

PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN EN SALES FUNDIDAS DE UN ACERO HOT ROLLED, EN EL RANGO DE TEMPERATURAS DE 400 °C–600 °C, RECUBIERTO POR ROCIADO TÉRMICO CON ACERO INOXIDABLE 312

PROTECTION AGAINST THE HOT CORROSION OF STEEL HOT ROLLED, BETWEEN TEMPERATURES OF 400°C – 600°C, COATED BY THERMAL SPRAY, WITH STAINLESS STEEL 312

JOSE LUDDEY MARULANDA

Profesor Asistente, Universidad Tecnológica de Pereira, jlmarulanda@utp.edu.co

JOSE LUIS TRISTANCHO

Profesor Asistente, Universidad Tecnológica de Pereira, josetris@utp.edu.co

ADRIANA CAÑAS

Universidad Tecnológica de Pereira, Profesor Auxiliar, luzadriana@utp.edu.co

Recibido para revisar agosto 15 de 2008, aceptado abril 3 de 2009, versión final abril 30 de 2009

RESUMEN: Se evaluó la corrosión por sales fundidas mediante la técnica gravimétrica en un acero de bajo carbono tipo hot rolled, rociado térmicamente con una aleación de acero inoxidable tipo 312, con el equipo Rototec, en una mezcla de sal 20% Na₂SO₄ - 80% V₂O₅, entre 400°C - 600°C, durante tiempos de 1-7-22 horas. Los resultados mostraron una moderada protección de la capa rociada térmicamente y se presentó alta degradación en el recubrimiento a 600°C. Se concluyó que la velocidad de corrosión aumenta con la temperatura y disminuye con el tiempo de exposición.

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

ABSTRACT: The hot corrosion was evaluated by gravimetric techniques in a hot rolled steel protected by thermal spraying with a 312 stainless alloy, with the equipment Rototec, in a mixture of salt 20% Na₂SO₄ - 80% V₂O₅, among 400°C - 600°C, during times of 1-7-22 hours. The test results showed a moderate protection of the layer thermally sprayed and presented high degradation in the protective coatings to 600°C. It was concluded that the corrosion rate increases with temperature and decreases with exposure time.

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

1. INTRODUCCIÓN

La técnica de rociado térmico con utilización de aleaciones pulvimetálicas, es una importante alternativa que permite prolongar la vida útil de las piezas de máquinas y equipos en la industria, donde se trabaja en ambientes altamente corrosivos. Esta técnica ha ganado terreno en los últimos años, tanto en la producción de piezas nuevas como en la

reparación de componentes, que se han desgastado por el uso y por el ambiente al que se encuentran expuestos. Esta tecnología de recubrimientos de superficies reúne numerosas características positivas, como la posibilidad de combinar diferentes materiales base con el recubrimiento, y

además, la reparación de los componentes se puede realizar en tiempos cortos y a bajo costo, ventajas decisivas cuando son comparadas con otros procesos de reparación. La corrosión es la causa general de la alteración y destrucción de la mayor parte de los materiales que son fabricados por el hombre, esto se da como resultado, de una reacción química o electroquímica entre un metal o aleación y su medio ambiente. La corrosión a alta temperatura por sales fundidas, ocurre sobre los materiales metálicos, cuando estos están en contacto con una película de sal fundida en un ambiente oxidante. Esta corrosión por sales fundidas se presenta en la industria por la quema de combustibles con exceso de oxígeno, formando compuestos como: Na_2SO_4 , V_2O_5 y NaVO_3 , que al contener vanadio, son muy dañinos, contribuyendo al aumento de la corrosión en equipos que realizan procesos de combustión.

