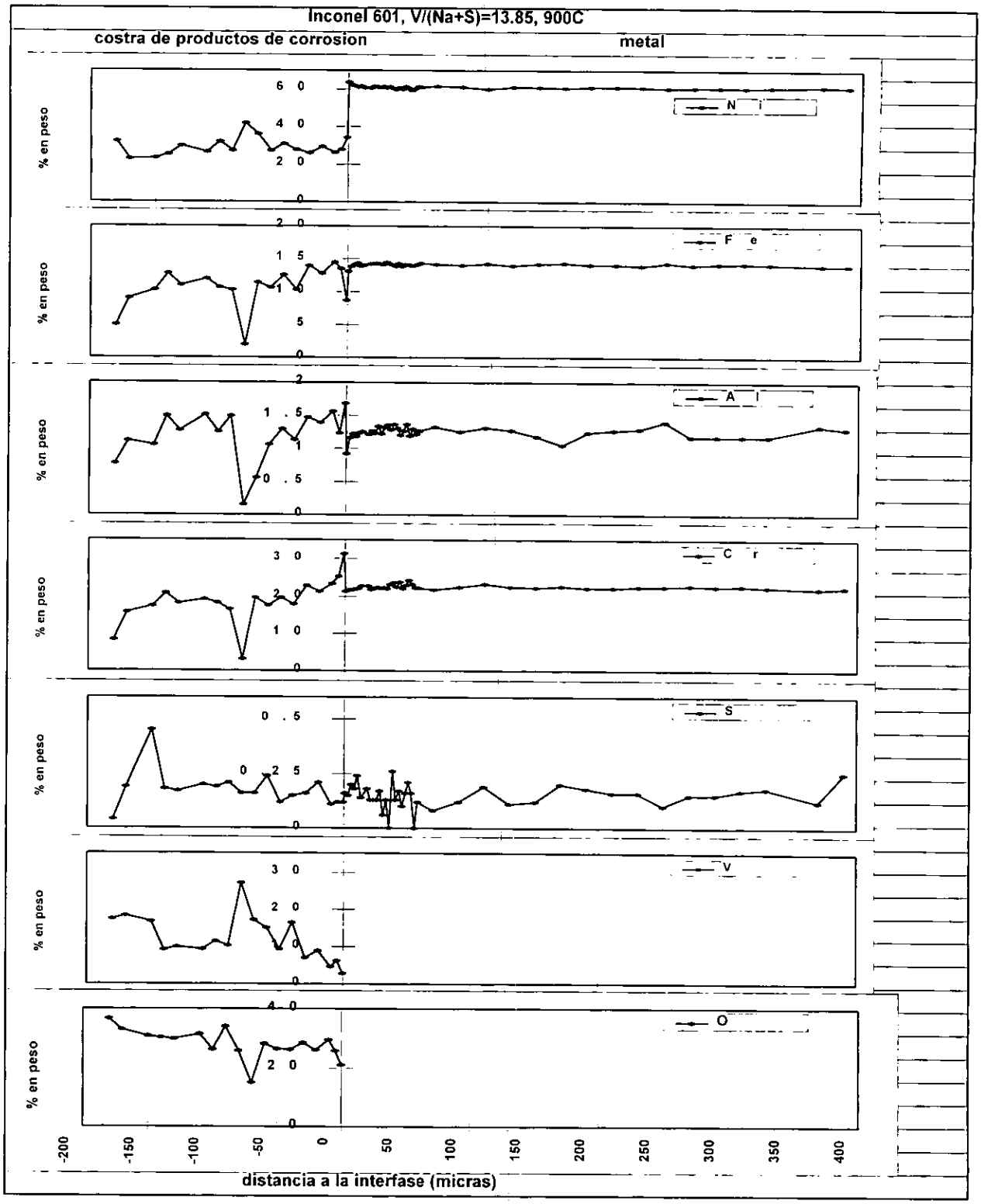

Inconel 601, V/(Na+S)=13.85, 900C
costra de productos de corrosion
metal
% en peso
N i
F e
A l
C r
S
V
O
-200
-150
-100
-50
0
50
100
150
200
250
300
350
400
distancia a la interfase (micras)

Figura D.21

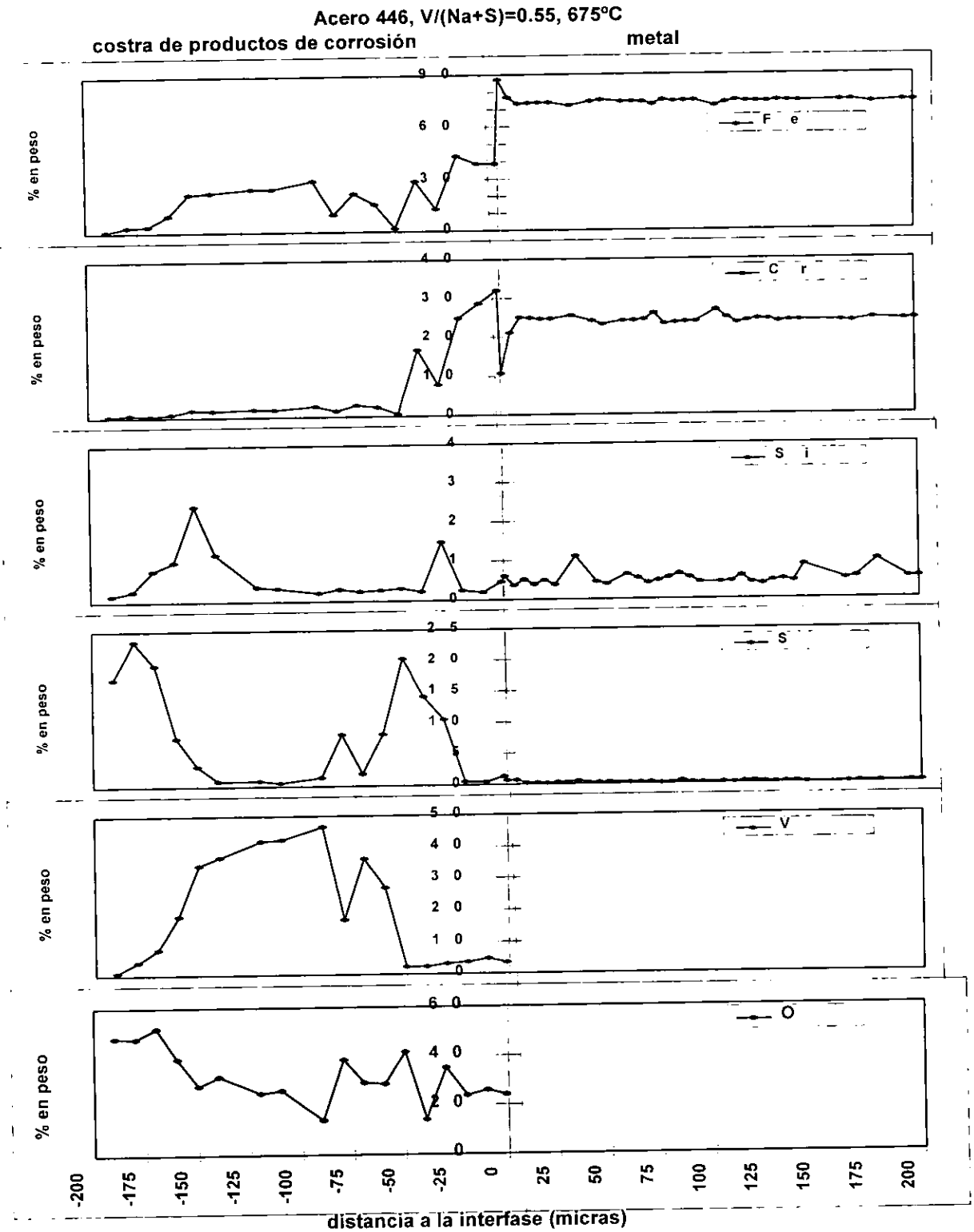

Acero 446, V/(Na+S)=0.55, 675°C
costra de productos de corrosión
metal
% en peso
Fe
Cr
Si
S
V
O
distancia a la interfase (micras)

Figura D.22

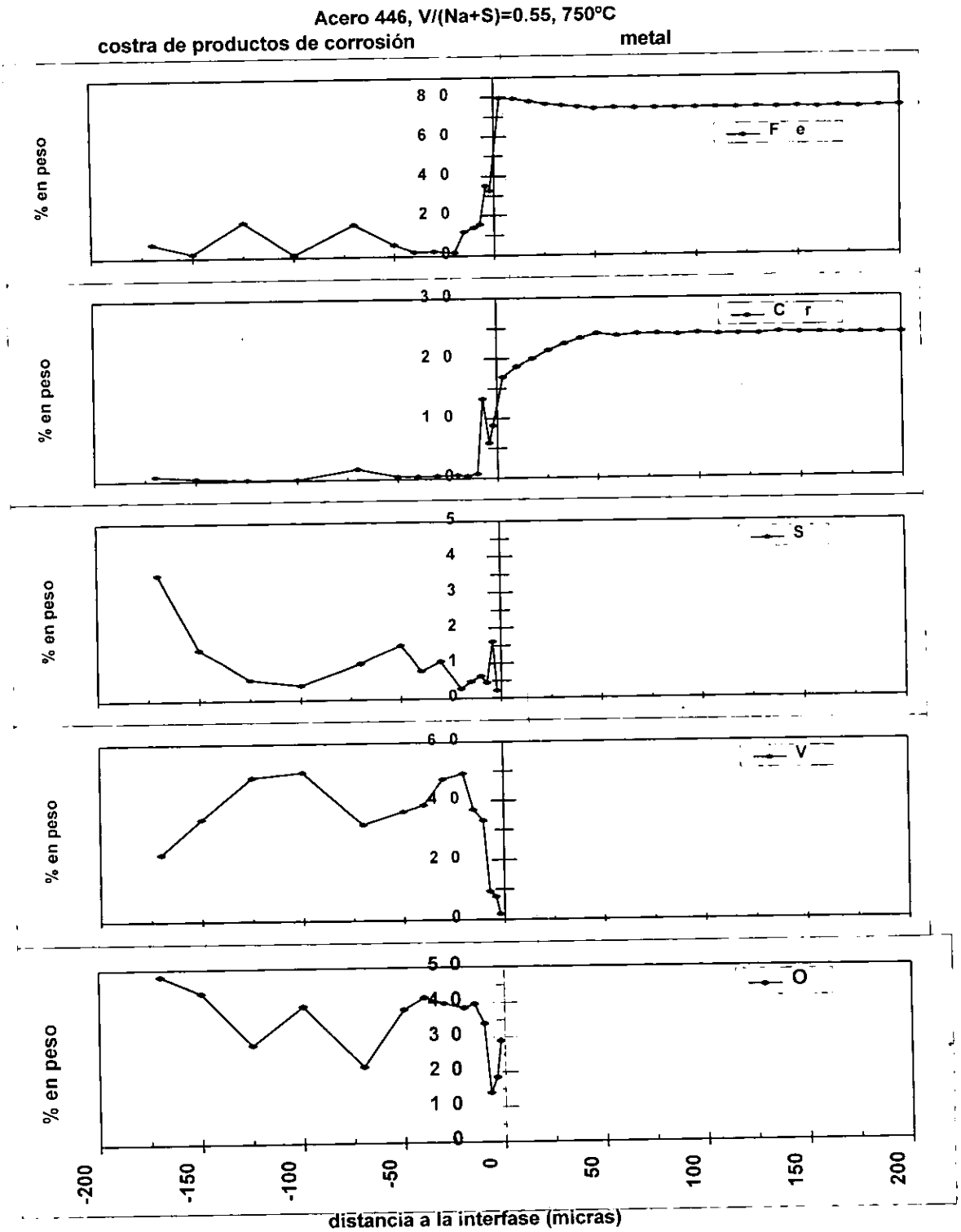

Acero 446, V/(Na+S)=0.55, 750°C
costra de productos de corrosión
metal
% en peso
Fe
Cr
S
V
O
distancia a la interfase (micras)

