

Comportamiento corrosivo de aceros con y sin revestimientos a base de Al-Cr en sales fundidas a 700 °C

*Gladys Navas, Carmen L. Leal y Oladis T. de Rincón**

Departamento de Tecnología de Materiales, Sección de Corrosión. INTEVEP, S.A.

** Centro de Estudios de Corrosión, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia*

Resumen

En los sistemas de generación de energía, el uso de combustibles con alto contenido de V, S y Na origina problemas de corrosión por el lado fuego, debido a la formación de depósitos que pueden estar fundidos a las temperaturas de operación. El estudio y control de este tipo de corrosión es importante, debido a que los crudos pesados y extrapesados, explotables a mediano y largo plazo, tienen alto contenido de V, S y Na, lo que limitaría sus usos como combustible.

En este trabajo se estudió un revestimiento a base de Al y Cr sobre dos aceros de baja aleación y un acero al carbono, aplicados por la técnica de cementación con pólvos. Se evaluó la resistencia a la corrosión de los aceros revestidos y sin revestir en sales fundidas de V y Na en un ambiente gaseoso de SO₂/SO₃/O₂, hasta 200 h de ensayo a 700 °C.

De acuerdo a los resultados obtenidos, la incorporación de elementos protectores como Cr y Al en capas superficiales no mayores de 100 m en los tres aceros evaluados contribuye a un notable incremento en su resistencia a la corrosión en el medio estudiado. Además, en el caso del acero al carbono (ASTM A-178), el revestimiento aplicado presentó pérdidas de espesor de cinco veces menor a la encontrada en los aceros de baja aleación. Las muestras sin revestir presentaron ataque intergranular por un mecanismo típico de sulfidación.

Palabras Claves: Cementación con polvo, corrosión a altas temperaturas, revestimientos, difusión, sales fundidas.

Corrosion behavior Al-Cr coated and uncoated steels in fused salts at 700 °C.

Abstract

A common problem found during burning fuels with high V, S and Na contents is the high temperature corrosion attack on the metallic components of the combustion system. This phenomena is of special interest due to the increased use of heavy crude oil with high content of V and S.

This research studies the performance of corrosion resistant metallic coatings based on Al-Cr, on two different low alloy steels and on carbon steel. Diffusion coating by pack cementation was the technique used to apply the coating. The corrosion resistance of coated and uncoated samples were evaluated in the laboratory, exposing them to Na₂SO₄/V₂O₅ fused salt in SO₂/SO₃/O₂ atmospheres at 700 °C for 200 h.

The results obtained showed that the Cr-Al coating performed adequately, protecting the base metal from the corrosion attack. Thickness losses on coated carbon steel (ASTM A-178), were up to five times lower than on low chromium steels. Uncoated samples showed an extensive intergranular attack of the base metal by a typical sulfidation mechanism.

Key words: Pack cementation, high temperature corrosion, coatings, diffusion, fused salts.

Introducción

En los sistemas de generación de energía, el uso de combustibles con alto contenido de contaminantes tales como V, S y Na está limitado debido al ataque corrosivo que se presenta por el lado fuego en los componentes metálicos de los sistemas de combustión. Se ha determinado que este ataque es debido a la formación de compuestos de V de bajo punto de fusión, tales como el $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ (1,2). Han sido propuestos varios mecanismos, para explicar el efecto del V en este tipo de ataque corrosivo. Entre los cuales cabe mencionar los siguientes: Los compuestos de V actúan como transportadores de O_2 (3); los vanadatos disuelven los óxidos protectores (4) y penetran a través de ellos la capa de protectora, alterando su morfología y aumentando la concentración de defectos (5). Adicionalmente se plantea que el S promueve un ataque por sulfuración debido al efecto catalítico del SO_3 . (5).

Se han utilizado varios métodos para reducir la corrosión por sales fundidas; estos incluyen el control de la combustión, el diseño de los equipos, el uso de aditivos químicos basados generalmente en óxido de magnesio, la selección de materiales altamente aleados y los revestimientos protectores.

