**Materiales resistentes a la corrosión en alta temperatura en plantas de producción de energía eléctrica con biomasa cañera. Revisión bibliográfica.**

Abel Rivas Gutierrez, Beatriz Concepción Rosabal, \*Carlos Lariot Sánchez

Laboratorio de Análisis Estructural. División LUCES. Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE). Universidad de La Habana.

\*lariot@imre.uh.cu

**Palabras clave: Biomasa, corrosión, aleaciones resistentes, altas temperaturas.**

**Resumen**

La incorporación de residuos de la agricultura cañera a la combustión junto con el bagazo amplía la disponibilidad de biocombustible en las plantas de alta tecnología generadoras y cogeneradoras de energía eléctrica. Las altas temperaturas empleadas para aumentar la eficiencia de generación incrementa la corrosión y constituye el mayor problema que afecta a las aleaciones de sus intercambiadores de calor, lo cual puede causar la reducción significativa del tiempo de servicio del generador y paradas no planificadas que originan graves consecuencias económicas. La composición química de la biomasa compromete la producción de energía por necesitar alta resistencia a la corrosión de los materiales involucrados. Esta cuestión se analiza en detalle para ayudar en la selección del acero de los tubos del sobre-calentador de estas plantas por ser el componente expuesto a las más altas temperaturas.

**1. Introducción**

La vía más común para el aprovechamiento de la biomasa en la producción de energía es la combustión. Pero, la combustión de la biomasa y sobre todo los residuos de la agricultura cañera (RAC) está asociada a problemas fabriles relacionados con la formación de depósitos indeseables en el proceso y la corrosión, dada la composición química agresiva de este combustible [1]. La corrosión es el mayor problema que afecta a los tubos de los intercambiadores de calor de las plantas, lo cual causa una reducción significativa de su tiempo de servicio y paradas no planificadas que originan graves consecuencias económicas [1-3]. De ahí se deriva el enorme interés de constructores y operadores de las plantas de producción de energía alimentadas con biomasa de incrementar la resistencia a la corrosión de los materiales empleados en la construcción del intercambiador de estas plantas de biomasa.

Numerosos países se han sumado a la eliminación de las causas del Calentamiento Global y entre ellas la sustitución de los combustibles fósiles. La propuesta de Cuba para disminuir el consumo de petróleo incluye el empleo de biomasa en la producción del 14 % de la energía eléctrica en el 2030 [4].



Fig. 1: Estructura planificada de la generación eléctrica en Cuba para 2030. Fuente: MINEM (diagrama extraído de Stolik 2019).

Por encima de 500ºC la corrosión se califica como “corrosión en alta temperatura” [5] y la tendencia actual es emplear temperaturas superiores para hacer más eficiente el proceso de producción de vapor de agua sobrecalentado en los sistemas de producción de energía. Un aumento de 110ºC en la temperatura y de 10 MPa en la presión de una caldera de vapor, aumenta su rendimiento en un 15% [6]. Para lograr las características físico-químicas y mecánicas especiales de los materiales resistentes a la corrosión se utilizan procesos de fabricación complicados que generalmente los encarecen. Dentro de estos aceros los más exigentes y caros son los que resisten la corrosión en condiciones extremas de temperatura y presión, pH, ataque electrolítico, abrasión y esfuerzos mecánicos estáticos y cíclicos. Sin embargo, existen alternativas para la selección de aleaciones que brinden una buena resistencia a la corrosión a alta temperatura que extiendan la vida útil de los intercambiadores de calor [7]. Pero para ello es necesario conocer las características de estos materiales y comprender los procesos a que estarán expuestos en esas altas temperaturas.

En la selección de un material para alta temperatura, se debe tener en cuenta tanto la temperatura máxima de operación como el tiempo al que esté sometido en esas condiciones. Un acero no muy aleado puede soportar cortos tiempos expuesto a muy altas temperaturas, pero ese mismo acero puede no soportar largos tiempos de trabajo a temperaturas no tan altas.

La combustión de biomasa para la producción de energía es uno de los procesos fabriles más exigentes en cuanto a la resistencia a la corrosión de los materiales involucrados, dada la composición química y demás características agresivas del combustible empleado. La combustión de la biomasa está asociada a problemas con las cenizas, tanto por las partículas emitidas, como por problemas en planta debidos a la formación de depósitos sobre los tubos del sobre-calentador y a la corrosión [1]. Dadas las grandes pérdidas económicas que traen los fallos por corrosión en fábrica, se justifica el estudio profundo de los procesos de corrosión en estos sistemas, los cuales son complejos de tratar y dependen del medio agresivo [7].

**2. Mecanismos de corrosión a altas temperaturas**

Los procesos de corrosión encontrados en la industria incluyen: la oxidación, carburación, sulfidización, nitruración, corrosión por depósitos de cenizas o sales fundidas. Un ambiente fuertemente oxidante involucra alta actividad del oxígeno. Un ambiente reductor involucra baja actividad del oxígeno, y están controladas por las relaciones entre CO/CO2  o H2/H2O en el medio agresivo [8-10]. En la mayoría de los casos, la actividad del oxígeno es lo suficientemente alta para que la oxidación esté involucrada en los procesos de corrosión.

**2.1. Oxidación**

Todos los metales, excepto los metales nobles, son susceptibles de ser atacados por los gases corrosivos a alta temperatura. La alta temperatura de oxidación de los metales es particularmente importante en el diseño de algunos componentes de las calderas. Además de la temperatura y de la presión del gas reactivo, los principales factores que intervienen en esta corrosión son la pureza, la estructura y el estado superficial del metal [7].

El grado en que el óxido protege al metal subyacente de la corrosión depende de varios factores, los más importantes son [7]:

* El por ciento en volumen de óxido respecto al del metal después de la oxidación debe ser próximo a la unidad.
* La película formada debe tener buena adherencia.
* El punto de fusión del óxido debe ser alto.
* La película formada debe tener un coeficiente de expansión parecido o igual al del metal.
* La película formada debe tener plasticidad a alta temperatura para evitar el agrietamiento o la fractura.
* La película formada deberá tener baja conductividad y bajos coeficientes de difusión para iones metálicos y oxígeno.

El fenómeno de oxidación que experimenta un metal cuando se encuentra expuesto a altas temperaturas en atmósferas con alto contenido de oxígeno, se puede describir por pasos mediante el mecanismo de oxidación siguiente [11-13]:

* Primero se produce una adsorción de gas como oxígeno atómico sobre la superficie metálica.
* El óxido nuclea en los lugares energéticamente más favorables y por lo general crece de forma lateral hasta formar una película que cubre toda la superficie metálica.
* Esta capa de óxido provee al metal de un escudo protector que actúa como una barrera entre el gas y el metal.

Para que continúe el crecimiento de las capas se requiere que los electrones se puedan mover a través del óxido para permitir la reacción del metal con los átomos de oxígeno que se adsorben sobre la superficie, también que los iones de oxígeno y los iones metálicos, o ambos, se puedan mover a través de la capa de óxido y además que el oxígeno pueda difundir dentro del metal.

Los esfuerzos producidos por el crecimiento de la capa pueden crear cavidades o micro cavidades en la película de óxido, que modifican el mecanismo de oxidación o pueden producir una falla en la protección del metal. La resistencia a la oxidación de los metales puede ser incrementada mediante aleaciones mucho más resistentes o mediante el uso de recubrimientos protectores.

En las aleaciones, los componentes metálicos formadores de óxidos a elevada temperatura más comunes son, Al, Si y Cr [14, 15]. Estos óxidos son más estables que los de Fe, Ni o Co a elevadas temperaturas de operación. La adición de otros elementos puede alterar la resistencia a la oxidación de las aleaciones formadoras de Cr2O3 de varias formas [7]:

* formando la capa de Cr2O3 a menores concentraciones de Cr,
* reduciendo la tasa de crecimiento de Cr2O3,
* mejorando la adherencia del óxido,
* cambiando el mecanismo de crecimiento del óxido de migración de cationes hacia la superficie a migración de aniones hacia el interior.

Las aleaciones que forman capas de óxidos de Cr, como barreras para protegerse de la corrosión, son susceptibles de acelerar su proceso de degradación a altas presiones parciales de oxígeno debido a la volatilidad del Cr2O3. La temperatura a la cual es importante la volatilización del óxido de Cr, se encuentra alrededor de 950ºC o a menores temperaturas cuando existe una alta concentración de H2O favoreciendo la formación de oxihidróxidos. Esto limita mucho el uso de las aleaciones formadoras de óxidos protectores de Cr y de recubrimientos, a esas tan altas temperaturas [7].

La corrosión en las plantas de combustión de biomasa ocurre tanto en la sección de alta temperatura, donde son atacados el evaporador y el sobre-calentador, como en la sección de baja temperatura, donde son afectados el economizador, el pre-calentador, los filtros y otros. La corrosión a alta temperatura ocurre en los calentadores donde la temperatura del vapor sobrecalentado alcanza temperaturas entre 400ºC y 560ºC y en ocasiones más altas.

La investigación sobre corrosión a alta temperatura en calderas de biomasa, donde es muy importante la presencia de cloruros [16-24], se ha centrado en el empleo de metales resistentes [25-28]. También, se investigaron plantas que queman biomasa sin tratamiento químico, las cuales están expuestas al riesgo de corrosión a alta temperatura [29].

Esa investigación sugiere que tanto la velocidad de corrosión a alta temperatura, como los mecanismos de corrosión, están influenciados por diferentes factores:

* La temperatura de la superficie del metal del sobre-calentador [30-33]
* La temperatura del flujo de gas [32, 34, 35]
* La velocidad del flujo de gas [32-36]
* La composición química de los depósitos de cenizas y del gas de combustión [37, 38]
* El material empleado en los tubos del sobre-calentador [2, 39]

De estos factores, es especialmente relevante la temperatura de la superficie del acero del sobre-calentador donde ocurre la corrosión. La temperatura en la superficie exterior de los tubos del sobre-calentador en las plantas de producción de energía es la temperatura del vapor sobrecalentado y no la de los gases de combustión, ya que el coeficiente de transferencia de calor del lado del vapor sobrecalentado es superior al del lado de los gases de combustión y además porque la conductividad térmica del metal del tubo es alta [1]. Esto hace poner mayor atención en la parte final del sobre-calentador, que es donde estará el mayor riesgo de corrosión de alta temperatura.

Por ser la biomasa un combustible bastante heterogéneo y por variar significativamente la composición química de las diferentes biomasas, de la combustión de ellas resultan diferentes composiciones químicas del flujo de gas y diferentes depósitos sobre los tubos del intercambiador de calor. Por esto, el tipo de combustible también es un factor de importancia relevante en la corrosión de alta temperatura.