2. ROCIADO TÉRMICO

El rociado térmico consiste básicamente en la deposición en forma de capas, de pequeñas partículas en estado fundido del material deseado, pudiendo ser éste un metal, aleación, cerámico, etc; dicho material, es provisto al sistema de aplicación en forma de alambre, polvo o varillas cerámicas, para luego ser aceleradas y proyectadas sobre un sustrato o base. La técnica de rociado térmico se emplea para recubrir superficies expuestas a la abrasión, corrosión, oxidación a altas temperaturas y es importante en la recuperación de piezas vitales de maquinaria industrial, averiadas o desgastadas por el uso. [1]

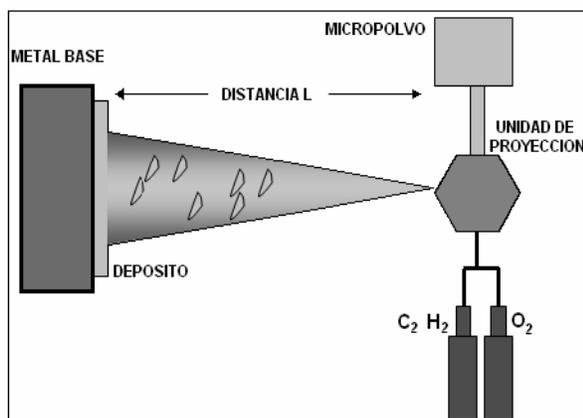


Figura 1. Esquema de proceso rociado térmico. (2)

Figure 1. Scheme of thermal spraying process. (2)

2.1 Procesos del Rociado Térmico

La apropiada selección del proceso de rociado térmico, está determinado por el material deseado para recubrir y los requerimientos de desempeño del mismo, tamaño de la pieza, agresividad del medio, duración prevista y factores económicos. Los procedimientos más empleados son: sistemas de combustión por llama, Oxi-combustible de Alta Velocidad (HVOF), detonación; sistemas de arco eléctrico y arco eléctrico con propulsión y sistemas de plasma con arco transferido (PSP) y no transferido (PTA). El proceso de fusión del material en el sistema de rociado térmico por combustión se puede dar de dos formas [3]:

- ✓ Aspersión y fusión (Proceso de dos etapas): Rociado con partículas de determinada granulometría sobre la superficie de la pieza las cuales son fundidas, en un tratamiento posterior.
- ✓ Aspersión - fusión simultáneamente (Proceso de una etapa): Utiliza micro polvos de partículas mucho más pequeñas para producir simultáneamente la proyección y fusión. El metal base debe ser calentado en la zona a recubrir, para aumentar la adherencia del revestimiento.

En la figura 1, se observa el esquema de una aplicación por rociado térmico, en donde el sistema está compuesto por [3]:

- ✓ Material a depositar: alambre, micro polvos metálicos, carburos, cerámicas y polímeros.
- ✓ Unidad de proyección: fuente que incorpora el material a depositar.
- ✓ Fuente de energía: puede ser gases (oxígeno y acetileno), o a partir de energía eléctrica para producir arco o plasma.

2.2 Preparación de Sustratos para el Rociado Térmico

Para la preparación del sustrato se siguen los siguientes pasos:

- * Limpieza: superficie libre de grasa, aceite, pinturas, óxidos, calamina, impurezas y humedad.
- * Rugosidad superficial: genera una buena adhesión del revestimiento y obtención de un acabado final superficial aceptable. Generalmente la rugosidad está entre 2.5 – 13 μm , siendo muy utilizada rugosidades alrededor de 6 μm .
- * Rociado térmico propiamente dicho: es necesario que las piezas sean colocadas en un soporte adecuado e instalar la pistola de aspersión térmica a la distancia requerida.
- * Pre calentamiento de la superficie: con el objetivo de disminuir el gradiente de enfriamiento.
- * Acabado final: se realiza por medio de lijado, maquinado, rectificado, pulido, entre otros.

