

Estudio de la oxidación a elevada temperatura de ocho aleaciones en atmósferas de combustión de biomasa^(*)

C. Berlanga-Labari* y J. Fernández-Carrasquilla*

Resumen

La combustión de biomasa, especialmente de paja de cereal, genera un ambiente muy corrosivo, particularmente, cerca de los tubos sobrecalentadores. El cloro es el principal agente corrosivo en las plantas de biomasa. Este trabajo se centra en comprobar el comportamiento de ocho aleaciones comerciales en un ambiente de combustión de biomasa. Los materiales estudiados han sido los siguientes: AISI 347 CG (1.4550), AISI 347 FG (1.4550), AISI 316LN (1.4910), ESSHETE 1250 (1.4982), AC 66 (1.4877), X20CrMoV12:1 (1.4922) y AISI 347 recubiertos con Inconel 625 e Inconel 686. Los ensayos se han realizado en la caldera de la planta de biomasa de Sangüesa (Navarra, España) durante 8.000 y 15.000 h a una temperatura de 500-550 °C. Los resultados indican un buen comportamiento de los aceros inoxidable austeníticos y de las aleaciones de Inconel, mientras que el del acero martensítico no ha sido aceptable. Se ha propuesto el mecanismo conocido como "oxidación activa" para interpretar el comportamiento a la corrosión de estos materiales en estos medios.

Palabras clave

Oxidación a elevadas temperaturas; Ataque por cloro; Sobrecalentadores; Biomasa.

Study of the oxidation to high temperature of eight alloys in atmospheres of combustion of biomass

Abstract

The combustion of biomass, especially wheat straw, generates very corrosive media particularly near the superheater tubes. Chlorine is known to be the main corrosive agent in biomass-fired plants. This paper focuses on the study of the corrosivity of such environments composed of gases and ashes, at high temperature, on eight commercial alloys with different chromium and nickel contents. These have been: AISI 347 CG (1.4550), AISI 347 FG (1.4550), AISI 316LN (1.4910), ESSHETE 1250 (1.4982), AC 66 (1.4877), X20CrMoV12:1 (1.4922) and AISI 347 coated with Inconel 625 and Inconel 686. Corrosion tests in the boiler have been performed during 8.000 h and 15.000 h at temperatures between 500 °C y 550 °C in the biomass plant of Sangüesa (Navarra, Spain). Experimental results showed an unacceptable behaviour for the martensitic steel, acceptable for the austenitics and good for the inconels. The appearance of the corrosion attack was also investigated to obtain understanding of the corrosion mechanism. The corrosion mechanism by molten salts has been rejected. The active oxidation corrosion mechanism has been proposed as the most probable in order to interpretate the corrosion behaviour of these materials in these environments.

Keywords

High Temperature corrosion; Chlorine Attack; Superheaters; Biomass.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años se está promoviendo el uso de energías alternativas a las tradicionales debido, principalmente, a sus efectos beneficiosos sobre el medio ambiente; ésto, implica el diseño de nuevos sistemas de generación, almacenamiento y utilización de esta energía. A su vez, estos dispositivos requieren investigar en los materiales más adecuados para cumplir con estas aplicaciones, como por ejemplo el uso

de interconectores metálicos para pilas de combustible de óxido sólido^[1] ó la utilización de nuevos recubrimientos para turbinas de gas de centrales eléctricas de ciclo combinado^[2-4]. Además, las energías renovables como la solar también se pueden utilizar para obtener y fabricar materiales de una forma más sostenible^[5 y 6].

Este trabajo trata de investigar los materiales más adecuados para el aprovechamiento industrial de la biomasa. Este combustible es neutro a efectos de

(*) Trabajo recibido el día 17 de octubre de 2007 y aceptado en su forma final el día 12 de febrero de 2008.

* Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de Materiales, Universidad Pública de Navarra, C/Arrosadía s/n, 31006, Pamplona. Tfno: 948169607 Fax: 948169099 carlos.berlanga@unavarra.es.

CO₂(g) y por tanto se considera que no contribuye a aumentar las emisiones que provocan el efecto invernadero; debido a esta razón, se está promoviendo la construcción de plantas generadoras de energía cuyo combustible es la biomasa como es el caso de la existente en Sangüesa (Navarra). El mayor reto a nivel tecnológico ya que va a ser uno de los principales factores que van a influir en el desarrollo de este tipo de plantas generadoras de energía, está en aumentar la eficiencia de la planta mediante la elevación de la temperatura y presión del vapor que llega a la turbina. Estos parámetros se ven limitados por el comportamiento de los materiales que forman parte de los sobrecalentadores; éstos, son tubos intercambiadores de calor cuyo objetivo es aumentar la temperatura del vapor que circula en su interior a través del aporte calorífico que recibe de la combustión de la biomasa en la caldera. Con un aumento de la temperatura del vapor se conseguiría un significativo crecimiento en la eficiencia de la planta pero también aumentaría notablemente el riesgo de corrosión por sales fundidas. Ello, es debido a la existencia de depósitos corrosivos en los tubos sobrecalentadores, que provienen de la combustión de la biomasa.

En el caso de la planta de Sangüesa, la biomasa utilizada ha sido paja de cereal, que tiene un alto contenido en cloruros y al quemarse experimentan diversas transformaciones físico-químicas^[7] y acaban como depósito salino en los sobrecalentadores. A partir de estos depósitos se pueden formar Cl₂(g) y HCl(g), los cuales pueden producir una rotura de la capa de óxido protectora de la superficie^[8-12]. Actualmente, existe discusión sobre cuál es el mecanismo de corrosión en estas condiciones y, tampoco está claro, qué aleación tiene el mejor comportamiento, con lo que se justifica este trabajo de investigación.

En varios trabajos experimentales^[13-22] realizados tanto en planta como en laboratorio, se ha in-

vestigado el comportamiento de diferentes aleaciones y el mecanismo de corrosión que dichos materiales han sufrido. Además, se ha realizado recientemente una revisión bibliográfica^[23], sobre la corrosión de los tubos sobrecalentadores en plantas de biomasa.