La corrosión en alta temperatura se define como“la oxidación de metales en gases calientes bajo formación de capas de recubrimiento que permiten el flujo de electrones e iones [40]. Richardson [41] la define como el ataque químico por gases, sales fundidas y metales fundidos que ocurre típicamente sobre un metal a temperaturas por encima de 400ºC. La corrosión a altas temperaturas en las plantas de biomasa tiene lugar en los tubos del sobre-calentador, del lado del flujo de gases, donde son recubiertos por cenizas depositadas. Por esta razón la composición química de los depósitos y la del flujo de gas tiene una importancia relevante en el proceso de corrosión. También la dependencia del proceso de corrosión con el tiempo es un factor importante en la corrosión de alta temperatura, debido a las variaciones en el tiempo de las formas de los depósitos y las composiciones químicas. Los mecanismos de corrosión más relevantes en altas temperaturas son la oxidación directa del metal, la oxidación activa inducida por el Cl y la corrosión por sales fundidas; también conocida como “corrosión en caliente” [1].

Durante la corrosión a alta temperatura de las aleaciones del Fe se forman tres óxidos de hierro diferentes, dependiendo de la temperatura y la presión parcial de oxígeno [42]:

* FeO (wustite) se forma a temperaturas superiores a 570°C. Tiene una estructura bastante poco densa en comparación con otros óxidos de hierro y por ende no forma una capa protectora. Por lo tanto, los aceros de baja aleación no se suelen utilizar a temperaturas superiores a 570°C.
* El Fe3O4 (magnetita) se forma a temperaturas por debajo de 570°C y típicamente forma estructuras densas y homogéneas. Por lo tanto, la magnetita proporciona una capa protectora que ayuda a reducir la tasa de corrosión.
* El Fe2O3 (hematita) también se forma a temperaturas inferiores a 570°C. Suele estar presente en concentraciones más altas de oxígeno en comparación con la magnetita.

Cuando se utilizan aceros de baja aleación a temperaturas inferiores a 570°C, la formación de magnetita y hematita suele ser de importancia en las primeras etapas, siempre que no domine ningún otro proceso de corrosión. Además, cuando en el proceso se eliminan los depósitos, por ejemplo con sopladores de hollín, la oxidación directa se vuelve relevante. Cuando se utilizan aceros de mayor aleación, el Cr es el elemento más importante para aumentar la resistencia a la corrosión. Por tener mayor afinidad por el oxígeno que el hierro, el Cr se difunde más rápido y forma Cr2O3 en la superficie. Para contenidos de Cr superiores al 10% en peso, se forma una capa muy fina pero compacta de Cr2O3 sobre la superficie del acero. Esta capa, denominada “capa pasiva”, proporciona una alta resistencia a la corrosión, ya que impide la llegada por difusión de especies corrosivas al material, así como la difusión de elementos de aleación (por ejemplo, el Fe) hacia el exterior. El Ni, que por lo general se utiliza en aceros inoxidables resistentes a la corrosión que contienen alrededor de un 18% de Cr y un 10% de Ni, no reacciona directamente con el oxígeno, pero generalmente mejora la resistencia a la corrosión de los aceros a base de Fe y aumenta la dureza, tenacidad y ductilidad del acero [33, 42-46]. Sin embargo, si las capas protectoras de óxido son penetradas o se disuelven, pueden ocurrir velocidades de corrosión severas [1]. Los aceros para sobre-calentadores se seleccionan generalmente de manera que su velocidad de corrosión solo reduzca la vida útil del sobre-calentador a un valor que no afecte significativamente desde el punto de vista económico.

Los combustibles de biomasa producen oxidación activa inducida por cloro por contener concentraciones relevantes de las especies alcalinas K y Na, así como S y Cl. Estos elementos se liberan de la fase gaseosa durante la combustión [47-49] y forman cloruros y sulfatos alcalinos y de metales pesados, ​​que luego se depositan en las superficies del intercambiador de calor. Las sales de metales pesados ​​y alcalinos formadas en la zona caliente del proceso de combustión son gases que se condensan cuando la temperatura del gas de combustión está por debajo del punto de rocío de las sales o cuando las sales gaseosas entran en contacto con las superficies más frías del intercambiador de calor. Los depósitos de cenizas en las superficies del intercambiador de calor se forman por la condensación directa de los vapores de combustión, así como por la deposición de partículas sólidas.

Las sales fundidas depositadas sobre los tubos del sobre-calentador aumentan las velocidades de corrosión [37]. La corrosión por sales fundidas aumenta la velocidad de corrosión dado que las reacciones químicas, así como los procesos de difusión, son más rápidos en medios fundidos que en la reacción sólido-sólido. Por otro lado, las masas fundidas proporcionan un electrolito para la transferencia de carga iónica de un ataque electroquímico [39].

Los sulfatos fundidos (especialmente los sulfatos alcalinos) son la causa más común de corrosión por sales fundidas. Sus puntos de fusión suelen rondar los 800°C. Se considera que dos mecanismos son especialmente importantes cuando hay sales fundidas:

* La corrosión en caliente de tipo I ocurre cuando están presentes sulfatos alcalinos fundidos individuales y, por lo tanto, ocurre en el rango de temperatura entre 800°C y 1000°C [50]. Dado que por lo general estas altas temperaturas no prevalecen en las calderas de biomasa, este proceso de corrosión no se toma como relevante.
* La corrosión en caliente tipo II ocurre por debajo de la temperatura de fusión de los sulfatos [50]. La fusión ocurre típicamente en presencia de pequeñas concentraciones de SO3, así como en la presencia de cloruros de metales pesados. Estos componentes dan lugar a la formación de mezclas eutécticas que pueden tener puntos de fusión significativamente por debajo de los puntos de fusión de los sulfuros puros. Algunos autores plantean que esto puede ocurrir incluso por debajo de los 500°C [51].

Los sulfatos fundidos dan lugar a mayores velocidades de corrosión porque pueden disolver la capa protectora de óxido ya formada. Además de los óxidos de Fe, también los óxidos de Ni y Cr son atacados por sulfatos fundidos. Por lo tanto, también los aceros de alta aleación tienen un mayor riesgo de corrosión a alta temperatura cuando se producen sales fundidas que contienen sulfatos. El proceso de corrosión en sí es causado por la formación de pirosulfatos y la formación de trisulfatos de metales alcalinos. Ambos compuestos pueden disolver las capas de óxido protectoras [37, 39, 52, 53].

La capa de productos de corrosión en la superficie del metal influye en el proceso de corrosión, por lo que los procesos de corrosión generalmente dependen del tiempo. Dado que los agentes del proceso de corrosión tienen que pasar esta capa y que por lo general son necesarios múltiples pasos químicos y/o físicos, el paso del proceso más lento es el que determina la velocidad de corrosión. Así, se determina la ley de velocidad, que describe el proceso de corrosión en función del tiempo.

La ley de tasa lineal describe una velocidad de corrosión constante a lo largo del tiempo. La etapa de limitación de la velocidad de dicho proceso puede ser una reacción superficial en los límites de fase metal/capa de cobertura o capa de cobertura / fase gaseosa [54].

La ley de la tasa parabólica se aplica si los productos de corrosión forman una capa compacta y adherente sobre la superficie del metal. El paso que determina la velocidad en este caso es la difusión de los componentes de reacción a través de la capa de corrosión. El diferencial de la velocidad de corrosión disminuye con el tiempo, ya que la capa de corrosión creciente da como resultado trayectorias más largas para la difusión de los componentes de reacción [54].

La ley de la tasa paralineal puede describir los procesos de corrosión combinando las dos leyes, por ejemplo, la ley de velocidad lineal y la ley de velocidad parabólica. La ley de velocidad paralineal se aplica a un proceso de corrosión en que una capa de corrosión compacta y adherente se forme en las fases iniciales (ley parabólica) para que luego, con el tiempo, el lado exterior de la capa de corrosión se transforme en una capa porosa que no brinde protección contra la corrosión. Por tanto, después de cierto tiempo, la velocidad de corrosión sigue una ley de velocidad lineal [42].

Por su importancia, a continuación se presenta el análisis de los diferentes aceros resistentes a la corrosión en caliente que ocurre en los tubos del sobre-calentador de las plantas de combustión de biomasa. De ellos, los más resistentes y por ende más utilizados son los aceros inoxidables.

**3. Aceros inoxidables empleados en los tubos del sobre-calentador**

Dentro de los aceros de aleación, los aceros inoxidables son complejos. El gran número de elementos de aleación que los compone hace posible una gama muy amplia de fases o estructuras cristalinas básicas. Esto hace además que su comportamiento se diferencie mucho del Fe y en consecuencia, son más complicados los modelos que predicen las fases que se formen en base a los elementos de aleación presentes. Las tres fases básicas de los aceros inoxidables son la ferrita, la austenita y la martensita. La amplia variedad de aleaciones que existen se basa en:

* Combinaciones de estas fases
* Alterando la composición de estas fases
* Añadiendo fases secundarias para propósitos particulares

La metalurgia de estas aleaciones, se centra en las fases que se encuentran normalmente en los aceros inoxidables y sus características. Los aceros inoxidables contienen no menos de un 11% de Cr y la mayoría contienen además Mn, Si, carbono y Ni en cantidades termodinámicamente significativas, así como grandes concentraciones de Ni y/o Mo. En general no es deseable tener más de una fase principal, o dos fases para las que se diseñó la aleación, debido a la posibilidad de variaciones indeseables en su comportamiento mecánico o frente a la corrosión. Estas variaciones, que pudieran ser ocasionadas por las condiciones de su procesamiento o empleo, pueden alterar la estructura de fases cuidadosamente establecida por el productor y por tanto, es necesario conocer las fases que pueden formarse en el acero inoxidable y las condiciones en las que se forman, para que se sepa qué fases evitar y cómo evitarlas [55].

Los elementos de aleación utilizados en los aceros de 9-12% Cr, se pueden agrupar de acuerdo con el efecto que producen en sus propiedades [56, 57]:

• **El Cr:** Es el elemento de aleación básico para los materiales expuestos a altas temperaturas. Altos contenidos de Cr mejoran la resistencia a la corrosión y a la oxidación.

• **El Mo, W y Re**: Aumentan la resistencia mecánica de aceros resistentes al calor. El Mo y el W mejoran la resistencia a la fluencia en caliente.

**• El Ni, Cu y Co**: Favorecen la formación de austenita. Son adicionados a los aceros con 9% Cr para inhibir la formación de ferrita delta que favorece la fragilización [58]. El Ni y el Co aumentan la tenacidad de los aceros ferrítico-martensíticos, mientras que el Cu, aunque también estabiliza la austenita, tiene más baja solubilidad en la ferrita delta [7].

Los aceros de alto contenido en cromo (12% Cr) tienen superior resistencia a la oxidación que los aceros de baja aleación (9% Cr). Eso les hace ser más adecuados para la fabricación de partes del sobre-calentador e incluso de los recalentadores, donde la temperatura es muy elevada y por tanto también elevado el grado de oxidación. En los lugares donde los tubos de conducción de vapor de agua no exceda a la temperatura del propio vapor, se pueden usar aceros de contenido 9% Cr.

El acero X20CrMoV 12 1 (HT91) ha sido muy utilizado [59] en tubos del sobre-calentador y de los colectores de caldera de sección gruesa, expuestos a presiones de vapor de hasta 25 MPa y temperaturas de 540ºC y 560ºC en plantas de generación de energía europeas.

