

Corrosión a alta temperatura de un acero 2.25Cr-1Mo en contacto con una mezcla de K_2SO_4 -NaCl

High-Temperature Corrosion of 2.25Cr-1Mo Steel in Contact with K_2SO_4 -NaCl Mixtures

Recibido: 11-09-2013 Aceptado: 4-10-2013

DARÍO YESID PEÑA B.¹

HUGO ESTUPIÑÁN DURÁN²

ANDREA CÁCERES³

NELSON CAMARGO⁴

Resumen

El acero ferrítico 2.25Cr-1Mo es comúnmente utilizado para la fabricación de tubos de supercalentadores para calderas industriales, puesto que presenta buenas propiedades mecánicas a alta temperatura. Sin embargo, las cenizas producidas por el combustible quemado se depositan sobre su superficie causando corrosión en caliente debido a la presencia de cloruros y sulfatos. La oxidación es otro fenómeno que puede perjudicar la vida útil de estos componentes dado que cuando es combinada con la corrosión en caliente, aparecen fenómenos de corrosión acelerada. En esta investigación se evaluó la oxidación sobre el acero 2.25Cr-1Mo y el efecto de la mezcla de sales 40% K_2SO_4 -60%NaCl a temperaturas de exposición entre 550 °C y 650 °C, utilizando la norma estandarizada por la Federación Europea de Corrosión. Se registraron los valores de ganancia de masa vs. tiempo a diferentes temperaturas para evaluar el efecto corrosivo de la mezcla de sales. Se realizaron análisis de difracción de Rayos X, de metalografía y ensayos de dureza, para identificar los productos de corrosión y el posible cambio micro-estructural. Además, se evaluó la constante de velocidad de corrosión determinando, así, la energía de activación del proceso y, por lo tanto, el posible mecanismo de corrosión. Se observó que la velocidad de corrosión aumentó con el incremento del tiempo y la temperatura de exposición, mostrando un comportamiento parabólico, lo que indica un proceso corrosivo por difusión.

Palabras clave: Corrosión; sales fundidas; acero; energía de activación; velocidad de corrosión.

Abstract

2.25Cr-1Mo ferritic steel is commonly used for the production of superheater tubes for industrial boilers because of its good mechanical properties at high temperatures. However, the ashes produced by the burnt fuel can be deposited on the surface of these components causing hot corrosion due to its chloride and sulfate contents. Oxidation is another phenomenon that can harm the useful life of these components, which when combined with hot corrosion, accelerated corrosion phenomena can appear. This research evaluated oxidation and the effect of the mixture of 40% K_2SO_4 -60%NaCl salts on the 2.25Cr-1Mo steel at temperatures between 550 and 650 °C, by using the

1 Colombiano, PhD. Universidad Industrial de Santander, Grupo de Investigaciones en Corrosión, Bucaramanga, Colombia. darioypb@gmail.com

2 Colombiano, PhD. Ingeniero Químico, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas, Medellín, Colombia. haestupian@unal.edu.co

3 Colombiana, Ingeniera Metalúrgica, Universidad Industrial de Santander. Grupo de Investigaciones en Corrosión, Bucaramanga, Colombia. andracaceresjimenez@hotmail.com

4 Colombiano, Ingeniero Metalúrgico, Universidad Industrial de Santander, Grupo de Investigaciones en Corrosión, Bucaramanga, Colombia. nelcah5@hotmail.com

technical standards issued by the European Federation of Corrosion. Mass gain Vs. time at different temperatures was registered to evaluate the corrosive effect of the salt mixture. X-ray diffraction and metallographic analyses, as well as hardness tests were carried out to identify the products of corrosion and possible micro-structural changes. Also, the corrosion constant, k_p , was evaluated by determining the activation energy of the process and, therefore, the possible corrosion mechanism. It was observed that the corrosion rate increased with increased exposure time and temperature, showing a parabolic behavior, indicating a corrosion mechanism controlled by a diffusion process.

Keywords: Corrosion; molten salts; steel; activation energy; corrosion rate.

Introducción

Los fenómenos de corrosión a alta temperatura como oxidación, sulfidación y carburación, entre otros, son consecuencia del contacto del metal con atmósferas agresivas que generan los productos de combustión a elevadas temperaturas. En los últimos años, la corrosión por depósito de cenizas de combustible se ha convertido en uno de los mayores problemas en la operación de hornos y de calderas, principalmente las alimentadas con fuel-oil (Suárez Baldo, 1994). El ataque a alta temperatura es esencialmente provocado por los vanadatos y sulfatos de sodio y potasio presentes; la corrosión aparece cuando las capas protectoras de óxido de hierro, que se forman naturalmente sobre la superficie de los tubos durante la operación, son eliminadas por los vanadatos de sodio fundidos, estos compuestos son además catalizadores de la oxidación y permiten que el oxígeno y otros agentes corrosivos presentes en la atmósfera de combustión, se difundan rápidamente hacia la superficie metálica (Srivastava, Godiwala, 1997 y Atsushi *et al.*, 1995).

La velocidad de corrosión de materiales bajo condiciones severas de trabajo a alta temperatura, depende de factores como la composición química del depósito, el tipo de material empleado en el proceso de fabricación del componente, la temperatura de los gases de combustión y la temperatura de la superficie metálica que depende del diseño específico del componente (Russell and Cayard, 1995). La combustión del carbón en los hornos y calderas da lugar a la aparición de cenizas residuales sobre las superficies metálicas que reducen la eficiencia de transferencia de calor en los equipos y generan fenómenos de corrosión acelerada debido a la formación de sulfato álcali fundido en la interfase depósito-metal (Russell and Cayard, 1995). El proceso de corrosión bajo estas condiciones involucra también el depósito de las

sales, que puede alterar los potenciales termodinámicos del medio ambiente sobre la superficie del metal, esto puede llevar o producir reacciones químicas entre el óxido protector y la sal, causando un rompimiento de la capa; particularmente es más dañino cuando el depósito de la sal es líquido (Lai, 1990).

