

RESISTENCIA A LA CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA DE RECUBRIMIENTOS NiCrAlY Y NiCrFeNbTiAl DEPOSITADOS POR APS.

J.L. Tristancho Reyes^{1,2}; A. Martínez Villafañe¹; C. Gaona Tiburcio¹; J.G. Chacón Nava¹; F. Almeraya Calderón¹.

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados – CIMAV S.C.

Departamento de Integridad y Diseño de Materiales Compuestos / Grupo de Corrosión.
Miguel de Cervantes #120, Complejo Industrial Chihuahua.
Chihuahua, Chih., México.

²Universidad Tecnológica de Pereira – UTP.

Facultad de Ingeniería Mecánica.
Grupo de investigación en Materiales Avanzados GIMAV – UTP.
Vereda la Julita, Pereira, Risaralda, Colombia.

RESUMEN.

La corrosión a alta temperatura presentada en tuberías utilizadas en equipos generadores de vapor (calderas) ha sido reconocida como un grave problema que trae como consecuencia el adelgazamiento de las tuberías y por consiguiente la falla de los mismos. Los intentos para lograr disminuir costos debidos a paros no programados han aumentado el interés en la investigación de los recubrimientos protectores que ayuden de alguna manera a prolongar la vida útil de estos equipos. En esta investigación se evaluó el comportamiento de los recubrimientos NiCrAlY y NiCrFeNbMoTiAl, depositados por proyección térmica asistida por plasma (APS) sobre la aleación SA213 – T22 (2¼Cr – 1Mo), en un ambiente corrosivo de 80%V₂O₅ – 20%K₂SO₄ a 800°C. La cinética de corrosión fue determinada por medio de resistencia a la polarización lineal (RPL) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). De los resultados obtenidos, se observó una menor cinética de corrosión en el recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl que la presentada por el recubrimiento NiCrAlY.

Palabras Claves: Corrosión a Alta Temperatura, Electroquímica, Recubrimientos, APS.

ABSTRACT.

High temperature corrosion in pipes used presented steam generation equipment (boilers) has been recognized as a serious problem that results in the thinning of pipelines and therefore the fault of them. Attempts to achieve reducing costs due to unscheduled have increased interest in the investigation of protective coatings to help to some way to prolong the life of this equipment. In this research evaluated the behavior of NiCrAlY and NiCrFeNbMoTiAl coatings deposited by assisted thermal plasma spraying (APS) on the alloy SA213 – T22 (2¼Cr – 1Mo), in a corrosive environment 80%V₂O₅ – 20%K₂SO₄ at 800°C. The corrosion kinetics was determined by linear polarization resistance (LPR) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Results obtained had a lower kinetics of corrosion of the coating NiCrFeNbMoTiAl that presented by the NiCrAlY coating.

Keywords: Hot Corrosion, Electrochemical, Coatings, APS.

1. INTRODUCCIÓN.

La corrosión a alta temperatura por sales fundidas ha sido considerada como uno de los mayores problemas que se presenta en la industria generadora de energía eléctrica, especialmente en los componentes de equipos generadores de vapor (calderas) que operan a elevadas temperaturas (600 – 1100°C), en donde se presenta el contacto directo de los materiales metálicos con los gases producto de la combustión que contienen impurezas inorgánicas. Dependiendo de la condiciones de diseño de los bancos intercambiadores de calor (sobrecalentadores y recalentadores), en algunas regiones específicas se forman finas películas de sales fundidas sobre las superficies metálicas, dando origen a una condición altamente corrosiva.

El uso de recubrimientos metálicos se ha extendido cada vez más a diversos sectores industriales, donde se requiere resistencia a elevada temperatura, a los ambientes altamente agresivos y al desgaste. Desde los años 70 (Pomeroy, 2005: 223 - 231) los recubrimientos metálicos, que actúan como barreras térmicas, han incrementado la temperatura de trabajo en el interior de los equipos generadores de vapor (calderas) y a su vez hacen decrecer la temperatura de los materiales metálicos que los conforman, incrementando su vida útil y reduciendo el consumo de combustible para generar la misma energía. (Gómez et al., 2007: 232 - 239)

Un recubrimiento para uso a altas temperaturas puede ser definido como una capa superficial de un material que puede ser metálico, cerámico o de una combinación de estos que puede evitar o inhibir la interacción directa entre la aleación base y un ambiente potencialmente dañino. El daño causado por esta interacción puede traducirse en pérdida de sustrato por oxidación y/o corrosión a alta temperatura o por la pérdida de la resistencia mecánica del sustrato debido a la difusión de especies perjudiciales a la aleación base a altas temperaturas. (Agüero, 2007: 384 - 398)

