

CONSTRUCCIÓN DE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA PARA LA EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN POR SALES FUNDIDAS

RESUMEN

Se construyó una celda electroquímica para la evaluación de la corrosión por sales fundidas y así valorar la degradación del acero por métodos electroquímicos, como la polarización electroquímica, resistencia a la polarización lineal y la impedancia electroquímica. La celda electroquímica demostró buena confiabilidad de los resultados ya que se realizaron varias pruebas en las mismas condiciones y por diferentes técnicas electroquímicas mostrando la estabilidad de la celda y la repetibilidad de los resultados. La mayor degradación que sufrió el metal generalmente ocurrió a temperaturas superiores a las temperaturas de fusión de las sales.

PALABRAS CLAVES: Corrosión por sales, técnicas electroquímica, celdas, Sulfato de Sodio, Pentóxido de Vanadio.

ABSTRACT

Built an electrochemical cell for the evaluation of hot corrosion and this way to evaluate the degradation of the steel for electrochemical methods, as the electrochemical polarization, resistance lineal polarization and the electrochemical impedance. The electrochemical cell demonstrated good results dependability since were carried out several tests under the same conditions and for different electrochemical techniques, showing the cell stability and the results repeatability. The biggest degradation that suffered the metal generally happened to temperatures higher than temperatures of coalition of the salts.

KEY WORDS: *Corrosion for salts, electrochemical techniques, cells, Sulfate of Sodium, Pentoxide of Vanadium.*

1. INTRODUCCIÓN

Se adaptó y construyó una celda electroquímica para la evaluación de la corrosión por sales fundidas de un acero $2\frac{1}{4}$ Cr - 1Mo, en una mezcla de sal de 20% Na_2SO_4 y 80% V_2O_5 , por métodos electroquímicos, debido que en nuestro país aun no se cuenta con estas celdas electroquímicas para la evaluación de la corrosión y con esto, se dará un paso adelante en la solución de este problema. La principal dificultad ésta en encontrar un buen electrodo de referencia, debido a que es la parte más crítica de cualquier sistema electroquímico.

2. CONTENIDO

La degradación u oxidación acelerada de metales, aleaciones o materiales por un depósito de sal fundida en presencia de un ambiente oxidante a elevada temperatura es llamada "CORROSIÓN EN CALIENTE". La severidad de este tipo de ataque puede ser catastrófica y se ha visto que este tipo de ataque esta relacionado con un número de variables como son la composición del depósito de sal, la atmósfera o ambiente, temperatura y ciclo de temperatura, composición de la aleación o

JOSE LUDDEY MARULANDA A.

Ingeniero Metalúrgico, Magíster
Profesor Auxiliar
Universidad Tecnológica de Pereira
P91480040@utp.edu.co
jlmарulanda@yahoo.com

material, como también de la microestructura de la aleación.

El sulfato de sodio Na_2SO_4 es la sal más común en los depósitos de sales involucradas en la corrosión en caliente, esta sal proviene de combustibles que contienen azufre (S) en ambientes que contienen cloruro de sodio (NaCl). Otra especie que es muy dañina, es el vanadio, el cual puede provenir de los combustibles que durante su quema con exceso de oxígeno forman el Na_2SO_4 , V_2O_5 y NaVO_3 , siendo estas las especies dominantes que forman una fase condensada causantes de la corrosión en caliente en los equipos.

Para monitorear los cambios electroquímicos, se construyó y utilizó electrodos de platino que son los más comúnmente usados debido a su estabilidad química a altas temperaturas y en ambientes agresivos. Para este caso, se trabajaron métodos electroquímicos convencionales de monitoreo de potencial de corrosión, curvas de polarización potenció dinámicas, impedancias electroquímicas y medidas de polarización lineal para observar las condiciones de "actividad - pasiva". Las medidas electroquímicas especialmente en estudios de corrosión tienen como objetivo posibilitar una comparación del comportamiento de los diferentes

materiales, estas mediciones pueden ser un método adicional a los métodos de estudio gravimétricos y metalográficos en la investigación de los fenómenos de corrosión. La parte más crítica de cualquier sistema electroquímico, como en la celda electroquímica, es el electrodo de referencia. El diseño y construcción de los electrodos de referencia para pruebas de corrosión a alta temperatura es de particular importancia y este debe suministrar un potencial estable de referencia, "En relación con los potenciales de otros electrodos de referencia comunes", para el cual el electrodo de trabajo, "Especimen de prueba", pueda ser comparado. Además, debe tener un tiempo de vida razonable durante el tiempo que permanezca en la prueba.

