

EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA EN EL RECUBRIMIENTO NiCrFeNbMoTiAl DEPOSITADO POR PROYECCIÓN TÉRMICA ASISTIDA POR PLASMA MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

Evaluation of high temperature corrosion on NiCrFeNbMoTiAl coating thermal spray plasma with not transferred arc by electrochemical impedance spectroscopy.

RESUMEN

En esta investigación se evaluó el comportamiento ante el ataque por corrosión a alta temperatura en el recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl, aplicado por rociado térmico asistido por plasma con arco no transferido sobre una aleación T22 (2¼Cr – 1Mo), al exponerse a un agente corrosivo de 80% V₂O₅ – 20% Na₂SO₄ en un rango de temperatura comprendido entre 700°C a 900°C. Los valores de densidades de corrosión y velocidades de corrosión fueron determinados mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). Los resultados obtenidos mostraron un aumento en la velocidad de corrosión al aumentar la temperatura de ensayo.

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

ABSTRACT

In this research, the behavior before the attack by high temperature corrosion in the NiCrFeNbMoTiAl coating applied by thermal plasma spray assisted with not transferred arc on alloy T22 (2 ¼ Cr - 1Mo), when exposed to a corrosive agent 80% V₂O₅ - 20% Na₂SO₄ in a temperature range 700°C to 900°C was evaluated. The corrosion density values and corrosion rates were determined by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed an increase in corrosion rate with increasing temperature test.

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

1. INTRODUCCIÓN

Un gran número de materiales metálico hacen parte de importantes sistemas ingenieriles (calderas, turbinas de gas, incineradores y recipientes de procesos petroquímicos) que operan a altas temperaturas (600°C a 1000°C) y que están en contacto directo con gases producto de la combustión u otros gases que contienen impurezas inorgánica. Una vez se inicia el enfriamiento de estos gases se genera la condensación de los mismo presentándose finas capas de depósitos salinos sobre las superficies metálicas originando condiciones altamente corrosivas [1, 2].

En la corrosión por sales fundidas, considerada como uno de los principales problemas que se presenta en la industria generadora de energía eléctrica, durante la combustión de los combustibles fósiles se incluyen impurezas agresivas de vanadio (V) y azufre (S); el vanadio se transforma en pentóxido de vanadio (V₂O₅) y el azufre reacciona con el sodio (Na) para formar el

Fecha Recepción: 9 de Septiembre de 2010

Fecha aceptación: 15 de Noviembre de 2010

JOSÉ LUIS TRISTANCHO R.

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

FACUNDO ALMERAYA C.

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

JOSÉ CHACÓN N.

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

sulfato de sodio (Na₂SO₄). Estos compuestos forman un complejo binario de Na₂SO₄.V₂O₅ que presenta una reacción eutéctica a temperaturas cercanas a 600°C originando la formación de una capa de electrolito estable sobre la superficie metálica. Los compuestos formados son altamente corrosivos y estables bajo condiciones normales de operación de caldera [3 - 6].

La tecnología de proyección térmica ha experimentado un gran crecimiento durante los últimos años debido a la gran cantidad de aplicaciones que surgen día a día en todo tipo de entornos industriales y se presenta como una solución práctica a los problemas superficiales ocasionados por la corrosión a alta temperatura, mediante la aplicación de recubrimientos metálicos y cerámicos.

Por medio de rociado térmico se depositan una gran variedad de materiales (metálicos, cerámicos, combinaciones de ellos e incluso algunos polímeros en polvo o alambre) en forma fundida o semifundida, a través de un rociador o antorcha que aporta energía

cinética y térmica al material por medio de una corriente de gas o aire comprimido, para poder ser impulsado a alta velocidad, con una temperatura determinada contra una superficie (sustrato) que debe someterse a una adecuada preparación superficial antes de aplicar el recubrimiento [7].