El objetivo de este trabajo ha sido evaluar ocho aleaciones para su posible uso como tubos sobrecalentadores en la planta de biomasa de Sangüesa (Navarra, España) mediante ensayos en condiciones reales de 8.000 y 15.000 h de duración.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Elección y justificación de los materiales ensayados

Los ocho materiales elegidos cubren una amplia variedad dentro de las aleaciones utilizadas en este tipo de aplicaciones, tal y como se observa en la tabla I; en concreto, son cinco aceros inoxidable austeníticos (AISI 347 CG, AISI 347 FG, AISI 316LN, ESSHETE 1250 y AC 66), un acero inoxidable martensítico (X20CrMoV12:1) y dos aleaciones de inonel en forma de recubrimiento (Inconel 625 e Inconel 686). La elección de este amplio abanico de materiales se debe a que las condiciones de servicio a altas temperaturas y un medio corrosivo constituido por sales y especies gaseosas son novedosas y, por tanto, no se conoce con certeza qué tipo de aleaciones son las más adecuadas.

El material que se utiliza, actualmente, en la planta es el acero inoxidable AISI 347 CG, una aleación muy utilizada debido a su alta resistencia a la corrosión intergranular; el acero AISI 347 FG tiene similar composición química que el anterior pero presenta un tamaño de grano ASTM de 9,0 frente a 7,0 del

Tabla I. Composición química de las aleaciones estudiadas

Table I. Chemical composition of the alloys studied

Aleación	C	Si	Mn	P	S	Fe	Ni	Cr	Mo	Nb+Ta	Otros
AISI 347 CG	0,03	0,450	0,26	0,024	0,007	Resto	10,8	17,3	0,36	0,60	B:0,001
AISI 347 FG	0,03	0,260	0,40	0,029	0,007	Resto	12,0	18,4	0,36	0,60	B:0,002
AISI 316 LN	0,09	0,360	0,45	0,027	0,001	Resto	12,2	16,8	2,20	<0,01	N:0,11
Esshete 1250	0,05	0,200	0,56	0,010	0,002	Resto	9,9	15,3	<0,01	1,0	B:0,001
AC 66	0,08	0,560	0,20	0,024	0,002	Resto	32,0	27,6	<0,01	0,80	Ce:0,09
X20CrMoV	0,18	0,230	0,23	0,011	0,002	Resto	0,7	10,3	1,0	<0,01	V:0,25
Inconel 625	0,01	0,450	0,40	<0,01	<0,01	3,3	Resto	21,5	8,5	4,0	Ti:0,24
Inconel 686	0,01	0,040	0,05	0,020	0,010	<0,01	Resto	21,0	16,0	<0,01	W:4,0

AISI 347 CG (Tabla II). El acero AISI 316 LN tiene similar contenido en cromo/níquel que los anteriores pero la presencia de molibdeno y nitrógeno hace que mejore sus propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión localizada sea mayor^[24].

Los aceros Esshete 1250 y AC 66 tienen un porcentaje de cromo de un 15,3 % y un 27,6 % respectivamente; de esta forma, se ha querido comprobar la influencia del porcentaje de cromo en el comportamiento de los aceros inoxidable austeníticos. Además, el acero AC 66 contiene un elevado contenido de níquel de un 27 %. Todos los aceros descritos, excepto el AISI 316 LN están estabilizados con niobio para mejorar su resistencia a la corrosión intergranular.

El X20CrMoV12:1 es un acero martensítico que presenta un bajo contenido de níquel (0,7 %), lo cual disminuye notablemente su precio, aunque por otra parte es de esperar un peor comportamiento frente a la corrosión.

Finalmente, se han ensayado dos aleaciones en base níquel, aplicadas en forma de recubrimiento sobre el acero inoxidable AISI 347 CG; la aleación Inconel 625 se ha utilizado mucho en incineradoras de residuos y la aleación Inconel 686 es una aleación más moderna con un contenido mayor en molibdeno y wolframio.

2.2. Ensayos en planta y estudio del comportamiento frente a la corrosión

Para realizar los ensayos en planta se soldaron los ocho materiales de ensayo a partir de probetas de 200 mm de longitud. El diámetro exterior de los tubos era de 33,7 mm, excepto los que tenían un recubrimiento de inconel que era de 36,8 mm. Una vez unidos los ocho materiales, se insertaron en el sobrecalentador nº 3 de la caldera con lo que se consiguió que trabajaran en condiciones reales de servicio.

La planta de biomasa de Sangüesa utiliza paja de cereal como combustible y su caldera es de una tecnología de parrilla vibrante; presenta una potencia de 25 MW y a su máxima capacidad produce vapor a 540 °C y 92 bar; las cañas experimentales con los materiales a ensayar fueron colocadas en la zona central del

sobrecalentador nº 3, que es un sobrecalentador vertical situado en el hogar de la caldera que recibe los gases, directamente, de la combustión de la biomasa (Fig. 1) a una temperatura de 700-800 °C. Debido a las altas temperaturas y las especies gaseosas existentes, se considera que ésta es la zona más agresiva para los tubos sobrecalentadores dentro de la caldera.

Se extrajeron las dos cañas experimentales, después de 8.000 y 15.000 h de ensayo, aprovechando dos paradas por mantenimiento general de la planta. La segunda ha sido utilizada para la medición de espesores de los tubos ensayados por ultrasonidos eliminando previamente la capa de óxidos y sales de las probetas. Con objeto de realizar una metrología de espesores correcta, se han realizado medidas cada 45° (Fig. 2) en dos puntos a lo largo de la longitud de los materiales ensayados.

Para el examen metalográfico se cortó una sección de cada aleación. Las muestras fueron engastadas en epoxy, cortadas y pulidas utilizando productos exentos de agua para evitar la disolución de cloruros. Posteriormente, se observaron las probetas con un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM 6400) y se realizaron microanálisis con una microsonda de Rayos X. También, se determinó por difracción de Rayos X (D-max Rigaku con ánodo rotante) la

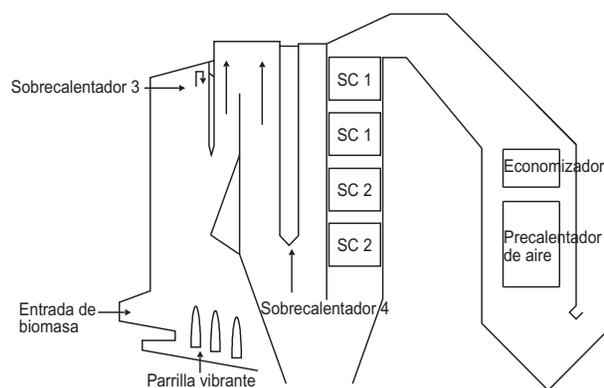


Figura 1. Dibujo esquemático de la Planta de Biomasa de Sangüesa (Navarra, España).