Actualmente, uno de los métodos más empleados para combatir la corrosión en caliente es la utilización de revestimientos superficiales, los cuales son desarrollados a base de ciertos elementos protectores. Una de las técnicas más económicas y utilizadas para la aplicación de este tipo de tratamiento superficial a la aleación es la cementación con polvo. Se ha determinado (6), que la adición de elementos metálicos tales como Cr y Al, favorecen el desarrollo de capas de óxidos protectoras tales como Cr_2O_3 , Al_2O_3 respectivamente, las cuales reducen la degradación de la aleación a altas temperaturas. En este sentido la incorporación de Cr en un

revestimiento protector permite disminuir la velocidad de oxidación, mientras que el Al aumenta la resistencia metálica al ataque por azufre (7). Debido a esto, en INTEVEP, SA se inició un programa orientado a desarrollar este tipo de tratamiento superficial para aumentar la resistencia a la corrosión de los materiales metálicos.

Enmarcado dentro de este programa, se evaluaron los revestimientos difusionales a base de Cr - Al aplicados sobre dos aceros de baja aleación (SA 213 T5, SA 213 T22) y un acero al carbono (ASTM178), mediante ensayos de corrosión en la mezcla de sales fundidas V_2O_5 - Na_2SO_4 por tiempos hasta 200 h a 700 °C.

Parte experimental

Materiales seleccionados,

Para los ensayos de laboratorio se utilizaron piezas rectangulares de dimensiones 2 cm x 2 cm x 0.1 cm, cortadas a partir de muestras de tubos usados comúnmente en calderas y otros sistemas de combustión, variando la concentración de Cr desde 0 hasta 5 %. En la TABLA 1 se presenta la composición nominal de estos aceros. La preparación de las muestras previa a la aplicación del revestimiento, consistió en desbaste fino hasta grado 600, lavado, desengrase, secado y pesado de cada una de las muestras. Las muestras metálicas rectangulares fueron aluminizadas y cromizadas secuencialmente por la técnica de cementación con polvo (8).

Ensayos de corrosión.

Los ensayos de corrosión se efectuaron a 700 °C en un horno horizontal. Las muestras revestidas y sin revestir de los aceros seleccionados se colocaron en un crisol de alúmina, inmersas completamente en la mezcla de sales y expuestas a una atmósfera gaseosa de SO_2/O_2 . Esta mezcla sintética de gases fue

TABLA 1.

Composición Química De Los Aceros Evaluados

ACERO DESIGNACION ASTM	% EN PESO DE LOS ELEMENTOS					
	C	S	Si	Mn	Cr	Mo
A-178	0.158	0.015	0.01	0.50	---	---
SA 213 T 22	0.114	0.004	0.16	0.56	2.35	0.85
SA 213 T5	0.115	0.021	0.22	0.68	5.00	0.50

precalentada en presencia de un catalizador de platino a 900 °C para obtener aproximadamente 4% de conversión de SO₂ a SO₃. El tiempo empleado para los ensayos de corrosión varió desde 50 hasta 200 h. En la TABLA 2 se presenta la composición del baño de las sales y la mezcla sintética de gases utilizada. Esta composición de sal utilizada es considerada en la literatura muy corrosiva debido a la formación de compuestos eutécticos de bajos puntos de fusión. (9,10).

La velocidad de corrosión se determinó por el método gravimétrico, utilizando un procedimiento de decapado electrolítico (11) para limpiar las muestras después de los ensayos. Las muestras fueron examinadas por SEM y las

composiciones químicas fueron determinadas por EDS.

Resultados y Discusión

La Figura 1 muestra la fotomicrografía de la sección transversal del acero SA 213 T5 aluminizado-cromizado. El revestimiento tiene un espesor de 70 µm. El análisis por EDS indica que las concentraciones superficiales máximas de Al y Cr son de 4 y 80 % respectivamente. Los perfiles de concentración de los elementos indican una disminución progresiva de los elementos protectores a medida que aumenta la profundidad hasta llegar a la composición nominal de Cr en el metal base, sin embargo, aun en el metal base se detecta Cr, indicando que ha

TABLA 2

Condiciones experimentales utilizadas en los ensayos de corrosión.