El acero modificado 9Cr1MO (T/P/F 91) [60, 61], con contenido optimizado de V y Nb, está siendo muy utilizado en los sobre-calentadores, colectores y tuberías bajo condiciones de vapor convencionales e incluso también para las plantas modernas con temperaturas de entrada de vapor hasta 593°C. Este acero no tiene complicaciones en su fabricación y es soldable, lo cual, junto a la combinación de otras buenas propiedades que posee, les hace ser preferidos frente a otros aceros [7].

De un estudio realizado en 51 plantas que combustionan biomasas en la Unión Europea en el 2012, el 88% utilizan aceros de baja aleación (16Mo3, 13CrMo4-5, 10Cr Mo9-10). Cinco de ellas que procesan paja usan aleaciones más resistentes (X6CrNiNb18-10) y solo una planta que procesa cortezas y madera del bosque, astillas y turba utiliza aceros aún más aleados (X6CrNiNbCe23-27) [7, 62, 63]. El que la gran mayoría de los productores utilice aceros poco aleados indica que basados en su experiencia priorizan el costo de los aceros en lugar de su resistencia a la corrosión. No obstante, se pudo comprobar que los aceros de baja aleación se utilizaron hasta un límite de 500º C y que para temperaturas de vapor de 540ºC o más, emplearon aceros de mayor aleación como los X6CrNiNb18-10 y X6NiCrNbCe32-27.

**3.1. Aceros austeníticos**

Los aceros inoxidables austeníticos tienen muchas ventajas desde el punto de vista metalúrgico. Su estructura cúbica centrada en las caras es muy resistente y dúctil. Tampoco pierden su resistencia a temperaturas elevadas tan rápidamente como las aleaciones ferríticas con estructuras cúbica centrada en el cuerpo [55]. A estas aleaciones se les pueden señalar como debilidades:

1. Los aceros inoxidables austeníticos son menos resistentes a la oxidación cíclica que los ferríticos porque su mayor coeficiente de expansión térmica tiende a hacer que el recubrimiento de óxido protector se descascare.

2. Pueden experimentar agrietamiento por corrosión bajo tensión si se utilizan en entornos en que su resistencia a la corrosión es insuficiente.

3. El límite de resistencia a la fatiga es solo alrededor del 30% de la resistencia a la tracción. En los aceros inoxidables ferríticos esta resistencia a la fatiga es 50 a 60%. Esto, combinado con sus altos coeficientes de expansión térmica, los hace especialmente susceptibles a la fatiga térmica.

Sin embargo, los riesgos que imponen estas limitaciones pueden evitarse tomando las precauciones adecuadas. En la selección de un acero inoxidable, el criterio fundamental a seguir es que resista prácticamente sin corrosión durante todo el tiempo de operación, pero a veces para abaratar los costos los materiales se seleccionan para una vida útil suficiente, pero finita. Esto es especialmente cierto para el servicio en alta temperatura, ya que la fluencia y la oxidación conducen a todos los materiales a una vida limitada. El criterio que se pudiera emplear entonces se podría basar en la aleación a partir de la cual la producción del componente industrial implique el menor costo, incluido el mantenimiento [55]. Para una misma resistencia a la corrosión, los aceros inoxidables ferríticos son los menos costosos, pero los limitan su falta de tenacidad en espesores mayores de 1,5 mm, la falta de ductilidad, específicamente cuando se necesita 30% de alargamiento y la susceptibilidad a las fases de fragilización a alta temperatura cuando se alea moderadamente. Los aceros inoxidables austeníticos son los aceros inoxidables más comúnmente usados, ​​principalmente porque en muchos casos proporcionan niveles muy predecibles de resistencia a la corrosión con excelentes propiedades mecánicas [55].

A medida que se agrega Cr, aumenta en estos aceros la resistencia a la oxidación y a la corrosión. Debido a que los equivalentes de Ni (Mn, nitrógeno, carbono, etc.) se agregan también en cantidades iguales, la estabilidad de la austenita aumenta también por esta vía. Si se agrega Mo, para un equivalente de Cr, se mejora la resistencia a la corrosión. Cuando para equilibrar las adiciones de Cr o Mo, se estabiliza la austenita agregando nitrógeno, entonces también se aumenta su resistencia a la corrosión. Las tierras raras favorecen la formación de capas de óxidos más resistentes a la oxidación y estables. El Nb aumenta la resistencia a la fluencia.

**3.1.1 Clasificación de las aleaciones austeníticas**

Las aleaciones austeníticas pueden ser de tres tipos:

• Aleaciones poco aleadas que se utilizan generalmente cuando se busca alta resistencia o gran conformabilidad, ya que la estabilidad austenítica de ellas proporciona gran ductilidad y amplio rango de endurecimiento por trabajo.

• Aleaciones de Cr-Ni que se utilizan generalmente cuando se busca resistencia a la oxidación a altas temperaturas. Esto se puede mejorar con silicio y tierras raras. Si la aplicación requiere resistencia a altas temperaturas, se pueden agregar carbono, nitrógeno, Nb y Mo.

• Aleaciones de Cr-Mo-Ni-nitrógeno que se utilizan cuando la resistencia a la corrosión es el objetivo principal.

El carbono se mantiene por debajo del 0,03% (grado L) cuando se debe exponer el acero a las altas temperaturas durante un período prolongado. Las aleaciones austeníticas poco aleadas, con menos de 20% de Cr y 14% de Ni constituyen la mayor parte de todo el acero inoxidable producido. Estos grados son fácilmente soldables y conformables y pueden recibir acabados de superficie atractivos y útiles, por lo que son aleaciones de uso general [55].

Cuanto menos aleada es la aleación, menor es la estabilidad de la austenita y a medida que se deforma se transforma la austenita en martensita mucho más dura. En estos grados se ve un efecto continuo desde un límite inferior del 16% Cr - 6% Ni, al límite superior del 19% Cr - 12% Ni, lo cual representa el rango de estabilidad de la austenita [55].

**3.1.2. Estabilidad de la** **Martensita y la Austenita**

La martensita se forma a partir de austenita inestable mediante un mecanismo de cizallamiento sin difusión. Esto ocurre durante la deformación de la aleación y el grado en que ocurre varía de acuerdo con la composición [64]. La martensita puede estar presente en dos fases diferentes. La fase α′ es magnética, de estructura cúbica centrada en el cuerpo, mientras que la fase ε es no magnética y hexagonal compacta. La formación de ε versus α ′ está relacionada con la energía de defecto de apilamiento de la aleación [65]. La épsilon se favorece en las aleaciones de menor energía de defecto de apilamiento.

La transformación de martensita también puede ocurrir por enfriamiento de la austenita, pero en las aleaciones austeníticas poco aleadas las temperaturas de transformación están muy por debajo de la temperatura ambiente. Las aleaciones más estables no se transforman ni siquiera con tratamiento criogénico [55].

Otro mecanismo de endurecimiento en los aceros inoxidables austeníticos es por precipitación. La mayoría de los aceros inoxidables de endurecimiento por precipitación parten de austenita inestable que se transforma en martensita antes de que tenga lugar el endurecimiento por precipitación. Los aceros inoxidables austeníticos pueden comenzar a deformarse con tan solo 40% del límite elástico. Este comportamiento cuasi elástico es una consecuencia de los muchos sistemas de deslizamiento activos en la estructura centrada en las caras y para aliviar tensiones las dislocaciones se “bloquean en su lugar” y forman matrices de dislocaciones más estables que solo se liberan para pasar a un límite de elasticidad más alto [35].

Los aceros inoxidables austeníticos altamente trabajados en frío se utilizan frecuentemente por sus robustas propiedades mecánicas. Pocos materiales metálicos pueden igualar las altísimas resistencias que pueden lograr. Los aceros inoxidables austeníticos tienen una tenacidad excepcional. La resistencia al impacto a temperatura ambiente de los aceros inoxidables austeníticos es bastante alta. Esto no es sorprendente en vista de sus elevadas resistencias a la tracción y elevadas elongaciones.

**3.1.3. Precipitación de Carburos y Nitruros en los aceros austeníticos** **bajo aleados**

Los precipitados se forman por la gran afinidad del Cr con el carbono. El carbono que se considera normalmente una impureza indeseable en el acero inoxidable austenítico estabiliza la estructura de la austenita. Los carburos de cromo, M23C6, se forman siempre que el carbono alcanza niveles de sobresaturación en la austenita y las velocidades de difusión son suficientes para que el carbono y el Cr se segreguen en precipitados. La solubilidad del carbono en la austenita es superior al 0,4% en la solidificación, pero disminuye mucho al disminuir la temperatura.

El nitrógeno es mucho más soluble que el carbono y no da lugar a la precipitación en los límites de grano (sensibilización) como el carbono, aunque el Cr2N puede ser una fase estable cuando se supera el límite de solubilidad. Su solubilidad en austenita es superior al 0,15%, por lo que su precipitación rara vez tiene la posibilidad de ocurrir. El Mn y el Cr aumentan la solubilidad del nitrógeno en la austenita [55, 66].

**3.1.4. Estabilización**

Antes de que el carbono se redujera fácilmente a niveles permisibles, se descubrió que la adición de formadores de carburo más potentes que el Cr podría evitar la precipitación de carburos de cromo. El Ti y el Nb son los elementos más útiles en este sentido.

Los óxidos y sulfuros son energéticamente más favorables que los carburos y nitruros de estos metales. Por tanto, hay que tener en cuenta que cualquier adición que se haga para formar carburos debe superar la cantidad que empleará la formación previa de estos compuestos. El nitrógeno también compite con el carbono por el Ti o el Nb disponibles. Por tanto, cualquier adición de Ti y Nb debe ser suficiente para combinar estequiométricamente con todas estas especies presentes. Esto requiere en términos generales que el Ti exceda cuatro veces el carbono más nitrógeno, o que el Nb lo exceda ocho veces, después de tener en cuenta el oxígeno y el azufre. Incluso si hay suficiente Ti o Nb para combinarse con todo el carbono, las consideraciones cinéticas pueden hacer que eso no ocurra. Las altas temperaturas disocian los carburos. Si se enfría bruscamente desde este estado, el carbono puede quedar libre para formar Cr23C6 si se calienta a temperaturas superiores a 500°C.

Hoy se cuenta con nuevos procesos para sobresaturar en carbono la austenita por debajo de las temperaturas a las que tiene suficiente movilidad para formar carburos. Esta austenita denominada “colosalmente sobresaturada” da como resultado una dureza muy alta y resistencia a la corrosión en profundidades limitadas. Esto demuestra que tanto el carbono como el nitrógeno, son realmente beneficiosos para la resistencia a la corrosión en una solución sólida.

**3.1.5. La microestructura** **de los aceros inoxidables austeníticos**

La microestructuratambién puede afectar la resistencia a la oxidación de las aleaciones austeníticas. Como regla general, se puede decir que los cambios que promueven la difusión del Cr ayudan a la formación de una capa protectora y mejoran la resistencia a la oxidación. Por tanto, el trabajo en frío y el tamaño de grano más fino son factores positivos que mejoran la difusión del Cr. A las temperaturas más altas, el Cr2O3 puede llegar a niveles más altos de oxidación con la formación de CrO3, el cual tiene una presión de vapor significativamente más alta y es de alrededor de 1100°C.