Figure 1. Schematic drawing of the Biomass Plant of Sangüesa (Navarra, España).

Tabla II. Tamaño de grano de las aleaciones estudiadas

Table II. Grain size of the alloys studied

TP347 CG	TP347 FG	AISI 316 LN	Esshete 1250	AC 66	X20CrMoV	Inconel 625	Inconel 686
7,0	9,0	7,0	5,0	6,0	—	6,5	7,0

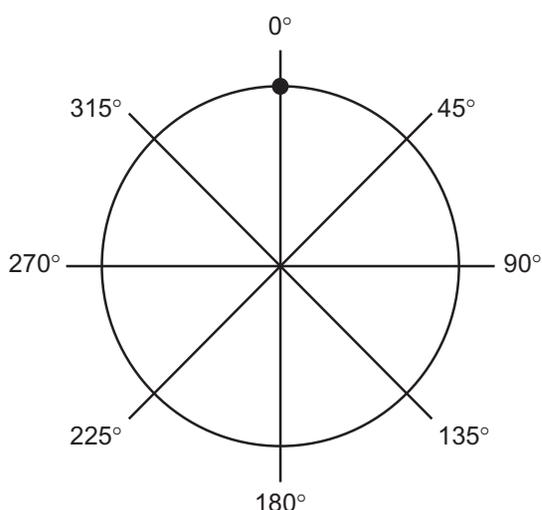


Figura 2. Posiciones alrededor de los tubos sobrecalentadores donde se han realizado las medidas.

Figure 2. Positions at different angles where the measurements have been taken.

naturaleza de los óxidos formados sobre las ocho aleaciones ensayadas.

Finalmente, puesto que la temperatura tiene una gran influencia en el mecanismo y la velocidad de corrosión, se realizó un programa de medidas de temperatura del metal de los sobrecalentadores. Se soldaron termopares tipo K (NiCr-Cr) a las dos probetas experimentales y se midieron todos los datos de temperaturas medias, de forma continua.

2.3. Caracterización de los depósitos formados sobre los tubos sobrecalentadores

Debido a la importancia en la interpretación del mecanismo de corrosión, se caracterizaron químicamente los depósitos formados encima de los tubos sobrecalen-

tadores; para ello, se determinó la composición química mediante técnicas convencionales (ICP-AES, técnicas de combustión y microsonda de Rayos X) así como las fases presentes mediante difracción de Rayos X (D-max Rigaku con ánodo rotante) y finalmente se midió la temperatura de fusión mediante Calorimetría Diferencial de Barrido en unas condiciones de ensayo de 10 Kmin^{-1} hasta 700 K en flujo de nitrógeno.

3. RESULTADOS

3.1. Caracterización del comportamiento de las ocho aleaciones en los ensayos en planta

3.1.1. Medición de espesores

Para comprobar si existía relación significativa entre la disminución de espesores en los tubos sobrecalentadores ensayados y el ángulo de medida, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) con un nivel de significación de un 95 %. Los resultados indicaron que no existía relación significativa y, por tanto, la posición de los tubos sobrecalentadores respecto a la dirección de los gases de combustión no se consideró un factor importante en la posterior discusión de resultados; también, como consecuencia de este análisis estadístico, se simplificaron los resultados de las medidas de espesores al realizarse una media de todos los valores para cada material (Tabla III).

3.1.2. Medición de las temperaturas en los sobrecalentadores

Los valores medios de las temperaturas en las probetas ensayadas indicaban una fluctuación de 500-550 °C. Esta alta variación de la temperatura se puede asociar a las condiciones de operación en planta que provocan cambios constantes del flujo calorífico en la zona del sobrecalentador nº 3.

Tabla III. Velocidades de corrosión (mm/1.000 h) de los materiales ensayados

Table III. Corrosion rates (mm/1,000 h) for the alloys studied

	347 CG	347 FG	316 LN	AC 66	Esshete 1250 X20CrMoV	Inconel 625	Inconel 686	
0 h	5,00	5,00	5,00	4,50	5,00	5,00	1,50	1,52
8.000 h	4,75	4,72	4,61	4,28	4,78	4,59	1,47	1,46
15.000 h	4,55	4,50	4,34	4,19	4,60	3,88	1,42	1,40
mm/1.000h	0,03	0,03	0,04	0,02	0,03	0,10	0,01	0,01

3.1.3. Caracterización de los materiales ensayados por microscopía electrónica de barrido con microsonda de Rayos X

3.1.3.1. Acero inoxidable martensítico X20CrMoV12:1

En la figura 3 se observa una formación de multicapas de óxidos poco adherentes y que, en su conjunto,

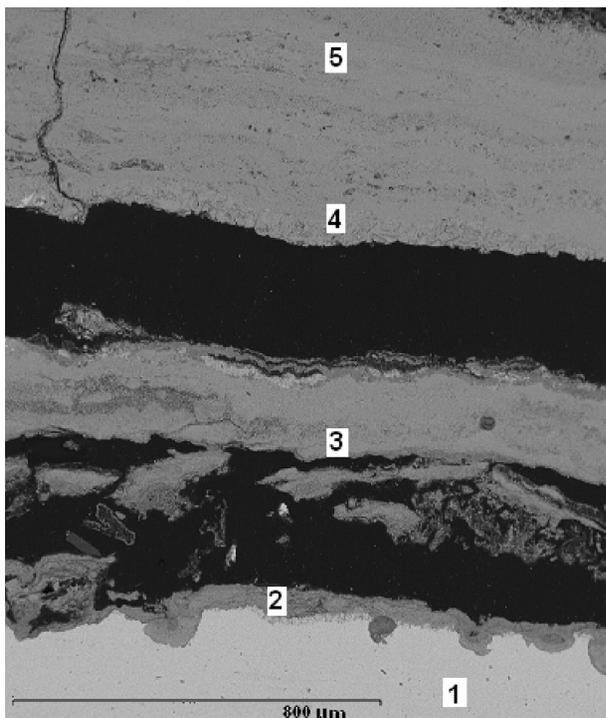


Figura 3. Micrografía (x200) realizada por MEB y microanálisis realizados sobre el acero X20CrMoV12:1 ensayado durante 15.000 h en el sobrecalentador nº 3.

Figure 3. SEM micrograph (x200) and corresponding EDX analysis and X-ray of the scale/metal interface on alloy X20CrMoV12:1 exposed during 15.000 h at the superheater nº 3.

tienen un gran espesor (la zona oscura pertenece a la resina). Esta observación se corresponde con la alta velocidad de pérdida del metal (0,10 mm/1.000 h) determinada por ultrasonidos (Tabla III).