COMPOSICION DE LA MEZCLA DE SALES (% PESO)	85 % V ₂ O ₅ - 15% Na ₂ SO ₄
COMPOSICION DE LA ATMOSFERA GASEOSA	2400ppm SO ₂ - 100ppm SO ₃ -1% Bal N ₂
TEMPERATURA	700 ° C
TIEMPO	50 - 75 - 100 - 200 h

tenido lugar un buen proceso difusional. Similares perfiles de concentración fueron obtenidos en el aluminizado- cromizado aplicado sobre los otros aceros. No obstante, se observó que la morfología del revestimiento depende significativamente del sustrato. En efecto, el revestimiento obtenido sobre el acero SA 213 T5 presenta defectos o huecos localizados principalmente en la zona más externa, mientras que para el acero SA 213 T22, los huecos se encuentran distribuidos a lo largo del revestimiento en mayor extensión y cantidad (Figura.2). El acero al carbono ASTM A-178 presentó el revestimiento más compacto y homogéneo de todos los aceros evaluados (Figura.3). Estos resultados indican claramente que la distribución de defectos en el revestimiento depende de la composición

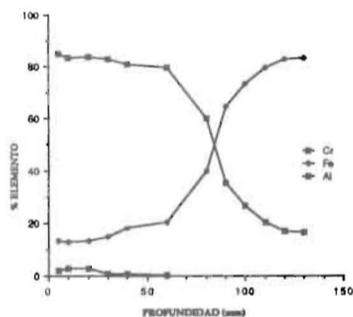
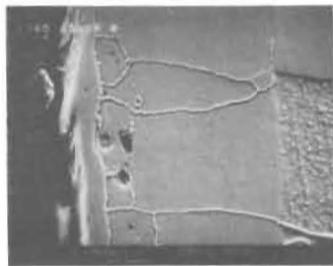


Fig 1 Morfología del revestimiento a base de Cr-Al y perfil de concentración obtenido sobre el acero SA 213 T5



Fig2 Morfología del revestimiento a base de Cr-Al obtenido sobre el acero SA 213 T22

química del sustrato sobre el cual es aplicado. Se puede deducir que los procesos difusionales que ocurren en los aceros de baja aleación son complejos, desde un transporte de elementos metálicos protectores hacia el metal base hasta una migración de elementos del metal base hacia el exterior. Esta migración externa de iones metálicos es balanceada por un igual número de vacancias en la red cristalina del metal, las cuales se concentran en la zona externa, presumiblemente como acumulación de huecos, produciendo un revestimiento poroso (6). En el caso del acero al carbono, los procesos difusionales que se llevan a cabo son menos complejos, solamente existe transporte de los elementos metálicos hacia el metal, favoreciendo la formación de un revestimiento menos poroso. Esto podría ser la causa de la mayor presencia de defectos superficiales en los revestimientos



Fig 3 Morfología del revestimiento a base de Cr-Al obtenido sobre el acero ASTM A-178.

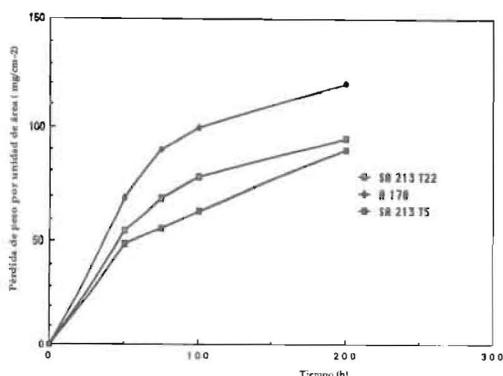


Fig. 3 Curvas cinéticas de los aceros sin revestimiento.

obtenidos sobre los aceros SA 213 T22, en comparación a los observados en el acero ASTM A178 y SA 213 T5 revestidos.

Con el fin de determinar la cinética de corrosión se realizaron medidas de pérdida de peso para diferentes tiempos empleando los aceros revestidos y sin revestir. La Figura 4 muestra la curva que relaciona la pérdida de peso por unidad de área en función del tiempo de exposición en los aceros sin revestimiento. Como era de esperar, la pérdida de peso incrementa a medida de que el contenido de Cr

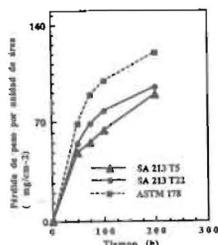


FIG.4 Curvas cinéticas de los aceros sin revestimiento.

en la aleación disminuye. En general, un comportamiento parabólico fue observado para los tres aceros. Inicialmente la velocidad de corrosión aumenta rápidamente y entonces, después de 100 h, tiende a disminuir.

En la Figura 5 se muestra el acero SA 213 T22 a 75 h de exposición donde la capa de productos de corrosión, de unos 125 μm de espesor es altamente porosa. Similarmente para el acero ASTM A-178 se observaron capas de productos de corrosión de gran espesor. El análisis semicuantitativo por EDS revela la presencia de una mezcla de compuestos de Fe - Cr en el acero SA 213 T 22 y mezcla de compuestos de Fe-V en el acero al carbono. Así mismo, compuestos de S fueron detectados principalmente en la interfase metal- productos de corrosión en los tres aceros estudiados. (12,13).