Las técnicas de proyección térmica utilizan sistemas de combustión por combustible, plasma o arco eléctrico. Los recubrimientos pueden ser aplicados bajo condiciones atmosféricas normales o en atmósferas especiales. En función del material a proyectar, del sistema de proyección térmica y de los parámetros del proceso, se obtendrá una superficie con características específicas de porosidad, dureza, rugosidad, resistencia mecánica, resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión [8, 9].

2. CONTENIDO.

2.1. CORROSIÓN POR SALES FUNDIDAS.

Los materiales metálicos pueden sufrir corrosión por sales fundidas (corrosión a alta temperatura) cuando entran en contacto con finas películas de sales en estado fundido en ambientes oxidantes. Este tipo de corrosión se presenta, generalmente, en los sobrecalentadores y recalentadores de equipos generadores de vapor (calderas) en la industria generadora de energía eléctrica [10, 11].

El ataque corrosivo se acelera cuando los componentes de la caldera alcanzan la temperatura de fusión del depósito salino, fundiéndolo y formando una capa de electrolito altamente agresivo que ejerce una acción fundente sobre la capa de recubrimiento depositado.

La deposición de la película de sal fundida sobre la superficie metálica se da por alguno de los siguientes procesos:

- **Deposición Química:** se presenta cuando la presión de vapor del Na_2SO_4 dentro de la fase gaseosa, a la temperatura del sustrato metálico, excede su presión parcial de equilibrio.
- **Deposición Física:** se presenta cuando varias depósitos de sales, sólidos o líquidos se desprenden de componentes ubicados a mayores alturas y se adhieren por impacto sobre el sustrato metálico.

La corrosión a alta temperatura se divide en dos categorías:

- **Corrosión a alta temperatura tipo I: (HTHC)** se presenta en el intervalo de temperatura comprendido entre 750°C y 100°C cuando la película de sales esta completamente líquida.

- **Corrosión a alta temperatura tipo II: (LTHC)** se ubica entre 650°C y 750°C donde la fase líquida de la sal está formada únicamente por la disolución de varios productos de corrosión.

2.2. ROCIADO TÉRMICO POR PLASMA CON ARCO NO TRANSFERIDO (APS).

En el proceso de rociado térmico por plasma con arco no transferido (APS) se utiliza el calor de un arco eléctrico formado dentro de una boquilla, entre un ánodo de cobre y un cátodo de tungsteno, ambos refrigerados por agua. Para originar el plasma se utiliza gas (argón, nitrógeno, hidrógeno, helio o una mezcla de ellos) que fluye alrededor del cátodo y a través del ánodo siendo empujados hacia la boquilla para que atraviesen el arco calentándose a temperaturas elevadas ionizándose. En la salida de la boquilla el gas se asocia de nuevo liberando una gran cantidad de calor fundiendo el material del recubrimiento, en polvo [12].

El material a depositar (recubrimiento) se transportado por medio de un gas inyectado en la llama de plasma, las partículas fundidas permanecen así hasta que colisionen con la superficie a recubrir. Factores como: la distancia entre la antorcha y la superficie a recubrir que debe estar entre 25mm. y 150mm., el tamaño de partícula, de los polvos, que debe estar entre 5 y $60\mu\text{m}$, tamaños superiores a estos originan que las partículas no se fundan y rebotarían al entrar en contacto con el sustrato a recubrir sin adherirse y tamaños menores producen la vaporización de dichas partículas son de suma importancia.

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

El proceso de rociado térmico por plasma con arco no transferido presenta las siguientes características [13]:

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

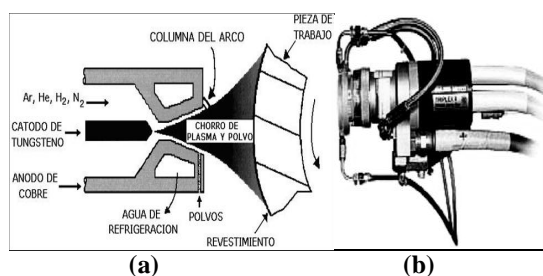


Figura 1. (a) Ilustración esquemática de la antorcha y (b) antorcha del proceso de rociado térmico por plasma con arco no transferido.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

3.1. MATERIALES Y EQUIPOS.

3.1.1. Electrodo de Trabajo, Referencia y Contraelectrodo.

Los electrodos de trabajo fueron fabricaron de tramos de tubería de la aleación T22 (2¼Cr – 1Mo), maquinando probetas de 5mm. de diámetro y 25mm.de altura, cada probeta se preparó superficialmente, granallándola, para aplicar sobre ella, el recubrimiento metálico NiCrFeNbMoTiAl, por medio de proyección térmica con arco no transferido (APS) con las siguientes especificaciones (tabla 1, figura 2).