El conocimiento del comportamiento del potencial de un material bajo estudio, "Electrodo de trabajo", en presencia de un electrolito es fundamental para la mayoría de las investigaciones de corrosión por medio de métodos electroquímicos. El conocimiento del potencial de corrosión libre o el potencial de equilibrio, así como las reacciones parciales, posibilitan interpretaciones importantes del estado del material, "activo, pasivo o pseudo pasivo".

2.1. Celdas para medidas electroquímicas

La medida de la diferencia de potencial entre el espécimen y el electrolito como valor significativo no se puede realizar en forma directa y por eso es necesario, un electrodo de comparación o referencia (ER), con el cual se pueda medir el voltaje de la celda, como se observa a continuación. [1, 2, 9]

ALAMBRE / ET // ELECTROLITO // ER / ALAMBRE

En casos especiales se puede sumergir el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia en el mismo electrolito, es decir una celda sin transferencia, por ejemplo el sistema: [1, 8]



Donde M es cualquier material con conductividad eléctrica.

El potencial de la celda está relacionado con el cambio de energía libre de la celda de reacción:

$$\Delta G = -n F E \quad (2)$$

Donde ΔG es el cambio de energía libre, n es el número de electrones en la reacción, F es la constante de Faraday y E es el potencial de la celda. Esto está muy relacionado y asociado directamente con el flujo de corriente y la velocidad de reacción del electrodo. La relación entre el potencial de la celda y la energía libre es dada por la

ecuación de Nernst, la cual da el equilibrio del potencial de la celda, como una función de la concentración de reactivos y un potencial estándar:

$$E = E^\circ + (R T / n F) \ln (Ox) / (R) \quad (3)$$

Donde E es el potencial de la celda en equilibrio, E° es el potencial estándar, R es la constante de los gases, T es la temperatura, n es el número de electrones en la reacción, F es la constante de Faraday y (Ox) Y (R) son las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas respectivamente. Las técnicas electroquímicas son usadas bajo una variedad de condiciones y un amplio rango de sistemas electroquímicos de interés, lo que hace imposible formular un grupo general de pautas para el diseño de la celda. Solo ciertos problemas comunes con la Fem. afecta el diseño de la celda.

- Aislamiento de la solución del electrodo.
- Contacto de los electrodos.
- Accesibilidad al contenido de la celda y buena uniformidad de la temperatura.

Los potenciales de unión líquida son establecidos por los gradientes de actividad de las especies a través de la celda y un electrodo de referencia es esencialmente insensible al medio ambiente en el que está siendo monitoreado y con una alta reversibilidad. Las pautas generales que deben tenerse en cuenta en la construcción de los electrodos de referencia son:

- El potencial debe ser constante y estable durante el tiempo las pruebas
- El electrodo debe ser compatible con la solución bajo estudio.

El potencial del electrodo de trabajo puede ser medido con respecto al potencial de un electrodo de referencia que debe ser estable y reproducible, esta medida incluye dos simples electrodos o potenciales de media celda, aunque esta puede ser complicada por la presencia de potenciales entre la unión de solución de diferente composición, por la resistividad (iR), caída óhmica en la celda debido al flujo de corriente y por la polarización interna de los electrodos, causada por el cambio químico neto del paso de la corriente. Estos efectos actúan para reducir el potencial del electrodo de trabajo como se observa en la siguiente ecuación: [8, 10]

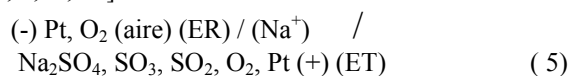
$$E_T = E_{celda} - iR_{celda} - E_{polarización} \quad (4)$$

Para minimizar errores, el arreglo de tres electrodos se usa frecuentemente, el flujo de corriente entre el electrodo de trabajo y el contra electrodo o electrodo auxiliar se realiza, mientras el potencial del electrodo de

trabajo es medido con respecto al electrodo de referencia usando un equipo de alta impedancia, esto evita la polarización interna del electrodo de referencia y compensa mejor la proporción de la caída óhmica iR de la celda.