**3.1.6. Fases intermetálicas**

Los elementos de transición pueden combinarse para formar fases intermetálicas. La formación de la fase sigma (σ) es retardada por el nitrógeno. El Cr más bajo y el Ni más alto son beneficiosos. El Si y el Al son perjudiciales, al igual que el Mo.

La fase **σ**, que es el más relevante compuesto intermetálico, puede contener cuatro átomos de Fe por uno de Cr o Mo en una estructura tetragonal. Por tanto, esta fase puede existir en muchas aleaciones austeníticas convencionales. Otras fases relevantes son la **χ** y la **Laves**. El mayor riesgo de estas fases es la pérdida de tenacidad a temperatura ambiente, seguida de cierta pérdida de resistencia a la corrosión. En las aleaciones austeníticas menos aleadas, utilizadas a temperaturas de 600 a 1000°C, los tiempos de formación son relativamente largos, del orden de 100 horas o más. En aleaciones más aleadas puede bastar varias horas. Si la temperatura a la que se va a utilizar la aleación está en este rango de temperatura, entonces algo de fase **σ** es inevitable, y aunque pueda tener a corto plazo poco efecto perjudicial sobre las propiedades a estas temperaturas, las propiedades a largo plazo como la fluencia, la rotura por tensión y especialmente la ductilidad de rotura se degradan en presencia de **σ**.

**3.1.7. Propiedades mecánicas de las aleaciones inoxidables austeníticas a alta temperatura**

Por encima de 500°C, el límite elástico es menos apropiado que el límite de fluencia para evaluar la idoneidad de un acero inoxidable austenítico para fines estructurales. La resistencia de un material a la fluencia se mide generalmente por su resistencia a la rotura por tensión después de 10.000 o 100.000 horas. Los precipitados a temperaturas de recocido tienden a ser reforzadores ineficaces. Por tanto, se prefiere el endurecimiento en solución sólida. Los elementos de sustitución tienen un efecto limitado, pero los elementos de solución sólida intersticial, como el carbono y el nitrógeno, son bastante útiles. El nitrógeno es la mejor adición en este sentido, además de que tiene el beneficio colateral de retardar fuertemente la precipitación de la fase intermetálica [67].

Los aceros inoxidables austeníticos pueden tener una combinación excepcional de resistencia mecánica y ​​resistencia a la corrosión a temperaturas superiores a 500°C. Ellos son los más resistentes a la fluencia. La aleación con carbono, nitrógeno y Nb produce la mayor resistencia a temperaturas elevadas.

**3.1.8. Resistencia a la oxidación de los aceros inoxidables austeníticos**

Su resistencia a la oxidación proviene de la capa protectora de Cr2O3 que se forma en la superficie del metal. Por encima del 18% de Cr, se forma una capa de este óxido continua. Esta capa actúa como una barrera al oxígeno y frena en gran medida la oxidación adicional del metal por debajo de la capa. Por debajo de 18% de Cr la película también contendrá la espinela FeCr2O4, menos protectora. La capa de Cr2O3 es más protectora porque restringe mejor la difusión de oxígeno a la interfaz entre la capa y el metal base, que es donde ocurre la reacción de oxidación. Para un nivel de Cr dado, las tasas de oxidación disminuyen al aumentar el contenido de Ni.

Algunos elementos forman capas de óxido más protectoras que el Cr2O3. El Si es de los más útiles en este aspecto, pues forma una capa de SiO2 que es más restrictiva para la difusión de oxígeno que el Cr2O3. Si bien las ventajas de usar menos del 3% de Si son impresionantes, las tierras raras pueden producir beneficios aún mayores con muy pequeñas adiciones de trazas. El Ce parece actuar en la interfase metal-capa depositada de modo que los óxidos formados son más delgados, más duros, más adherentes y más protectores [67].

Por tener un mayor coeficiente de expansión térmica que las aleaciones ferríticas, los aceros inoxidables austeníticos tensionan más la capa depositada de óxidos durante los ciclos térmicos. Esto puede fracturar la capa, provocando desconchado y una rápida oxidación subsiguiente del metal subyacente. Este grave defecto también se remedia con tierras raras. Las tierras raras hacen que la capa sea más resistente y adherente y su efecto hace que las aleaciones austeníticas sean mucho mejores para resistir la oxidación a alta temperatura, especialmente la oxidación cíclica. Los elementos de aleación también pueden ser perjudiciales en exceso para la resistencia a la oxidación. El Mn, un formador de óxido aún más potente que el Cr, forma una espinela de Mn-Cr que es menos protectora que el Cr2O3. El Mo y el W, que son metales refractarios, forman óxidos volátiles de bajo punto de fusión (MoO3 y WO3) que dan lugar a una oxidación catastrófica [68, 69]. El vanadio forma el óxido V2O5, que se funde a 660°C y también puede causar una oxidación catastrófica.

El vapor de agua agrava la oxidación a alta temperatura. Un 10% de vapor de agua aumenta la oxidación en un factor de diez. Cuando está presente actúa aumentando la porosidad de la cascarilla de óxido y promoviendo la formación de la especie volátil CrO2(OH)2. Como regla general, las temperaturas máximas de servicio deben reducirse entre 50 y 100°C en presencia de vapor de agua. Los halógenos pueden atacar las escamas de óxido y provocar su degradación o volatilización.

De forma general debe concluirse que la formación de un óxido sobre acero inoxidable implica el agotamiento del Cr de la superficie metálica subyacente. Ya sea que la capa depositada se forme en servicio o durante el tratamiento térmico, una vez que se elimina el óxido, habrá menos Cr en la aleación que la que tenía originalmente, lo cual hará que su resistencia a la corrosión sea menor.

**3.1.9. Aleaciones austeníticas resistentes a la corrosión**

Los aceros inoxidables casi siempre se eligen por su resistencia a la corrosión. En ambiente libre de medios corrosivos a presión y temperatura ambiente, las aleaciones con más del 10,5% de Cr no se oxidan. Las aleaciones austeníticas requieren niveles más altos de Cr para estabilizar la estructura austenítica a temperatura ambiente. La principal ventaja que tienen las aleaciones austeníticas es su capacidad para utilizar un potente y económico elemento de aleación: el nitrógeno. El ion cloruro es el más agresivo contra el acero inoxidable y es uno de los más omnipresentes en nuestro medio ambiente por su abundancia en toda la tierra. Si las condiciones de concentración de cloruro, temperatura y acidez son lo suficientemente agresivas para romper la película protectora, se produce una corrosión activa. Si esto está muy localizado debido a una debilidad local en la película pasiva, se producen picaduras que pueden ser inestables y volverse pasivas, o pueden crecer sin límite. Otros haluros tienen el mismo efecto, pero son menos ubicuos. En la mayor parte de los aceros inoxidables, las picaduras aparecen en el nivel umbral de corrosión. Sin embargo, la corrosión por grietas es más severa y generalmente limita el diseño de las instalaciones. El factor principal de la resistencia de las aleaciones austeníticas al ataque por picadura viene dado generalmente por la contribución del Cr, Mo y nitrógeno. A medida que aumenta el contenido de Cr de una aleación, se facilita el depósito de Cr listo para formar la capa rica en Cr. El Mo y el nitrógeno son elementos que sin estar activos en la película pasiva son efectivos para mantener su integridad. El Cr en la matriz de los aceros inoxidables es bastante reactivo y formará compuestos con carbono, oxígeno, azufre y otros elementos de transición. Cuando lo hace, deja de ser eficaz como formador de película pasiva. Las regiones desde donde difunde el Cr para formar la fase rica en Cr se empobrecen perdiendo sus propiedades. La mayoría de las teorías sobre este tema fracasan al principio porque asumen una película pasiva homogénea. La capa pasiva es extremadamente delgada en comparación con las capas de óxido. Tiene un grosor del orden de 1 a 10 nm. Su formación no causa proporcionalmente el agotamiento en Cr debajo de ella que producen las capas de óxido. A medida que aumenta el contenido de aleación de Cr y Mo, la película se vuelve más delgada y la densidad de corriente requerida para formar la película se reduce correspondientemente. La termodinámica de la acción del nitrógeno en la austenita mostró que el Mn aumentaba la solubilidad del nitrógeno de manera apreciable [55, 66]. Esto permitió alcanzar niveles aún más altos de aleación total y se aprovechó en aleaciones que contienen de 3 a 6% de Mn y aproximadamente 0,50% de nitrógeno. En estas aleaciones la temperatura crítica de picadura es de alrededor de 100°C. Los avances tecnológicos han hecho del acero inoxidable un material viable para muchas aplicaciones para las que anteriormente se requerían aleaciones de Ti o con base Ni. Todos los aceros inoxidables son resistentes a la corrosión y pueden utilizarse hasta temperaturas de 538ºC y algunos con 20% o más de Cr pueden operar entre 566ºC y 972ºC. Otros autores plantean que para aplicaciones a temperaturas entre 650 y 900ºC con altas presiones de operación, los aceros austeníticos ceden el primer puesto a las aleaciones ricas en Co y Ni [70].

**3. 2. Aceros inoxidables ferríticos**

Entre los aceros inoxidables más simples y de menor costo, los ferríticos son los más resistentes a la corrosión y a la oxidación. Los menos aleados contienen suficiente Cr para superar su nivel inherente de impureza de carbono y alcanzar el 11% de Cr en solución requerido para ser inoxidables. El tratamiento en fábrica de descarburación por oxígeno y argón hizo posible emplear mucho menos Cr para lograr ese nivel. Este proceso, en el que el argón y el oxígeno se inyectan a través del metal fundido para eliminar de forma selectiva el carbono, sin eliminar el Cr, redujo los niveles de carbono y nitrógeno lo suficiente como para que su desfavorable efecto pudiera ser casi anulado por pequeñas adiciones de Ti o Nb, que se combinan fuertemente con carbono y nitrógeno y los eliminan eficazmente de la solución [71]. Los niveles de carbono y nitrógeno de alrededor del 0,10% se redujeron a alrededor del 0,04%. Las aleaciones estabilizadas son ferríticas en todas las temperaturas, excluyendo la posibilidad de fases extrañas como la α 'y la σ. Las propiedades mecánicas de los aceros inoxidables ferríticos parecen similares a las de los austeníticos en cuanto a resistencia, pero no en cuanto a la ductilidad y están limitadas por la fragilidad a bajas temperaturas y por la poca dureza a altas temperaturas [1].

El menor coeficiente de dilatación térmica de los ferríticos hace que su capa de óxido protectora sea más compatible con la aleación base disminuyendo la tendencia a su desprendimiento o descascarado, lo que los hace excelentes para aplicaciones de alta temperatura con ciclos térmicos, siempre que su resistencia sea adecuada. La resistencia a la corrosión de los ferríticos se ve obstaculizada por su incapacidad para contener nitrógeno. La estabilización del Ti tiene un efecto beneficioso, dada su potente acción desoxidante y desulfurante que impide el agotamiento local del Cr y la formación de picaduras. Además, las aleaciones ferríticas están esencialmente libres de agrietamiento por corrosión bajo tensión, ya que están por debajo del umbral de dureza para la fragilización por hidrógeno. El principal atractivo de los aceros inoxidables ferríticos sobre los austeníticos es su bajo costo.