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

Tabla 1. Composición Química Recubrimiento.

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

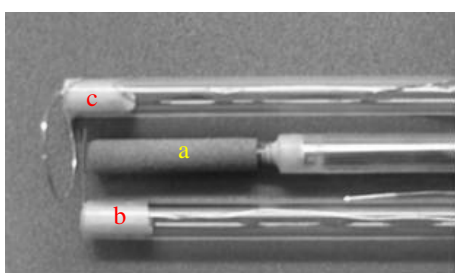


Figura 2. Electrodo de Trabajo (a), Referencia (b) y contraelectrodo (c).

3.1.2. Celda Electroquímica.

Se empleo un electrolito de 80% V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ y se preparó con reactivos químicos de grado analítico, garantizando su alta pureza, las temperaturas de ensayo estaban en un intervalo comprendido entre 700°C y 900°C y la celda electroquímica utilizada constó de un arreglo de tres electrodos que incluyó un electrodo de

trabajo, un electrodo de referencia y un contraelectrodo (figura 3). Arreglo que será introducido en un horno para ensayos de corrosión a alta temperaturas thermolyne 21100



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

3.1.3. Equipos.

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



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

4. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS.

4.1. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).

La tabla 2 muestra los valores de resistencia a la transferencia de carga y las velocidades corrosión obtenidos a partir de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) la al someter al ataque corrosivo a alta temperatura el recubrimiento metálico NiCrFeNbMoTiAl a temperaturas de 700°C, 800°C y 900°C en una mezcla de 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄. La figura 5 muestra los diagramas de Nyquist obtenidos para cada temperatura de ensayo.

De los resultados obtenidos se observó una disminución en el valor de la resistencia a la transferencia de carga al aumentar la temperatura de ensayo. El mayor valor de velocidad de corrosión se tuvo a 900°C, a esta temperatura se hizo más agresivo el ataque del agente corrosivo 80%V₂O₅ – 20%Na₂SO₄ sobre la capa de

recubrimiento metálico NiCrFeNbMoTiAl depositado por proyección térmica asistida por plasma con arco no transferido (APS).