Los recubrimientos metálicos empleados no suelen ser barreras inertes sino que, más bien, reaccionan con el oxígeno del ambiente para formar capas de óxidos densas u adherentes, que inhiben la difusión de especies dañinas tales como más oxígeno, nitrógeno, azufre, vanadio, sodio y potasio hacia el sustrato metálico. Los recubrimientos deberán, en consecuencia, ser ricos en elementos tales como aluminio, níquel, cromo, silicio, entre otros que sean capaces de formar estos óxidos protectores.

Esencialmente, los recubrimientos empleados a altas temperaturas pueden considerarse como reservas de estos elementos, que en la medida en que se presenten desprendimientos causados por ciclos térmicos o daños mecánicos, puedan regenerar más capa de óxido protector. Así, dada la naturaleza del mecanismo de protección que ofrecen, la vida útil de los recubrimientos protectores depende de su habilidad en formar las capas de óxido protector y para retenerlas y reemplazarlas si así se requiere.

En general, para que un recubrimiento represente beneficios tanto económicos como técnicos debe cumplir con una serie de requisitos, entre otros:

- Debe proporcionar un incremento de vida útil de los componentes metálicos a la temperatura y en el ambiente de servicio, siendo resistente a la oxidación y a la corrosión a alta temperatura, así como estable frente a la interdifusión sustrato – recubrimiento.
- El recubrimiento no debe afectar significativamente a las propiedades mecánicas del componente, en lo que respecta a la resistencia a la fluencia, la fatiga y a los choques térmicos.
- Los materiales, componentes del recubrimiento, y el proceso de aplicación del mismo deben ser aceptables; no solo económicamente sino también medioambientalmente y no deben implicar una proporción significativa de elementos considerados como “estratégicos”.
- El proceso de aplicación debe ser compatible con el tamaño y la geometría de los componentes.

El método de proyección térmica asistida por plasma (APS) es una técnica potente y ampliamente usada para producir recubrimientos protectores sobre una gran cantidad de sustratos. La formación de estos recubrimientos se basa en los sucesivos impactos de partículas fundidas sobre la superficie del sustrato, o sobre partículas ya depositadas, obteniéndose una estructura laminar característica. (Sidhu et al., 2003: 89 – 100)

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) es una forma de análisis no perturbativo rápida y reproducible. Mediante EIE se determina la impedancia del sistema como respuesta a una señal de corriente alterna que varía en un amplio intervalo de frecuencia. Estas respuestas pueden caracterizarse por medio de circuitos eléctricos equivalente que usan

combinaciones en serie y/o en paralelo de resistencias (R) y capacitancias (C) que representan el proceso que se está llevando a cabo. (Hinderliter et al., 2006: 4505 – 4515)

En esta investigación se evaluó la resistencia a la corrosión a alta temperatura de los recubrimientos NiCrAlY y NiCrFeNbTiAl depositados mediante proyección térmica asistida por plasma (APS, por sus siglas en inglés) sobre la aleación SA213 – T22 (2¼Cr – 1Mo), en un ambiente corrosivo de 80%V₂O₅ – 20%K₂SO₄ a 800°C, mediante las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización lineal (RPL) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

A fin de evaluar la resistencia a la corrosión a alta temperatura por sales fundidas en los recubrimientos NiCrAlY y NiCrFeNbMoTiAl, se maquinaron probetas cilíndricas de 5mm de diámetro y 25mm de altura de la aleación SA213 – T22 (2¼Cr – 1Mo), en la tabla 1 se muestra su composición, aleación de uso común en centrales termoeléctricas. Los recubrimientos protectores fueron depositados mediante la técnica de proyección térmica asistida por plasma (APS, por sus siglas en inglés).

Tabla 1. Composición Química Aleación SA213 – T22. (% en peso)

Cr	C	Mn	Mo	P	S	Si	Fe
2.18	0.09	0.48	0.93	0.96	0.01	0.30	Bal

Para la realización de los ensayos electroquímicos se hizo uso de un arreglo de tres electrodos: un electrodo de trabajo, aleación SA213 – T22 recubierta con NiCrAlY y NiCrFeNbMoTiAl, y como electrodos de referencia y contraelectrodo se utilizó alambre de platino de alta pureza de 1mm de diámetro, embebidos en tubos de cuarzo sellados por los extremos con cemento cerámico. El arreglo fue introducido en horno para ensayos de corrosión a alta temperatura. (Figura 1).