3. CORROSIÓN EN CALIENTE

La corrosión acelerada a alta temperatura, suele ocurrir sobre los materiales metálicos cuando están en contacto con una película de sal fundida en un ambiente oxidante; generalmente, esto ocurre en los sobre calentadores y recalentadores de las calderas, donde se genera la formación de cenizas durante los procesos de combustión, las cuales, tienen una alta concentración de compuestos de vanadio, sodio y azufre, principalmente como complejos de Na_2SO_4 , V_2O_5 y mezclas de sodio – vanadio. La corrosión de estos sistemas de combustión, es el principal obstáculo en la eficiencia térmica de las plantas que queman combustibles fósiles. [4]

El ataque corrosivo se acelera cuando los componentes del sistema alcanzan las temperaturas de fusión del depósito salino, el cual ejerce una acción fundente sobre el óxido protector, deteriorándolo por disolución y favoreciendo el transporte de especies oxidantes hacia el metal y de iones metálicos hacia la sal, iniciando así la etapa de propagación o ataque acelerado. En la interfaz metal-óxido, se presenta el desprendimiento de los iones metálicos y su consecuente formación de huecos de electrones; esto hace, que en la interfaz óxido-sal, el desprendimiento y la disolución de la

capa protectora sea acelerada, y a medida que avanza hacia el seno de la película de sal fundida, este óxido vuelve y se precipita como un óxido poroso no protector. [4]

3.1 Corrosión en Caliente Tipo I

Este mecanismo de corrosión ocurre dentro de un rango de temperatura comprendido entre 800°C y 950°C; Se inicia con la condensación de los depósitos de sales sobre la superficie del componente metálico, originando el ataque sobre la capa de óxido protector.

3.2 Corrosión en Caliente Tipo II

Se ubica entre el rango de temperatura de los 500°C y los 800°C, donde la fase líquida de la sal es formada únicamente por la disolución de varios productos de corrosión, ocurre por debajo del punto de fusión del Na_2SO_4 puro y se caracteriza por un ataque no uniforme en forma de huecos con una pequeña formación de sulfuros cerca de la interfaz metal – óxido (MO). En la figura 2 se observa el posible mecanismo de ataque por sales fundidas a alta temperatura. [4]

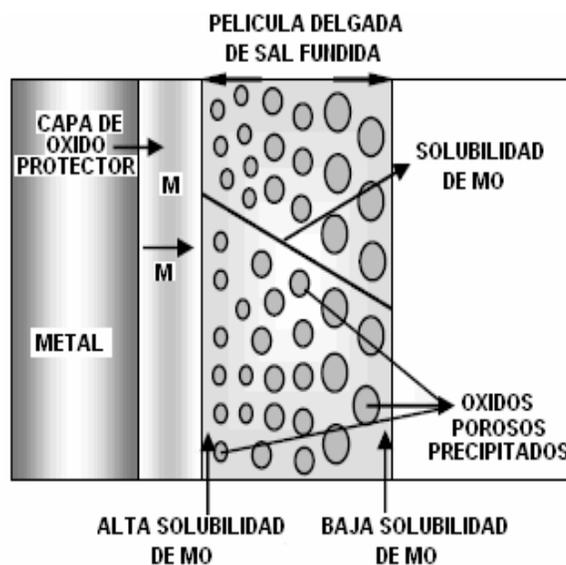


Figura 2. Mecanismo de precipitación del óxido y sus compuestos en la sal fundida. [4]

Figure 2. Mechanism of precipitation of the oxide and his compounds in molten salt. [4]

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para el proceso de rociado térmico se utilizaron polvos metalúrgicos de acero inoxidable tipo 312 de Eutectic –Castolin, el cual contiene pequeñas adiciones de cobre para disminuir el punto de fusión de la aleación. La aplicación del mismo se realizó utilizando el equipo Rototec (Eutectic - Castolin). Se siguieron las recomendaciones especificadas en el manual del equipo para la realización del proceso, como las características de la llama (ligeramente oxidante) en un ángulo de 90° y proximidad con respecto a la pieza entre 150 – 200 mm, teniendo en cuenta el manejo del combustible (oxi-acetileno). Para esta aplicación se manejaron presiones de 20 psi para el oxígeno y 8 psi para el acetileno. Todas las probetas se rociaron térmicamente durante más tiempo para así darle una capa de recubrimiento más gruesa que la necesaria, para luego de forma manual darle el acabado y las medidas respectivas. Por último se les aplicó alúmina en forma pastosa de 0.5 µm de diámetro para sellar los poros del proceso de rociado térmico, con el fin de evitar o disminuir la presencia de corrosión localizada.