La corrosión a partir del uso de carbón o aceite como combustible está esencialmente relacionado con impurezas específicas, las cuales pueden permitir la formación de capas no protectoras o romper normalmente las capas de óxido protector. Durante la combustión estas impurezas pueden ser fundidas o vaporizadas, y se depositan sobre la superficie a temperaturas más bajas que la temperatura de condensación de las especies. Esto promueve un mecanismo por acumulación de depósitos de cenizas volátiles sobre la superficie refrigerada de los quemadores, la capa formada puede ser compacta, pero muchas veces presenta grietas. El agrietamiento es generalmente circunferencial. Esto ocurre en las áreas de las paredes donde fluye el agua que reciben los más altos flujos de calor, y es aparentemente un resultado de esfuerzos térmicos. La mayor causa de la corrosión en las paredes de los tubos es la reducción subestequiométrica, condición causada por la incompleta combustión de las partículas de carbón y también por la presencia de sales fundidas (Suárez Baldo, 1994).

La corrosión por sales fundidas puede producir ruptura localizada de la película de óxido sobre las paredes de los tubos por acción de la ceniza fundida, lo cual permite oxidación acelerada u oxidación-sulfidación. En calderas que utilizan carbón se depositan sulfatos-álcali sobre las paredes, los cuales pueden formar piro-sulfatos o posiblemente trisulfatos complejos de álcali-hierro, estos componentes conforman depósitos de gran espesor después de largos períodos de tiempo, alrededor de los 480 °C; además, el cloro presente bajo condiciones reductoras como NaCl o HCl puede afectar las capas de óxido y hacerlas menos protectoras debido a que ellas generan grietas o por reacciones con los óxidos o con el metal base o por la formación de productos volátiles. La corrosión por sales fundidas por fuel-oil como combustible es mucho menor; fenómeno directamente relacionado con la ausencia de cloro y el bajo contenido de cenizas en el combustible, así los depósitos formados en este caso son muy delgados y no permiten las condiciones necesarias para la formación de piro-sulfatos; adicionalmente, la temperatura del metal en las paredes del horno es generalmente más baja de los 400 °C, la cual es menor que los puntos de fusión de algunos compuestos posibles de óxido de sodio y vanadio (Suárez Baldo, 1994; Srivastava; Godiwala, 1997; Stringer, 1980).

En muchos casos, cuando las aleaciones no son efectivas para ser usadas en estos ambientes y mantener niveles aceptables de corrosión, es necesaria la utilización de aditivos, uno de los más comunes es el $Mg(OH)_2$. Estos aditivos aumentan la temperatura de sólidos del depósito de sal, permitiendo así que las aleaciones económicamente comerciales puedan ser utilizadas.

Uno de los peores casos de corrosión a alta temperatura se presenta como producto de los desechos de incineración; allí una gran variedad de contaminantes están presentes, tales como: S, Cl, Na, Zn, Pb y K, los cuales forman una diversa gama de sales fundidas (Russell y Cayard, 1995). Una vez el depósito se ha formado sobre la superficie de una aleación, la magnitud del daño, el cual afecta la resistencia a la corrosión de la aleación, depende si el depósito se funde o no, que tan adherente es y la extensión a la cual moja la superficie. Se necesita un depósito líquido para obtener un ataque severo, pero algunas veces sólo un depósito denso, espeso y sólido, da como resultado una considerable corrosión.

Los combustibles quemados liberan álcalis, y su reacción de formación de sulfatos produce un depósito denso de sales fundidas, que reducen la eficiencia de transferencia de calor en los equipos. Además, la superficie externa del depósito puede calentarse lo suficiente para generar sulfato-álcali fundido en la interfase metal-depósito que puede causar corrosión en caliente. La mayor parte de los procesos de corrosión en caliente consta al menos de dos etapas (Luthara, 1982):

- *Etapas de iniciación* en la cual los productos son semejantes a los obtenidos por la reacción entre el gas y la aleación en ausencia de depósitos, es decir, una formación de todos los óxidos termodinámicamente estables y protectores, con una posterior difusión en fase sólida de los elementos, a través de la capa de productos de corrosión.
- *Etapas de propagación o ataque acelerado* que está directamente relacionada con las propiedades de los productos del óxido formados en la etapa anterior. Se caracteriza por un fuerte ataque sobre el material; en ésta pueden presentarse dos diferentes procesos, dependiendo de la composición de la sal; si la reacción tiene lugar entre los óxidos y los iones procedentes del depósito fundido, se habla de reacción en condiciones de flujo básico, y si tiene lugar entre los depósitos y los iones de los óxidos, será del tipo flujo ácido (Lai, 1990; Stringer, 1980; Luthara, 1982; Rapp, 1987; Arivazhagan *et al.*, 2012; Davis, 1997).

En el presente trabajo se estudió el efecto de la mezcla de sales 40% K_2SO_4 -60% NaCl, sobre la velocidad de corrosión del acero 2.25Cr-1Mo, mediante el uso del código de práctica *Discontinuous Corrosion Testing in High Temperature Gaseous Atmospheres*, desarrollado por la Comisión Europea de Corrosión (2001).

Metodología

En la investigación se utilizó un acero ferrítico 2.25Cr-1Mo, cortado en forma de paralelepípedo con dimensiones aproximadas de 10*10*4 mm, con acabado final a lija # 600, y las esquinas fueron redondeadas ligeramente para evitar el incremento de las velocidades de corrosión. Con una dureza inicial de 52.75 Rockwell A. Cada probeta se dimensionó usando un calibrador. La selección del tamaño y forma de la probeta estuvo de acuerdo con la norma mencionada (Comisión Europea de Corrosión, 2001). La composición química fue C:0.071, Mn:0.465, P:0.019, S:0.015, Si:0.215, Cu:0.123, Ni:0.128, Cr:2.194, Mo:0.912, V:0.010, Al:0.005, Nb:0.004, Ti:0.003, Co:0.015, Sn:0.012, Fe: Balance realizado en un Bruker Q8.