La corrosión generalizada es la morfología dominante frente al ataque interno ó localizado. Tal y como indican los microanálisis (Tabla IV), la capa de óxidos está compuesta, principalmente, por hierro, especialmente en su zona más externa, y en menor medida, por cromo. Por ejemplo, el microanálisis nº 2 indica la presencia de un óxido mayoritariamente de hierro (71,0 %) y, en mucha menor proporción, de cromo (1,5 %) y níquel (1,4 %); según el difractograma realizado (Fig. 4a), los óxidos de hierro están compuestos principalmente por hematita ($\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$) y espinela ($\text{Fe}^{+2}\text{Fe}_2^{+3}\text{O}_4(\text{s})$). Finalmente, el microanálisis nº 5 informa de la presencia de un 20,2 % de Cl y un 19,6 % de K, asociados en forma de $\text{KCl}(\text{s})$ tal y como indica el difractograma (Figura 4a).

3.1.3.2. Aceros inoxidables austeníticos

En los aceros inoxidables austeníticos (AISI 347 CG, AISI 347 FG, AISI 316 LN, Esshete 1250 y AC 66), la principal característica de la morfología observada es la oxidación interna e intergranular tal y como se puede observar, en la figura 5, para el acero Esshete 1250. La penetración máxima de la corrosión intergranular ha sido de 70-80 μm para los materiales ensayados durante 15.000 h. Las capas de óxidos formadas sobre los aceros inoxidables austeníticos presentan unos espesores menores, de un aspecto más uniforme que el acero martensítico X20CrMoV12:1. Además, dichos óxidos presentan, en general, una composición proporcional a la aleación del metal, tal y como muestran los microanálisis. En los difractogramas de rayos X (Fig. 4) destaca la presencia de óxido férrico ($\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$), óxido ferroso ($\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$) y la ausencia de óxido de cromo ($\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$).

Tabla IV. Resultados de los microanálisis de Rayos X de la figura 4

Table IV. Results of X-ray microanalysis for steels from figure 4

Microanálisis	O	Na	S	Cl	K	V	Cr	Fe	Ni
nº 1							10,95	88,07	0,97
nº 2	19,85			6,26			1,54	70,98	1,36
nº 3	29,06		0,65	0,83		0,49	17,11	50,54	1,31
nº 4	20,00	1,32	0,74	7,29	7,07		6,90	56,69	
nº 5	33,68	0,81		20,25	19,62		3,27	21,80	0,56

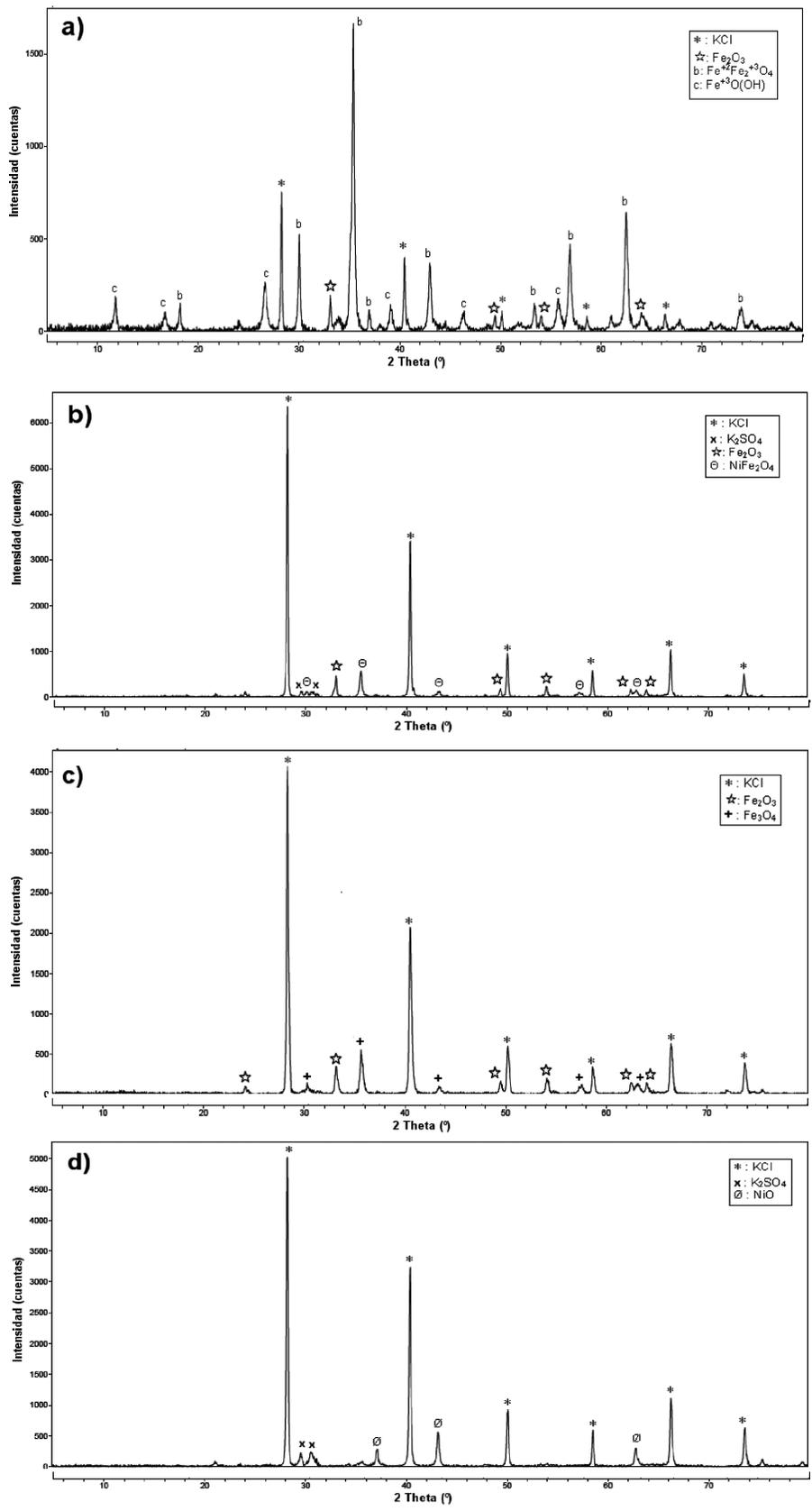


Figura 4. Difractogramas de los óxidos formados sobre las aleaciones: a) X20CrMoV12.1; b) Esshete 1250; c) AISI 347 FG; d) Inconel 625 después de 15.000 h de ensayo en el sobrecalentador nº 3

Figure 4. Diffractograms of the oxides formed in the different alloys: a) AISI 347 FG; b) Esshete 1250; c) X20CrMoV12.1; d) Inconel 625 after 15.000 h test in superheater 3.