Figura D.23

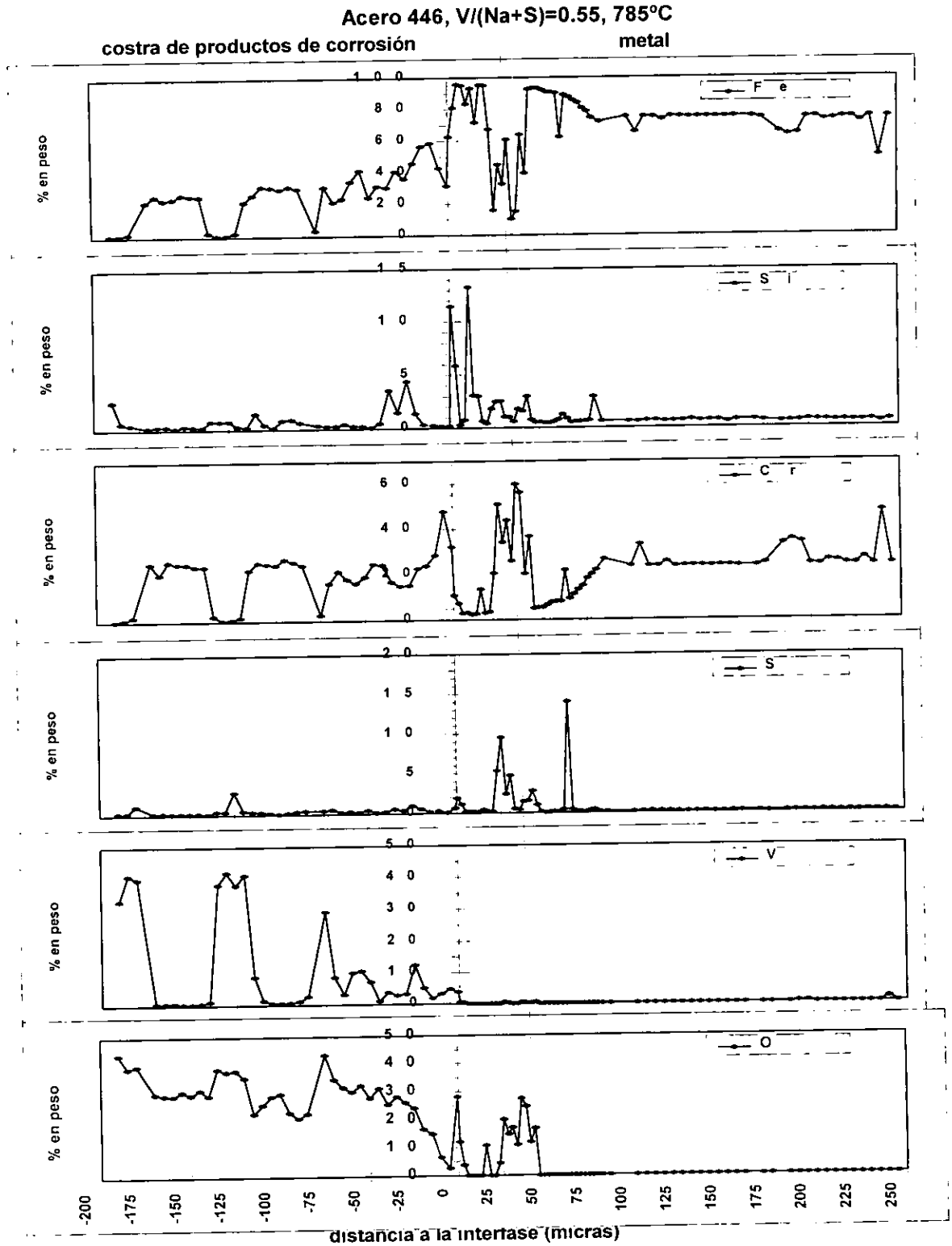

Acero 446, V/(Na+S)=0.55, 785°C
costra de productos de corrosión
metal
Fe
Si
Cr
S
V
O
% en peso
distancia a la interfase (micras)

Figura D.24

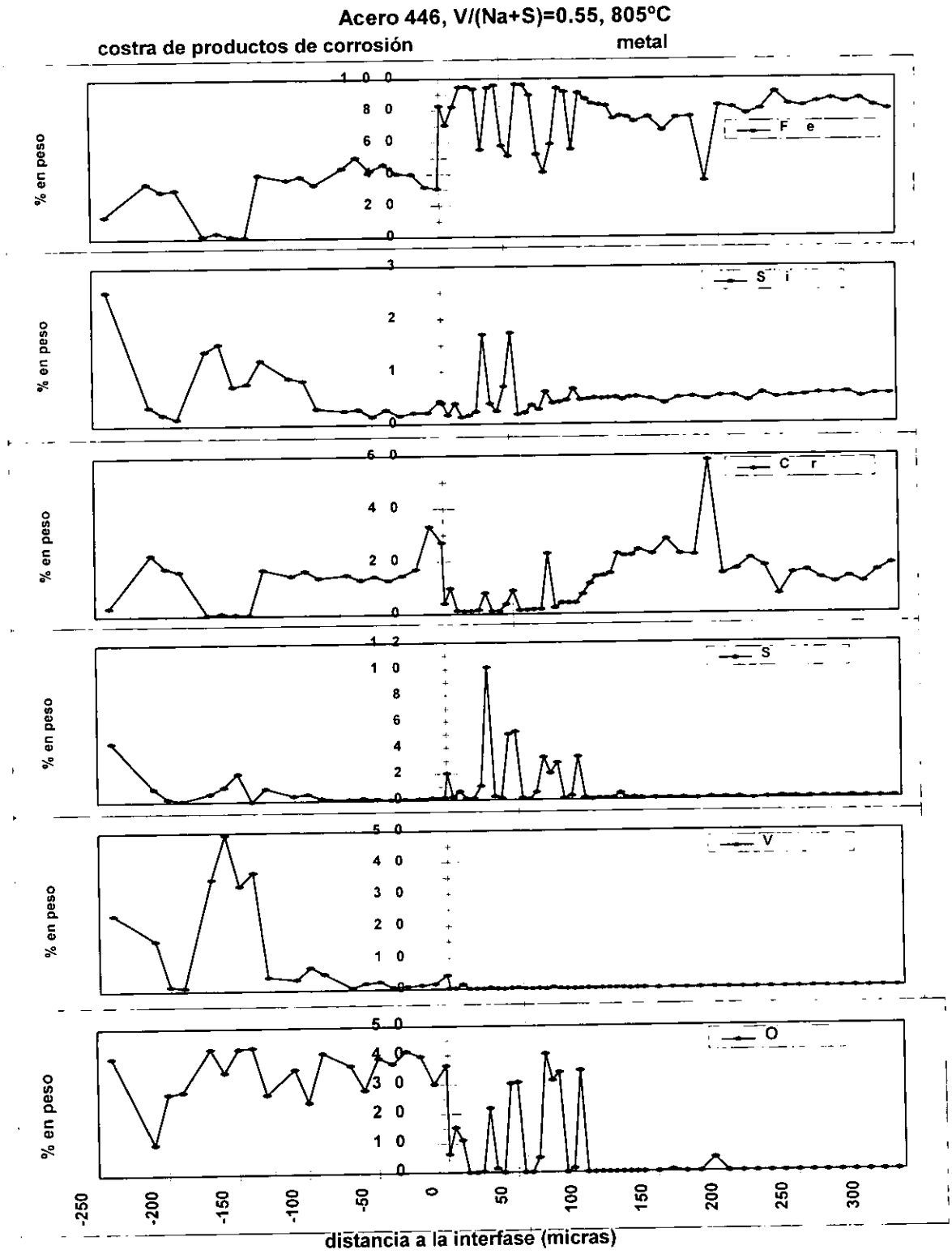

Acero 446, V/(Na+S)=0.55, 805°C
costra de productos de corrosión
metal
% en peso
Fe
Si
Cr
S
V
O
distancia a la interfase (micras)

Figura D.25

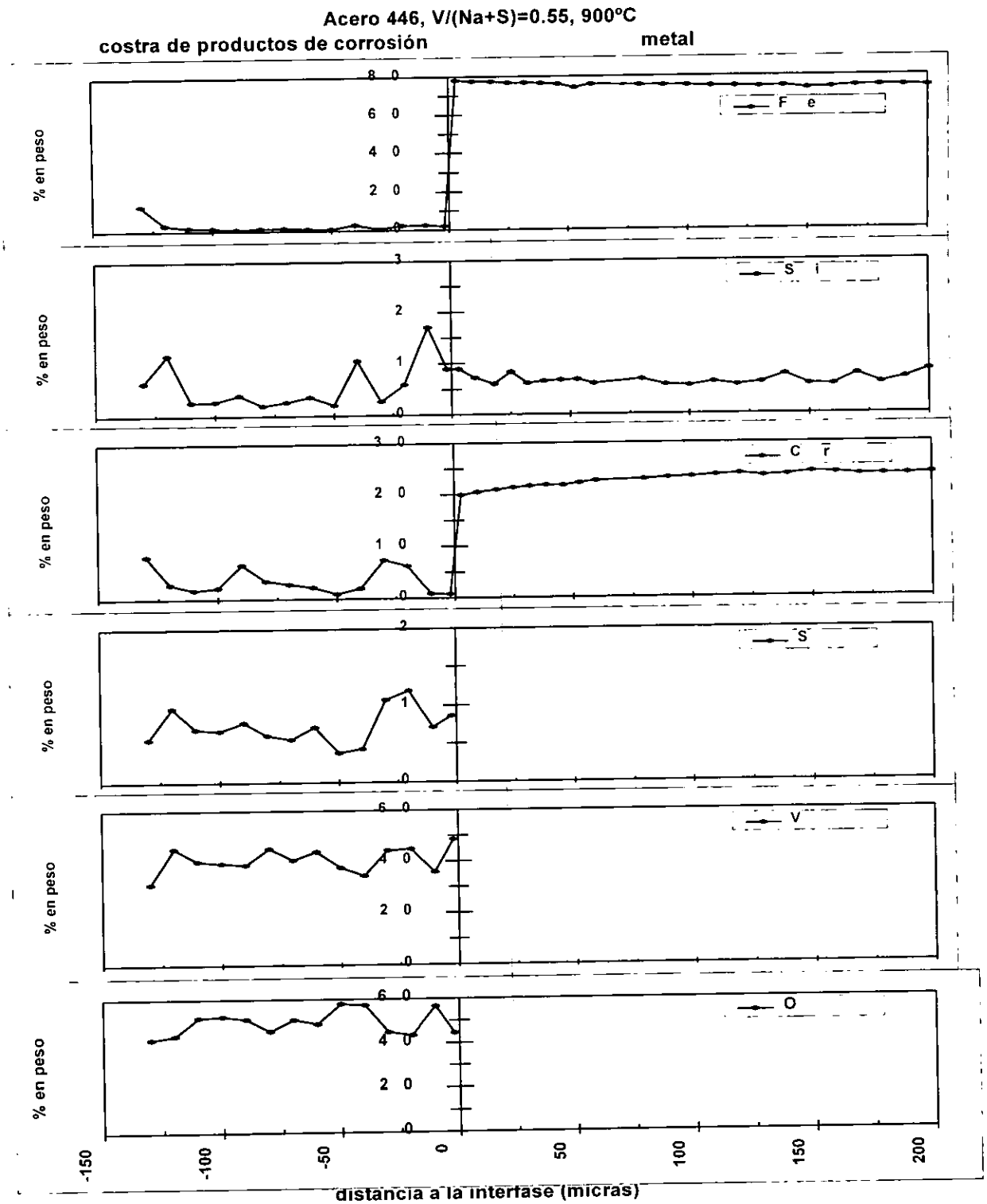

Acero 446, V/(Na+S)=0.55, 900°C
costra de productos de corrosión
metal
Fe
Si
Cr
S
V
O
% en peso
distancia a la interfase (micras)
-150
-100
-50
0
50
100
150
200