2.2. Electroquímica de los electrodos de referencia

El arreglo de la siguiente celda se utiliza para medir la actividad del oxígeno en la polarización del electrodo de trabajo que esta sumergido en un electrolito fundido. [1, 7, 9, 10]



En equilibrio interno y sin gradientes de concentración en el electrolito fundido, la reacción de la celda es:

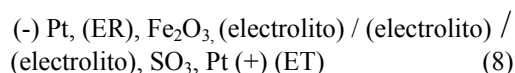


La ecuación de Nernst para la reacción (6), que describe la celda, ecuación (5) es:

$$E_{(I)} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{PO_2 \text{ (aire)}}{PO_2 \text{ (ET)}} \quad (7)$$

y $E_{(I)} = 0.0394 + 0.0582 \log PO_2 \text{ (ET)}$ a 900° C .

Una segunda celda se forma de un segundo electrodo referencia o contra electrodo, el cual consta de un alambre de platino de mayor tamaño (5 o 7) veces más grande que el anterior electrodo de referencia.



Tanto el tubo de alúmina como el electrolito son conductores de Na^+ , el siguiente equilibrio es mantenido para la composición común del electrolito en ambos electrodos; electrodo de trabajo y electrodo de referencia, es decir:

$$E_{(II)} = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{PSO_3 \text{ (ER)}}{PSO_3 \text{ (ET)}} - \frac{RT}{4F} \ln \frac{PO_2 \text{ (aire)}}{PO_2 \text{ (ET)}} \quad (9)$$

La basicidad puede ser determinada por combinación de (5) y (8):

$$E_T = E_I - E_{II} = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{PSO_3 \text{ (ER)}}{PSO_3 \text{ (ET)}} \quad (10)$$

Por este camino, se puede medir la Pso_3 en el electrolito de trabajo. Si la relación de la actividad es arreglada y conocida, entonces esta celda provee medidas de la acidez del electrolito definida como Log Pso_3 .

2.3 Técnicas de evaluación electroquímica

Las técnicas electroquímicas son un método de investigación para valorar la cinética y mecanismos de reacción anódica “disolución del metal” y reacción catódica “reducción de oxígeno o evolución de hidrógeno”. Discriminando la alta resistencia del electrolito en el uso de la técnica de medida de resistencia de polarización lineal (MRPL), para calcular la cinética de corrosión y su resistencia óhmica, se mide una combinación de la transferencia de carga y la resistencia a la polarización. La técnica de extrapolación de Tafel da una estimación de la corriente de corrosión asociada con las reacciones electroquímicas, aunque esta es similarmente afectada por la alta resistencia óhmica. La técnica de impedancias A.C. hace una discriminación entre la solución, la resistencia del electrolito y la resistencia de transferencia de carga. Estas son técnicas perturbativas donde las corrientes a.c. y d.c. son aplicadas a la celda de corrosión y las resistencias o impedancias de las celdas de corrosión son medidas para estimar la velocidad de corrosión.

Para este estudio de corrosión por sales fundidas mediante técnicas electroquímicas, se hizo un arreglo experimental donde se usó una celda electroquímica conectada a un analizador de impedancias y éste a un computador (ver figura 1.)

El diseño de la celda electroquímica se basó en diseños reportados en la literatura, [1, 8, 9, 10, 11] con algunas modificaciones al diseño de las celdas para adecuarlas a las necesidades y hacerlas más prácticas.

En el electrodo de referencia y contra electrodo se utilizó alambre de platino, protegido por un tubo cerámico de alúmina y una membrana de cemento cerámico, para que no haya contacto entre ellos y con ninguna superficie que no sea el medio corrosivo, además de controlar el área dentro del medio corrosivo. Como el platino es muy estable y reproducible se usó de electrodo de referencia y contra electrodo, ver figura 2.