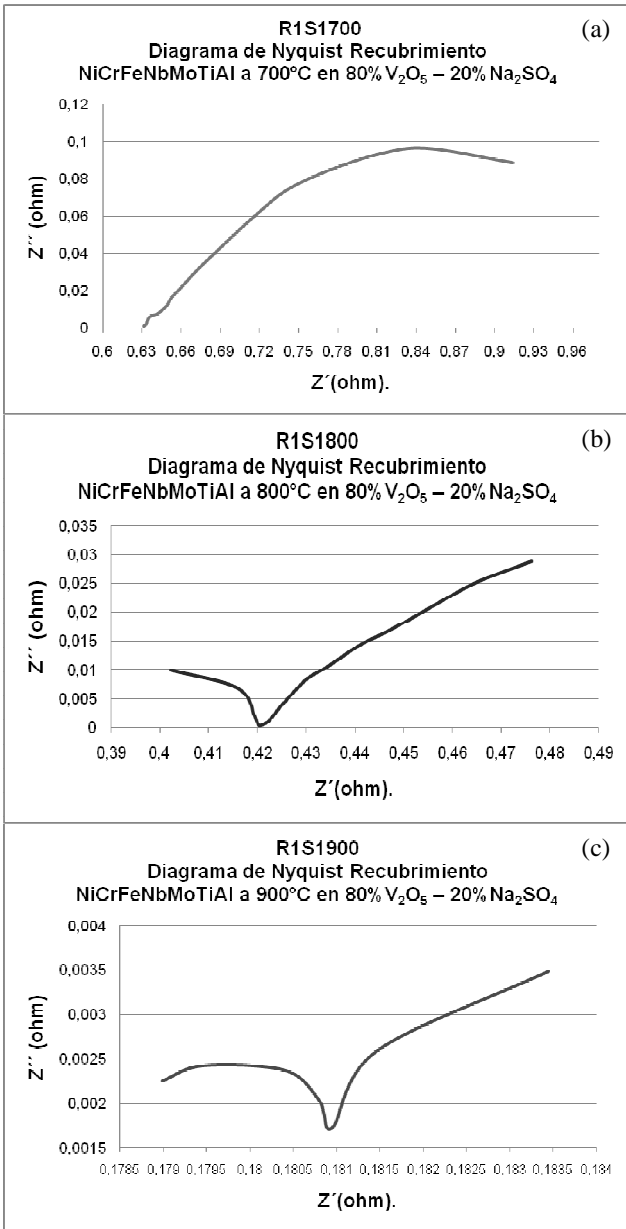


Figura 5. Diagramas de Nyquist: (a) 700°C (b) 800°C y (c) 900°C.

En los diagramas de Nyquist, figura 5, se observa la presencia de dos semidomos, uno a altas frecuencias que representa el comportamiento de la doble capa eléctrica, de donde se obtienen los valores de la resistencia de la solución (R_s) y de la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) y otro a bajas frecuencias en el que se indica el comportamiento de la capa de recubrimiento metálico y en donde se determina el valor de la resistencia del recubrimiento (R_R). Estos valores son determinantes para obtener las velocidades de corrosión y predecir el

comportamiento de este recubrimiento bajo condiciones de ensayo. No se observa la presencia de la impedancia de Warburg, por lo que se puede asegurar que el comportamiento difusivo no se presenta en este caso.

Temperatura (°C)	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	I_{corr} (mA)	V_{corr} (mm/y)
700	0,3780	0,04169	0,844
800	0,1580	0,08049	1,63
900	0,0409	0,24628	4,98

Tabla 2. Valores de resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), densidades de corriente de corrosión (I_{corr}) y Velocidades de corrosión (V_{corr})

4.3. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (MEB) Y EDS.

Mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) se corrobora que la mayor intensidad de ataque del agente corrosivo 80% V₂O₅ – 20% Na₂SO₄ sobre la capa de recubrimiento metálico NiCrFeNbMoTiAl se presentó a 900°C, se observo mayor deterioro sobre la capa de recubrimiento, reflejado en la mayor disminución del espesor del mismo. A 700°C no se observó mayor deterioro de la capa de recubrimiento ni se observan grietas ni poros, esto refleja las bajas velocidades de corrosión que se obtuvieron a esta temperatura.

La figura 6, muestra las microfotografías MEB, para las temperaturas de 700°C, 800°C y 900°C.