Las sales corrosivas fueron el resultado premeditado de una mezcla sólida de composición 20% Na₂SO₄ - 80% V₂O₅ (% en peso), mezcla considerada altamente corrosiva, generada a partir de reactivos de grado analítico. La mezcla se hizo con base al peso general (150 gramos), mezclando 20% de sulfato de sodio (30gr) con un 80% de pentóxido de vanadio (120gr) en un mortero y se maceraron para lograr una buena mezcla y eliminar grumos e inconsistencias. La cantidad de mezcla de sal empleada en cada crisol fue de aproximadamente 7.5 gr, utilizando siempre sal fresca para no tener problemas de contaminación.

Para hacer una evaluación de la protección que brinda el recubrimiento aplicado, se corrieron pruebas a diferentes condiciones para observar cómo se comporta la protección ante los cambios de temperatura, razón por la cual se hicieron pruebas a cinco temperaturas diferentes, las cuales fueron 400°C, 450°C, 500°C, 550°C y 600°C, con tiempos de exposición de 1, 7 y 22 horas y se introdujeron dos probetas recubiertas por cada tiempo de exposición.

La limpieza de los productos de la corrosión de las probetas se realizó muy cuidadosamente siguiendo la norma ASTM G1-03 “Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens”. La limpieza se realizó con ácido nítrico (HNO₃), el ácido fluorhídrico (HF) y soda cáustica, donde se removieron los productos de corrosión sin remover el metal base, esto permite la exactitud en la determinación de la pérdida de peso. Para este procedimiento se usó una probeta sin corroer como blanco, para controlar la pérdida de peso de las probetas corroídas. Con el cálculo del área total superficial y la pérdida de masa de la probeta se obtiene la velocidad de corrosión en mpy según la siguiente ecuación:

$$V_c = \frac{(K * W)}{(A * T * D)}$$

Donde:

K: constante de corrosión (3.45 x 10⁶).

T: tiempo de exposición en horas

W: pérdida de peso en gramos

D: densidad del metal en g/cm³

A: área superficial de la probeta (cm²)

5. ANÁLISIS DE DATOS

Para visualizar y analizar los resultados de las pruebas se construyeron las tablas 1 y 2, y las figuras 3, 4 y 5. Según se observa en la tabla 1 y la figura 3, la velocidad de corrosión es directamente proporcional al aumento de temperatura e inversamente proporcional al aumento del tiempo de exposición de la probeta en las sales. También se logra ver, que las probetas presentaron una mayor velocidad de corrosión en un tiempo de exposición de una hora; posiblemente esto pudo darse, por la ausencia de una capa protectora de óxido al inicio del ataque corrosivo, y cuando se forma esta capa de óxido, se disminuye el ataque corrosivo.

Tabla 1. Velocidad de corrosión del acero recubierto

Table 1. Corrosion rate of coated steel

Temperatura	Tiempo	Velocidad de corrosión en mpy
400	1	929.71
400	7	502.56
400	22	65.356
450	1	1180.88
450	7	169.42
450	22	53.789
500	1	3757.97
500	7	214.89
500	22	71.578
550	1	12818.8
550	7	474.20
550	22	69.576
600	1	15475.3
600	7	8423.04
600	22	1958.07

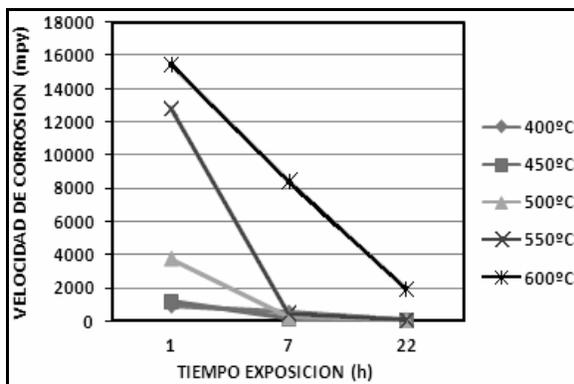


Figura 3. Velocidad de corrosión del acero recubierto, para diferentes temperaturas