Figura D.26

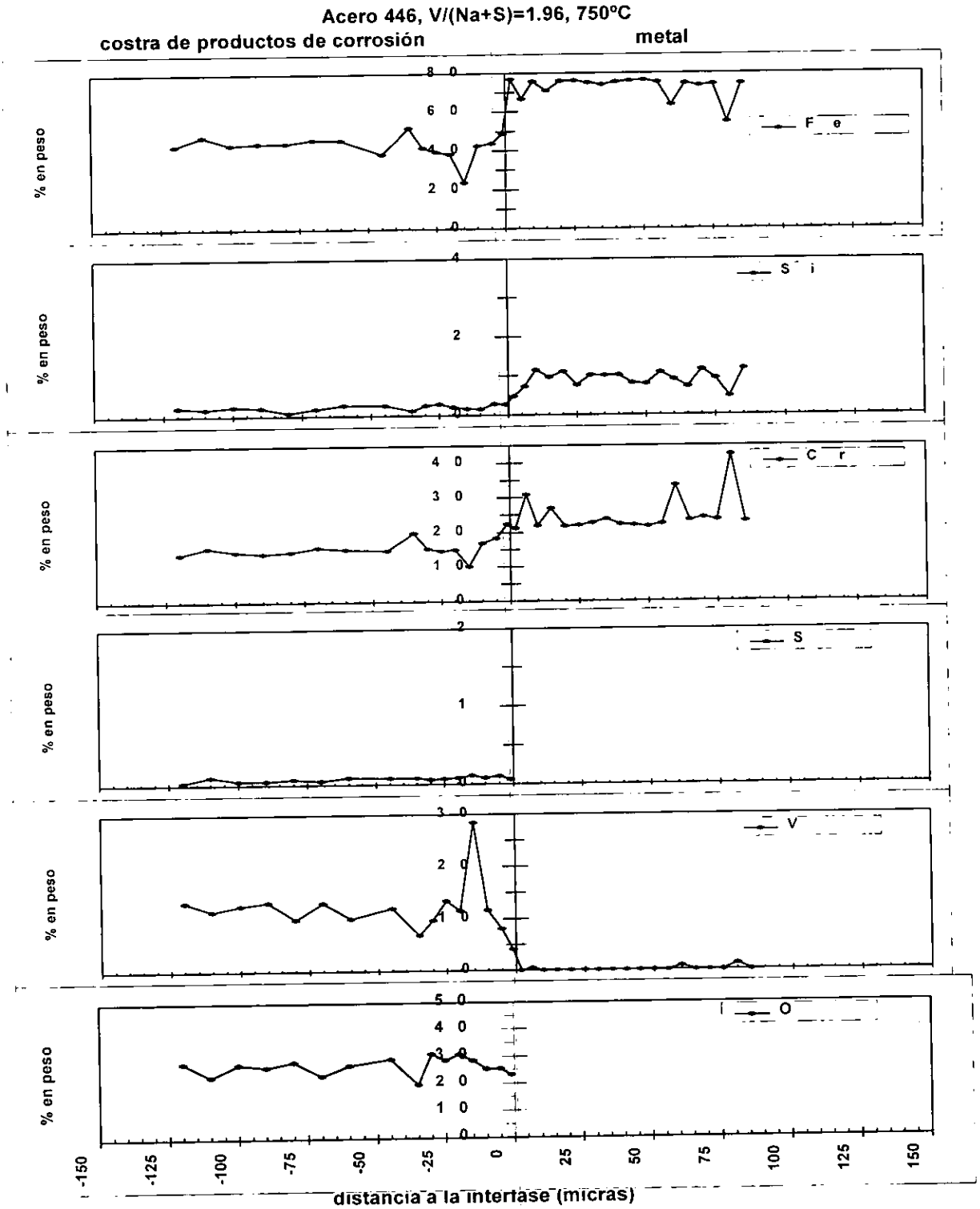

Acero 446, V/(Na+S)=1.96, 750ºC
costra de productos de corrosión
metal
% en peso
Fe
Si
Cr
S
V
O
distancia a la interfase (micras)

Figura D.27

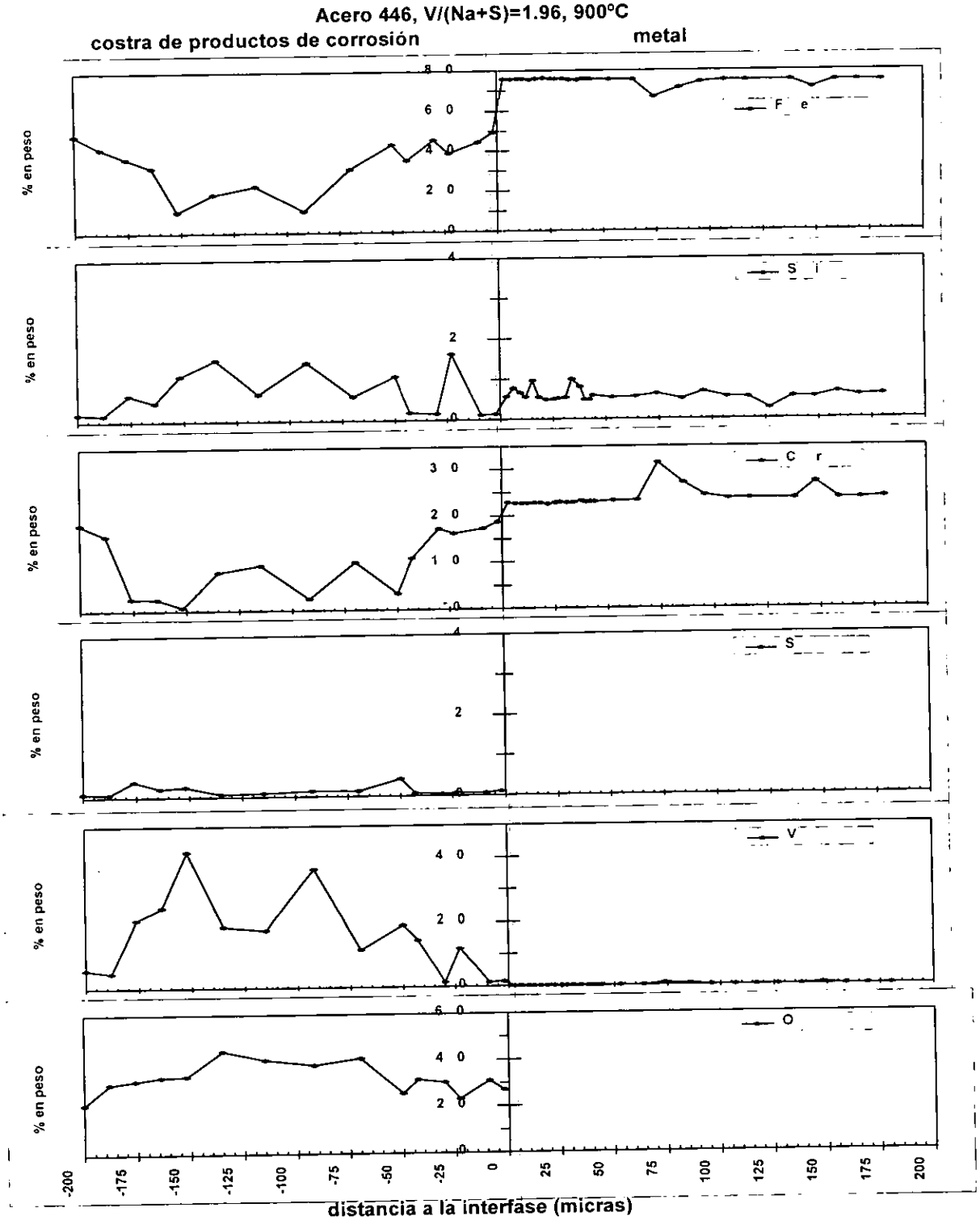

Acero 446, V/(Na+S)=1.96, 900°C
costra de productos de corrosión
metal
% en peso
Fe
Si
Cr
S
V
O
distancia a la interfase (micras)

Figura D.28

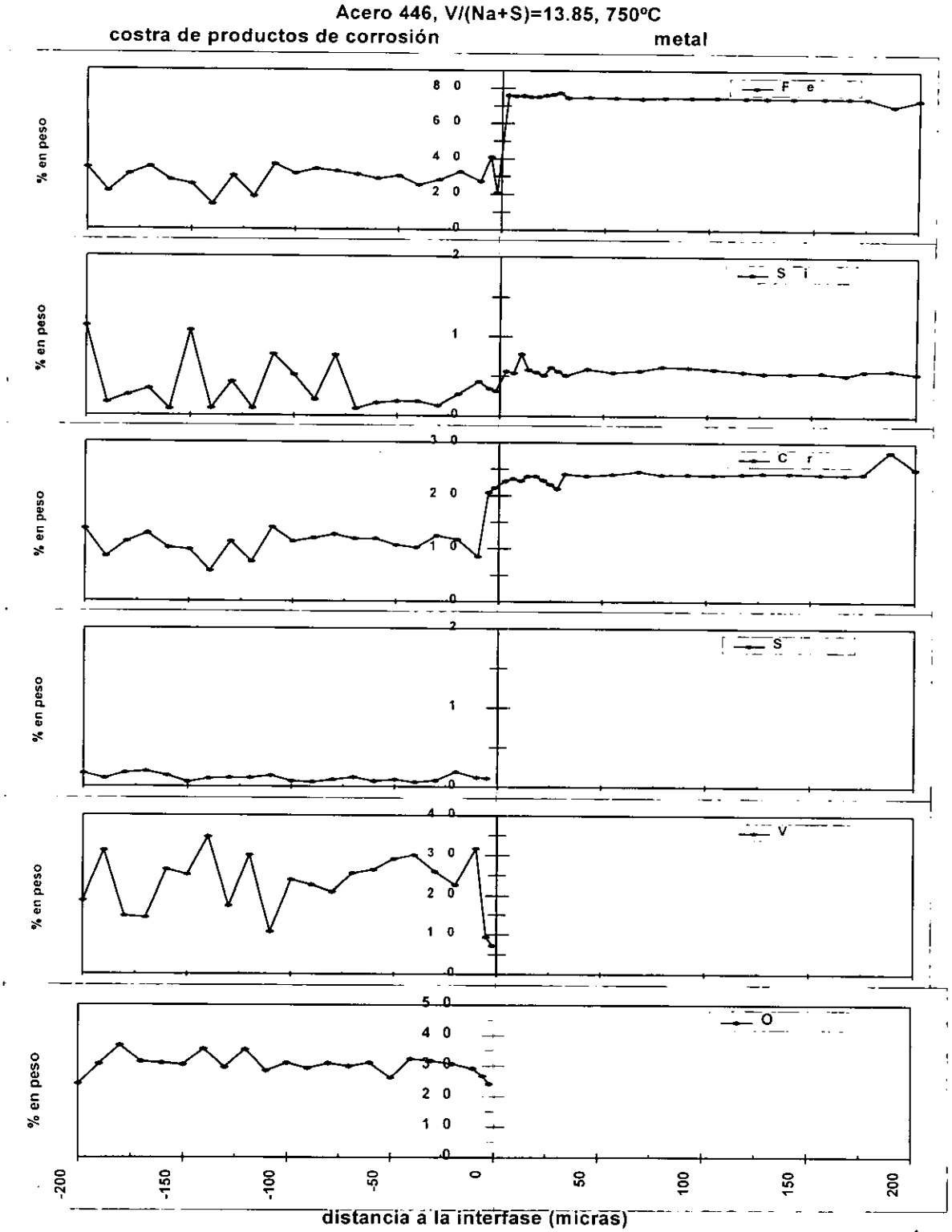

Acero 446, V/(Na+S)=13.85, 750ºC
costra de productos de corrosión
metal
% en peso
Fe
Si
Cr
S
V
O
distancia a la interfase (micras)