La preparación y limpieza de las probetas se realizó de acuerdo con la norma ASTM G-1-91. Las medidas iniciales de masa fueron realizadas en la balanza analítica, también las medidas de masa de recubrimiento por unidad de área y cambio de masa después de la exposición. Se hicieron tres medidas para cada caso.

Se preparó la mezcla requerida K_2SO_4 -NaCl, en una relación en peso de 60% de NaCl y 40% de K_2SO_4 disuelta en agua desionizada. Las probetas fueron calentadas sobre una placa cerámica a temperaturas entre 150 °C y 200 °C durante aproximadamente 3 horas. Un sistema de spray fue usado para proveer una fina dispersión de la solución de sales (Kamal, Jayaganthan y Prakash, 2011). La evaporación rápida de la solución sobre la superficie de la probeta da como resultado una cubierta uniforme de sales. La masa promedio del recubrimiento se determinó al pesar las probetas antes y después del spray, 1-10 mg/cm² de mezcla se aplicó sobre las probetas de acuerdo con las especificaciones de la norma de la Comisión Europea de Corrosión del 2001. El tiempo total para cada uno de los ensayos fue de 150 horas, a temperaturas de 550 °C, 575 °C, 600 °C, 625 °C y 650 °C (Arivazhagan, Singh y Reddy, 2012). Las probetas fueron removidas periódicamente con el propósito de recubrirlas nuevamente. Las probetas se pesaron a la 1, 3, 10, 30, 100 y 150 horas, y fueron recubiertas nuevamente a las 10, 30 y 100 horas (Comisión Europea de Corrosión, 2001).

Los datos obtenidos fueron graficados como medidas de ganancia de masa por unidad de área (mg/cm²) vs tiempo para cada una de las temperaturas. De acuerdo con los datos obtenidos de la velocidad de corrosión y de la ecuación de Arrhenius, se estableció el valor de energía de activación del proceso. Se realizó DRX para caracterizar los productos de corrosión formados.

Los depósitos de óxidos fueron removidos de cada probeta, luego molidos finamente en un mortero, y posteriormente analizados (Sidhu *et al.*, 2007).

Resultados

Velocidad de corrosión. En la Figura 1 (a - e) se aprecia la influencia del tiempo para cada una de las temperaturas de ensayo, tanto para las probetas del acero 2,25Cr-1Mo cubiertas y no cubiertas. La velocidad de corrosión se expresó en ganancia de masa por unidad de área (g/cm^2), a las respectivas temperaturas y tiempos de exposición.

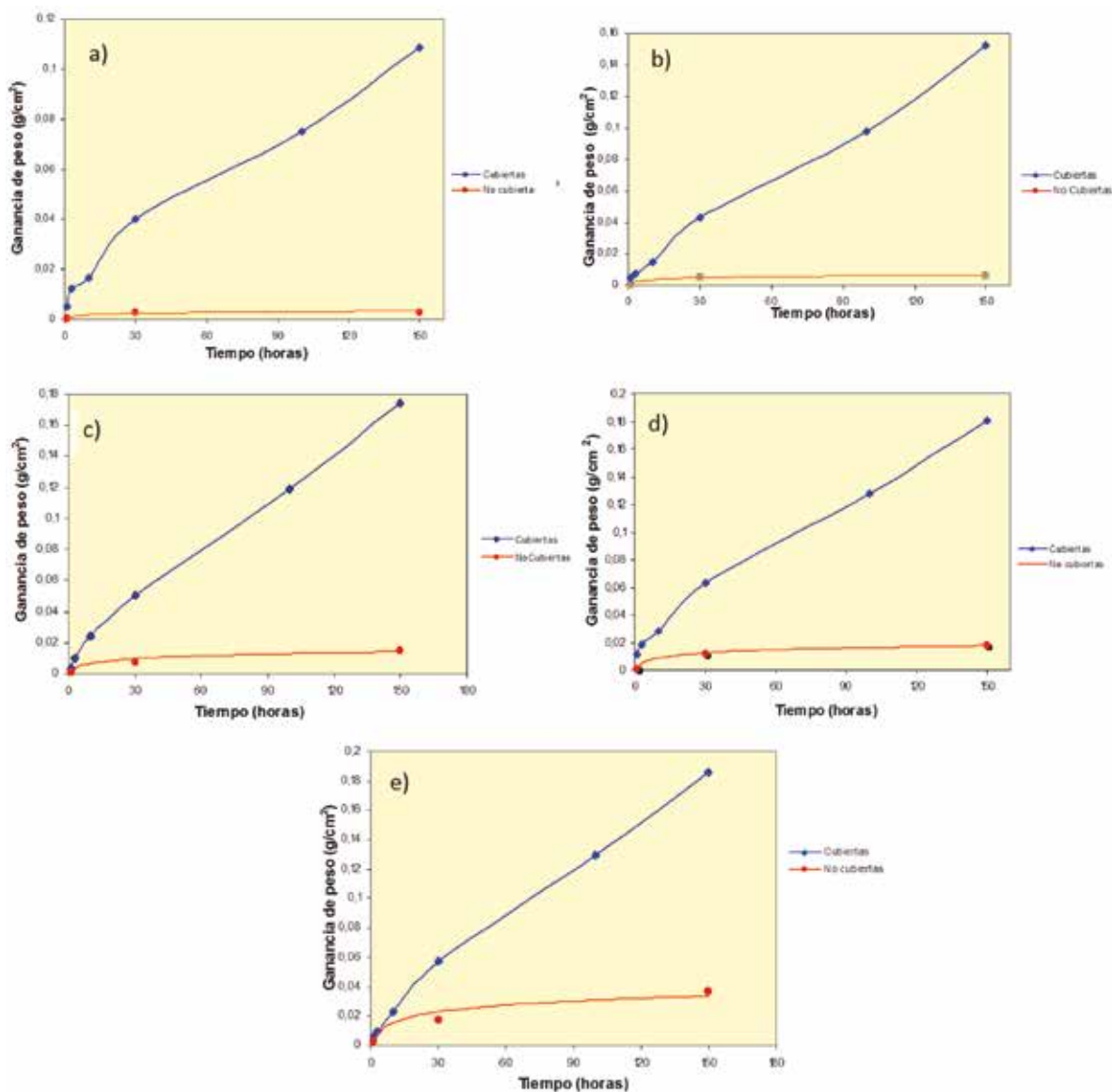


Figura 1. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo a) 550 °C, b) 575 °C, c) 600 °C, d) 625 °C, e) 650 °C