La penetración de sulfuros observada en el presente trabajo, indica que en el medio corrosivo bajo estudio, el V impide la formación de capas protectoras de Cr. Esto facilita una reacción directa entre los compuestos de azufre agresivos con el metal base. En general, los compuestos de azufre forman capas que presentan mayor concentración de defectos que los óxidos. En este caso, la velocidad de corrosión tiende a aumentar debido a que la constante de la velocidad parabólica es proporcional a la

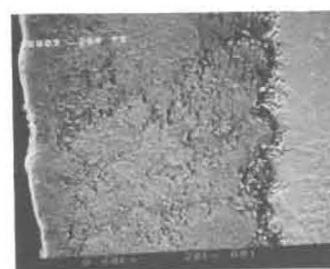


Fig. 5 Productos de corrosión a 75 h de exposición formados sobre el acero SA 213 T22

concentración de defectos (7). Adicionalmente, los sulfuros metálicos forman eutécticos de bajos puntos de fusión que favorecen la formación de fases líquidas a temperaturas relativamente bajas (14), produciendo el desgaste o destrucción de las capas de óxidos previamente formados. En algunos lugares, a nivel de la interfase productos de corrosión - metal se observa un severo ataque intergranular del metal base, por un mecanismo típico de sulfuración. En la Figura 6 se observa la destrucción de la capa de los productos de corrosión en la muestra del acero SA 213 T22 sometida a 100 h d exposición en medio agresivo.

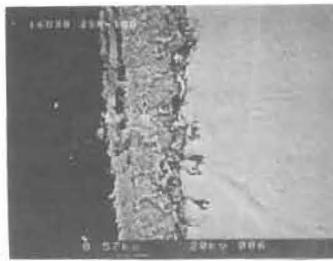


Fig. 6 Productos de corrosión a 100 h de exposición formados sobre el acero SA 213 T22

En el caso del acero SA 213 T5 no se detectaron compuestos de V en los productos de corrosión. En general, la morfología de la capa de productos sobre este material fue similar a la formada sobre el acero al carbono y el acero SA 213 T5. Sin embargo, sobre este acero se observó una capa externa rica en Cr. Esto puede explicar la baja velocidad de corrosión observada en este acero.

La Figura 7 indica la cinética de corrosión de las muestras revestidas con Cr-Al. Como en el caso de las muestras no revestidas, la velocidad de corrosión tiende a un comportamiento parabólico. Sin embargo, en comparación a las muestras no revestidas, los aceros revestidos mostraron una velocidad de corrosión mucho menor. En efecto, como resultado de la protección proporcionada por el revestimiento en los tres aceros, se presenta una

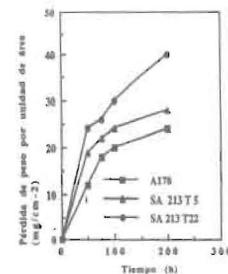


Fig. 7 Curvas cinéticas de los aceros con revestimiento.

reducción de pérdida de peso entre un 60 - 80 %. En la Figura 8 se muestra la sección transversal del acero ASTM A-178 después de 200 h de exposición. Se observa que el revestimiento permanece intacto y su espesor original (50 μm) no ha sido afectado significativamente por el medio agresivo. La capa de productos presente sobre el revestimiento esta libre de S y esta constituida solamente por compuestos de CrAl. Como se muestra en la Figura 7, la reducción de la pérdida de peso ha sido mayor en el acero al carbono ASTM A-178. Este comportamiento puede ser explicado en función de las morfologías de los revestimientos obtenidos sobre los otros dos aceros de baja aleación, comparado con la

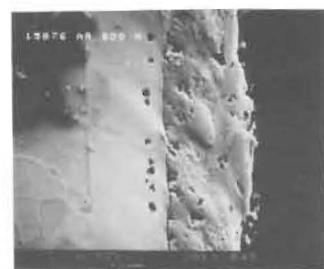


Fig. 8 Productos de corrosión a 200 h de exposición formados sobre el acero ASTM A-178 revestido.

obtenida sobre el acero al carbono. El revestimiento obtenido sobre el acero al carbono esta libre de defectos, huecos o poros, es denso y uniforme (Figura 3).