Figura D.29

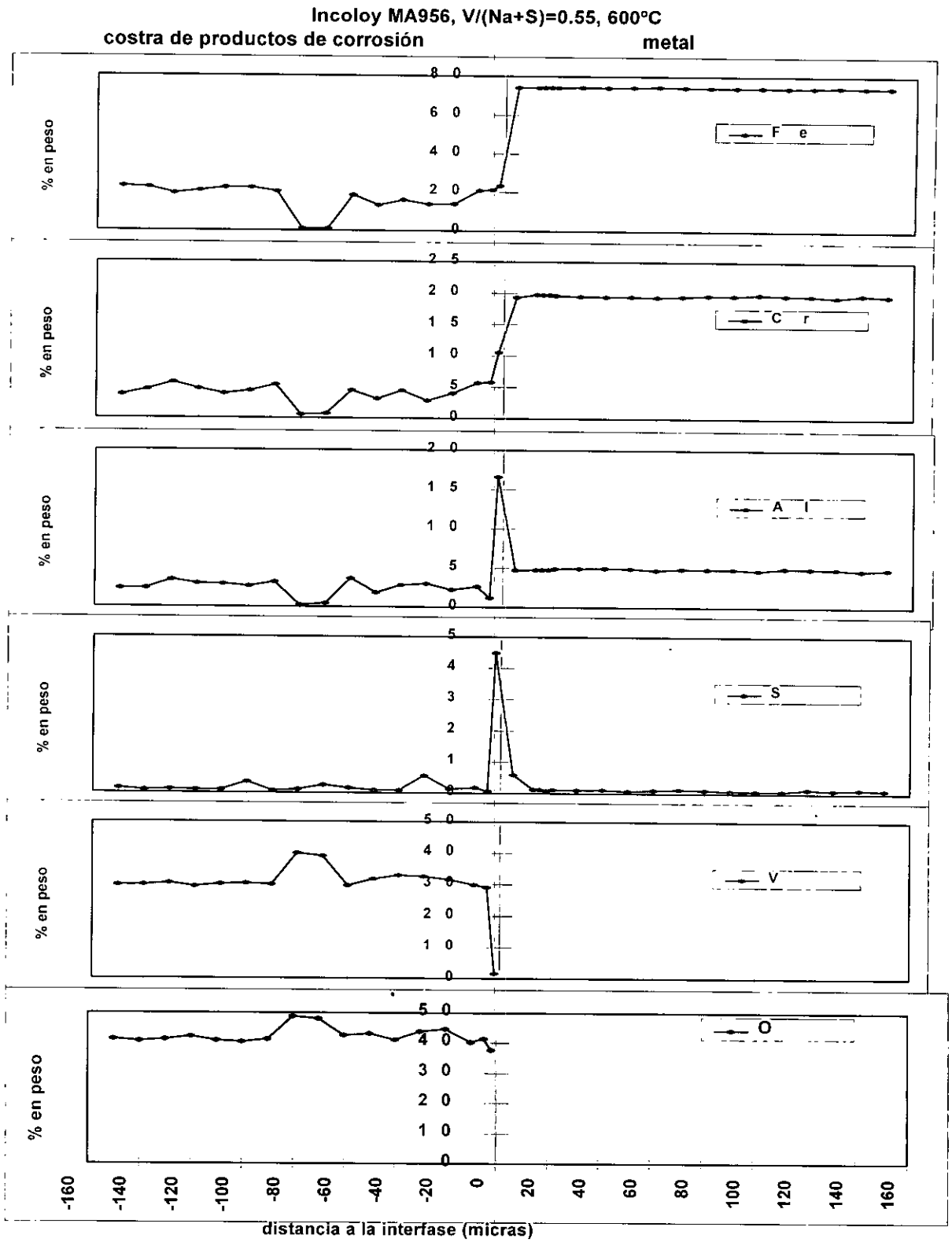

Incoloy MA956, V/(Na+S)=0.55, 600°C
costra de productos de corrosión
metal
% en peso
Fe
Cr
Al
S
V
O
distancia a la interfase (micras)

Figura D.30

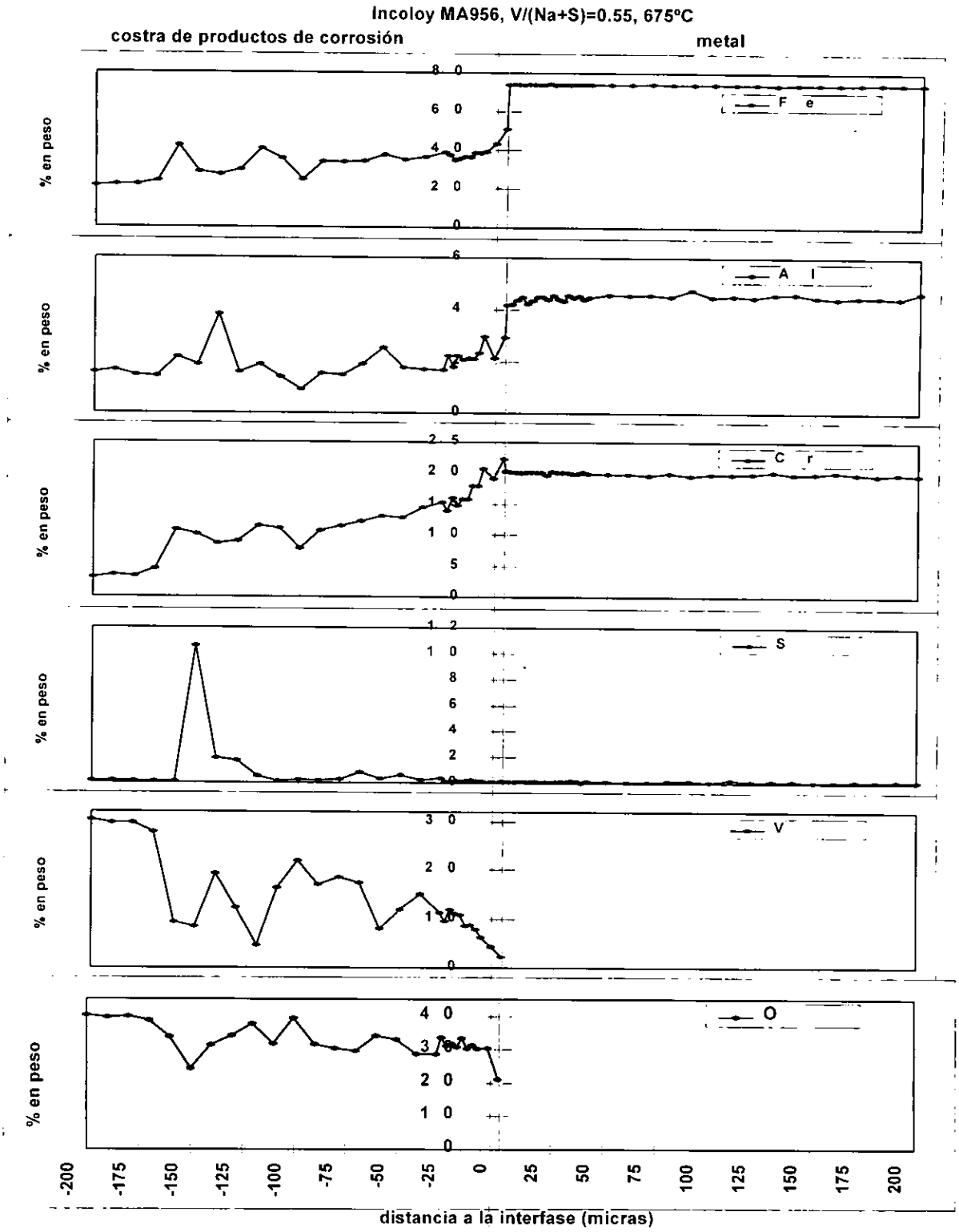

Incoloy MA956, V/(Na+S)=0.55, 675°C
costra de productos de corrosión
metal
% en peso
Fe
Al
Cr
S
V
O
distancia a la interfase (micras)

Figura D.31

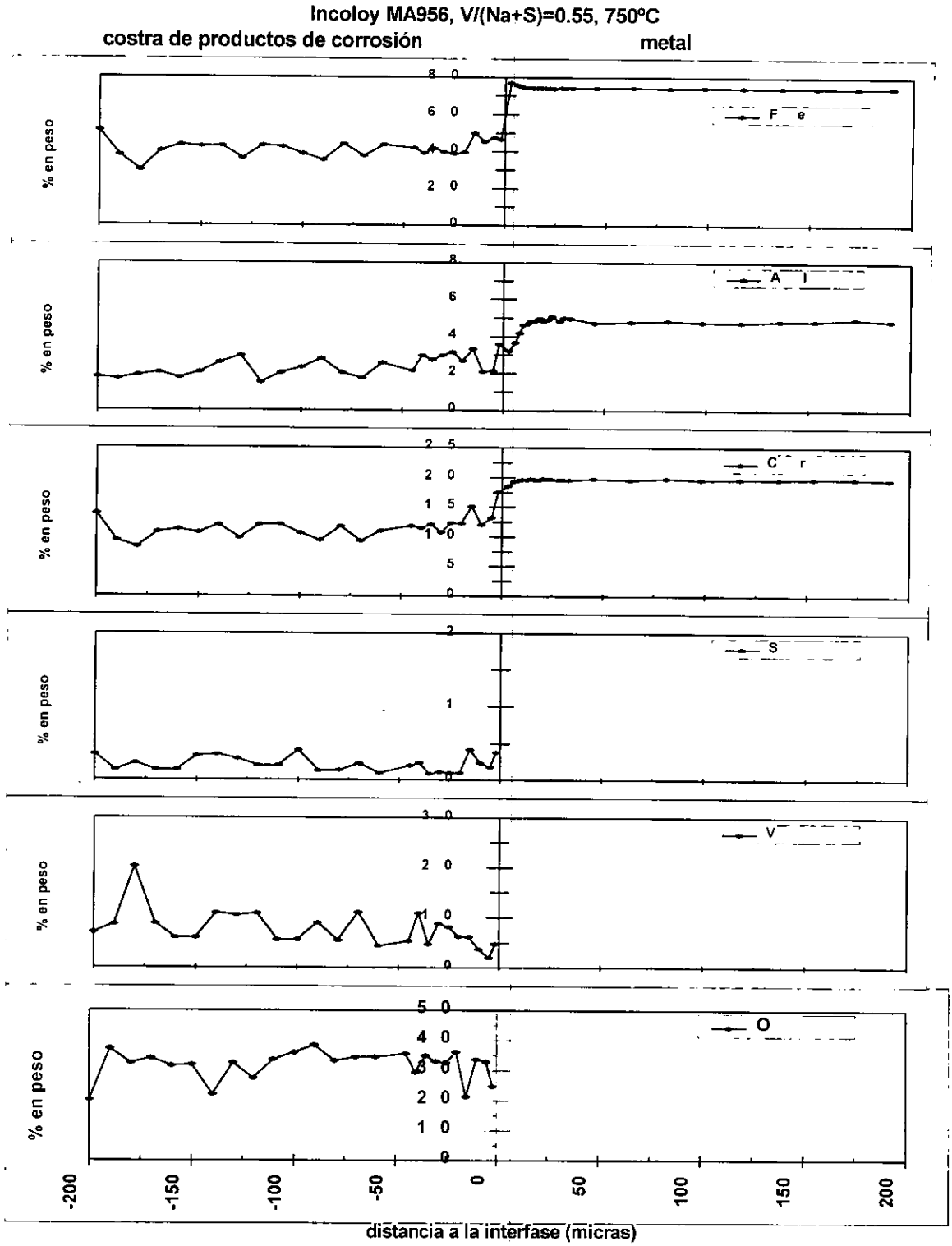

Incoloy MA956, V/(Na+S)=0.55, 750ºC
costra de productos de corrosión
metal
% en peso
Fe
Al
Cr
S
V
O
distancia a la interfase (micras)