**3.2.1. Metalurgia de aceros inoxidables ferríticos**

El Cr estabiliza la estructura ferrítica a altas temperaturas. Por encima del 11% de Cr, no existe la austenita a ninguna temperatura. Hay aleaciones con una estructura mixta de ferrita/martensita, pero se tratan como una variación de las aleaciones ferríticas normales. Casi todas las aleaciones ferríticas modernas están "estabilizadas". Esto significa que después de la desoxigenación se agrega un formador de carburo fuerte como el Ti o el Nb en cantidad suficiente para combinar con todo el carbono más nitrógeno, eliminándolos de la solución al formar TiC, TiN, NbC o NbN. El Ti es el absorbente más fuerte de carbono, aunque la eliminación del carbono de la solución está precedida por la eliminación del oxígeno, nitrógeno y azufre en ese orden. Esto tiene una influencia importante en la resistencia a la corrosión, ya que las inclusiones de MnS, generalmente asociadas con la iniciación de picaduras, no se encuentran en aceros estabilizados con Ti que normalmente tienen bajo contenido de azufre. En la práctica, la eliminación de oxígeno comienza en estado fundido con la formación de sulfuro y nitruro de Ti y luego en estado sólido, dependiendo de las concentraciones. Esencialmente, todo el carbono se elimina de la solución por debajo de 1250°C y el carbono y el nitrógeno se mantienen lo más bajo posible.

La estabilización no permite la formación de carburos a altas temperaturas, lo que impide la precipitación del carburo de Cr y las aleaciones ferríticas estabilizadas se comportan como libres de intersticiales. La tasa de difusión del carbono en la ferrita es alrededor de 100 veces mayor que la del carbono en la austenita. La solubilidad del carbono en la ferrita es mucho menor que en la austenita. La sensibilización se produce a niveles más altos de carbono mediante un calentamiento prolongado de 600 a 850°C. En los ferríticos, el carbono no se puede mantener en sobresaturación incluso mediante el enfriamiento más rápido, y la sensibilización se alivia mediante un calentamiento prolongado en el rango de 600 a 850°C para permitir que el Cr se vuelva a distribuir homogeneamente. Las aleaciones ferríticas también pueden formar fases intermetálicas. La más prominente es la fase σ, que se forma en aceros inoxidables con alto contenido de Cr (es decir, aquellos con Cr más Mo de 20% o más). La formación de σ ocurre cuando tales aleaciones se mantienen entre 500 y 800°C. Su formación provoca el agotamiento del Cr de la ferrita que le rodea. La formación de la fase σ requiere una difusión sustitutiva del Cr, por lo que es más lenta que los carburos (minutos en lugar de segundos). Dado que el trabajo en frío mejora la difusión sustitutiva, acelera la formación de σ. Esta fase se forma preferentemente a lo largo de los límites de granos por razones de difusión, y esto hace que tenga un efecto de fragilización importante. La fase σ se puede volver a disolver mediante el recocido en solución, pero no se puede recuperar de inmediato la homogeneidad total. Otro fenómeno debilitador es la formación de la fase α'. La α' es la fase de Fe-Cr ordenada que se forma por descomposición espinodal de la fase σ; tiene la misma composición que σ pero existe a menor temperatura con la misma estructura que la ferrita pero con los átomos de Cr y Fe en una matriz centrada en el cuerpo ordenada en la que el Fe y el Cr ocupan sitios equivalentes a dos matrices cúbicas simples entrelazadas. Debido a que la red se asemeja mucho a la de la ferrita, el precipitado es coherente y provoca el endurecimiento. La fragilización por fase α' provoca una pérdida extrema de tenacidad y un endurecimiento. También provoca una pérdida de resistencia a la corrosión por agotamiento del Cr de la zona de la matriz que entrega el cromo a la fase α' [72].

**3.2.2. Comportamiento mecánico de los aceros inoxidables ferríticos**

La estabilización elimina el carbono y el nitrógeno intersticiales, junto con el oxígeno y el azufre, de la solución. Sin embargo, esto no produce un ablandamiento importante porque los precipitados tienen un efecto endurecedor. El Ti y el Nb no deben sobrepasar lo requerido para la estabilización, ya que causan endurecimiento de la solución sólida.

**3.2.3 Estabilización** **de los aceros inoxidables ferríticos**

La estabilización es esencial para los aceros inoxidables ferríticos para evitar la precipitación de carburos en los límites de grano. Los niveles combinados de carbono más nitrógeno por debajo de 100 ppm son necesarios para evitar tanto la sensibilización como la fragilización, pero sin el tratamiento térmico adecuado, incluso las aleaciones de esta pureza pueden sufrir una pérdida de tenacidad que las debilite debido a los precipitados de carburo y nitruro. A medida que se agregan Ti y Nb a las aleaciones, se mejora su resistencia a la corrosión. La tenacidad mejora para las aleaciones estabilizadas con Nb hasta la estabilización completa y luego comienza a disminuir. Esta reducción de la tenacidad es más pronunciada con el Ti, que es un endurecedor más fuerte en solución sólida [73].

La tenacidad en los aceros inoxidables ferríticos es una propiedad importante. Debido a que las aleaciones estabilizadas son ferríticas en todas las temperaturas, no existe una transformación automática de refinación de grano como existe en el acero al carbono. Si los granos aumentan de tamaño debido al recocido a altas temperaturas, entonces la temperatura de transición aumenta. El tamaño de la sección también influye. Los aceros inoxidables ferríticos estabilizados rara vez se utilizan en espesores superiores a varios milímetros debido a que su tenacidad decrece con el aumento del espesor.

**3.2.4. Propiedades de las aleaciones inoxidables ferríticas a alta temperatura**

Las propiedades mecánicas a alta temperatura de los aceros inoxidables ferríticos son importantes para su uso exitoso ya que su resistencia a la oxidación es excelente, pero su resistencia a altas temperaturas es menor que la de los austeníticos. Esto ha llevado a un desarrollo considerable de propiedades a altas temperaturas. La resistencia a altas temperaturas y la resistencia a la fluencia se obtienen mejor estabilizando el tamaño de grano y teniendo Nb en solución sólida. La adición de Ti a los aceros estabilizados con Nb estabiliza el tipo de carburo, previniendo especialmente la formación del M6C grueso, cuyo crecimiento disminuye la resistencia. El Nb contribuye grandemente al fortalecimiento de soluciones sólidas a alta temperatura.

**3.2.5. Resistencia a la corrosión y oxidación de los aceros ferríticos.** La resistencia a la corrosión depende de la química más que de la estructura, por lo que los aceros inoxidables ferríticos se comportan igual que otros aceros inoxidables del mismo contenido crucial de aleación. Los principales elementos de aleación que brindan resistencia a la corrosión localizada, la corrosión generalizada y la corrosión por grietas son el Cr, el Mo y el nitrógeno. Dado que el nitrógeno es esencialmente insoluble en ferrita, no puede contribuir a la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables ferríticos como puede hacerlo en la austenita. Otros elementos de aleación, como el Cu y el Ni, pueden aumentar la resistencia a la corrosión en casos especiales, pero son de importancia secundaria en comparación con el Cr y el Mo. Los sulfuros de Mn se consideran el lugar de la corrosión por picadura [74]. Un examen más detenido ha demostrado que tales sulfuros crecen en estado sólido como sulfuros de Cr / Mn y agotan sus alrededores muy cercanos de Cr, invitando a que la corrosión comience en la interfaz inclusión-matriz, donde los niveles de Cr en solución se reducen [75]. Otros factores que conducen a la pérdida de la resistencia a la corrosión localizada son la formación de fases ricas en Cr como α' y σ. El carbono debe neutralizarse mediante estabilización y el agotamiento del Cr debe eliminarse mediante homogeneización en recocidos largos. Se debe tener en cuenta que esto también podría ser posible en austeníticos, pero requeriría recocidos durante tiempos excesivamente largos, 102 horas o más.

Los aceros inoxidables ferríticos recocidos soportan el agrietamiento por corrosión bajo tensión (SCC) siempre que los elementos de aleación como el Ni, el Cu y el Co se mantengan por debajo del 0,5% en la composición. La deformación en frío suficiente para elevar su dureza por encima de Rc 20 a 22 puede hacerlos susceptibles tanto al SCC como a la fragilización por hidrógeno. Las aleaciones superferríticas más aleadas son incluso susceptibles a la fragilización por hidrógeno en estado recocido [73]. Al igual que con los aceros inoxidables martensíticos, esta susceptibilidad es máxima cerca de la temperatura ambiente y disminuye con el aumento de temperatura, a diferencia de los austeníticos, que ven su máxima susceptibilidad por encima de la temperatura ambiente.

**3.3. Aceros inoxidables martensíticos**

Los inoxidables martensíticos menos costosos que los austeníticos, se utilizan en lugar de ellos cuando alta resistencia y dureza se logran mejor mediante tratamiento térmico, en lugar de trabajo en frío y las propiedades mecánicas importan más que la resistencia a la corrosión [55].

Los aceros ferrito-martensíticos son muy utilizados en las plantas de generación de energía por su resistencia en altas temperatura y presión del vapor de agua, además de su bajo costo y fácil fabricación. Tienen buena combinación de resistencia a la fluencia y moderada resistencia a la oxidación [7]. Ellos son los materiales más empleados en la fabricación de los tubos de sobre-calentadores de plantas que no trabajan a muy altas temperaturas. Los aceros con 9 a12% en Cr cumplen bien el requerimiento mecánico [76], aunque sufren cierto deterioro por oxidación a las temperaturas más altas. En ese caso hay que emplear aceros austeníticos, cuya ventaja fundamental es su resistencia a la corrosión [77, 78].

El desarrollo de este tipo de acero con contenidos de Cr entre 9-12% ha requerido bajar el contenido de carbono por debajo de 0,1% y la incorporación de Mo, W, V, Nb, N y otros elementos de aleación para mejorar su resistencia mecánica a altas temperaturas y lograr un aumento de su resistencia a la fluencia en caliente, a la oxidación y a la corrosión a altas temperaturas [58, 79, 80]. Estos aceros ferrito-martensíticos son tratados térmicamente con el propósito de obtener la estructura martensítica con precipitación homogénea de carburos [81].

Las mejoras tecnológicas introducidas a estos aceros han permitido reducir su costo de producción y mejorar su resistencia a la fluencia en caliente, así como a la oxidación y a la corrosión a altas temperaturas y de esta forma permitir incrementar la temperatura de operación de las centrales de generación de energía a temperaturas de 600 ºC [7].