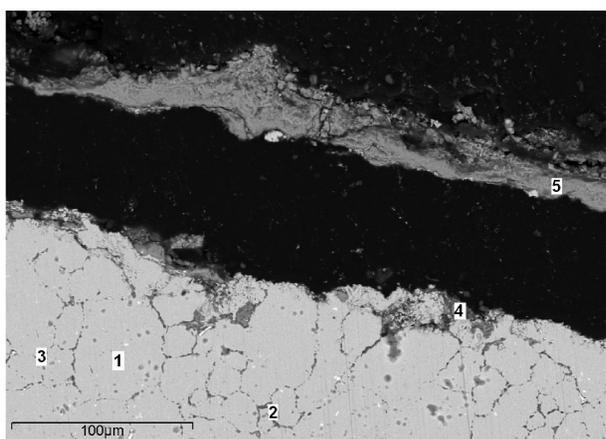


Figura 5. Micrografía (x370) realizada por MEB y microanálisis realizados sobre el acero Esshete 1250 ensayada durante 8.000 h en el sobrecalentador nº 3.

Figura 5. SEM micrograph (x370) and corresponding EDX analysis of the scale/metal interface on alloy Esshete 1250 exposed during 8.000 h in the superheater nº 3.

Los microanálisis realizados proporcionan una información relevante en relación al mecanismo de corrosión. En la micrografía de la figura 5, el microanálisis nº 1 está realizado sobre el grano e informa de una composición correspondiente al metal (Tabla V) sin enriquecimiento ni empobrecimiento de ningún elemento de aleación; en cambio, en los microanálisis realizados en los límites de grano (nº 2 y nº 3) sí se ha detectado oxidación además de pequeñas cantidades de cloro y potasio de entre 1,0 y 2,5 %.

En otras muestras ha predominado la oxidación externa frente a la interna como se puede observar en el acero AISI 347 FG (Fig. 6) donde se aprecia una oxidación interna poco intensa y de escasa profundidad (10-20 µm). El microanálisis nº 2 (Tabla VI) indica la presencia de oxígeno (2,5 %) en el metal; el microanálisis nº 3 realizado en la zona inferior del

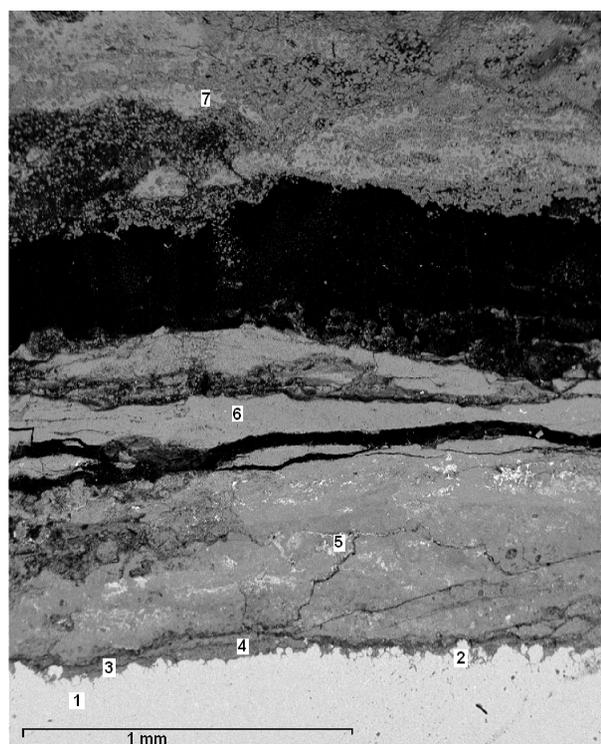


Figura 6. Micrografía (x50) realizada por MEB y microanálisis realizados sobre el acero AISI 347 FG ensayado durante 15.000 h en el sobrecalentador nº 3.

Figure 6. SEM micrograph (x50) and corresponding EDX analysis of the scale/metal interface on alloy AISI 347 FG exposed during 15.000 h in the superheater nº 3.

óxido informa que éste está enriquecido en cromo (27,1 %) respecto al hierro (20,2 %) y níquel (9,0 %), mientras que el microanálisis nº 7, realizado en la zona externa del óxido, indica un elevado porcentaje de hierro (45,3 %) y níquel (23,4 %) y un bajo contenido en cromo (9,8 %). Los valores del microanálisis nº 6 indican la presencia de cloruro potásico en la capa de óxidos ya que los valores de cloro

Tabla V. Resultados de los microanálisis de Rayos X de la figura 5

Table V. Results of X-ray microanalysis for steels from figure 5

Microanálisis	O	Si	S	Cl	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	Mo
nº 1		0,76						15,64	5,95	61,98	12,15	2,04	1,48
nº 2	30,66	1,48		2,42	1,27		0,36	16,29	10,03	30,38	3,59		3,52
nº 3	23,66	1,00	1,04	1,48	1,01			6,79	2,52	47,23	15,27		
nº 4	36,21	0,99		0,75			0,75	42,62	1,02	15,29	0,55		1,81
nº 5	36,77	1,19		0,40	0,69			23,02	1,76	26,94	7,91		1,31

Tabla VI. Resultados de los microanálisis de Rayos X de la figura 6*Table VI. Results of X-ray microanalysis for steels from figure 6*

Microanálisis	O	Si	S	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
nº 1							18,24	2,28	68,88	10,60	
nº 2	2,52					0,70	18,28	1,88	66,87	9,75	
nº 3	38,98	0,88		1,39	0,66		27,10		20,20	8,97	1,83
nº 4	26,80			5,84			11,46		30,90	23,13	1,88
nº 5	13,98			16,65	18,08		1,60		9,20	2,99	37,49
nº 6	27,65				0,70		10,21		37,49	22,40	1,56
nº 7	13,61		0,64	2,51	3,49		9,81	1,23	45,30	23,41	

(16,6 %) y potasio (18,1 %) informan de una relación perfectamente estequiométrica (1:1).