Para las probetas cubiertas con la sal, el comportamiento de la velocidad de corrosión fue similar en las primeras 10 horas de exposición. Sin embargo, a tiempos mayores se observó una mayor velocidad de corrosión con el incremento de la temperatura, presentándose una variación notable a partir de las 30 horas de exposición en presencia de la mezcla de sales, así a 550 °C y 150 horas de exposición, la ganancia de masa fue de $108.6 \times 10^{-3} \text{ g}/\text{cm}^2$, en tanto que a 650 °C y 150 horas de exposición, la ganancia de masa fue de $186 \times 10^{-3} \text{ g}/\text{cm}^2$. En las probetas no cubiertas se observó aumento en la

velocidad de oxidación con el tiempo y la temperatura, alcanzándose una ganancia de masa a 30 horas y 550 °C de $28.06 \times 10^{-4} \text{ g}/\text{cm}^2$, mientras que a 30 horas y 650 °C, la ganancia de masa fue de $175.8 \times 10^{-4} \text{ g}/\text{cm}^2$. La pérdida de material para probetas cubiertas es significativamente alta respecto a probetas no cubiertas, observándose mayores pérdidas a temperaturas superiores a los 600 °C. En la Figura 2 se aprecia claramente la influencia de la temperatura en el fenómeno de corrosión sobre al acero 2,25Cr-1Mo para probetas cubiertas por la mezcla de sal 40%NaCl- 60%K₂SO₄.

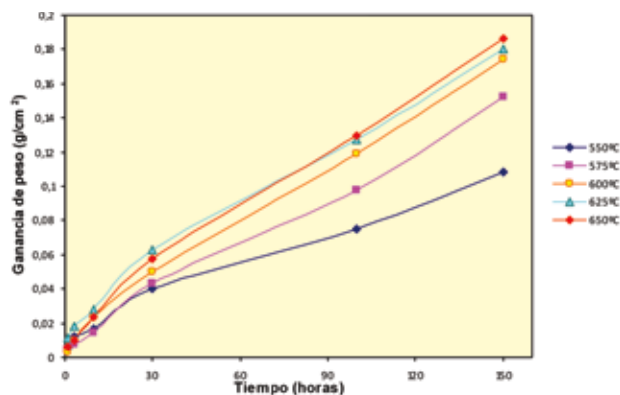


Figura 2. Variación de la velocidad de corrosión con el tiempo y la temperatura

Evaluación metalográfica. En las Figuras 3 a 5 se muestran las micrografías obtenidas, con el fin de evaluar cambios microestructurales por efecto de la temperatura y el contacto con la mezcla de sales. La microestructura inicial está formada de ferrita y perlita; y tras el análisis no se observó cambio significativo ni en la microestructura, ni en el tamaño de grano.

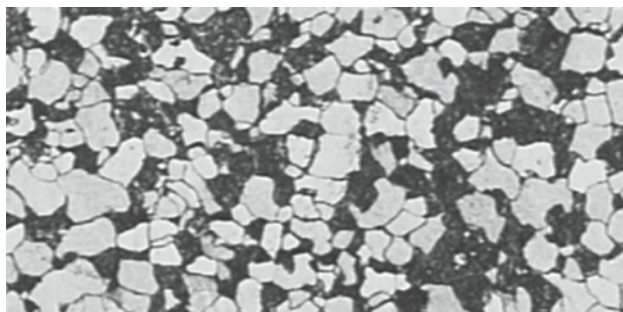


Figura 3. Microestructura a 100X del acero 2,25Cr-1Mo en estado de entrega

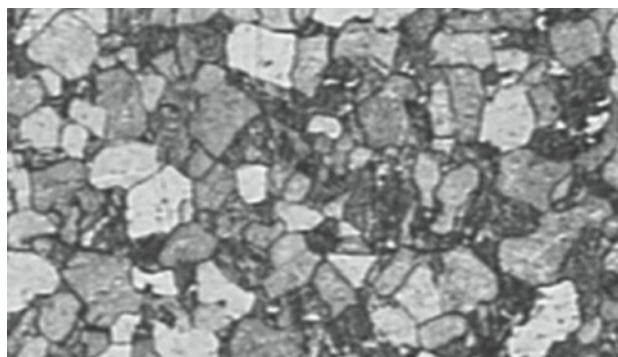


Figura 4. Microestructura a 100X del acero 2,25Cr-1Mo no cubierto con la sal a 650 °C

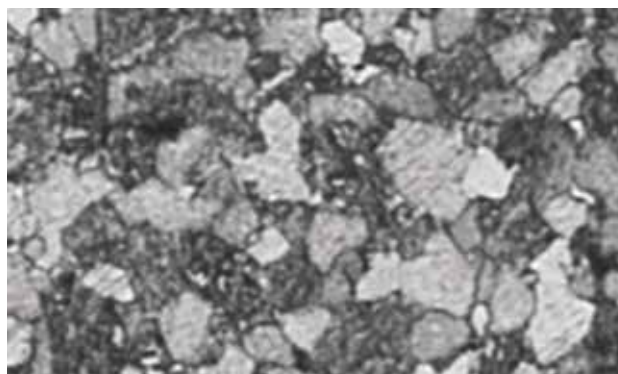


Figura 5. Microestructura a 100X del acero 2,25Cr-1Mo cubierto con la sal a 650 °C

Análisis de dureza. Los valores de dureza Rockwell A registrados para el acero pre y posexposición están registrados en la Tabla 1. En general, se muestra una ligera disminución en la dureza con el aumento de la temperatura con y sin la presencia de la mezcla, sin observarse un comportamiento definido.