**3.4. Otras clases de acero empleados en la construcción de calderas**

También se mencionan los aceros de la clase perlítica, martensítica (bainítica) y ferrítica entre los aceros empleados en calderas de 500°C a 600°C. Por su escaso tenor en carbono (menos de 0,12% de C) no se afecta su soldabilidad. Una pequeña cantidad de Mo eleva la temperatura de recristalización de la ferrita y también su resistencia a las altas temperaturas. De forma análoga, aunque más débilmente, actúa el Cr. Los aceros de clase perlítica son de baja aleación (0,5 o 1% de Cr y 0,3 o 0,5% de Mo). La adición de vanadio afina el grano y eleva también la resistencia a las altas temperaturas. Después del enfriamiento al aire se obtiene estructura perlítica con carburo de M3C, y después del temple en aceite, martensita más bainita. Los aceros de clase perlítica, como contienen poca cantidad de Cr, no tiene una gran resistencia en altas temperaturas y no deben utilizarse a temperaturas superiores a 550 - 580ºC [70].

**4. Aleaciones utilizadas en las plantas de producción de energía alimentadas con biomasa**

La presencia de cloruros [16-24, 82-84] en el proceso de corrosión en las plantas de combustión de biomasa hace necesario el empleo de metales resistentes a la corrosión [27, 28, 50, 85] en las zonas de más alta temperatura, por ser la biomasa un factor de importancia relevante en la corrosión a alta temperatura [1]. Ella determina la oxidación activa inducida por cloro que ocurre en la superficie exterior de los tubos del sobre-calentador a pesar de que las concentraciones de HCl suelen ser relativamente bajas. Por estas concentraciones bajas, se asume que el HCl gaseoso en el gas de combustión no incrementa fuertemente la corrosión a alta temperatura, pero las concentraciones bajas de cloro gaseoso también pueden causar una corrosión severa, si el cloro es liberado en los depósitos sobre la superficie de los tubos del sobre-calentador. Por lo tanto, el riesgo de oxidación activa inducida por cloro depende no solo del cloro en sí liberado, sino también del lugar donde ocurre la reacción [1]. El proceso de sulfatación puede tener lugar al principio del proceso (aguas arriba) antes de la entrada en el sobre-calentador (con cloruros gaseosos o sólidos) donde el cloro se libera a una distancia segura de los tubos del sobre-calentador y se asume que el cloro liberado pasa por los tubos del sobre-calentador dentro del flujo de gas de combustión y no causa una corrosión severa. Los sulfatos formados son casi inertes cuando se depositan sobre el sobre-calentador. Sin embargo, cuando se forman fracciones de cenizas fundidas que contienen sulfatos, pueden causar una corrosión severa en la superficie del sobre-calentador.

Dado que durante la combustión de biomasa es bastante constante la liberación de S y Cl en la fase gaseosa: 80-90% para S y más de 90% para Cl [86] y para evaluar el riesgo de oxidación activa inducida por Cl dado por la deposición de cloruros alcalinos en los sobrecalentadores, se desarrolló el índice de combustible 2S / Cl basado en los contenidos en S y Cl [87], calculado sobre una base molar, que evalúa la posibilidad de sulfatación de los cloruros antes de que sean depositados [86]:

* Para combustibles de biomasa con relaciones 2S / Cl mayores de 8 solo se deben esperar riesgos menores de oxidación activa inducida por Cl, ya que se forma una capa protectora de sulfato en las superficies de los tubos.
* Para proporciones de 2S / Cl menores de 4 se deben esperar riesgos graves de oxidación activa inducida por Cl, ya que es probable que los cloruros se depositen en los tubos del sobre-calentador.

Si se depositan cloruros alcalinos en los tubos del sobre-calentador y luego se sulfatan, se supone que el cloro liberado causa la corrosión severa conocida como oxidación activa inducida por cloro, donde el cloro liberado en la superficie o en la capa de depósito (capa de ceniza) puede penetrar a través de la capa de óxido de hierro hasta el frente de corrosión. Allí, reaccionar con el Fe y formar cloruros de hierro. Estos cloruros, estables a concentraciones bajas de oxígeno, pueden permanecer por debajo de la capa de óxido. Debido a su baja presión de vapor, los cloruros de hierro pueden evaporarse dependiendo de la temperatura. Los cloruros de hierro evaporados se difunden hacia el exterior, hacia los gases de combustión y eventualmente llegan a zonas con concentraciones más altas de oxígeno. Allí se forman óxidos de hierro y se vuelve a liberar cloro, que en parte puede difundirse hacia el frente de corrosión. De esta forma, se mantiene un proceso catalítico que puede resultar en velocidades de corrosión todavía mayor [22, 39, 88, 89]. Las sales fundidas depositadas sobre los tubos del sobre-calentador aumentan las velocidades de corrosión [22].

Retschitzegger [1] realizó estudios de la combustión de astillas y madera de desecho entre 400ºC y 560ºC en una planta empleando los aceros: 13CrMo4-5, P91 (X10CrMoVNb9-1) y 1.4541 (X6CrNiTi18-10). En campañas de más de 1000 horas en la planta industrial y mediciones en planta piloto durante 500 horas se estudió la corrosión que ocurre en el sobre-calentador. Se estudió la dependencia del proceso de corrosión con el tiempo teniendo en cuenta las variaciones que ocurren en los depósitos y la composición química de los gases de combustión. En las plantas industriales la composición del combustible no es homogénea e influye en la determinación de las velocidades de corrosión. Por esta razón se hicieron numerosos ensayos en banco de prueba, donde la operación se pudo realizar en condiciones bien definidas empleando combustibles de biomasa más homogéneos. Además, a escala de planta piloto fue posible fijar parámetros individuales de interés, como la temperatura de los gases de combustión, lo cual permitió una investigación más detallada de los parámetros que influyen en la corrosión a alta temperatura en comparación con una planta de generación a escala real.

En los ensayos se emplearon sondas de ensayos. Estas sondas para medir la corrosión in situ requieren una capa conductora en su superficie que se forma a partir de depósitos de cenizas y productos de corrosión tan pronto la sonda se expone al gas de combustión y hasta que se forme la capa completamente desarrollada. Durante ese tiempo, la señal de medición no representa la velocidad de corrosión real y la tasa de corrosión que se calcule al finalizar la prueba integrando toda la señal medida es incorrecta. Esta señal provoca un error en la determinación de la velocidad de corrosión, llamado “error de puesta en marcha" que solo puede pasarse por alto durante las mediciones a largo plazo.

Los combustibles investigados en este trabajo fueron astillas de madera forestal y madera de desecho [1]. En la Tabla I se compara la composición de esta biomasa con la de la paja de arroz y de caña de azúcar.

**Tabla I:** Composición de diferentes biomasas combustibles [90, 91].

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Biomasa** | **Cl** | **SiO2** | **Al2O3** | **Fe2O3** | **Mn** | **MgO** | **CaO** | **Na2O** | **K2O** | **TiO2** | **P2O5** | **SO3** |
| Madera en pellets | NA | 4.30 | 1.30 | 1.50 | 5.90 | 8.50 | 55.90 | 0.60 | 16.80 | 0.10 | 3.90 | 1.30 |
| Madera de roble | 0.80 | 49.00 | 9.50 | 8.50 | NA | 1.10 | 17.50 | 0.50 | 9.50 | NA | 1.80 | 2.60 |
| Paja de arroz | - | 77.20 | 0.55 | 0.50 | - | 2.71 | 2.46 | 1.79 | 12.59 | 0.04 | 0.98 | 1.18 |
| Paja de caña | 2.24 | 64.09 | 2.42 | 2.27 | - | 3.62 | 8.04 | 0.57 | 9.44 | 0.20 | 1.92 | 3.49 |

La composición de los tres aceros del sobre-calentador ensayados [1] en la Tabla II:

**Tabla II:** Composición de los aceros investigados.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Acero** | **C** | **Si** | **Mn** | **P** | **S** | **Al** | **Cu** | **Cr** | **Mo** | **Ni** | **Fe** |
| 13CrMo4-5 | 0.14 | 0.35 | 0.55 | 0.025 | 0.02 | 0.04 | 0.30 | 0.93 | 0.50 | 0.30 | resto |
| P91 | 0.10 | 0.35 | 0.45 | 0.02 | 0.01 | 0.04 | - | 8.75 | 0.95 | 0.40 | resto |
| 1.4541 | 0.08 | 1.00 | 2.00 | 0.04 | 0.015 | - | - | 18 | - | 10.5 | resto |

El 13CrMo4-5 es un acero de sobre-calentador común que solo se usa para temperaturas de vapor de hasta 500°C en plantas de generación de biomasa. El 1.4541 es un acero de alta aleación que se debe utilizar cuando exista un alto riesgo de corrosión por alta temperatura.

A una temperatura media superficial constante de 480°C en la superficie del sobrecalentador se determinó una corrosión de 0.045 mm en el acero 13CrMo4-5 y de 0.028 mm después de 309 horas para el P91, el cual mostró una mejor resistencia a la corrosión con respecto a la corrosión a alta temperatura durante la fase inicial. El acero de mayor aleación, el 1.4541, mostró una mejor resistencia a la corrosión, lo que está de acuerdo con la literatura [2]. También, después de la fase inicial, se determinó una corrosión de 0.073 mm para P91, mientras que para madera de desecho este valor disminuyó a 0.036 mm en el acero 1.4541.

Comparando las imágenes SEM de los depósitos muestreados durante los ensayos de astillas de madera y los de madera residual a 480ºC y 560°C se pudo ver que a la mayor temperatura las fases fundidas y sinterizadas son visibles. Los depósitos en el lado atacado directamente por los gases de combustión consisten en partículas más grandes, que se sinterizan o se funden en su superficie. En el lado contrario se ve una capa compacta en la superficie del anillo de depósito. Esta capa mostró grietas, que normalmente se forman durante el enfriamiento de la sonda de depósito cuando se retira del gas de combustión caliente. Lo anterior indica que existe un punto de fusión de las sales entre 480°C y 560°C.

**5. Aleaciones a desarrollar en el futuro**

Berlanga, en su trabajo del 2006 [92] propone al acero inoxidable 18-8 como mejor acero para la construcción del sobre-calentador de las plantas de biomasa y previene en su trabajo del 2008 [93] que aún faltan por realizar muchas investigaciones con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión del acero del sobre-calentador para poder aumentar de forma significativa en el futuro la temperatura del vapor (en presencia de sales fundidas) y así incrementar la eficiencia de las plantas. Llama la atención sobre los resultados de algunos investigadores [94, 95] que plantean que el Cr no es un elemento efectivo para mejorar la resistencia a la corrosión de aleaciones en base Fe y Ni en medios de sales alcalinas cloradas, cuando las temperaturas están próximas a 600ºC. Ellos explican que se debe a que el Cr2O3(s) tiene como cromato una alta solubilidad en mezclas fundidas de KCl-K2SO4 y plantean dos estrategias a seguir desde el punto de vista metalúrgico: la primera es buscar aleaciones más resistentes y la segunda es modificar la superficie mediante recubrimientos que formen capas protectoras.