Se determinó que los compuestos de S no están presentes en los productos de oxidación formados sobre las muestras revestidas de estos aceros, lo que indica claramente que el mecanismo de sulfuración no ocurre durante el proceso corrosivo de los materiales aluminizados- cromizados.

En general se puede concluir que la presencia de los defectos superficiales produjo un deficiente comportamiento anticorrosivo de los aceros aleados en el medio agresivo, mientras que la ausencia de estos en el acero ASTM A178 determinó un aumento en su resistencia química, a pesar de que el revestimiento presentaba una menor concentración de Cr y un espesor menor.

Conclusiones

El tratamiento superficial difusional por cementación con polvo aplicado al acero al carbono y a los aceros de baja aleación permite aumentar su resistencia a la corrosión por sales fundidas. Los resultados obtenidos con la aplicación del revestimiento a base de Cr-Al sobre los diferentes sustratos son los siguientes:

1. El mejor revestimiento a base de Cr-Al fue obtenido sobre el acero al carbono ASTM A-178. La morfología de este revestimiento se caracteriza por su gran uniformidad, densidad y la ausencia de defectos o huecos.
2. El revestimiento obtenido sobre el acero al carbono brindó la mejor protección en el medio bajo estudio. Esto demuestra que en los medios con sulfuros, además de la composición química del revestimiento, los defectos físicos son factores determinantes en la resistencia a la corrosión. Los huecos y/o poros en el revestimiento pueden formar más fácilmente vías de acceso que facilitan la difusión de especies agresivas, incrementando el ataque corrosivo.
3. El revestimiento obtenido sobre el acero SA 213 T22 presentó la peor morfología debido a

la alta concentración de defectos y poros. En el caso de las muestras de acero SA 213 T5 la concentración de defectos fue menor.

4. Durante los ensayos de laboratorio, el revestimiento a base de Cr-Al redujo la severidad del ataque corrosivo entre 60 - 80 %

5. Los compuestos de S tienen un papel importante en el mecanismo de corrosión principalmente para largos periodos de tiempo.

6. La adición de Al como elemento del revestimiento, previene o disminuye el ataque por sulfuración del metal base.

Referencias

1. HANCOCK, P. A critical review of allows at high temperature in atmospheres consisting of fuel combustion products and associated impurities. Mechanics and Mechanisms Group Engineering Department Glasgow University.- London 1968.
2. FUJIKAWA, H.; MAKIWA, H.; FUJIMO, N and YUZAWA, H. High Temperature Corrosión Conference. NACE 6: (1981) 469.
3. SMALL, N and STRAWOON, L Recent advance in the chemistry of the fuel oil ash. Butterworths. London 1963, p. 238.
4. COATS, A. J. Inst. Fuel, 2 (1969) 75.
5. FAIRMAN, L. Corros. Sci 2 (1962) 293.
6. BALDY, A. "Aluminium and Chromium. The key elements in diffusion coatings to combat high temperature corrosion." Metal Progress, February, 1979.
7. STWOSNIJDEN, F and QUADAKKENS, W. High Temperature Technology 4 (1986) 141.
8. NOWAK, J.F, MIRABAL, E and ROBLES, A. USA Patent N° 4.929473, May 29, 1990.
9. E. FITZER, H.J MAURER, W. NOWAK. Aluminium and silicon base coatings for high temperature alloys- process development and comparison of properties. Thin Solid Films, (64):p.305-319, 1979.
10. E. FITZER, H.J MAURER. Diffusion and Precipitation phenomena in aluminized and chromium- aluminized Iron and Nickel- base alloys. Materials and coatings to resist high

- temperature corrosion, Ed. applied science publishers LTD, London, p. 253-269.1978.
11. CUNNINGHAM, G.W and BRASUNAS. A. Corrosion, 12 (1956) 389.
12. DE LEAL, C.L, y TERAN, J. Memorias 7mas Jornadas Científico Técnicas de Ingeniería. L.U.Z. Maracaibo Vol, 656 19-23 Marzo 1990.
13. KONEV, N.V and FAROFONOV, K. Prot. Metals, 20 (1984).699.
14. STOOSNIJDES, M.F and QUADAKKES, W.J. 83 High Temperature Technology, 4 (1986).

Recibido: 04 de Junio de 1991

En forma revisada: 24 de Abril de 1992