Figura D.32

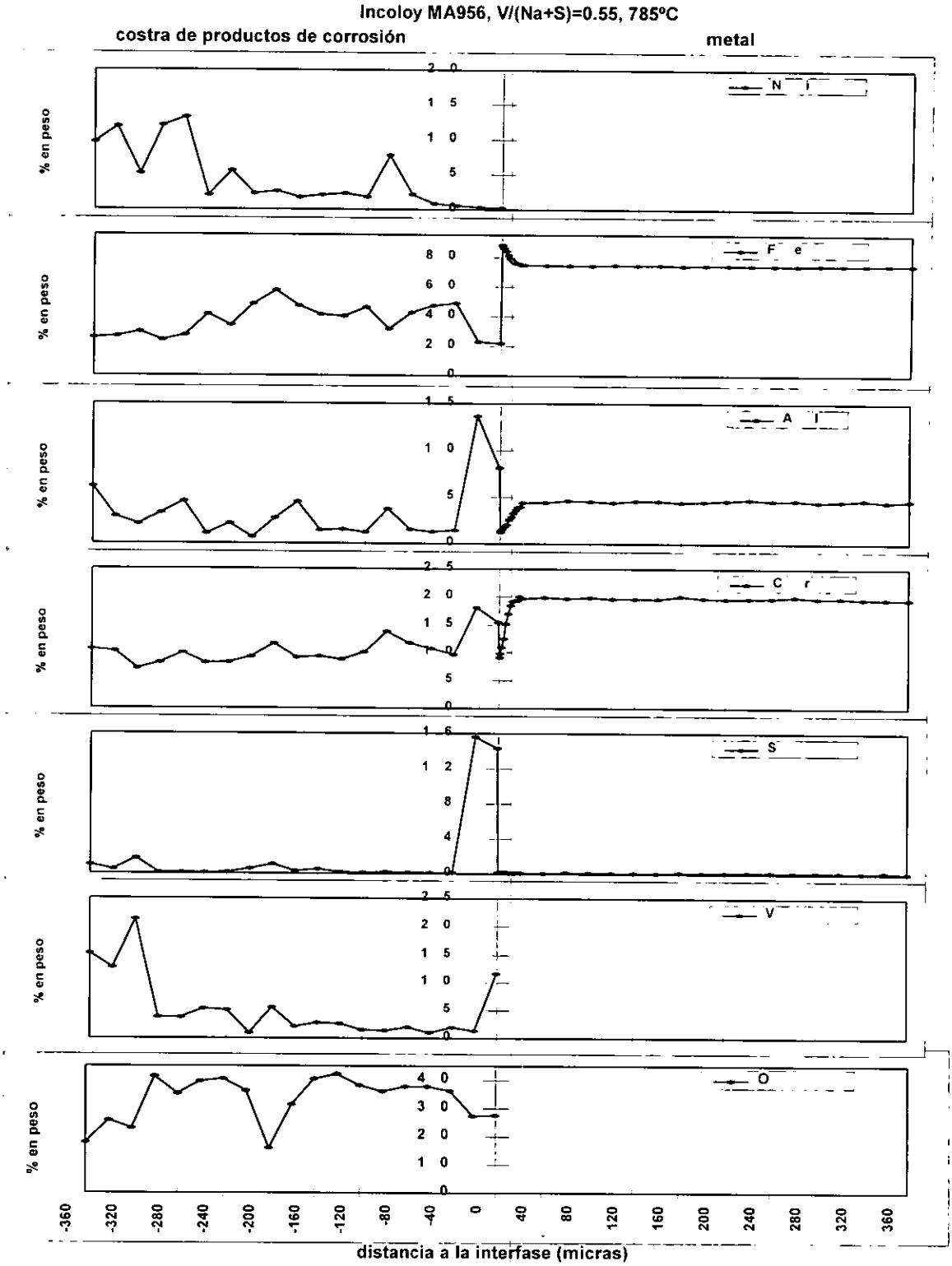

Incoloy MA956, V/(Na+S)=0.55, 785ºC
costra de productos de corrosión
metal
% en peso
N i
F e
A l
C r
S
V
O
-360 -320 -280 -240 -200 -160 -120 -80 -40 0 40 80 120 160 200 240 280 320 360
distancia a la interfase (micras)

Figura D.33

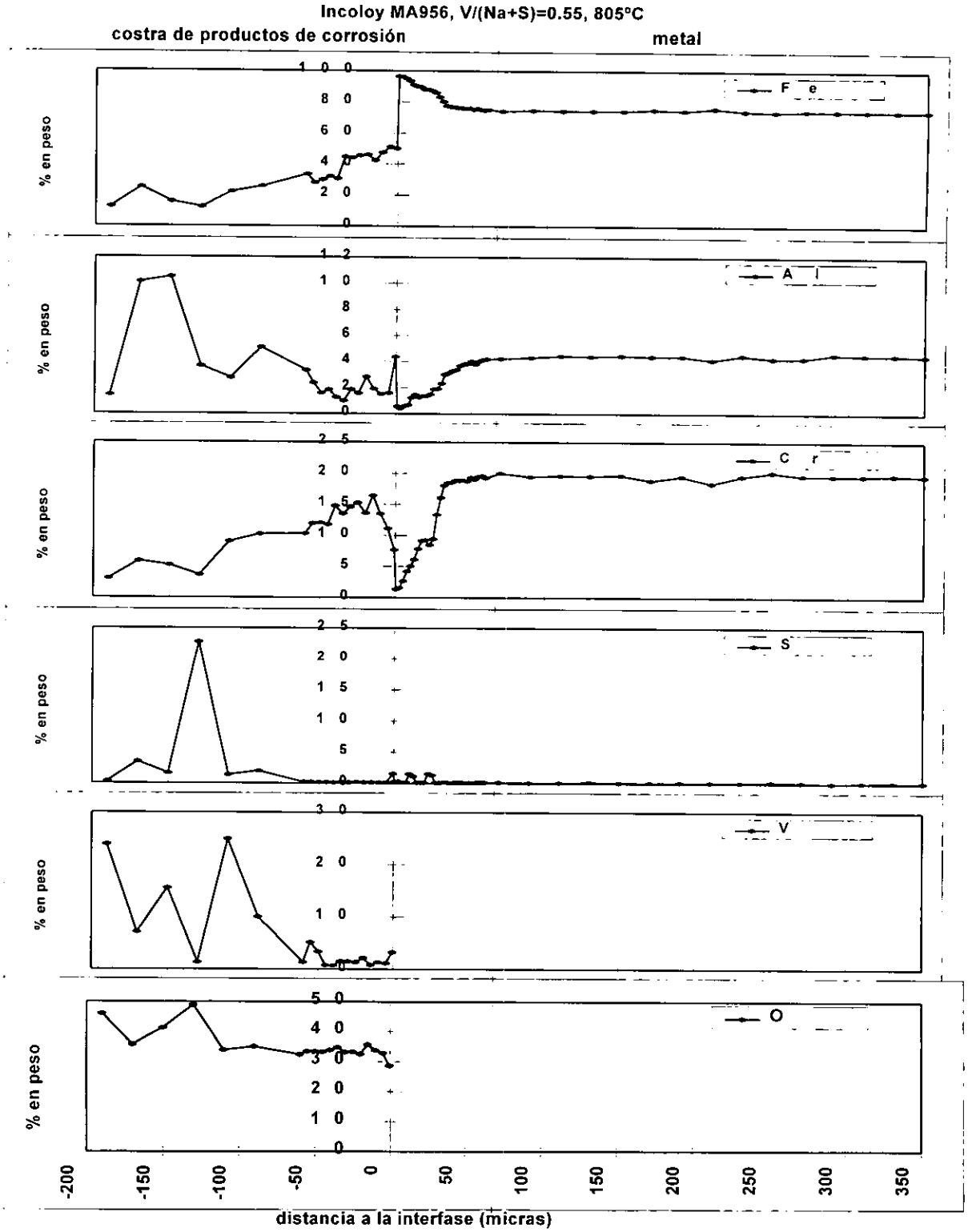

Incoloy MA956, V/(Na+S)=0.55, 805°C
costra de productos de corrosión
metal
Fe
Al
Cr
S
V
O
% en peso
distancia a la interfase (micras)

Figura D.34

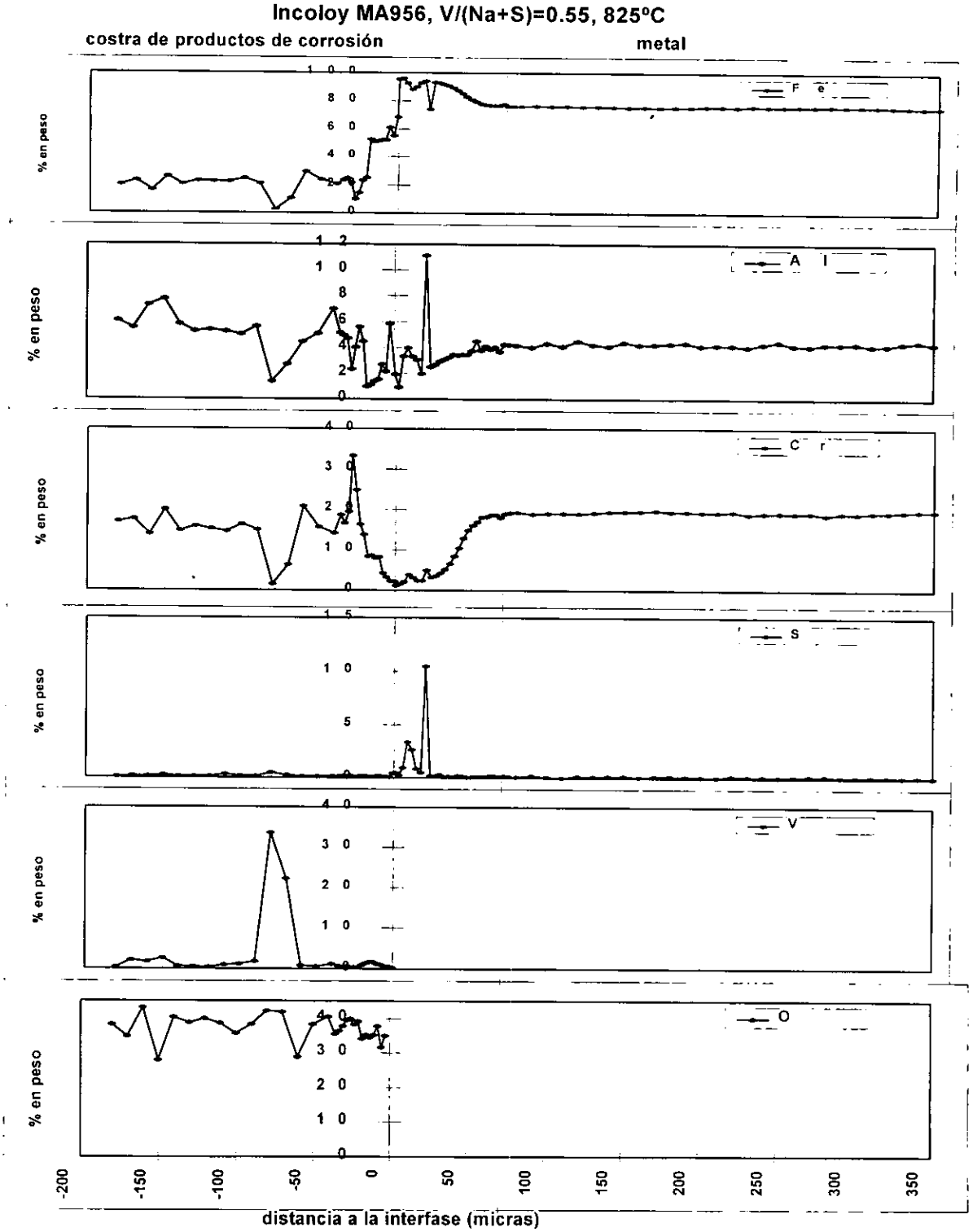

Incoloy MA956, V/(Na+S)=0.55, 825ºC
costra de productos de corrosión
metal
% en peso
Fe
Al
Cr
S
V
O
distancia a la interfase (micras)