El principal elemento aleante que plantea como alternativa para sustituir al Cr es el Al, debido a que este elemento forma una capa de alúmina que se ha demostrado más protectora que la capa de Cr2O3(s) [88, 96-100]. En un artículo, Spiegel y col. [101] estudiaron el efecto de depósitos fundidos de NaCl-KCl en la degradación de aleaciones de Fe-Cr, Fe-Al y de Ni-Al. Los resultados indican claramente, que un alto contenido en aluminio para las aleaciones Fe-Al y Ni-Al es muy efectivo para mejorar la resistencia a la corrosión a mezclas de sales fundidas de NaCl-KCl.

Una vía eficaz para mejorar las propiedades del sobre-calentador actual es el uso de recubrimientos. Lo que se demanda para estas capas es una buena adherencia al sustrato y una baja concentración de óxidos y porosidad. Existen varios métodos para fabricar tubos del sobrecalentador bimetálicos: mediante co-extrusión [102], por soldadura [103], por difusión [104-106], proyección térmica [107] y laser [27]. Como sustratos suelen utilizarse aceros ferríticos e inoxidables y como recubrimientos aceros altamente aleados. Así, por ejemplo, Higuera y col. [107] compararon diferentes métodos de proyección térmica de una aleación de níquel (NiCrMoAlFe) sobre un acero inoxidable. La proyección térmica de alta velocidad (PTAV) es, posiblemente, el método más competitivo para producir recubrimientos de alta calidad. Los materiales más utilizados como recubrimiento para mejorar la resistencia a la corrosión en las calderas, mediante este método, han sido en base Ni con un alto contenido en Cr y en menores proporciones, otros elementos aleantes como el Si y el Mo [108, 109]. Finalmente, se ha reportado el buen comportamiento de recubrimientos intermetálicos como el Fe3Al [110]. Uusitalo et al.[104] han estudiado el comportamiento en ambientes clorados de recubrimientos de diferentes aleaciones, tanto en condiciones oxidantes [110] como reductoras [111]. En atmósferas oxidantes [110], realizaron ensayos de recubrimientos mediante (PTAV) fundidos con láser y por difusión de Cr. Concluyeron que es necesario optimizar los parámetros de proyección para mejorar la resistencia a la corrosión y que la fusión por láser incrementaba considerablemente la resistencia a la corrosión debido a que homogenizaba la estructura del recubrimiento. En condiciones reductoras, utilizaron las tres mismas técnicas que para las condiciones oxidantes a 550ºC. Los aceros ferríticos se cubrieron con una espesa capa de óxidos y sulfitos de hierro, detectándose una severa exfoliación de sulfitos de hierro en la parte externa. La resistencia de los aceros austeníticos fue considerablemente mejor que la de los ferríticos, detectándose una capa interna de Cr2O3(s) y una externa de sulfito de níquel. También, observó ataque interno debajo de la capa de Cr2O3(s). Al igual que para las condiciones oxidantes, la técnica de PTAV mediante láser se mostró más efectiva que la técnica PTAV simple, debido a que no dejaba penetrar las especies corrosivas. Respecto al resto de técnicas de aplicación de recubrimientos, el uso de soldadura [112] no es muy efectivo debido a la migración del Fe del material base al recubrimiento originado por las altas temperaturas necesarias para la soldadura. Este problema no ocurre al utilizar las técnicas de proyección térmica [107]. Finalmente, no hay que olvidarse de dos técnicas importantes de modificación de superficies, como son la implantación iónica y la deposición química en fase vapor. Existen investigaciones realizadas utilizando dichas técnicas [51, 104] para mejorar las propiedades frente a la oxidación a altas temperaturas.

En esta revisión se analizaron los principales criterios tecnológicos que pueden ayudar en la selección de los aceros resistentes a la corrosión en altas temperaturas para su utilización en las plantas de energía alimentadas con biomasa, basándose en la comprensión de los procesos químico-físicos de la corrosión.

**Conclusiones**

1. La alta reactividad de los procesos de combustión que ocurren en las plantas modernas de biomasa exige el empleo de aleaciones resistentes a la corrosión a muy alta temperatura. Las nuevas tecnologías empleadas en las plantas de biomasa que trabajan a temperaturas superiores a los 540ºC exigen utilizar aceros aleados. La biomasa combustible produce oxidación activa inducida por cloro. En las cenizas depositadas en las superficies de los tubos del intercambiador de calor se encuentran sales fundidas de metales pesados ​​y alcalinos que aumentan la velocidad de corrosión.

2. El carbono debe mantenerse por debajo del 0,03% para aceros expuestos a las altas temperaturas durante largo tiempo. Los carburos M23C6, que se forman cuando el carbono alcanza niveles de sobresaturación, endurecen la aleación por precipitación. El nitrógeno es mucho más soluble que el carbono y no precipita en los límites de grano. Cuando la austenita se sobresatura en nitrógeno alcanza durezas muy altas y mejora la resistencia a la corrosión. El Mn y el Cr aumentan la solubilidad del nitrógeno en la austenita. La aleación austenítica con carbono, nitrógeno y Nb produce la mayor resistencia a temperaturas elevadas. El Ce contribuye a que los óxidos protectores sean más delgados, duros, adherentes y protectores. Los principales elementos aleantes que mejoran la resistencia de las aleaciones austeníticas al ataque por picadura son el Cr, el nitrógeno y el Mo.

3. Entre los aceros inoxidables más simples y de menor costo, los aceros inoxidables ferríticos son los que tienen mayor resistencia a la corrosión y a la oxidación. Para mantener el Cr en solución requieren niveles muy bajos en carbono. El Ti tiene un efecto beneficioso en su estabilización y resistencia a la corrosión por picaduras. La estabilización de estos aceros impide la formación de carburos. La fase σ se forma en aceros inoxidables con más de 20% de Cr más Mo cuando se mantienen por encima de 500ºC. Esta fase fragiliza. Los aceros inoxidables ferríticos recocidos resisten el agrietamiento por corrosión bajo tensión siempre que el Ni, el Cu y el Co se mantenga por debajo del 0,5%.

4. Cuando las propiedades mecánicas importan más que la resistencia a la corrosión, los aceros inoxidables ferrito-martensíticos modernos sustituyen a los austeníticos por ser menos costosos. Ellos son muy utilizados en las plantas de generación de energía por vapor de agua por su resistencia a altas temperatura y presión del vapor de agua. Tienen buena combinación de resistencia a la fluencia y resistencia a la oxidación. Los aceros con 9 a12% en Cr cumplen bien el requerimiento mecánico, aunque sufren cierto deterioro por oxidación a las temperaturas muy altas. Estos aceros de bajo costo de producción tienen buena resistencia a la fluencia en caliente, a la oxidación y a la corrosión en altas temperaturas. Permiten incrementar la temperatura de operación de las centrales de generación de energía hasta 600ºC.

5. Las aleaciones más resistentes a la corrosión en alta temperatura, muy por encima de 540ºC, son los aceros inoxidables austeníticos. Ellos no pierden su resistencia mecánica a temperaturas elevadas tan rápidamente como las aleaciones inoxidables ferríticas. El Cr aumenta su resistencia a la corrosión, el Ni, Mn, nitrógeno y carbono aumentan la estabilidad de la austenita, el Mo mejora su resistencia a la corrosión y el nitrógeno aumenta la resistencia a la corrosión además equilibrar los aumentos de Cr o Mo, las tierras raras forman capas protectoras de la oxidación muy estables y el Nb aumenta su resistencia a la fluencia, así como el azufre y el Se aumentan su maquinabilidad.

6. Cuando las temperaturas están próximas a 600ºC el Cr2O3(s) tiene como cromato una alta solubilidad en mezclas fundidas de KCl-K2SO4  por lo que se plantea buscar aleaciones más resistentes. El principal elemento aleante que se propone como alternativa para sustituir al Cr es el Al, debido a que este elemento forma una capa de alúmina que ha demostrado ser más protectora que la capa de Cr2O3(s). Un alto contenido en aluminio para las aleaciones Fe-Al y Ni-Al puede ser muy efectivo para mejorar la resistencia a la corrosión a mezclas de sales fundidas de NaCl-KCl. Otra vía eficaz para mejorar las propiedades del sobre-calentador es el uso de recubrimientos. La proyección térmica de alta velocidad (PTAV) es un método muy competitivo para producir recubrimientos de alta calidad. La técnica de PTAV mediante láser se mostró más efectiva debido a que no dejaba penetrar las especies corrosivas.

7. Para el estudio in situ de la corrosión a alta temperatura en plantas industriales de biomasa se ha implementado una metodología de determinación de la velocidad de corrosión que brinda datos útiles para la selección de las aleaciones a utilizar en los aceros de los tubos del sobre-calentador. Los ensayos se realizan mediante dos tipos de sondas de medición de la corrosión; por la técnica de resistencia de polarización lineal y por la técnica de pérdida de peso. Los análisis por SEM/EDS de los cupones de pérdida de peso y los depósitos recuperados en el lugar de los ensayos, brindaron resultados útiles en la determinación del mecanismo de la corrosión que se pueden tomar como base para evaluar si la velocidad de corrosión es aceptable a una temperatura de vapor elevada o determinar el acero que se puede emplear en un sobre-calentador a una temperatura de gas de combustión más alta.

**Bibliografía**

1. Retschitzegger, S., *High-temperature corrosion in biomass-fired fixed bed boilers. .* Doctoral Thesis. Graz University of Technology, 2017.

2. Antunes, R., Olivera, M., *Corrosion in biomass combustion: A materials selection analysis and its interaction with corrosion mechanisms and mitigation strategies.* J Corrosion Science, 2013. **76**: p. 6-26. DOI: 10.1016/j.corsci.2013.07.013.

3. Albina, D.O., *Theory and experience on corrosion of waterwall and superheater tubes of waste-to-energy facilities.* Tecnologías de preparación. ICIDCA sobre los derivados de la caña de azúcar. Vol. 48, No 2 (mayo-agosto), pp. 50-55., 2005.

4. Stolik, D., *Energía fotovoltáica para Cuba. Editorial CUBASOLAR. ISBN: 978-959-7113-56-0.* 2019.

5. Meetham, G.W., Van de Voorde, M.H., Mishnaevsky Jr.L. , *Materials for High Temperature Engineering Applications.* J. Applied Corrosion, 2001. **54**(5): p. B85-B85.

6. Viswanathan, R., Bakker, W., *International Joint Power Generation conference in Materials for boilers in ultra supercritical power plants. .* Miami Beach: ASME., 2000.

7. Muelas Gamo, R., *Recubrimientos resistentes a los fenómenos de degradación en las nuevas turbinas generadoras de energía por vapor de agua.* Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid., 2016.

8. Lai, G.Y., *High temperature corrosion of engineering alloys.* 1990.

9. Kutsumi H., I.T., Abe F. , *Proceedings de la conferencia del programa COST 522 “Materials for Advanced Power Engineering” (2002), parte III, pp 1629-1638. .* 2002.

10. Knezevic V., S.G., *Proceedings de la conferencia del programa COST 522 “Materials for Advanced Power Engineering” (2002), parte III, pp 1289-129. 8.* 2002.