Finalmente, hay que destacar que no se han apreciado diferencias significativas entre los cinco aceros inoxidables austeníticos.

3.1.3.3. Inconel 625 e Inconel 686

Las aleaciones de níquel han tenido un buen comportamiento, según se deduce de las medidas de espesores y del análisis metalográfico. Para la aleación Inconel 625 ensayada durante 15.000 h (Fig. 7), se puede observar una capa de productos oxidados de

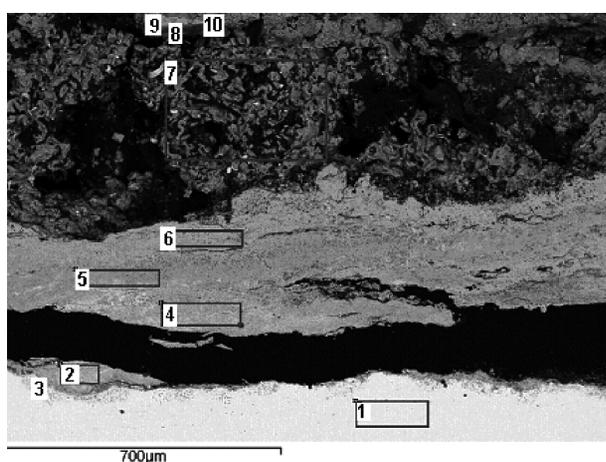


Figura 7. Micrografía (x50) realizada por MEB y microanálisis realizados sobre la aleación Inconel 625 ensayado durante 15.000 h en el sobrecalentador nº 3.

Figure 7. SEM micrograph (x50) and corresponding EDX analysis of the scale/metal interface on alloy Inconel 625 exposed during 15.000 h in the superheater nº 3.

morfología fina y densa, constituidos principalmente por óxido de níquel, tal y como muestran los microanálisis y el difractograma de Rayos X; los óxidos formados sobre las aleaciones de Inconel 625 y 686 tienen un aspecto similar.

3.2. Caracterización de los depósitos

Los tubos sobrecalentadores estaban completamente cubiertos por depósitos de hasta 5 cm de espesor (Fig. 8). En estos depósitos se podían apreciar dos diferentes capas: una capa exterior marrón oscura muy densa y dura, y una capa interior blanquecina de aspecto cristalino tal y como se aprecia en la figura 8. A partir de los datos de la tabla VII, las dos capas se pueden caracterizar de la siguiente forma: la capa interior está compuesta mayoritariamente por KCl(s), aunque tiene un punto de fusión de 675 °C, es decir 110 °C menos que el

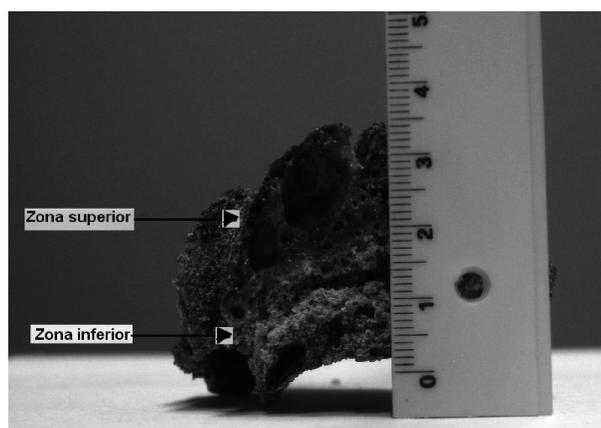


Figura 8. Fotografía en donde se observa la zona interior y exterior del depósito.

Figure 8. Photograph showing the inner and the outer deposit zones.

Tabla VII. Caracterización química de las dos zonas de los depósitos

Table VII. Chemical characterization of the deposits

	Zona inferior	Zona superior
Cl	32,7	12,5
K	35,4	14,2
S	0,6	1,9
Si	1,2	18,5
Ca	0,1	3,3
Mg	<0,01	0,8
Na	<0,01	0,9
Al	<0,01	0,5
Fases detectadas	KCl(s)	Silicatos
Punto de fusión	690 °C	metálicos

KCl(s) puro. Además, esta capa inferior tiene adherida una subcapa de óxidos (Fig. 9).

La parte exterior del depósito está compuesta, principalmente, por compuestos silicatados de composición metálica mixta. En la micrografía de la figura 9 se pueden apreciar dos diferentes fases: una, más clara, enriquecida en calcio (32,8 %) y, otra, más oscura, perteneciente a la matriz cuyos microanálisis (Tabla VIII) indican un elevado porcentaje de potasio (16,0 %).

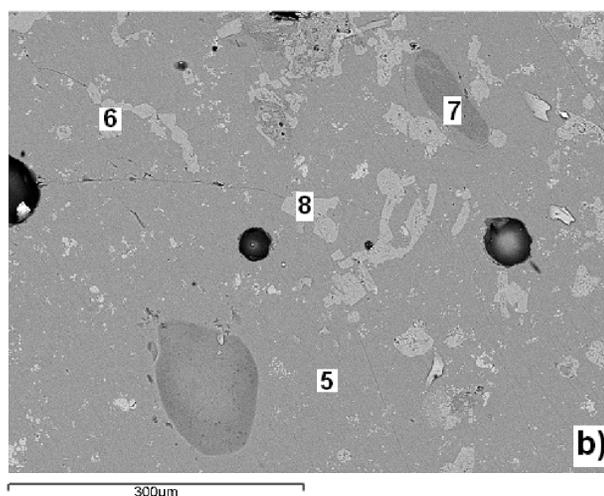
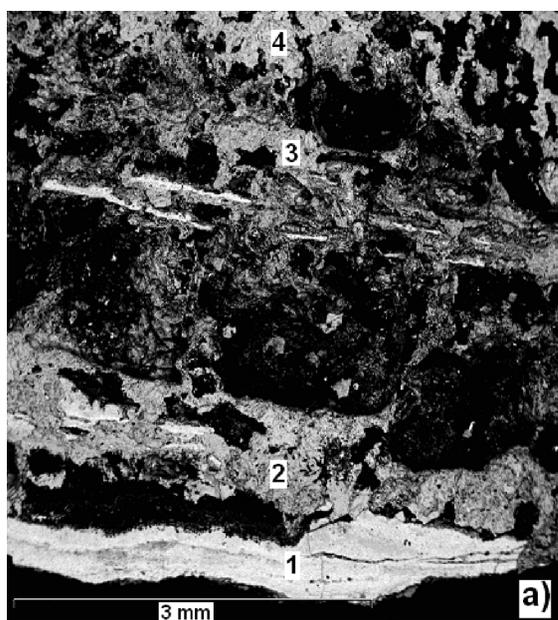


Figura 9. Micrografías realizadas por MEB y sus correspondientes microanálisis de: a) zona inferior (x20); y b) zona superior (x200) de los depósitos.