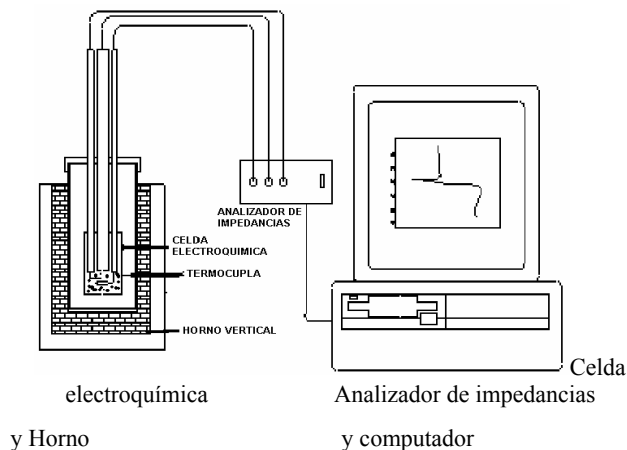
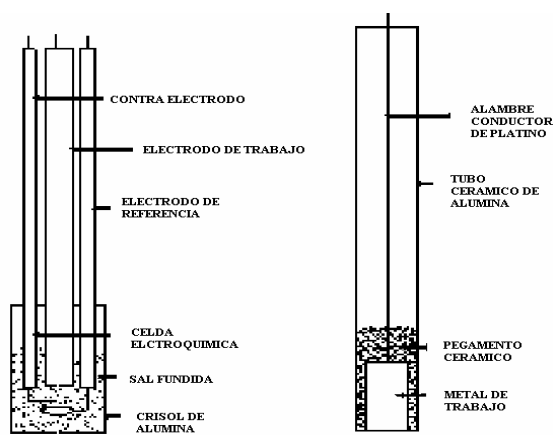


Figura 1. Arreglo utilizado para la evaluación de la corrosión por sales fundidas



Celda Electroquímica Electrodo De Trabajo

Figura 2. Arreglo de la celda electroquímica y electrodo de trabajo.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Para conocer con exactitud el funcionamiento de la celda electroquímica, fue necesario conocer el potencial de los electrodos antes del ensamblaje de la celda, como también realizar las medidas electroquímicas en una solución salina al 3% de NaCl, para observar su funcionamiento en un electrolito conocido y obtener un punto de referencia para comparar los resultados obtenidos por esta celda con los encontrados en la literatura. Además, se deben homogenizar las sales, para evitar o disminuir el potencial de unión líquida y tener cuidado con la caída óhmica en la celda debido al flujo de corriente. La velocidad de corrosión se determinó por medio de las curvas de polarización, mediante la extrapolación de las regiones de Tafel hacia el potencial libre de corrosión, además se identificaron los segmentos del proceso anódico y catódico durante la polarización.

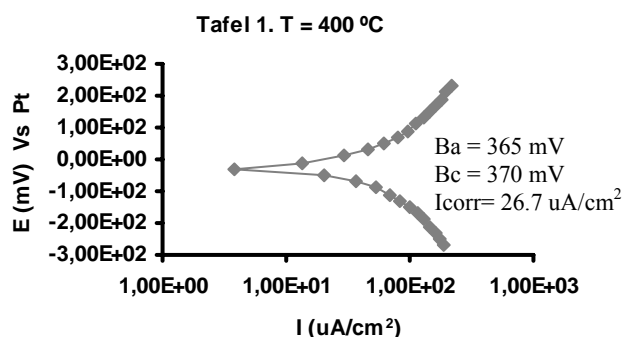


Figura 3. Polarización electroquímica a 400 °C para un acero ferrítico 2¹/₄Cr - 1Mo.

Típicamente las regiones de pasividad y actividad para los materiales exhiben una transición activo - pasivo que puede ser identificada y para sistemas de corrosión bajo control difusional, frecuentemente exhiben un traslado del potencial de la región de potencial lineal identificado como segmentos de polarización anódica y catódica; Para esta investigación, no se observó este fenómeno y según las figuras de polarización electroquímica, se puede decir que hay una corrosión uniforme ya que no hay ninguna señal de pasividad o alguna discontinuidad de las gráficas que indiquen lo contrario.

La resistencia a la polarización lineal implementa pequeñas polarizaciones cerca de 10 mV en el electrodo de prueba en ambos sentidos y recopila la corriente resultante, como se observa en la figura 4. Con las gráficas de resistencia a la polarización lineal se obtuvieron las velocidades de corrosión para diferentes tiempos de exposición al ambiente agresivo. Esta técnica es muy útil, ya que se puede obtener las velocidades de corrosión sin alterar la interfase y por tal motivo esta técnica sirve para realizar monitoreos por largos periodos de tiempo.