Figure 3. Corrosion rate of coated steel, for different temperatures

Con lo anterior y según la tabla 1 y la figura 3, se puede deducir que el comportamiento de la velocidad de corrosión depende básicamente de la temperatura de exposición, ya que si ésta aumenta, la velocidad de corrosión también aumenta, además, la velocidad de corrosión tiende a un límite con respecto al tiempo, es decir, empieza a disminuir apresuradamente en las primeras horas de exposición y sigue decreciendo pero de una forma más lenta, indicando que esta velocidad llegará a estabilizarse en un valor casi constante después de un tiempo.

Tabla 2. Velocidad de corrosión del acero sin recubrir

Table 2. Corrosion rate of steel without coated

Temperatura	Tiempo	Velocidad de corrosión en mpy
500	1	5486.64
500	7	411.49
500	22	380.32
600	1	25718.63
600	7	7990.90
600	22	941.45

En la figura 4, se puede observar cómo la velocidad de corrosión incrementa a medida que la temperatura aumenta, contrario pasa con el tiempo de exposición, en donde la velocidad de corrosión disminuye y tiende a estabilizarse. También se observa, que para el tiempo de una hora las velocidades de corrosión son altas, lo que indica, la ausencia de capas de óxidos y que apenas se están formando dichas capas, por tal razón la velocidad de corrosión es mucho más rápida y que conlleva a una ligera estabilización de la velocidad de corrosión después que estas se han formado.

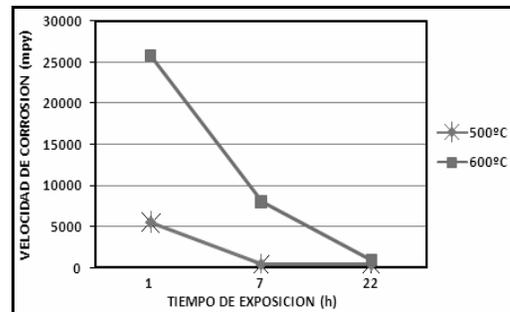


Figura 4. Velocidad de corrosión del acero sin recubrir, a temperaturas de 500 °C y 600 °C

Figure 4. Corrosion rate of steel without coated, for temperatures of 500 °C and 600 °C

En la figura 5, se observa cómo la velocidad de corrosión para una temperatura de 500 °C es más alta para el acero sin recubrimiento. También se puede observar que a tiempos prolongados la velocidad de corrosión tiende a estabilizarse para los dos tipos de acero, pero, ésta sigue siendo mayor para el acero sin recubrimiento.

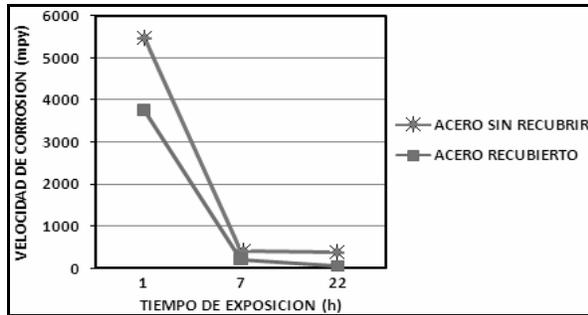


Figura 5. Comparación de un acero recubierto y el mismo sin recubrir, para 500°C

Figure 5. Comparison of coated steel and the same without coating to 500 °C

Observando las diferentes figuras y comparándolas se muestra que el acero sin recubrimiento a tiempos de exposición de una hora presenta una velocidad de corrosión mucho más alta que la del acero recubierto a 600 °C, pero, a partir de los tiempos de exposición de 7 horas en adelante. El acero recubierto presenta un incremento en la velocidad de corrosión con respecto al acero sin recubrir; esto se debe, a que a temperaturas por encima de los 550°C el recubrimiento comienza a desprenderse de la superficie; por tanto, no es recomendable este tipo de aleación para trabajar a dichas temperaturas.