El agente corrosivo utilizado consistió en una mezcla de 80%V₂O₅ (pentóxido de vanadio) y 20% K₂SO₄ (sulfato de potasio) en peso, grado analítico, garantizando su alta pureza. Esta mezcla presenta su punto de fusión a una temperatura de 620°C, y asemejan a las cenizas producto de la combustión en las calderas de las centrales termoeléctricas. Antes de cada ensayo la mezcla fue sometida a agitación mecánica durante un tiempo de 20 minutos, homogeneizándola completamente. Para cada ensayo se utilizaron 30grs. de la mezcla salina.

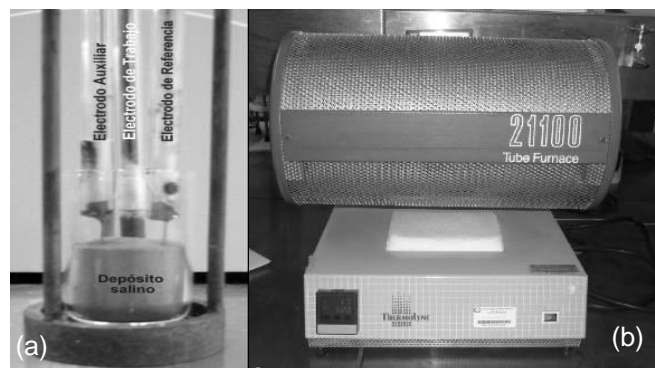


Figura 1. (a) Celda electroquímica (b) Horno para ensayos de corrosión a alta temperatura.

En el momento de introducir la celda electroquímica en la cámara del horno, éste se encontraba a temperatura ambiente, se encendió y se llevó a temperatura de trabajo, 800°C, una vez alcanzada esta temperatura se mantuvo durante aproximadamente 15 min a fin de lograr la estabilización del sistema a partir de este momento se aplicaron las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización lineal (RPL) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) obteniéndose la cinética de corrosión de los dos sistemas de recubrimientos. La duración del ensayo a partir del momento de estabilización del sistema fue de 1 hora 20 minutos aproximadamente.

Para la técnica resistencia a la polarización lineal se realizó un barrido de ± 20mV respecto al potencial de equilibrio a una velocidad de 10mV/min, esta técnica al requerir solo la aplicación de pequeñas polarizaciones no altera la superficie del electrodo de trabajo (ASTM G-102: 1999, ASTM G – 59: 1997). Para la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, se realizó un barrido de frecuencia desde 0,01mHz hasta 10KHz, al atravesar la corriente alterna la interface del electrodo de trabajo se divide en dos: una corriente motivada por el comportamiento capacitivo de la interface y la otra como una corriente de transferencia que se refiere al intercambio de cargas de las reacciones electroquímicas (ASTM G – 3).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En las figuras 2(a) y 2 (b) se muestran las micrografías MEB de las interfaces metal base – recubrimiento NiCrAlY y metal base – recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl, respectivamente, observándose capas de recubrimientos poco porosas, homogéneas y con buena adherencia que actúan como barreras protectoras que impiden el contacto directo del metal base con el agente corrosivo.

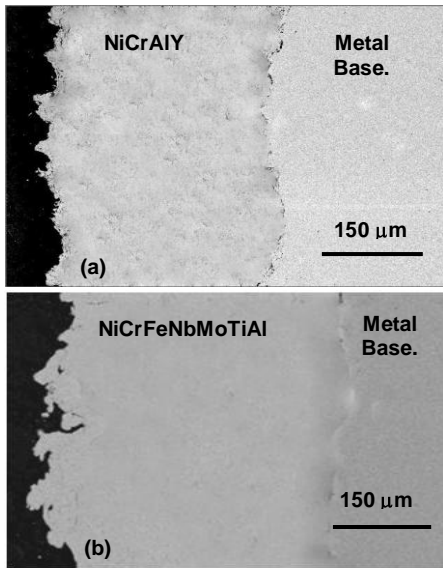


Figura 2. (a) Interface Metal Base – Recubrimiento NiCrAlY (b) Interface Metal Base – Recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl.