Figure 9. SEM micrograph and corresponding EDX analysis of : a) inner zone (x20) and b) upper zone (x200) of the deposits.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1. Propuesta de un mecanismo de corrosión

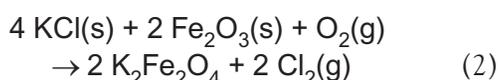
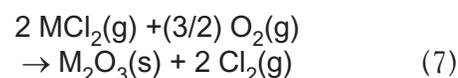
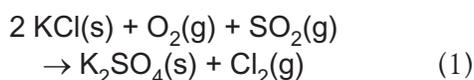
Se ha descartado el mecanismo de corrosión por sales fundidas como mayoritario. Existen, principalmente, dos hechos experimentales que apoyan esta afirmación: a) sólo se ha observado la presencia de dos compuestos con aspecto de haber fundido, sobre un total de 32 micrografías analizadas; b) las temperaturas medidas en el metal no son suficientemente elevadas para que se produzca la fusión de la zona inferior de los depósitos que, como se ha descrito, tiene una temperatura de fusión de 675 °C.

Por otra parte, existen dos hechos experimentales que apoyan el mecanismo de corrosión conocido como de “oxidación activa”: a) se ha detectado cloro junto al hierro y cromo, en varios microanálisis realizados sobre las aleaciones ensayadas, tanto en los límites de grano como en la en la intercara metal-óxido, lo cual sugiere la formación de cloruros de hierro y cromo; b) la distribución de elementos metálicos en los óxidos puede ser explicada en base al mecanismo de “oxidación activa”, el cual se describe, brevemente, a continuación.

El cloro gas se puede formar a partir de dos posibles reacciones (1) y (2) del cloruro potásico presente en la zona inferior de los depósitos:

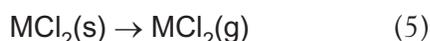
Tabla VIII. Resultados de los microanálisis de rayos X correspondientes a la figura 8*Table VIII. Results of X-ray microanalysis for deposits from figure 8*

Microanálisis	O	Mg	Na	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Cr	Fe	Ni	Nb
1	32,72				0,59			0,33	0,57		23,80	33,98	7,04	0,98
2	18,13		0,93		0,58		0,63	36,91	38,64		2,06	1,52	0,59	
3	18,27		0,78		1,05			38,95	38,29			2,29	0,36	
4	23,51				1,33			37,60	37,56					
5	42,85	0,37	1,15	0,57	28,74	0,77	0,30		16,01	7,01		0,55		
6	42,17		1,16		20,48	3,72			3,28	28,81				
7	45,42	0,45		9,03	27,80				16,41					0,89
8	42,21				24,76				0,22	32,82				



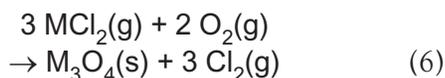
A partir de los resultados obtenidos, se postula la reacción (2) como la principal fuente de suministro de cloro, debido a la íntima relación observada en las micrografías entre las capas de óxidos y el cloruro potásico; la reacción de sulfatación (Reacción (1)) se considera que ha sido mínima debido al bajo contenido en azufre y sulfato de potasio detectados en los productos de oxidación.

Posteriormente, el cloro penetra en el metal y reacciona con el cromo y el hierro para formar cloruros metálicos tanto en forma de gas como sólida (Reacciones (3) y (4)); estos últimos son compuestos volátiles a, relativamente, bajas temperaturas (reacción (5)).



donde, M = {Fe, Cr, Ni}

Los cloruros metálicos gaseosos difunden a través de la capa y forman óxidos metálicos en lugares donde la presión parcial de oxígeno es mayor formándose finalmente óxidos no protectores.



Según las reacciones (6) y (7), el cloro es liberado y puede difundir al gas circulante ó volver a la superficie metálica y, de esta forma, cerrar un ciclo. En la figura 10 se representa el mecanismo de corrosión descrito de una forma gráfica. Este ciclo supone un transporte continuo de los metales fuera de la superficie metálica hacia presiones parciales de oxígeno más altas con poco consumo neto de cloro.

4.2. Comportamiento en servicio de los materiales

El acero martensítico X20CrMoV12:1 presenta el peor comportamiento frente a la corrosión de los ocho

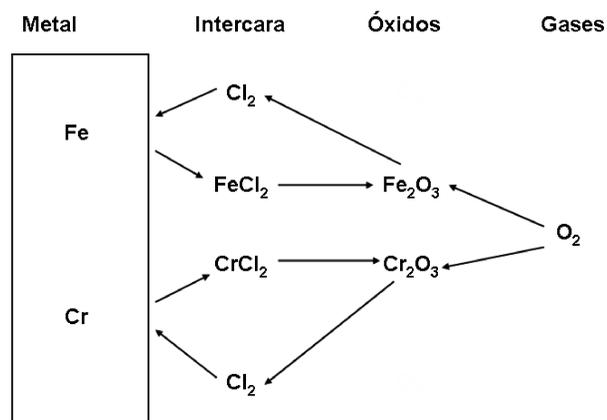


Figura 10. Dibujo esquemático del mecanismo de corrosión por oxidación activa.

Figure 10. Schematic drawing of "active oxidation" mechanism.

materiales estudiados. Una velocidad de corrosión de 0,10 mm/1.000 h es demasiado elevada, por lo que este material se descarta como alternativa al acero AISI 347 CG. El acero X20CrMoV12:1 forma óxidos de grandes espesores, no adherentes y formados, principalmente, por hierro; la causa de este mal comportamiento se asocia a la acción del mecanismo de oxidación activa y a la baja cantidad de níquel en la aleación. Esto, provoca que el crecimiento del óxido no se forme directamente de la oxidación del metal sino por una vía indirecta dominada por el transporte de cloro gas y cloruros metálicos gaseosos.

Finalmente, hay que destacar que otros investigadores^[25 y 26], también han detectado una elevada velocidad de corrosión del acero X20CrMoV12:1, en atmósferas con alta concentración de cloro, por lo que parece evidente que este acero y, por extensión, los aceros inoxidable martensíticos no son recomendables para utilizarlos en este tipo de ambientes.