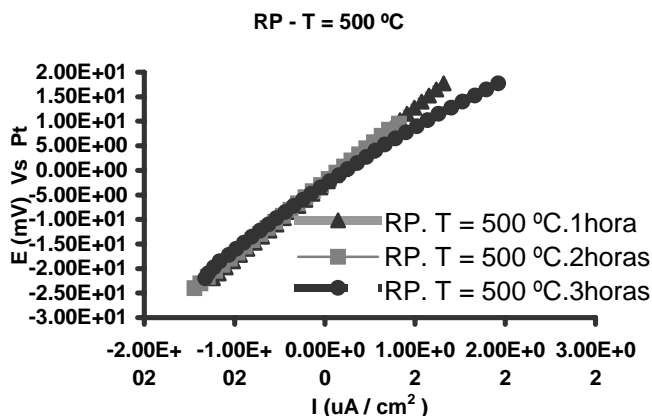


Figura 4. Resistencia a la polarización lineal a 500 °C para un acero ferrítico 2¹/₄Cr - 1Mo a diferentes tiempos.

La difusividad y la concentración de los oxidantes activos son dependientes de la temperatura, la cual es una combinación de efectos cinéticos y termodinámicos, cuando la temperatura aumenta, la difusividad de los oxidantes aumenta y un aumento de la temperatura incrementa la concentración de los oxidantes activos, por todo lo anterior, la impedancia decrece con el aumento de la temperatura, tal y como se observó en las gráficas de impedancias electroquímicas de este trabajo.

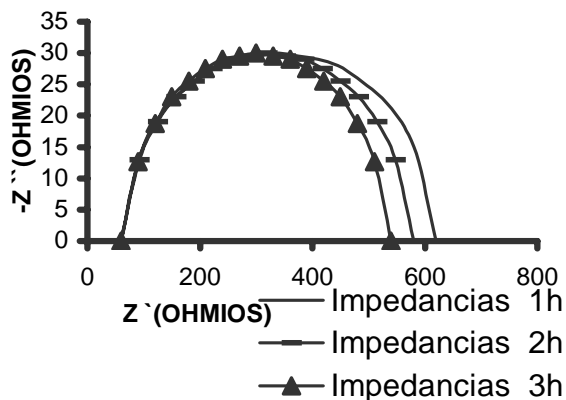


Figura 5. Diagrama de impedancias electroquímicas a 600 °C para el acero ferrítico 2¹/₄Cr - 1Mo a diferentes tiempos.

Los mecanismos de corrosión por transferencia de carga en sales fundidas se pueden observar al inicio de las pruebas de corrosión, pero disminuyen a medida que se forman productos de corrosión sobre la interfase, limitando la transferencia y dejando solo el camino de difusión a través de las capas. La no aparición del componente de la impedancia de Warburg en las gráficas de impedancias, indica que la reacción de corrosión no es controlada por la difusión de las especies a través de la película de sal, en otras palabras, no hay control por transferencia de masa y todo el control está dado por la polarización por activación en la reacción química. Además, se observó que a medida que la temperatura aumentó, la resistividad del electrolito disminuyó como también la resistencia de la transferencia de carga, esto debido a la formación de vanadatos que tienen alta velocidad de difusión de elementos nocivos y no se alcanzó el estado estacionario después de tres horas, porque la resistencia de transferencia de carga disminuye con el tiempo.

La mayor degradación que sufrió el metal en presencia de sales fundidas ocurrió a temperaturas superiores a las temperaturas de fusión de las sales. De acuerdo con los datos obtenidos con la celda electroquímica por las diferentes técnicas electroquímicas, se puede afirmar que estas técnicas brindan una excelente alternativa para la evaluar la resistencia a la corrosión por sales fundidas. También los datos de las pruebas electroquímicas de polarización electroquímica, resistencia a la polarización lineal e impedancias se compararon con los datos de otros estudios realizados. [4, 8, 9, 10,11]