En las figuras 3(a) y 3(b) se muestran los diagramas de resistencia a la polarización y en la tabla 2, se presentan los valores de resistencia a la polarización (R_p) y los valores de velocidad de corrosión (V_{corr}) obtenidos al exponer los recubrimientos NiCrAlY y NiCrFeNbMoTiAl al ataque corrosivo por sales fundidas 80% V_2O_5 – 20% K_2SO_4 a 800°C.

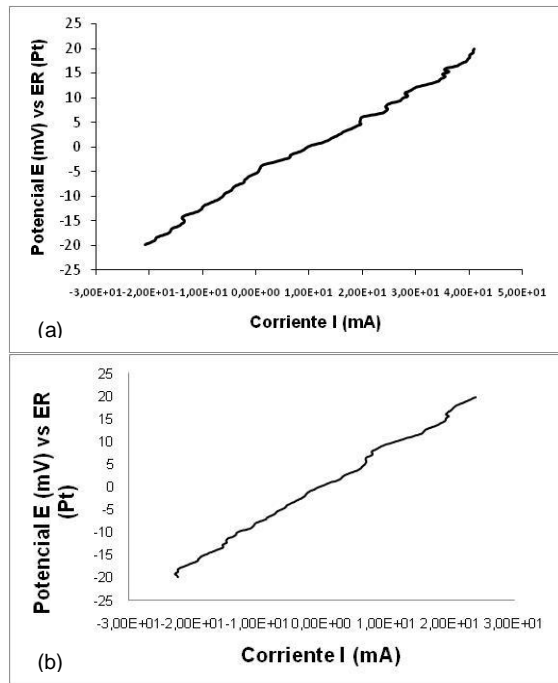


Figura 3. Diagramas de Resistencia a la Polarización (R_p) (a) Recubrimiento NiCrAlY y (b) Recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl.

Tabla 2. Resistencia a la Polarización (R_p) y Velocidades de Corrosión (V_{corr}).

Recubrimiento	R_p (Ω)	V_{corr} (mA/cm^2)
NiCrAlY	0,8191	0,1715
NiCrFeNbMoTiAl	0,7505	0,2391

Para determinar la cinética de corrosión se hizo uso de la ecuación de Stern and Geary, que relaciona la corriente de corrosión I_{corr} (mA/cm^2) con la resistencia a la polarización R_p (Ω).

$$R_p = \beta / I_{Corr}$$

Siendo β una constante adimensional dada en función de las pendientes anódica y catódica determinadas de las curvas de polarización de cada ensayo.

$$\beta = (b_a \times b_x) / 2.303(b_a + b_c)$$

La velocidad de corrosión estará dada en función de la densidad de corriente de corrosión, del peso específico y de la densidad de cada recubrimiento de la siguiente forma:

$$V_{Corr} = 3.27 \times 10^{-3} \left(I_{Corr} \times P.E / \rho \right)$$

De los valores obtenidos por la técnica de resistencia a la polarización lineal (RPL) se observa un mayor valor de resistencia a la polarización (R_p) al someter el recubrimiento NiCrAlY en un agente corrosivo 80% V_2O_5 – 20% K_2SO_4 a 800°C. Siendo éste más resistente al ataque corrosivo que el recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl que muestra una mayor cinética de corrosión.

En la tabla 3, se muestran los valores de resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) y los valores de velocidad de corrosión (V_{corr}) determinadas por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). Los diagramas de Nyquist obtenidos para cada ensayo se muestran en las figuras 4(a) y 4(b).

En los diagramas de Nyquist se observa la presencia de dos semicircunferencias, una a bajas frecuencias que puede ser atribuido al comportamiento de la capa de recubrimiento metálico (representada por $R_R // C_R$) y otra a altas frecuencias que describe el fenómeno de corrosión (representado por $R_{tc} // C_{dl}$). Debido a que el proceso corrosivo es controlado por la transferencia de carga a través del recubrimiento y no por la difusión de especies en el depósito de sales

fundidas, el radio de la segunda semicircunferencia debe ser mayor que el de la primera, el valor total de la impedancia electroquímica estará dada por la siguiente relación. (Zeng et al, 2001: 787 – 801)

$$Z = R_s + \frac{1}{\frac{1}{J C_R \omega + C_R \omega \cot\left(\frac{\beta_R \pi}{2}\right)} + \frac{1}{R_R}} + \frac{1}{\frac{1}{J C_{dl} \omega + C_{dl} \omega \cot\left(\frac{\beta_{dl} \pi}{2}\right)} + \frac{1}{R_{tc}}}$$

Donde β_R y β_{dl} corresponden a los coeficientes de dispersión en el primer y segundo ciclo de la capacitancia, en consecuencia $C_R \omega \cot(\beta_R \pi/2)$ y $C_{dl} \omega \cot(\beta_{dl} \pi/2)$ son elementos de impedancia causados por el efecto de dispersión.