Tabla 1. Estado de dureza del acero 2,25Cr-1Mo para 150 horas de exposición *Valor promedio

Ensayo de dureza en Rockwell* A (promedio tres tomas)	Nº		1	2	3	4	5	6*
	Probeta en estado entrega		52,7	52,8	53,0	53,0	51,0	52,5
	Probetas cubiertas	550 °C	49,8	49,0	49,0	50,8	50,0	49,7
		600 °C	50,0	50,5	51,0	50,0	50,5	50,6
		650 °C	48,0	50,0	49,0	48,0	50,0	49,0
	Probetas no cubiertas	550 °C	50,5	50,7	49,0	50,0	49,8	50,0
		600 °C	51,0	51,5	52,7	51,8	50,0	51,8
		650 °C	52,0	51,0	51,0	50,0	50,0	50,8

Análisis de los productos de corrosión. Las Figuras 6, 7 y 8 presentan los resultados de la difracción de Rayos X realizados a los productos de corrosión a temperaturas de 575 °C, 600 °C y 650 °C. A 575 °C y 600 °C se observó la

presencia de magnetita en mayor proporción que hematita, además están presentes residuos de la sal, a 650 °C, además de magnetita y hematita se encontraron óxidos de Cr-K, sulfuros de hierro y pequeños residuos de la sal.