6. CONCLUSIONES

* Los recubrimientos metálicos proporcionan una capa protectora que reduce la velocidad de corrosión sobre el metal recubierto, esta, no deja de ser inmune al ataque corrosivo sobre todo a altas temperaturas, donde los compuestos sulfato de sodio y pentóxido de vanadio (Na_2SO_4 y V_2O_5) alcanzan su temperatura de fusión, formando una capa estable de electrolito sobre la superficie del metal, la cual continúa el ataque de forma constante.

* Se pudo comprobar que la aleación Ni-Cr en presencia de sales fundidas a temperaturas superiores a 550 °C y tiempos de exposición superiores a 7 h, no proporciona la protección esperada, debido a que la velocidad de corrosión es mayor en el recubrimiento que en el metal base; por lo tanto, no es recomendable para este tipo de requerimientos.

* Se comprobó que la velocidad de corrosión es directamente proporcional al aumento de

temperatura e inversamente proporcional al aumento del tiempo de exposición de la probeta en las sales (20% Na_2SO_4 y 80% V_2O_5).

REFERENCIAS

[1] TREVISAN, R; LIMA, C. *Aspersao Termica Fundamentos E Aplicacoes*. Sao Paulo, Brasil: Editorial Artliber, 2002.

[2] MARULANDA, JOSÉ LUDDEY; OSPINA, RICAUTE Y ZAPATA, ALBERTO. *Memorias del diplomado en inspección de soldadura*. Universidad Tecnológica de Pereira, 2007.

[3] SAGER; EUTETIC-CASTOLIN. *Tecnología del Termorociado (Metal Tecnología de soldaduras para mantenimiento y recuperación)* Santa Fe de Bogotá (Colombia): 1998.

[4] CUSTODIO VASQUEZ Y DARIO PEÑA. *Medida de la basicidad y potencial de oxígeno del sistema acero 1020 - sal 80% V_2O_5 -20% Na_2SO_4 - gas 1% SO_2 -99% O_2 a 700°C*. DYNA, Vol. 74 Numero 152. Pag. 197 – 205. Julio 2007.

[5] ASTM. Designation G1 “Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens”.

[6] POSADA, BRYAN ANDRÉ y GAMBOA BETANCOURTH, DAVID. *Protección contra la corrosión en sales fundidas de un acero por rociado térmico con una aleación Ni-Cr en el rango de temperatura de 500 C – 650 C*. Trabajo de grado. Pereira (Colombia): 2007.

[7] CUEVAS, ARTEAGA; PORCAYO, CALDERON; IZQUIERDO, MONTALVO; GONZALES, RODRIGUEZ. *Corrosión del Incoloy – 800H por sales fundidas a alta temperatura*. Revista mexicana de ingeniería Química. Vol 2. Año 2003.

- [8] WONG MORENO, ADRIANA. Investigación sobre la corrosividad a alta temperatura de depósitos de cenizas de aceite residual de petróleo con altos contenidos de Na, S y V. Publicado En Las Memorias Del X International conference in materials technology. Abril 17-21/1989.
- [9] MARTINEZ VILLAFANE; ALMERAYA CALDERON; PORCAYO CALDERON. High temperature degradation and protection of ferritic and austenitic steels in steam generators. Journal of materials engineering and performance. Pág. 108-113, Febrero 1998.
- [10] ZHENG, XUEJIN; RAPP, ROBERT A. Electrochemical impedance study of platinum electrode un fused Na_2SO_4 -10 mole percent NaVO_3 melts. J Electrochem. Soc. Vol. 142. Enero 1995.
- [11] RATZER, SCHEIBE H. Electrochemical studies of uncoated an coated Ni-Base superalloys in molten sulphate. 4th International Sumposium on high temperature corrosion and protection of materials. Les Emblae, (Var), Francia. 1996.