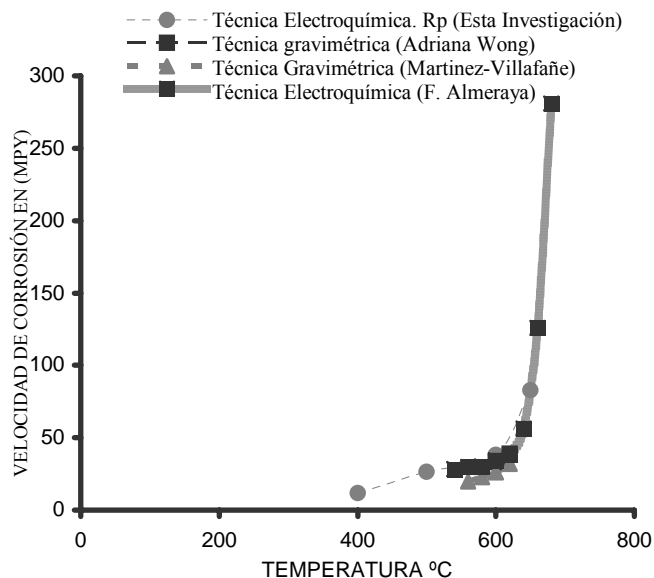


Figura 6. Velocidades de corrosión de las diferentes investigaciones en mpy y para diferentes técnicas: la gravimetría y la electroquímica.

4. CONCLUSIONES

La celda electroquímica construida para las pruebas de corrosión por sales fundidas demostró una buena confiabilidad por los resultados obtenidos, ya que se realizaron varias pruebas a las mismas condiciones y por diferentes técnicas electroquímicas, mostrando la estabilidad de la celda electroquímica y la repetibilidad de los resultados.

Se compararon los datos obtenidos a diferentes temperaturas, con otros estudios realizados anteriormente por otros investigadores. Se observó una buena correlación de datos entre ellos y por lo tanto, se puede afirmar que la celda puede ser confiable para realizar ensayos con sales fundidas.

Las técnicas electroquímicas brindan una excelente alternativa para evaluar la resistencia a la corrosión de los metales expuestos a la corrosión por sales fundidas, debido a que los resultados son similares a los obtenidos con otras técnicas como la termogravimétrica o el gravimétrico, además las técnicas electroquímicas nos dan más información del mecanismo o mecanismos de corrosión.

Se corroboró que la corrosión por sales fundidas es de naturaleza electroquímica, dado que este sistema es similar al sistema metal - solución acuosa, pero con ciertas diferencias como la temperatura, conductividad eléctrica entre otras.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. IVES, D. J. G. And JANZ, G. J, Libro Reference Electrodes, Theory and Praxis. Academic Press, Pag 524 – 585, London, 1961.
- [2]. FARELL, D.M., COX, W. H, STOTT, F.H., Electrochemical monitoring of high temperature corrosion processes. High temperature technology. Febrero 1985.
- [3]. CHONG, O. Park and RAPP, Robert A. Electrochemical reaction in molten Na_2SO_4 at 900°C . J Electrochemical. Soc. Pag.1636-1641, Agosto 1986.
- [4]. 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.
- [5]. FARELL, D.M.; STACK, M.; HLADKY, K.; STOTT, F.H. Electrochemical aspects of high temperature corrosion reaction. Investigación No Publicada. Octubre 1990.
- [6]. NOBUO, Ot Suka And RAPP, Robert A.. Hot corrosion of Preoxidized Ni by a thin fused Na_2SO_4 film. J Electrochem. SOC. Vol. 137. Pág. 46-52, Enero 1990.
- [7]. RAPP, Robert A.; ZHANG, Y.S. Hot corrosion of materials. Fundamental studies. JOM. Pág. 47-55, Diciembre 1994.
- [8]. 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. Pág. 142-148, Enero 1995.
- [9]. PORCAYO, Calderón, J. Protección contra corrosión a alta temperatura por medio de recubrimiento base silicio aplicadas por proyección térmica. Corrosion Science. Año 1995.
- [10]. MARTINEZ Villafañe A, ALMERAYA Calderon, PORCAYO Calderon, J. High temperature degradation and protection of ferritic and austenitic steels in steam generators. Journal of materials engineering and performance. Pág. 108-113, Febrero 1998.
- [11]. ALMERAYA, A. MARTINAZ, Villafañe, GAONA, M. A. Corrosión por depósitos salinos de los aceros SA 213-T22 y SA 213-TP347H en presencia de una mezcla 80% V_2O_5 – 20% Na_2SO_4 . Investigación No Publicada.1998.