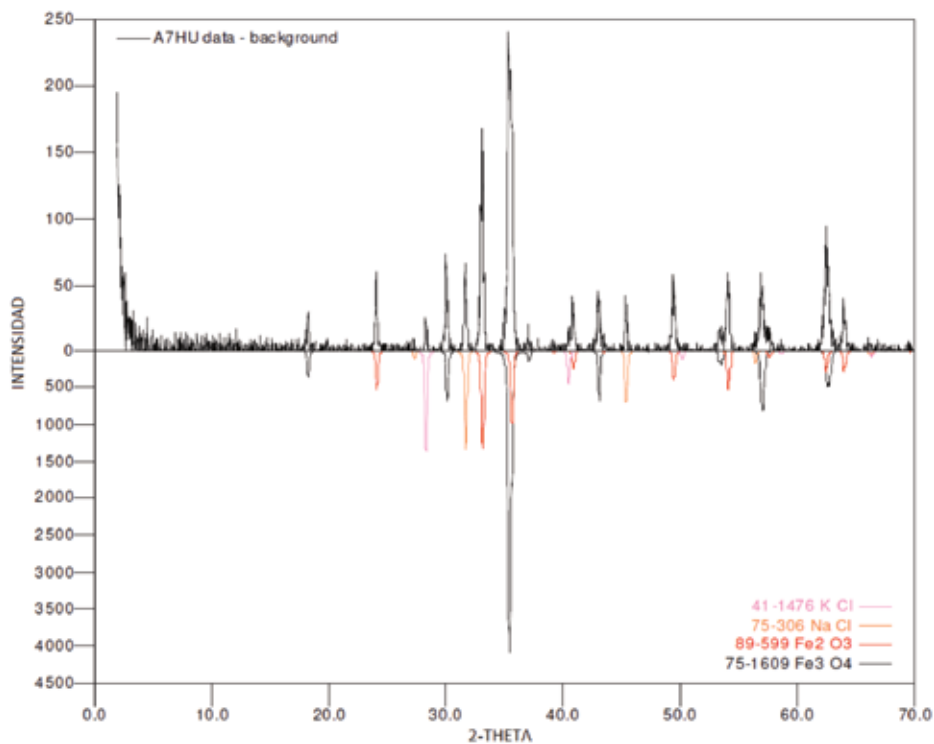


Figura 6. Difractograma de los productos de corrosión a 575 °C

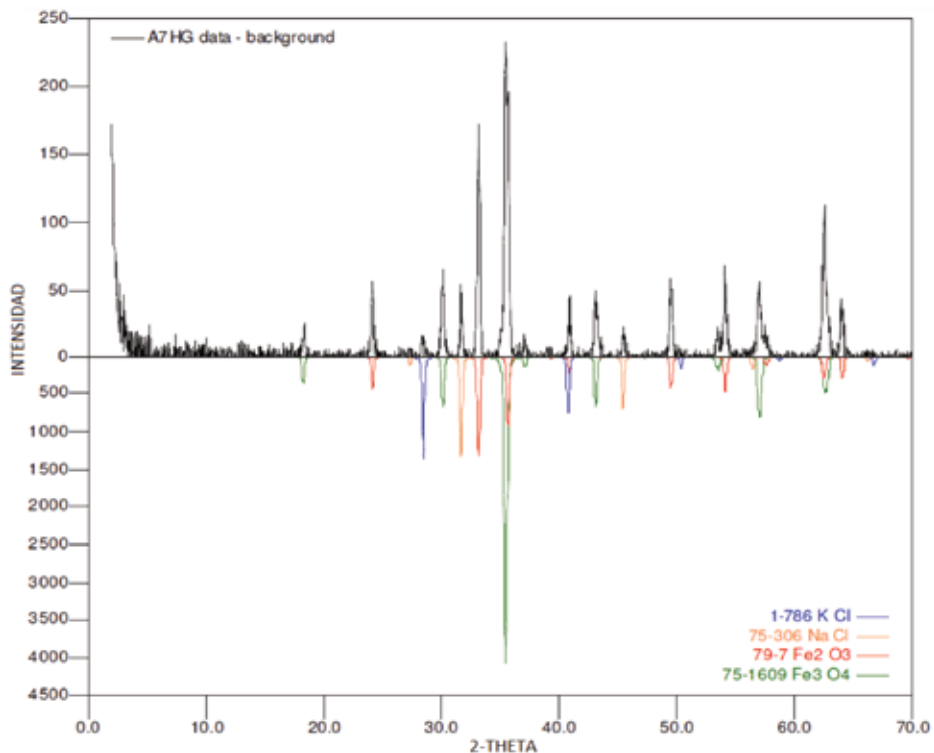


Figura 7. Difractograma de los productos de corrosión a 600 °C

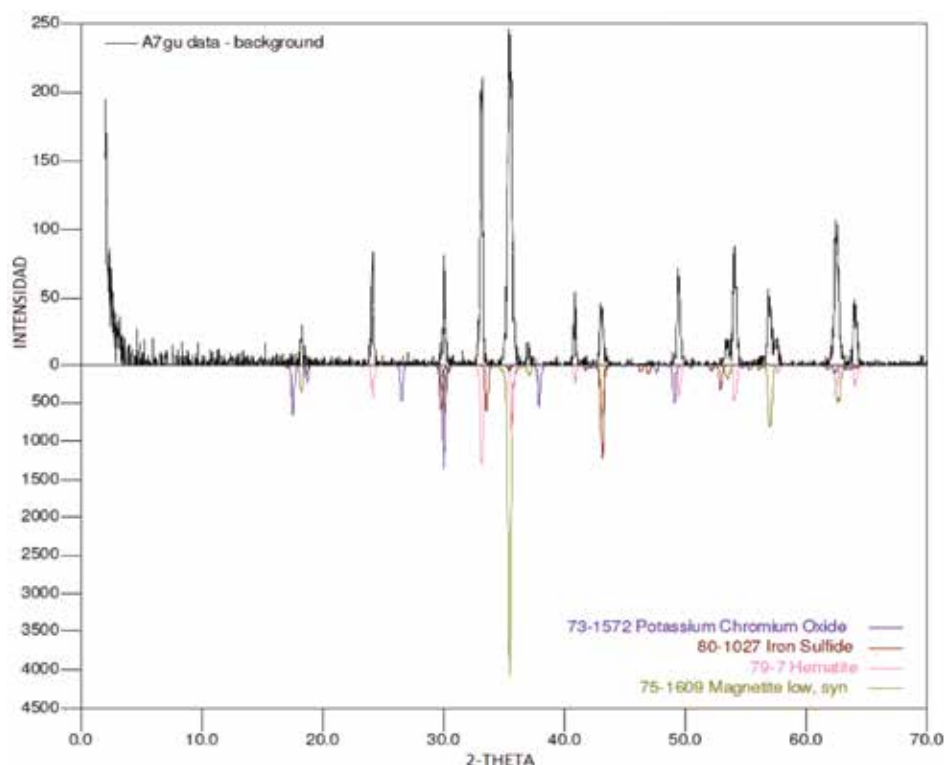


Figura 8. Difractograma de productos de corrosión a 650 °C

Inspección visual. Para las probetas cubiertas, en la primera hora de exposición, a las diferentes temperaturas, se observó una capa delgada uniforme de tonalidad marrón oscuro de poca adherencia y frágil; al remover esta capa se observó una delgada película de color negro y alta adherencia al metal. Para las muestras de 3 horas de exposición y a las diferentes temperaturas, la capa externa es de apariencia escamosa con tonalidad marrón oscuro y fácil remoción; alcanzó un mayor espesor, presentando poca porosidad y una notable fragilidad. La película interna de tonalidad oscura altamente uniforme presentó buena adherencia al metal.

En los depósitos observados a 10 y 30 horas de exposición, la capa externa de color marrón oscuro presentó pequeñas grietas y una alta fragilidad, donde el mayor volumen de la capa se presentó a 30 horas de exposición. La película interna de color negro presentó alta adhesión al metal. En los productos formados a 100 y 150 horas de exposición se pueden identificar tres capas: una capa externa, frágil, agrietada y de poca adherencia, de tonalidad marrón oscuro; una capa intermedia de gran volumen, compacta, fuertemente adherida y de tonalidad marrón oscuro; una delgada película interna de tonalidad oscura, fuertemente adherida al metal.

Para las probetas no cubiertas en la primera hora de exposición y a las diferentes temperaturas, se observó un ennegrecimiento tenue de la superficie; a 30 horas y a las diferentes temperaturas se formó una delgada película de óxido oscura, uniforme y fuertemente adherida, a 150 horas se observó la formación de una película uniforme de óxido de tonalidad rojiza, la cual se hizo más intensa con el incremento de la temperatura con apariencia nacarada y de adherencia moderada.

Energía de activación. La energía de activación del sistema fue evaluada de acuerdo con la ecuación de Arrhenius, Figura 9. La pendiente de la recta se puede designar como la energía de activación. Los valores de K_p fueron evaluados de acuerdo con la Ecuación 1, según la norma propuesta por la Federación Europea de Corrosión, con un nivel de confianza de 95%.

$$k = \left[\sum x_i y_i - \frac{\left(\sum x_i \right) \left(\sum y_i \right)}{n} \right] / \left[\sum x_i^2 - \frac{\left(\sum x_i \right)^2}{n} \right] \quad (1)$$

Donde: x_i =Tiempo, y_i =Ganancia de masa y n =Número de datos

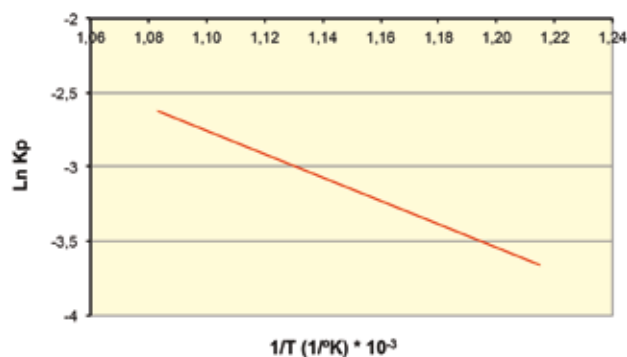


Figura 9. Energía de activación del acero 2,25Cr-1Mo en contacto con la sal

Así, de acuerdo con la pendiente de la curva;

$$m = -7,8672 \text{ Kcal/mol}$$

$$R = 1,98 \text{ Kcal/mol}$$

Así, el valor de energía de activación del sistema es:

$$E = 15,57 \text{ Kcal/mol}$$

Discusión de resultados

Efecto de la temperatura. De acuerdo con los resultados registrados, como se muestra en la Figura 1, ganancia de masa vs. tiempo, se puede indicar que la velocidad de corrosión aumenta proporcionalmente con el incremento de la temperatura en las probetas recubiertas; de estas curvas también se deduce que al inicio del ensayo se registraron elevadas velocidades de corrosión, debido a que la pendiente de la curva es más pronunciada (Kumar, Shankar y Mishra, 2011). Así mismo, se observó una alta degradación de la superficie cubierta después de las 100 horas de exposición, mostrando una capa externa con presencia de grietas y ampollas, seguida de una capa de alta densidad. El anterior comportamiento se debe a que el oxígeno puede difundir a través de la mezcla fundida reaccionando en la interfase metal-capaz, razón por la cual, aún después de 100 horas de exposición continúa la degradación del material. Los resultados obtenidos en esta investigación muestran que la mayor corrosividad sobre el acero se presentó a 650 °C en presencia de la mezcla de sal fundida, con una pérdida de masa de $186.005 \cdot 10^{-3}$ mezcla g/cm² durante 150 horas de exposición, lo cual confirma la influencia de la temperatura sobre la corrosión por sales fundidas.

También puede decirse que el aumento de la degradación en el material cubierto es causado por la presencia de sulfuros en la superficie, los cuales forman una fase líquida, y a través de ella el oxígeno del medio fluye libremente permitiendo la oxidación continua del metal. El material no cubierto forma solamente óxidos delgados

que funden a temperaturas superiores a las del ensayo, por lo tanto, el ataque en fase líquida no es posible a estas temperaturas, encontrándose así una menor ganancia de masa (Rapp, 1987). Las velocidades de corrosión registradas en este estudio fueron similares y corroboran los estudios realizados por Ahila, Radhakrishnan y Ramakrishna (1997).

Efecto del tiempo de exposición. Para las probetas cubiertas en las primeras 30 horas de exposición y a todas las temperaturas, el comportamiento corrosivo de la mezcla es muy similar. Este tiempo de exposición constituye el umbral a partir del cual la velocidad de corrosión se incrementa con el aumento de la temperatura de manera menos significativa, sin embargo, se puede observar que con el transcurso del tiempo y el aumento de la temperatura continuó la degradación del material. De acuerdo con la Figura 1, el comportamiento cinético del sistema se ajusta a leyes de tipo parabólico, característico a estos niveles de temperatura, mostrando un fenómeno de corrosión acelerado durante las primeras horas y posteriormente una disminución de las velocidades de corrosión del material. Este tipo de comportamiento es característico de mezclas sulfato-cloruro en contacto con aceros ferríticos, en las que el NaCl es el factor activo que determina el comportamiento del sistema, de manera que mientras está presente genera condiciones de alta corrosión (Otero *et al*, 1988).

Dureza. El análisis de dureza de posexposición muestra una variación poco significativa de la dureza de las probetas no cubiertas respecto a las probetas cubiertas por la mezcla de sales, presentándose una ligera disminución con el incremento de la temperatura. El cambio de dureza significativo del material a 650 °C corrobora la pérdida de resistencia mecánica que éste puede sufrir a temperaturas superiores o iguales a 650 °C, razón por la cual no es utilizada a estos niveles de temperatura (Davis, 1997).

Análisis químico. Según el análisis de difracción de Rayos X, los productos de corrosión obtenidos fueron óxidos de Cr-K, sulfuros de hierro, hematita y magnetita. Mediante el uso de técnicas más avanzadas, otros autores han registrado en los productos de corrosión presentes a estos niveles de temperatura la presencia de compuestos como FeMoO_4 , MnFe_2O_4 , MnMoO_4 , Cr_3S_4 , Fe_3S_4 , FeCr_2S_4 (Lathan, 1966). De acuerdo con el comportamiento del acero a estas temperaturas, se puede decir que la hematita es la capa intermedia, y los residuos de la sal están presentes en la capa más externa formada sobre las probetas cubiertas, como una mezcla de óxidos, y así mismo la magnetita es la capa interna, la cual es compacta y adherida fuertemente. Los otros compuestos,

tales como sulfuros de hierro, óxidos de Cr y K pueden estar en la capa interna e intermedia, ya que el Cr puede difundir hacia estos sitios. Estos productos permiten que la degradación del material aumente a medida que la temperatura aumenta, debido a que permiten la difusión constante del oxígeno, produciendo constantes capas de óxidos que se desprenden, lo cual produce una renovación de la superficie del metal susceptible a un nuevo ataque por oxidación (Kofstad, 1966).

Energía de activación. De acuerdo con la Tabla 2 se determinó que la energía de activación para la constante de velocidad parabólica es de 15,57Kcal/mol en el rango de 550°C-650°C; a estas temperaturas predominan los fenómenos de formación de óxidos, y este valor de energía de activación representa un valor global en la formación de las diferentes capas, las cuales presentan distintas características que dependen de las condiciones particulares de formación, ya sea en capas compactas o con variedad de defectos como poros, vacancias, escamas, grietas etc.; lo anterior está en concordancia con las diferentes fases observadas en los análisis de DRX.

Tabla 2. Determinación de la constante parabólica

Temperatura (°C)	Kp (mg/cm ⁴ *s)	Ln Kp
500	0.02075	-3.8752
575	0.04033	-3.2105
600	0.05415	-2.9159
625	0.05793	-2.8485
650	0,06193	-2.7817

Al momento de referir un mecanismo de corrosión respecto a la energía de activación en procesos a alta temperatura, cuando la cinética es parabólica, debe tenerse gran cuidado, puesto que la interpretación de los datos representa un conjunto de fenómenos que suceden juntos, luego, es más conveniente hablar en términos de difusión o del efecto de la temperatura sobre el proceso (Lathan; 1966; Hills, 1967).

Conclusiones

Mediante la técnica recomendada por la Federación Europea de Corrosión, para pruebas de corrosión a alta temperatura en presencia de sales fundidas, se determinó la velocidad de corrosión para el acero ferrítico 2.25Cr-1Mo en presencia de una mezcla de sal de 60% K_2SO_4 -40%NaCl.