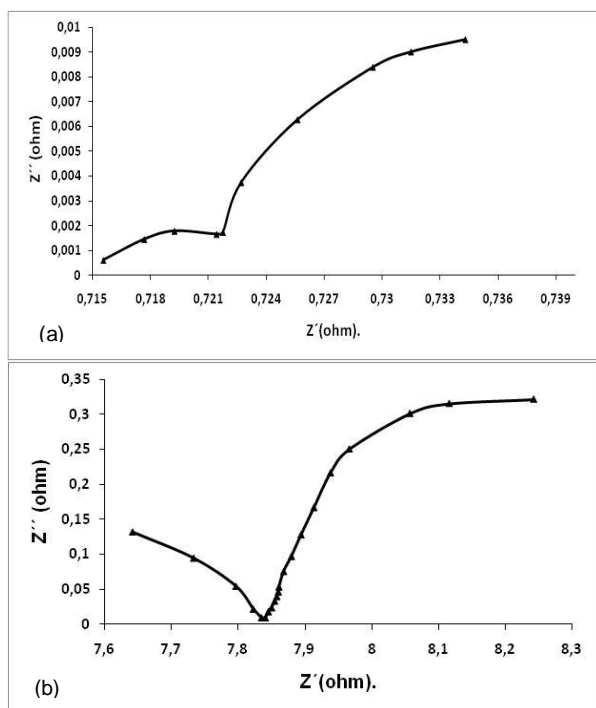


Figura 4. Diagramas de Nyquist (a) Recubrimiento NiCrAlY y (b) Recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl.

Tabla 2. Resistencia a la Transferencia de carga (Rtc) y Velocidades de Corrosión (Vcorr).

Recubrimiento	Rtc (Ω)	Vcorr (mA/cm ²)
NiCrAlY	0.7	0,2007
NiCrFeNbMoTiAl	0.712	0,2520

Al presentarse una capa de recubrimiento metálico protector, sobre la superficie metálica, la cinética del proceso corrosivo puede disminuirse. Este fenómeno puede ser representado por el circuito equivalente mostrado en las figuras 5(a) y 5(b) para los recubrimientos NiCrAlY y NiCrFeNbMoTiAl respectivamente. (Floyd et al., 2009: 8 – 34)

Donde: R_s , es la resistencia de la solución (también conocida como la resistencia no compensada) y es asociada con el electrolito (sales fundidas) y se asume invariante durante la aplicación de la técnica AC, independiente de la geometría de la muestra y del tiempo de duración del ensayo. R_R , Resistencia de la capa de recubrimiento (resistencia de poro ó resistencia a la transferencia de iones en la capa de recubrimiento). C_R , corresponde a la capacitancia de la capa de recubrimiento. R_{tc} , es la resistencia a la transferencia de carga (resistencia interfacial ó resistencia a la corrosión) y C_{dl} , corresponde a la capacitancia de la doble capa, estos dos últimos son asociados al sustrato metálico y/o posiblemente con la interface sustrato metálico/recubrimiento. (Tristancho et al., 201: 432 – 441 y Tristancho et al., 2011 : 419 . 431)

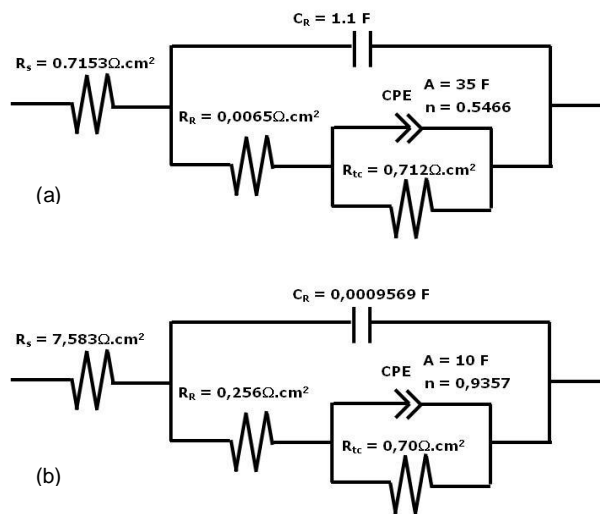


Figura 5. Circuitos equivalentes (a) Recubrimiento NiCrAlY y (b) Recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl.