Figura D.35

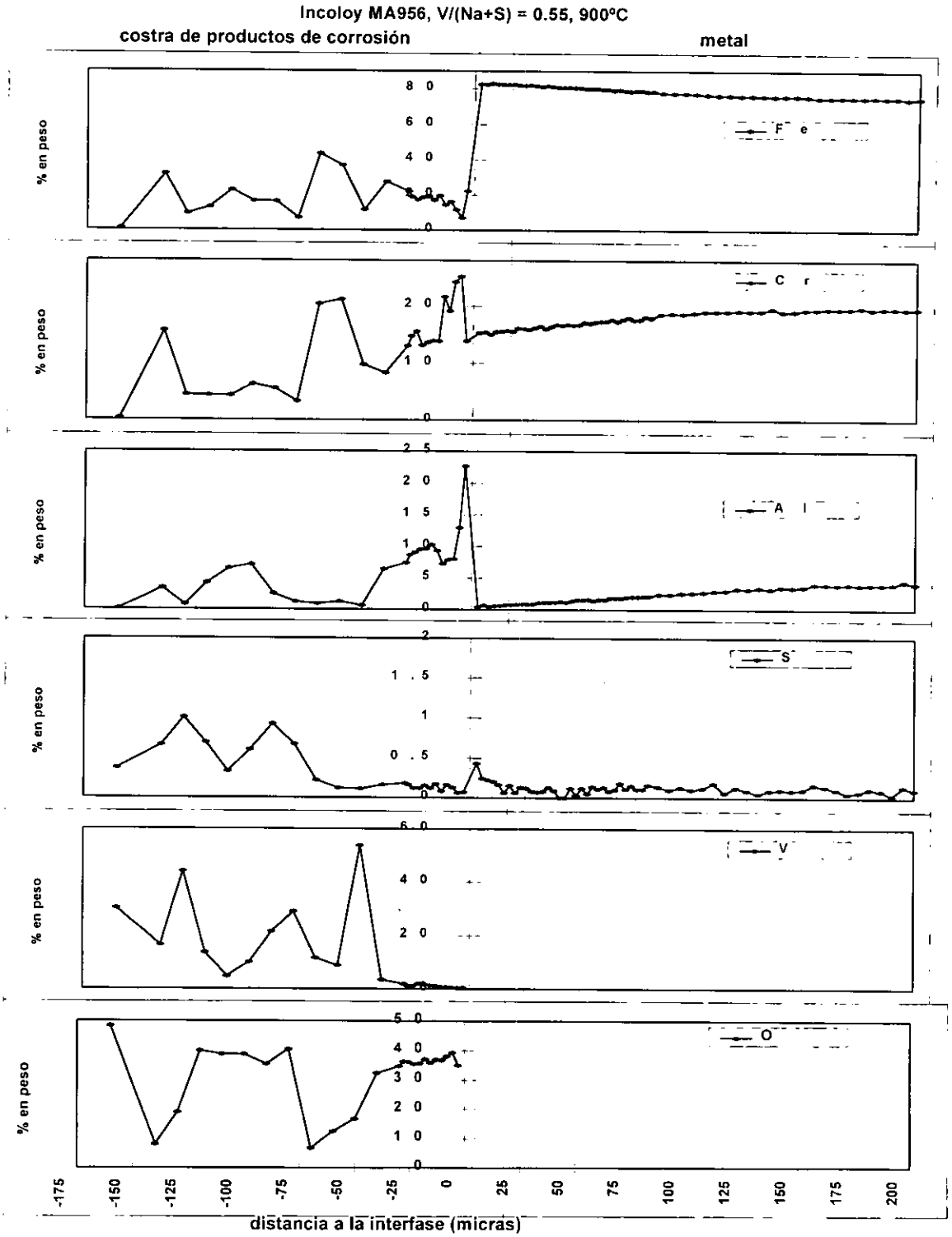

Incoloy MA956, V/(Na+S) = 0.55, 900ºC
costra de productos de corrosión
metal
% en peso
Fe
Cr
Al
S
V
O
distancia a la interfase (micras)

Figura D.36

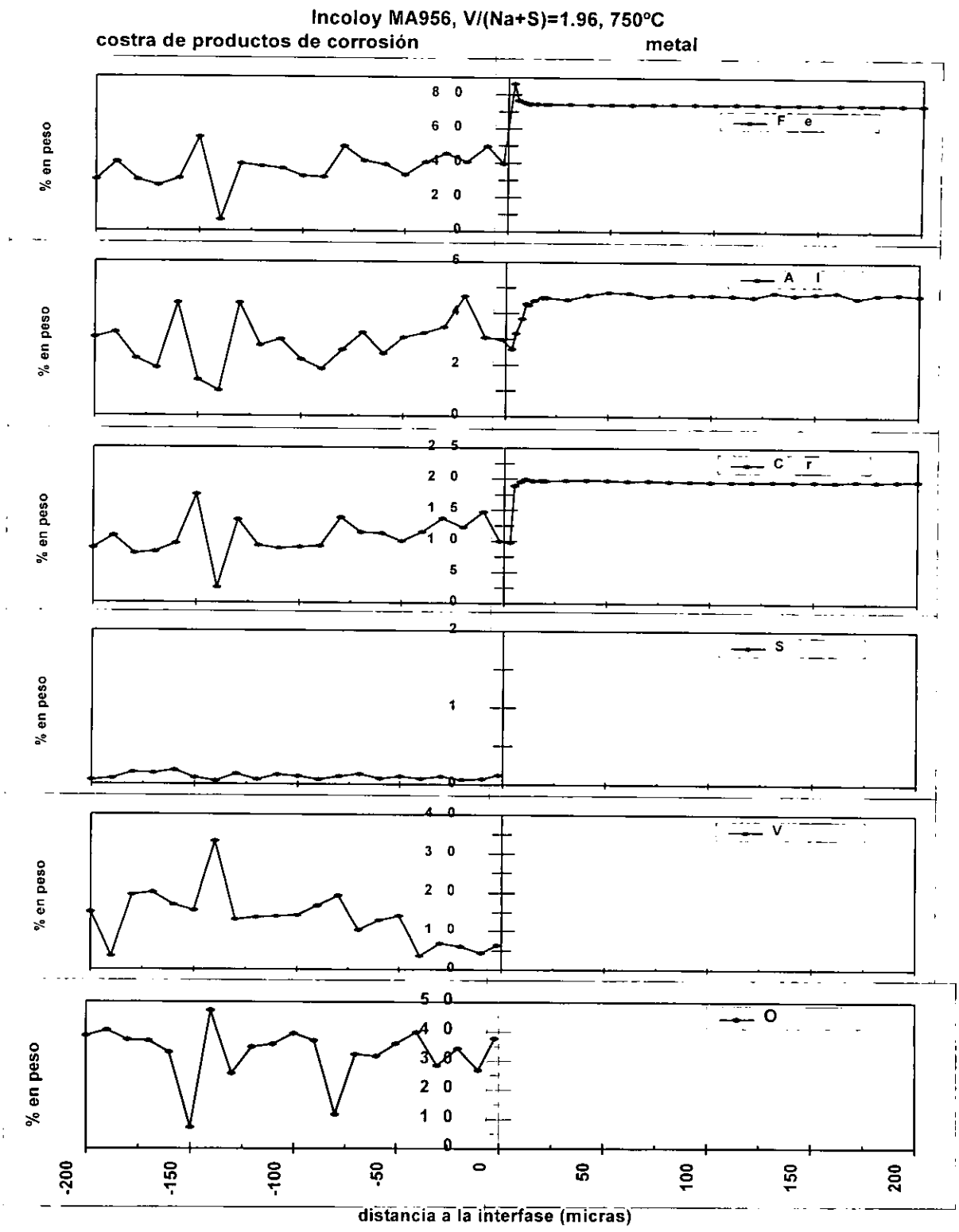

Incoloy MA956, V/(Na+S)=1.96, 750°C
costra de productos de corrosión
metal
% en peso
Fe
Al
Cr
S
V
O
distancia a la interfase (micras)