La energía de activación calculada en el sistema representa un valor global, debido a la formación de las diferentes capas, y no está asociada a un control específico.

Las probetas cubiertas con la mezcla de sales presentaron la mayor pérdida de material debido a la presencia de una fase líquida corrosiva que elimina gran parte del óxido protector, respecto a probetas no cubiertas, las cuales presentaron la formación de óxidos de altos puntos fusión.

El fenómeno de corrosión debido a la mezcla de sales 60%NaCl-40% K_2SO_4 sobre el acero 2.25Cr-1Mo, fue controlado por difusión de acuerdo con su comportamiento parabólico de la velocidad de corrosión con respecto al tiempo característico en fenómenos de corrosión a alta temperatura (Longa y Takemoto, 1992).

La presencia de la sal corrosiva sobre el metal a las diferentes temperaturas, permitió la formación de diferentes capas sobre su superficie compuestas por hematita, magnetita, sulfuros de hierro y óxidos de Cr-K.

Referencias

- AHILA, S., RADHAKRISHNAN, V., RAMAKRISHNA, S. Hot corrosion behavior of 2.25Cr-1Mo steel sulphate chloride atmosphere. *In: Materials Letters*, Vol. 16 No. 2 pp. 130-133, (Marzo, 1993).
- ARIVAZHAGAN, N. DEVENDRANATH RAMKUMAR, K.; KARTHIKEYAN, S., MANIKANDAN, M., NARAYANAN, S.; and SURENDRA, S. A. Comparative Study of Oxidation and Hot Corrosion of Electron Beam Welded Low Alloy Steel and Stainless Steel in Different Corrosive Environments. *In: Communications in Computer and Information Science*, Vol. 330 (2012), pp. 442-449.
- ARIVAZHAGAN, N.; SINGH, S. and REDDY, G. Hot corrosion studies on dissimilar friction welded low alloy steel and austenitic stainless steel under chlorine containing salt deposits under cyclic conditions. *In: Corrosion engineering, Science and technology*, Vol. 44 No. 5 (octubre, 2009) pp. 369-380.
- ASTM G1-91. Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. ASTM G1-91.
- ATSUSHI, N. TAKEHIKO, S., TOORU, SHIGEO, K. and TAKEO, U. High temperature corrosion mechanism of type 304 Stainless Steel embedded in corrosion ash. *In: Journal of the Japan Institute of Metals*, Vol. 63 No. 7 (1999) pp. 844-850.
- DAVIS, J. Properties and selection: Irons, steels, and high-performance alloys. ASM Handbook, Vol. 1, 1997.
- EUROPEAN COMMISSION'S STANDARDS AND TESTING PROGRAMME. Code of practice for discontinuous corrosion testing in high temperature gaseous atmospheres. SMT4-CT95, 2001.

- HILLS, M. Heat and Mass Transfer in Process Metallurgy. A.W.D, 1967. p. 57.
- KAMAL, S.; JAYAGANTHAN, R. and PRAKASH, S. Hot Corrosion Studies of Detonation-Gun-Sprayed NiCrAlY + 0.4 wt.% CeO₂ Coated Superalloys in Molten Salt Environment. *In: Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 20 No.6, (Aug., 2011).
- KOFSTAD, P. High temperature oxidation of metals. Central Institute for Industrial research, 1966.
- KUMAR, N., SHANKAR, A. and MISHRA, S. Effect of composite coatings on high temperature oxidation and hot corrosion of superalloys at different temperatures: a review. Mechanical engineering department, Allahabad, 2011. [On line] <http://conference.aimt.edu.in/me/me%20paper/EFFECT%20OF%20COMPOSITE%20COATINGS%20ON%20HIGH%20TEMPERATURE%20OXIDATION%20AND%20HOT%20CORROSION%20OF%20SUPERALLOYS%20AT%20DIFFERENT%20TEMPERATURES%20A%20REVIEW.pdf>
- LAI, G. ASH-SALT. Deposit Corrosion. *In: High temperature corrosion of engineering alloys*. USA: SciTech, OSTI ID: 5465166, 1990, pp. 45-48.
- LATHAN, J. Elementary reaction kinetics. London: Butterworths & Co Publishers, 1966.
- LONGA, Y. and TAKEMOTO, M. High temperature corrosion of laser-glazed alloys in Na₂SO₄-V₂O₅. *Corrosion. In: Corrosion Engineering*, Vol. 48 No. 7 (julio, 1992) pp. 599-607.
- LUTHARA, K. Mechanism of low temperature hot corrosion. General Electric Company, New York, 1982. pp. 510-513.
- OTERO, E., TUDELA, F., TORRES, E., RAUCHLE F., and PARDO A. Corrosión a alta temperatura de acero inoxidable tipo 310 en contacto con mezclas Na₂SO₄-NaCl. *En: Revista CENIM*. 1988. Vol. XIX.
- RAPP, R. Chemistry and electrochemistry of the hot corrosion of metals. *In: Materials Science and Engineering*, Vol. 87 (Mar., 1987) pp. 319-327.
- RUSSELL, K. and CAYARD, M. Select Materials for High Temperatures. *Chemical Engineering Progress*, 1995 pp. 83-90.
- SIDHU, T.; MALIK, A.; PRAKASH, S. and AGRAWAL, R. Oxidation and Hot Corrosion Resistance of HVOF WC-NiCrFeSiB Coating on Ni- and Fe-based Superalloys at 800 °C. *In: Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 16 No. 5 (Dec, 2007) pp. 844-849.
- SRIVASTAVA, S. and GODIWALA, K. Fuel and corrosion of boiler and superheater tubes. *In: Materials Science*, Vol. 32 (1997) pp. 835-849.
- STRINGER, J. Temperature Corrosion Problems in the Electric Power Industry and their Solution. California: Electric Power Institute, 1980.
- SUÁREZ BALDO, R., SALINAS, D. and SAIDMAN BESSONE, J.. Corrosión por Cenizas de Fuel-Oil en calderas. Trabajo de investigación. Instituto de Ingeniería Química. Universidad Nacional del Sur, Argentina, pp. 1-10, 1994.