De los valores obtenidos a partir de espectroscopia de impedancia electroquímica se aprecia una mayor cinética de corrosión al exponer el recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl al ataque corrosivo por sales fundidas 80%V₂O₅ – 20%K₂SO₄ a 800°C que el valor obtenido al someter el recubrimiento NiCrAlY al mismo ambiente corrosivo.

Análisis por microscopia electrónica de barrido (MEB) corrobora que la mayor severidad de ataque se presentó en el recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl, mientras que el recubrimiento NiCrAlY tuvo mejor comportamiento al ser expuesto a ataque corrosivo por sales fundidas.

4. CONCLUSIONES.

➤ Se evaluó la resistencia a la corrosión a alta temperatura por sales fundidas 80%V₂O₅ –

20%K₂SO₄ a 800°C de los recubrimientos NiCrAlY y NiCrFeNbMoTiAl por medio de técnicas electroquímicas.

➤ El recubrimiento NiCrAlY presento mejor comportamiento ante el ataque corrosivo a alta temperatura por sales fundidas al obtenerse mayores valores de resistencia a la polarización lineal (Rp) y Resistencia a la transferencia de carga (Rtc).

➤ Mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) se corroboró la mayor severidad de ataque del agente corrosivo sobre el recubrimiento NiCrFeNbMoTiAl al observarse mayor deterioro, disminución en el espesor, de la capa de recubrimiento.

5. AGRADECIMIENTOS.

Los autores expresan sus más sinceros agradecimientos a COLCIENCIAS, CONACIT, CIMAV y a la UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA, por el apoyo económico para la realización de esta investigación.

6. BIBLIOGRAFÍA.

Aguero, A. (2007). Recubrimientos contra la corrosión a alta temperatura para componentes de turbinas de gas. En: Revista de Metalurgia. 43(5). 384 – 398.

ASTM G – 102 (1997). Calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements. American Society for Testing and Materials. EE. UU.

ASTM G – 59. (1997). Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements. American Society for Testing and Materials. EE. UU.

ASTM G – 3. (1999). Standard test for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing. American Society for Testing and Materials. EE. UU.

Floyd, F., Avudaiappan, S., Gibson, J., Mehta, B., Smith, P., Povder, T., Escarsega, J. (2009). Using electrochemical impedance spectroscopy to predict the corrosion resistance of unexposed coated metal panels. En: Progress in Organic Coatings. 60. 8 -34.

Hinderliter, B., Croll, s., Tallman, D., Su, Q., Bierwagen, G. (2006). Interpretation of EIS data from accelerated exposure of coated metals based

on modeling of coatings physical properties. En: Electrochimica ACTA. 51. 4505 – 4515.

Gómez, J., Salazar, A., Múñez, C., Utrilla, V., poza, P. (2007). Análisis de la degradación de recubrimientos de barrera térmica por espectroscopia de impedancia electroquímica. En: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 46. 232 – 239.

Pomeroy, M. (2005). Coatings for gas turbine materials and long term stability issues. En: Materials and Design. 26. 223 – 231.

Sidhu, B., Prakash, S. (2003). Evaluation of the corrosion behaviour of plasma – sprayed Ni₃Al coatings on steel in oxidation and molten salts environments at 900°C. En: Surface and Coatings technology. 166. 89 – 100.

Tristancho, J., Chacón, J., Peña, D., Gaona, C., González, J., Martínez, A., Almeraya, F. (2011). Hot corrosion behaviour of NiCrFeNbMoTiAl coating in molten salts at 700°C by electrochemical techniques. En: International Journal of Electrochemical Science. 6. 432 – 441.

Tristancho, J., Sanchez, M., Sandoval, R., Orozco, V., Almeraya, F., Chacón, J., González, J., Martínez, A. (2011). Electrochemical impedance spectroscopy investigation of alloy inconel 718 in molten salts at high temperature. En: International Journal of Electrochemical Science. 6. 419 – 431.

Zhang, C., Zhou, C., Gong, S., Li, H., Xu, H. (2006). Evaluation of thermal barrier coating exposed to different oxygen partial pressure environments by impedance spectroscopy. En: Surface and Coatings Technology. 201. 446 – 451.

Zeng, C., Wang, W., Wu, W. (2001). Electrochemical Impedance models for molten salts corrosion. En: Corrosion Science. 43. 787 – 801.