Figura D.37

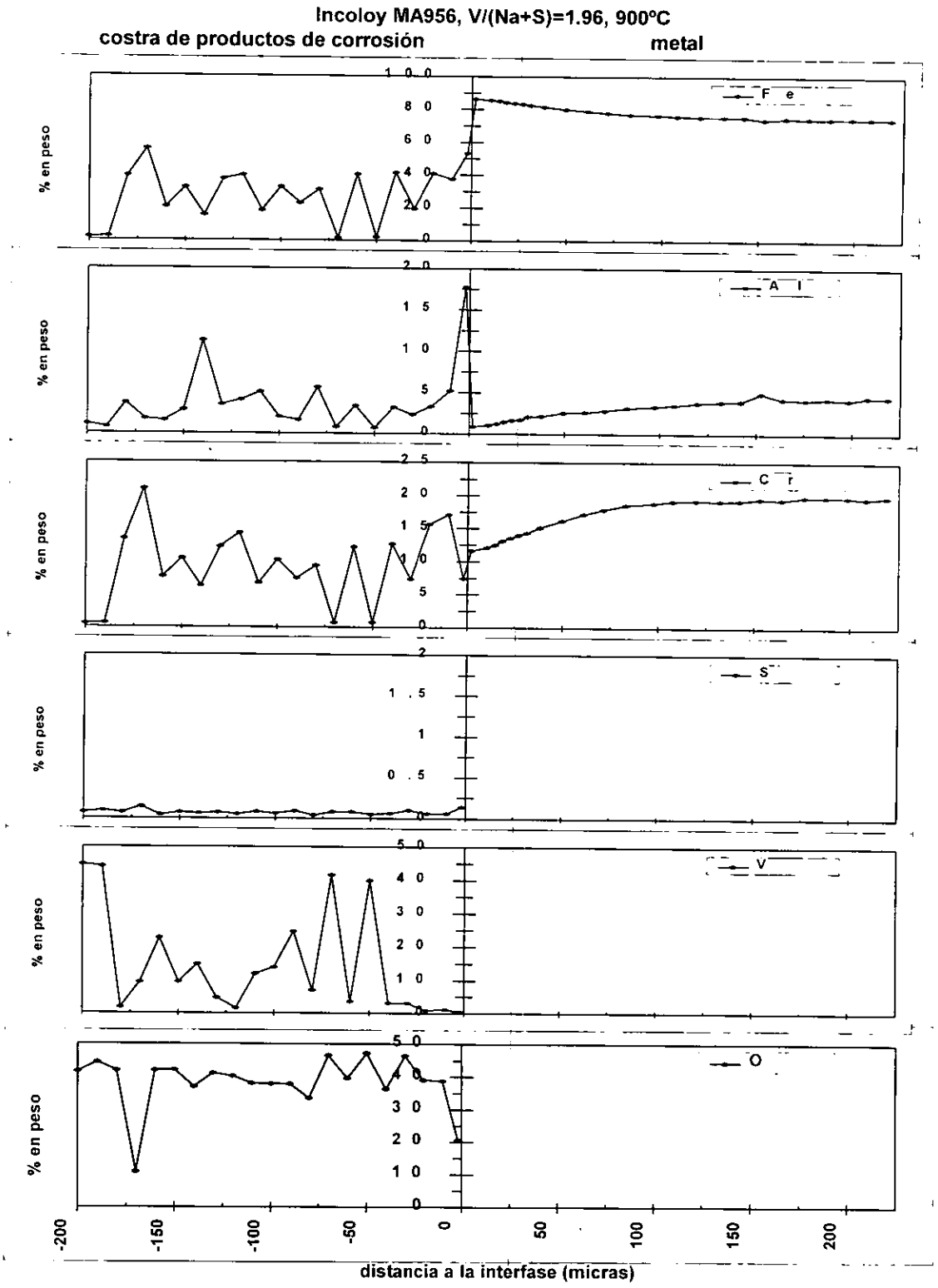

Incoloy MA956, V/(Na+S)=1.96, 900°C
costra de productos de corrosión
metal
% en peso
Fe
Al
Cr
S
V
O
distancia a la interfase (micras)

Figura D.38

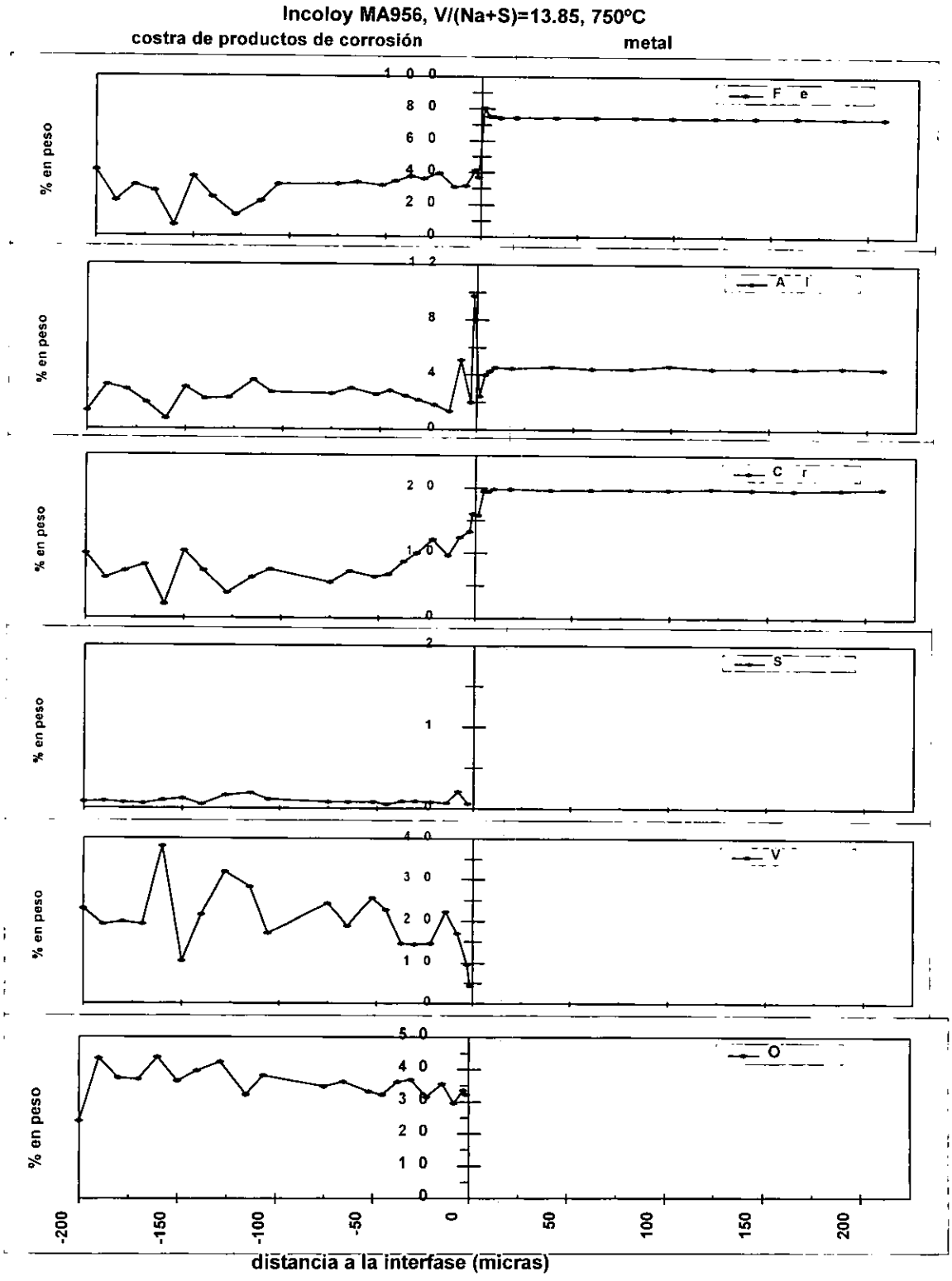

Incoloy MA956, V/(Na+S)=13.85, 750°C
costra de productos de corrosión
metal
% en peso
Fe
Al
Cr
S
V
O
distancia a la interfase (micras)

Figura D.39

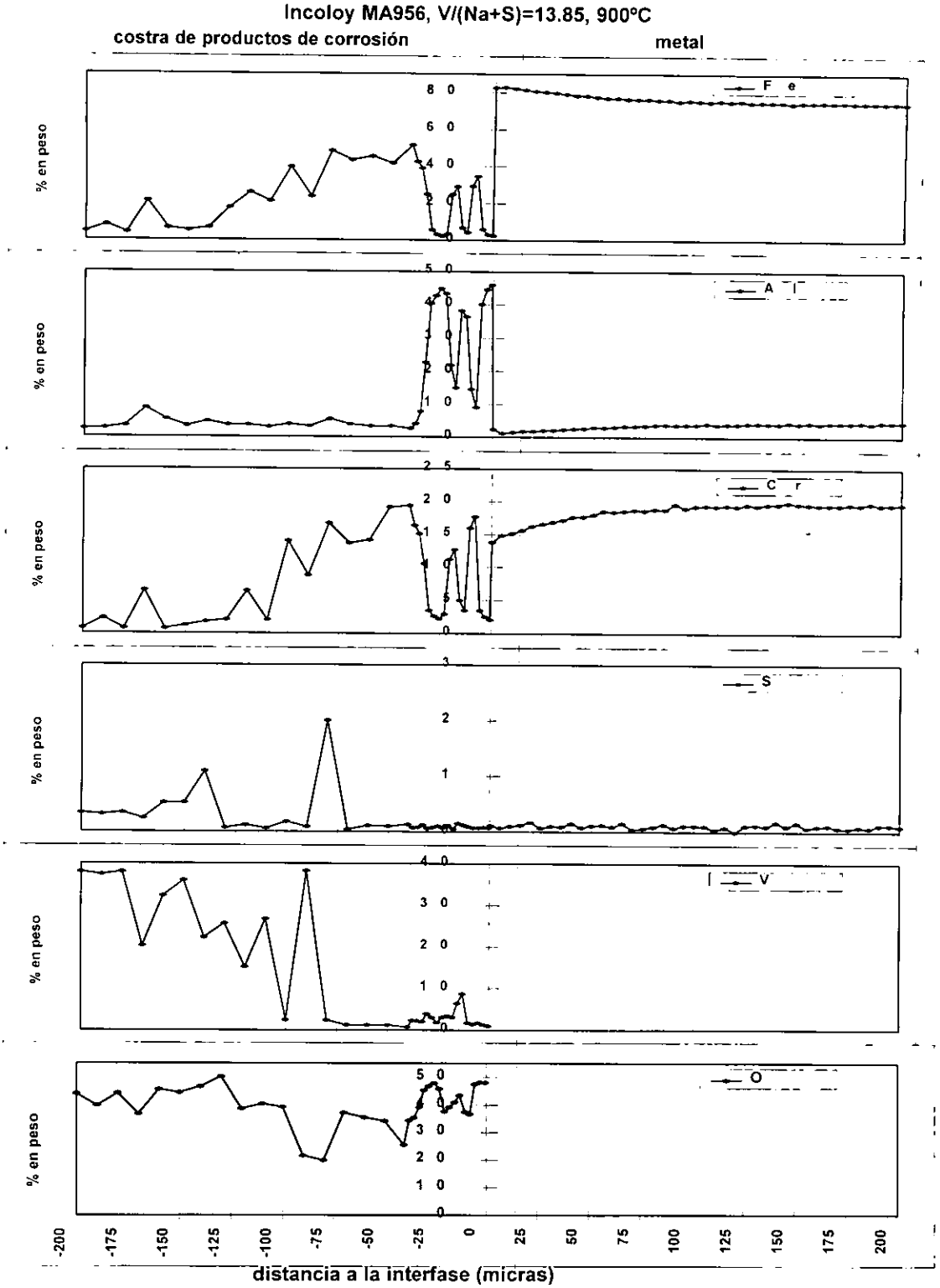

Incoloy MA956, V/(Na+S)=13.85, 900°C
costra de productos de corrosión
metal
Fe
Al
Cr
S
V
O
% en peso
distancia a la interfase (micras)

Figura D.40

APENDICE E

Resultados del Análisis por Difracción de Rayos X de los Productos de Corrosión Formados por las Aleaciones como Resultado de la Exposición a los Depósitos de Ceniza

TABLA E.1
Compuestos Identificados por Difracción de Rayos x
en la Costra de Productos de Corrosión Desarrollada por el Acero T11

Temperatura	*y factor V/(Na+S)* *del depósito*	Fe_2O_3	Cr_2O_3	$FeCr_2O_4$	$FeVO_4$	$Cr_{0.07}V_{1.93}O_4$
580 °C	0.55	•		••	•••	o
	3.29	••		•	••	o
	8.98	•••		•	•	o
625 °C	0.55	•		•	•••	o
	3.29	•		••	•••	o
	8.98	•		••	•••	o

Intensidad relativa de la señal:
o **traza** • **baja** •• **media** ••• **alta**

TABLA E.2
Compuestos Identificados por Difracción de Rayos x
en la Costra de Productos de Corrosión Desarrollada por el Acero T22

Temperatura	*y factor V/(Na+S)* *del depósito*	Fe_2O_3	Cr_2O_3	$Fe_2Cr_2O_4$	$FeVO_4$	$Cr_{0.07}V_{1.93}O_4$
580 °C	0.55	•		••	•••	o
	3.29	•		•	••	o
	8.98	•••		•	•	o
600 °C	0.55	•		•	•••	o
	1.96	•		••	•••	o
	13.85	•		•	•••	o
625 °C	0.55	••		••	••	o
	1.96	•		••	•••	o
	7.63	•		•••	••	o

Intensidad relativa de la señal:
o **traza** • **baja** •• **media** ••• **alta**

TABLA E.3
Compuestos Identificados por Difracción de Rayos x
en la Costra de Productos de Corrosión Desarrollada por el Acero T9