Se puede afirmar que el comportamiento de los cinco aceros austeníticos (AISI 347 CG, AISI 347 FG, AISI 316, Eshete 1250 y AC 66) es bueno ya que 0,03±0,01 mm/1.000 h de pérdida de metal se considera aceptable. La no apreciación de diferencias significativas en el comportamiento de los cinco aceros inoxidables austeníticos se puede deber a las relativamente bajas temperaturas en las que han trabajado los materiales. Por tanto, es necesario realizar ensayos a temperaturas más elevadas para poder comprobar el efecto del tamaño de grano y el contenido de cromo y níquel en los aceros inoxidables austeníticos.

Las aleaciones de Inconel 625 y 686 han tenido un muy buen comportamiento, lo que se explica en base a su elevado contenido en níquel; este elemento, tiene menor tendencia a reaccionar con el cloro que el hierro y el cromo, al ser su energía Gibbs de formación menor^[7], lo que provoca que el mecanismo de oxidación activa actúe con menor intensidad, en estas aleaciones. Debido al elevado coste de estos materiales se recomiendan, para futuras plantas de biomasa, que utilicen temperaturas de vapor más elevadas que las actuales.

Del análisis de resultados realizado, se deduce que, desde un punto de vista de relación entre comportamiento en servicio y el coste de las aleaciones, los aceros inoxidables austeníticos 18:8 estabilizados con niobio se consideran los materiales más adecuados para la fabricación y utilización de tubos sobrecalentadores en plantas de biomasa, en las condiciones de trabajo actuales.

5. CONCLUSIONES

— A partir de los resultados obtenidos en los ensayos en planta, el mecanismo de corrosión más probable es el conocido como oxidación activa;

este mecanismo ha actuado con diferente intensidad en las aleaciones ensayadas en función de su contenido en níquel.

- El acero inoxidable martensítico X20CrMoV 12:1 ha tenido un mal comportamiento en los ensayos en planta, lo cual se asocia a su bajo contenido en níquel; mientras que los aceros inoxidables austeníticos han tenido un comportamiento aceptable. Finalmente, las aleaciones de Inconel han sufrido una oxidación mínima lo cual se puede explicar en base a su elevado contenido en níquel.
- Con los resultados obtenidos en este trabajo, no se puede proponer otra aleación que mejore la relación entre el comportamiento en servicio y coste del acero inoxidable AISI 347 CG como tubo sobrecalentador de la planta de biomasa de Sangüesa.

Agradecimientos

Se agradece la colaboración prestada a la empresa Acciona Energía y a D. Pedro Lerga, director de la planta de biomasa de Sangüesa (Navarra).

REFERENCIAS

- [1] D.M. Bastidas, *Rev. Metal Madrid* 42 (2006) 425-443.
- [2] V. Higuera-Hidalgo, F.J. Belzunce-Varela y J. Riba-López *Rev. Metal Madrid* 42 (2006) 444-455.
- [3] V. Higuera-Hidalgo, F.J. Belzunce-Varela y J. Riba-López, *Rev. Metal Madrid* 41 (2005).
- [4] V. Higuera-Hidalgo, F.J. Belzunce-Varela y S. Poveda-Martínez, *Rev. Metal Madrid* 40 (2004) 347-351.
- [5] I. Cañadas, D. Martínez, J. Rodríguez y J.M. Gallardo, *Rev. Metal Madrid* 41 (2005) 165-169.
- [6] C. Sierra, E. Michie y A.J. Vázquez, *Rev. Metal Madrid* 41 (2005) 469-474.
- [7] H.P. Nielsen, Tesis Doctoral, Universidad Técnica de Dinamarca, 1998.
- [8] A.S. Kim y M.J. Mcnallan, *Corrosion* 46 (1990) 746-755.
- [9] S.Y. Lee y M.J. Mcnallan, *Corrosion* 47 (1991) 868-874.
- [10] S.Y. Lee y M.J. Mcnallan, *Corrosion* 47 (1991) 868-874.
- [11] H. Chu, P.K. Datta, J.S. Gray y K.N. Strafford, *Corros. Sci.* 35 (1993) 1.091-1.098.

- [12] H.J. Grabke, M. Spiegel y E. Reese, *Corros. Sci.* 37 (1995) 1.023-1.043.
- [13] O.H. Larsen y N. Henriksen, *Proc. VGB Conf. Corrosion and Corrosion Protection in Power Plants*, Alemania, 1995, pp. 1-10.
- [14] F.J. Frandsen, H.P. Niesen y P.A. Jensen, *Proc. The impact of mineral impurities in solid fuel combustion*, Hawai, EE. UU., 1997.
- [15] M. Montgomery y A. Karlson, *Mater Corr.* 50 (1999) 579-584.
- [16] M. Montgomery, B. Carlsen, O. Biede y O.H. Larsen, *Proc. of the Corrosion*, Denver, CO, EE.UU., 2002, NACE International (Eds), Paper 02379.
- [17] M. Montgomery, A. Karlson y O.H. Larsen, *Mater Corr.* 53 (2002) 121-131.
- [18] M. Montgomery y E.Maahn, *Proc. Eurocorr*, Trondheim, Noruega, 1997.
- [19] O.H. Larsen y N. Henriksen, *Proc. Power Plant Technology*, Holding, Dinamarca, 1996.
- [20] C. Liu, J.A. Little, P.J. Henderson y P. Ljung, *J. Mater Sci.* 36 (2001) 1.015-1.026.
- [21] C.Liu, J.A.Little, P.J.Henderson y P.Ljung, *J. Mater Sci Lett* 19 (2000) 1.287- 1.292.
- [22] A. Hernas, M. Imosa, B. Formanek y J. Ciner, *J. Mater Process Tech.* 157-158 (2004) 348-353.
- [23] C. Berlanga-Labari y J. Fernández-Carrasquilla, *Rev. Metal Madrid* 42 (2006) 299-317.
- [24] J.R. Davis, *Heat Resistant Materials*, ASM International (Eds.),1997.
- [25] K. Salmeneja, K. Makela, M. Hupa y R. Backman, *J.Int. Energy* 69 (1996) 155- 162.
- [26] K. Persson, M. Brostrom, J. Carlsson, A. Nordin y R.Backman, *Fuel Process. Technol.* 88 (2007) 1.178-1.180.