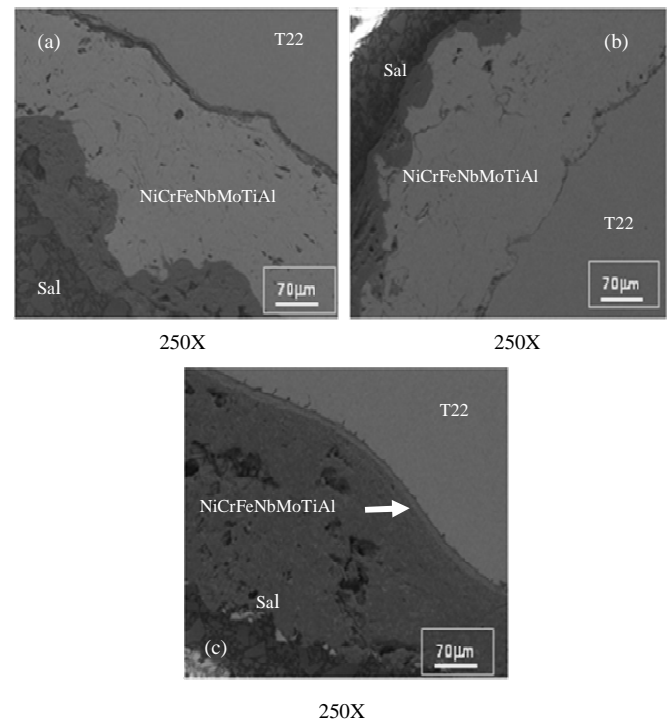


Figura 6. Micrografías MEB: (a) 700°C (b) 800°C y (c) 900°C.

5. CONCLUSIONES.

- Se evaluó el comportamiento del recubrimiento metálico NiCrFeNbMoTiAl ante el ataque corrosivo a alta temperatura por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica.
- De los resultados obtenidos por la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), se pudo establecer un aumento en la velocidad de corrosión al incrementar la temperatura de ensayo.
- A 700°C la técnica electroquímica de corriente alterna, mostro el buen desempeño del recubrimiento metálico, reportando la menor velocidad de corrosión y el mayor valor de la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc})

6. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Cuevas, C., Uruchurtu, J., Porcayo, J., y Izquierdo, G. Study of molten salt corrosion of HK-40m alloy applying linear polarization resistance and conventional weight loss techniques. *Corrosion Science*. 46., 2004. 2664 – 2672.
- [2] Almeraya C. F, A. Martínez-Villafañe, C. Gaona T., J. Malo y M. Romero. Corrosión Por Depósitos Salinos De Los Aceros Sa213-T22 Y Sa213tp-347h En Presencia De Una Mezcla 80% V₂O₅-20% Na₂SO₄. *Revista Metalúrgica.*, Madrid. Vol. 34, No.1, 1998. Pp. 11-17.
- [3] Tristancho. J., Baéz, S., Peña, D y Vásquez C., Aplicación de la técnica de ruido electroquímico para la evaluación de la corrosión en caliente por sales fundidas., *DYNA.*, Vol 71, No 144., 2004. Pp 85 – 92.
- [4] Almeraya C. F, A. Martínez-Villafañe y J. G. Gonzalez-Rodriguez. Electrochemical Studies Of The Hot Corrosion Of 347h Type Stainless Steel. *British Corrosion Journal*, Vol. 33, No.4, 1998. Pp. 288-291,
- [5] Tristancho, J. 2004. M.Sc. Tesis. Universidad Industrial de Santander - UIS
- [6] Martínez, A., y Porcayo, J., High Temperature Degradation and Protection of Ferritic and Austenitic Steel in Stern Generators. *Journal Performance*. 1998., 42 – 48.
- [7] Vásquez, A., y Damborena, J. Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos. En: Consejo Superior de la Investigación Científica – CENIM (Eds.). *Textos Universitarios N° 31. Segunda Edición. Madrid – España. 2001.*
- [8] Trevisan, R., y Lima, C. *Aspersao Termica Funadamentos e Aplicacioes*. Artliber (Eds.). Sao Paulo – Brasil., 2002.
- [9] Colonia, R., *Depósitos por flame – spray.*, Universidad Nacional de Ingeniería (Eds.). Lima – Perú., 2008.
- [10] Birks, N., y Meier, G. *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*. Edward Arnold (Ed). USA. 1983.
- [11] Rapp, R., y Zhang, Y. *Hot Corrosion of Materials: Fundamentals Studies*. *J. Met.* 36., 1994. 47 – 55.
- [12] Fitscher, K. Eutectic structures in the Ni – Co – Cr – Al system obtained by plasma spraying and Bridgman growth. *Journal of Crystal Growth*. 250., 2003. 546 – 557.
- [13] Dimirkiran, A., y Avci, E.. Evaluation of functionally gradient coatings produced by plasma spray technique. *Surface & Coatings Technology*. 116., 1999 292 – 295.
- [14] Stern M and Geary, A., *Journal Electrochemical Society*, 104, 56. 1957.