Temperatura	*y factor V/(Na+S)* *del depósito*	Fe_2O_3	Cr_2O_3	$FeCr_2O_4$	$FeVO_4$	$Cr_{0.07}V_{1.93}O_4$
580 °C	0.55	•	o	••	•••	•
	3.29	••	o	•	••	o
	8.98	•••	o	•	•	o
625 °C	0.55	•	o	••	•••	•
	4.72	•••	o	••	••	•
	13.85	•••	•	•	••	•

Intensidad relativa de la señal:
o traza • baja •• media ••• alta

TABLA E.4
Compuestos Identificados por Difracción de Rayos x
en la Costra de Productos de Corrosión Desarrollada por el Acero 446

Temperatura	*y factor V/(Na+S)* *del depósito*	Fe_2O_3	Cr_2O_3	$Fe_2Cr_2O_4$	$FeVO_4$	$Cr_{0.07}V_{1.93}O_4$
625 °C	0.55	••	•	•	•	•
	1.96	•	•	••	••	o
650 °C	0.55	•	•	••	•••	o
	4.72	••	•	•	••	•
675 °C	0.55	•••	••	•	•	•
715 °C	0.55	•••	••	•	•	•
750 °C	0.55	••	•	•••	•	•
	1.96	••	•	•••	•••	•
	13.85	••	•	•••	•••	•
785 °C	0.55			•••	•••	•
805 °C	0.55			•••	•••	•
825 °C	0.55			•••	•••	•
900 °C	0.55	o	o	••	•••	•
	1.96	••	•	•••	•	•

Intensidad relativa de la señal:
o traza • baja •• media ••• alta

TABLA E.5
Compuestos Identificados por Difracción de Rayos x
en la Costra de Productos de Corrosión Desarrollada por la aleación In MA 956

Temperatura	*y factor V/(Na+S) del depósito*	Fe_2O_3	Cr_2O_3	$Fe_2Cr_2O_4$	$FeVO_4$	$Cr_{0.07}V_{1.93}O_4$
600 °C	0.55	o	o	••	•••	o
675 °C	0.55	••	•••	•	o	•
715 °C	0.55	•	•	•••	•	•
750 °C	0.55	•	•	•••	•	•
	1.96	•	o	•••	••	•
	13.85	•	o	•••	••	•
785 °C	0.55	•	•	•••	•	•
805 °C	0.55	•	o	•••	•••	•
825 °C	0.55	•	o	•••	••	•
900 °C	0.55	•	••	•••	•	•
	1.96	•	•	•••	••	•
	13.85	•	•	•••	•••	•

Intensidad relativa de la señal:
o **traza** • **baja** •• **media** ••• **alta**

TABLA E.6
Compuestos Identificados por Difracción de Rayos x
en la Costra de Productos de Corrosión Desarrollada por el Acero Inoxidable 304H

Temperatura y factor V/(Na+S) del depósito		Fe_2O_3	Cr_2O_3	NiO	$FeCr_2O_4$	$NiFe_2O_4$	$FeVO_4$	$Cr_{0.07}V_{1.93}O_4$	$Ni_2V_2O_7$
580 °C	0.55	•	•	o	•••		•••	•	
	2.51			o	•••		•••	•	•
	3.29	•	•		••		••	•	
625 °C	0.55	•	•	o	••		•••	•	
	1.96			o	••		•••	•	•
	7.63	•	•		•		••	o	
650 °C	0.55	••	•	o	••		•	•	•
	1.96	•	•	o	•••		••	•	••
	4.72	o	o	o	•		•••	•	o
	13.85				••		•••	•	o
750 °C	0.55	••	••		•••	o	•		•
	13.85			o	o	o	•••	o	
900 °C	0.55	o	o		•••	o	••	o	o
	1.96	•••	••	o	•••	•	•••	••	•
	13.85	•••	o		••			•	

Intensidad relativa de la señal:
o traza • baja •• media ••• alta

TABLA E.7
Compuestos Identificados por Difracción de Rayos x
en la Costra de Productos de Corrosión Desarrollada por el Acero Inoxidable 321H

Temperatura y factor V/(Na+S) del depósito		Fe_2O_3	Cr_2O_3	NiO	$FeCr_2O_4$	$NiFe_2O_4$	$FeVO_4$	$Cr_{0.07}V_{1.93}O_4$	$Ni_2V_2O_7$
580 °C	0.55	•	•	o	•••		•••	•	
	2.51			o	•••		•••	•	•
	7.63	•	•		•		•		
625 °C	0.55	•	•	o	•		•••	•	
	1.96			o	••		•••	•	•
	4.72	•	•		•		•••	•	
	13.85	•	•		•		•••	o	
650 °C	0.55	••	•	o	••		•	•	•
	4.72	o	o	o	•		••	•	••
	47.34	•••	o	o	••		•••	•	o

Intensidad relativa de la señal:
o **traza** • **baja** •• **media** ••• **alta**

TABLA E.8
Compuestos Identificados por Difracción de Rayos x
en la Costra de Productos de Corrosión Desarrollada por el Acero Inoxidable 347H

Temperatura	*y factor V/(Na+S) del depósito*	Fe_2O_3	Cr_2O_3	NiO	$FeCr_2O_4$	$NiFe_2O_4$	$FeVO_4$	$Cr_{0.07}V_{1.93}O_4$	$Ni_2V_2O_7$
580 °C	0.55	•	•	o	•••		•••	•	
	2.51			o	•••		•••	•	•
	7.63	•	•		•		••	•	
625 °C	0.55	•	•	o	•		•••	•	
	1.96			o	••		•••	•	•
	7.63	•	•		•		•••	•	
	13.85	•	•		•		••	o	
650 °C	0.55	••	•••	o	••		•	•	•
	4.72	o	o	o	•		••	•	o
	55.5	•••	o		••		•••	•	o

Intensidad relativa de la señal:
o **traza** • **baja** •• **media** ••• **alta**

TABLA E.9

Compuestos Identificados por Difracción de Rayos x
en la Costra de Productos de Corrosión Desarrollada por el Acero Inoxidable 316H

Temperatura y factor V/(Na+S) del depósito		Fe_2O_3	Cr_2O_3	NiO	$FeCr_2O_4$	$NiFe_2O_4$	$FeVO_4$	$Cr_{0.07}V_{1.93}O_4$	$Ni_2V_2O_7$
625 °C	0.55	•	•	o	•		•••	•	•
	4.72	•	o	o	•		•••	o	
650 °C	0.55	••	•	o	••		•	•	•
	4.72	•	o	o	•••		•••	•	o

Intensidad relativa de la señal:

o **traza** • **baja** •• **media** ••• **alta**

TABLA E.10
Compuestos Identificados por Difracción de Rayos x
en la Costra de Productos de Corrosión Desarrollada por el Acero Inoxidable 310H

Temperatura y factor V/(Na+S) del depósito		Fe_2O_3	Cr_2O_3	NiO	$FeCr_2O_4$	$NiFe_2O_4$	$FeVO_4$	$Cr_{0.07}V_{1.93}O_4$	$Ni_2V_2O_7$
580 °C	0.55	••	••	o	•	o	•••	•	o
	1.96	••	•	o	•	o	•••	••	•
625 °C	0.55	••	•	o	••		••	•	•
	1.96	••	•	o	••		•••	•	•
	3.29	•	o	o	•		••	•	•
	8.98	•	o	o	o		•	•	
650 °C	0.55	••	•	o	••		••	•	•
	4.72	•••	••	o	•		o	o	o
	13.85	•••	••	o	•		o	o	o
750 °C	0.55	•		o	•••	o	•	o	o
	1.96	•	o	o	•••	•	••	o	•
	13.85	••		o	•	o	•	o	o
900 °C	1.96	••	o	o	•••	•	•••	•	•
	13.85	••	o	o	•••	•	••	•	•

Intensidad relativa de la señal:
o **traza** • **baja** •• **media** ••• **alta**

TABLA E.11
Compuestos Identificados por Difracción de Rayos x
en la Costra de Productos de Corrosión Desarrollada por la aleación RA 330

Temperatura y factor V/(Na+S) del depósito		Fe_2O_3	Cr_2O_3	NiO	$FeCr_2O_4$	$NiCr_2O_4$	$NiFe_2O_4$	$FeVO_4$	$Cr_{0.07}V_{1.93}O_4$	$Ni_2V_2O_7$	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$
600 °C	0.55	••	•		••	•	•	•••	o	•	
625 °C	0.55	••	o	o	••	•	•	•••	o	•	
	1.96	•••	•	o	•	•	•	••	o	o	
675 °C	0.55	o			••	o	•	•••	•	•	o
715 °C	0.55			o	••	o	••	•••	•	•	o
750 °C	0.55	o		o	••	o	••	•••	•	•	
825 °C	0.55	•	o	o	•••	o	•	•••	••	•	
900 °C	0.55	•	o	o	•••	o	•	••	•	•	

Intensidad relativa de la señal:
o **traza** • **baja** •• **media** ••• **alta**

TABLA E.12
Compuestos Identificados por Difracción de Rayos x
en la Costra de Productos de Corrosión Desarrollada por la Aleación RA 333

Temperatura y factor V/(Na+S) del depósito		Fe_2O_3	Cr_2O_3	NiO	$FeCr_2O_4$	$NiFe_2O_4$	$FeVO_4$	$Cr_{0.07}V_{1.93}O_4$	$Ni_2V_2O_7$
750 °C	0.55	o	o	o	••	••	•	•	••
	1.96				••	•••	••	•	•••
	13.85	o	o	o	•	••	•	•	••
900 °C	0.55	o		o	••	•••	•	•	•
	1.96				••	••	•••	•	•••
	13.85				••	••	•••	•	•••

Intensidad relativa de la señal:
o **traza** • **baja** •• **media** ••• **alta**

TABLA E.13
Compuestos Identificados por Difracción de Rayos x
en la Costra de Productos de Corrosión Desarrollada por la Aleación Incoloy 800HT

Temperatura y factor V/(Na+S) del depósito		Fe_2O_3	Cr_2O_3	NiO	$FeCr_2O_4$	$NiFe_2O_4$	$FeVO_4$	$Cr_{0.07}V_{1.93}O_4$	$Ni_2V_2O_7$
750 °C	0.55	o		o	•••	••	••	•	••
	1.96				••	••	•••	•	•••
	13.85	•		o	•••	••	••	•	•
900 °C	0.55	••		o	•••	••	•	o	•
	1.96				•••	••	•••	•	••
	13.85				•••	••	•••	•	••

Intensidad relativa de la señal:
o **traza** • **baja** •• **media** ••• **alta**

TABLA E.14
Compuestos Identificados por Difracción de Rayos x
en la Costra de Productos de Corrosión Desarrollada por la Aleación Inconel 601

Temperatura	*y factor V/(Na+S) del depósito*	Fe_2O_3	Cr_2O_3	NiO	$FeCr_2O_4$	$NiCr_2O_4$	$FeVO_4$	$Cr_{0.07}V_{1.93}O_4$	$Ni_2V_2O_7$
625°C	0.55			o	•	•	••	•	••
650°C	0.55			o	••	•	•	o	•
675°C	0.55			o	••	•	•	•	•••
715 °C	0.55				o	o	•	•••	•••
750 °C	0.55				•	o	••	••	•••
	1.96				•	o	•	•	•••
	13.85				•	o	•	•	•••
785 °C	0.55				•	•	••	•	••
805 °C	0.55				••	•	••	•	••
900 °C	0.55	o	o		•	•	•	•	•••
	1.96				••	•	•	•	•••
	13.85				••	•	•	•	•••

Intensidad relativa de la señal:
o **traza** • **baja** •• **media** ••• **alta**