11. Bradford S. A., i., *High temperature corrosion, Handbook A., Ed. (1994) pp. 62-76. .* 1994.

12. Bendick W., G.J., Vaillant J., Vandenberghe B. , *Proceedings de la conferencia del programa COST 522 “Materials for Advanced Power Engineering” (2002), parte III, pp 1361-1370. .* 2002.

13. Ennis P., Q.W., *Proceedings de la conferencia del programa COST 522 “Materials for Advanced Power Engineering” (2002), parte II, pp 1131-1142. .* 2002.

14. Zurek, J., Nieto Hierro, L., Piron-Abellan, J., Niewolak, L., Singheiser, L., Quadakkers, W.J. *Effect of alloying additions in ferritic 9-12% Cr steels on the temperature dependence of the steam oxidation resistance*. in *Materials Science Forum*. 2004. Trans Tech Publ.

15. Sánchez Pascual, A., *Nuevos Materiales para su Posible Empleo como Barreras Térmicas en Motores Aeronáuticos* 1997.

16. Hansen, S.B., Jensen, P.A., Frandsen, F.J., Wu, H., Sander, B., Wadenbäck, J., Glarborg, P. *DEPOSIT PROBE MEASUREMENTS IN DANISH GRATE AND PULVERIZED FUEL BIOMASS POWER BOILERS*. in *International Conference on Impacts of Fuel Quality on Power Production and Environment*. 2012.

17. Larsen, O.H., *Ash Deposition and High Temperature Corrosion at Combustion of Aggressive Fuels.* 1997.

18. Lith, S.C., Frandsen, F.J., Montgomery, M., Vilhelmsen, T., Jensen, S.A. , *Lab-scale investigation of deposit-induced chlorine corrosion of superheater materials under simulated biomass-firing conditions. Part 1: Exposure at 560 C.* J Energy Fuels, 2009. **23**(7): p. 3457-3468.

19. Montgomery, M., Karlsson, A., Hede L.O., *Corrosion investigations at Masnedoe combined heat and power plant. Part VI.* 2001.

20. Montgomery, M., Jensen, S.A., Borg, U., Biede, O., Vilhelmsen, T. , *Experiences with high temperature corrosion at straw‐firing power plants in Denmark.* J Materials Corrosion, 2011. **62**(7): p. 593-605.

21. Blomberg, T., *Correlation of the corrosion rates of steels in a straw fired boiler with the thermodynamically predicted trend of KOH(g) in the flue gases.* Biomass and Bioenergy,, 2012. **vol. 39,**: p. 489-493.

22. Nielsen, H.P., Frandsen, F.J., Dam-Johansen, K., Baxter, L.L., *The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers.* J Progress in energy combustion science, 2000. **26**(3): p. 283-298.

23. Hansen, L.A., Nielsen, H.P., Frandsen, F.J., Dam-Johansen, K., Hørlyck, S., Karlsson, A., *Influence of deposit formation on corrosion at a straw-fired boiler.* J Fuel processing technology, 2000. **64**(1-3): p. 189-209.

24. Frandsen, F.J., *Utilizing biomass and waste for power production—a decade of contributing to the understanding, interpretation and analysis of deposits and corrosion products.* J Fuel, 2005. **84**(10): p. 1277-1294.

25. Sharp, W., *SUPERHEATER CORROSION IN BIOMASS BOILERS.* Today’s Science and Technology, 2010.

26. Alipour, Y., *High temperature corrosion in a biomass-fired power boiler: Reducing furnace wall corrosion in a waste wood-fired power plant with advanced steam data*. 2013, KTH Royal Institute of Technology.

27. Bankiewicz, D., *Corrosion behaviour of boiler tube materials during combustion of fuels containing Zn and Pb.* 2012.

28. Sharp, W., Singbeil, D., Keiser, J.R., *Energy from Biomass-Lessons from European Boilers*. 2011, Oak Ridge National Lab.(ORNL), Oak Ridge, TN (United States).

29. Bryers, R.W., *Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels.* Progress in energy combustion science, 1996. **22**(1): p. 29-120.

30. Retschitzegger, S., Brunner, T., Obernberger, I., Waldmann, B., *Assessment of online corrosion measurements in combination with fuel analyses and aerosol and deposit measurements in a biomass combined heat and power plant.* J Energy fuels, 2013. **27**(10): p. 5670-5683.

31. Obernberger, I., Brunner, T. *Depositionen und korrosion in biomassefeuerungen*. in *Tagungsband zum VDI-Seminar*. 2004.

32. Maisch, S., Waldmann, B., Warnecke, R., Haider, F., Horn, S.R., *Quantifizierte Korrosionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Rohrwand-und Rauchgastemperatur.* 2010.

33. Atkinson, A.J.R.o.M.P., *Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature.* 1985. **57**(2): p. 437.

34. Retschitzegger, S., Brunner, T., Obernberger, I., Waldmann, B. . *Improvement of the accuracy of short-term corrosion probe measurements by addition of a mass-loss probe*. in *Impacts of Fuel Quality on Power Production Conference*. 2014. .

35. Kawahara, Y., *Evaluation of high‐temperature corrosion life using temperature gradient corrosion test with thermal cycle component in waste combustion environments.* J Materials Corrosion, 2006. **57**(1): p. 60-72.

36. Haider, F., *Online Corrosion Monitoring - Auswertung ausgewählter Ereignisse.* 2012.

37. Nielsen, H., *The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers.* Progress in Energy and Combustion Science, 2000. **vol. 26,**: p. 283-298.

38. Johansson, L., *Beneficial effects of sulphur additions on superheater corrosion - Results from laboratory exposures and field studies,.* 2007.

39. Kofstad, P.J.E.A.S.P., Crown House, Linton Road, Barking, Essex IG 11 8 JU, UK, . *High temperature corrosion.* 1988.

40. DIN 50 900, B.d.K., Teil 1: Allgemeine Begriffe. Grundlagen und Ziele der Begriffsnorm – Ein Rückblick nach fünfjährigem Bestehen dieser Norm.,” Materials and Corrosion, pp. 33-36, 1981. , *Begriffe der Korrosion, Teil 1: Allgemeine Begriffe. Grundlagen und Ziele der Begriffsnorm – Ein Rückblick nach fünfjährigem Bestehen dieser Norm.,” Materials and Corrosion, pp. 33-36, 1981. .* 1981.

41. Richardson, *Shreir's Corrosion, Vols. Vol. 1-4, Elsevier Science, .* 2009.

42. Gellings P., T., K., *Korrosion und Korrosionsschutz von Metallen: eine Einführung.* München, Germany: Carl Hanser Verlag; ISBN: 3-446-12594-9, 1981. , 1981.

43. Schroer, C., *Rauchgasseitige Hochtemperatur-Korrosion in Müllverbrennungsanlagen - Ergebnisse und Bewertung einer Literaturrecherche,.* 2002.

44. Grabke, H.J., Reese, E., Spiegel, M., *The effects of chlorides, hydrogen chloride, and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits.* J Corrosion science, 1995. **37**(7): p. 1023-1043.

45. Schütze, M., *Protective oxide scales and their breakdown*. 1997: Wiley-Blackwell.

46. Schütze, M., *Fundamentals of High Temperature Corrosion.* Corrosion and Environmental Degradation, Weinheim, Germany, Wiley VCH; ISBN: 9783527299713, 2000: p. 67-130.

47. Brunner, T., et al., *Advanced biomass fuel characterization based on tests with a specially designed lab-scale reactor.* 2013. **27**(10): p. 5691-5698.

48. Karlsson, S., Pettersson, J., Johansson, L.G., Svensson, J.E. , *Alkali induced high temperature corrosion of stainless steel: the influence of NaCl, KCl and CaCl 2.* J. Oxidation of metals, 2012. **78**(1): p. 83-102.

49. Johansen, J.M., Jakobsen, J.G., Frandsen, F.J., Glarborg, P., *Release of K, Cl, and S during pyrolysis and combustion of high-chlorine biomass.* J Energy Fuels, 2011. **25**(11): p. 4961-4971.

50. Sharp, W.J.O.R.N.L., *Superheater corrosion in biomass boilers: Today’s Science and Technology.* 2010: p. 3.

51. Spigel, M., Gabke, H.P., *Salt melt induced corrosion of metallic materials in waste incineration plants.* J Materials corrosion, 1999. **50**(7): p. 373-393.

52. Rapp, R.A.J.C.s., *Hot corrosion of materials: a fluxing mechanism?* 2002. **44**(2): p. 209-221.

53. Zhang, Y.S., Rapp, R.A.,, *Solubilities of α‐Fe2 O 3 and Fe3 O 4 in Fused Na2 SO 4 at 1200 K.* J Journal of the Electrochemical Society, 1985. **132**(10): p. 2498.

54. Tostmann, K., *Ursachen und Vermeidung, Wiley-VCH, ISBN: 9783527302031* Korrosion, 2001.

55. McGuire, M.F., *Stainless steels for design engineers*. 2008: Asm International.

56. Zurek J., P.A., *Informe final de actividades de misiones COST 522 de corta duración. (2003)* 2003.

57. Renusch D., G.M., Jorgensen D., Hodges *J. Oxidations of Metals, Vol 56, (2001), pp 299-311. .* 2001.

58. Masuyama, F.J.I.i., *History of power plants and progress in heat resistant steels.* 2001. **41**(6): p. 612-625.

59. Álvarez Flórez, J.A., Callejón Agramunt, Ismael, *Máquinas térmicas motoras. Vol. 1*. 2002, Edicions UPC.

60. Xu, Z.L., Park, J.P., Ryu, S.J., *Failure analysis and retrofit design of low pressure 1st stage blades for a steam turbine.* J Engineering Failure Analysis, 2007. **14**(4): p. 694-701.

61. Lee, M.K., Kim, G.H., Kim, K.H., Kim, W.W., *Effects of the surface temperature and cooling rate on the residual stresses in a flame hardening of 12Cr steel.* Journal of materials processing technology, 2006. **176**(1-3): p. 140-145.

62. McGuire, M.F., *Stainless Steels for Design Engineers, ; ASM International: Materials Park, OH, USA, 2008.* J Google Scholar, 2008.

63. Green, W., Southard, M.Z., *Perry's chemical engineers' handbook*. 2019: McGraw-Hill Education.

64. Blom, K.J., *Press Formability of Stainless Steels, paper presented at Stainless steels ‘77* 1977.

65. Qi-Xun, D., et al., *Stacking fault energy of cryogenic austenitic steels.* 2002. **11**(6): p. 596.

66. Lariot-Sanchez, C.A., *Contribution à la mise au point d'aciers au manganèse à haute limite élastique. These. Université de Nancy I.* . 1974.

67. ACOM Files, *High Temperature Stainless Steels.* [www.outukumpu.com](file:///C%3A%5CUsers%5Ccarlo%5CDocuments%5CIMRE%5CProyectos%20de%20Investigaci%C3%B3n%5CBiomasa%20en%20calderas%5CProyecto%5CArt%C3%ADculos%20a%20publicar%5Cwww.outukumpu.com).

68. Leslie, W.C., *Mechanism of Rapid Oxidation at High Temperature.* Trans. ASM,, 1958. **Vol 41**: p. 1213–1219.

69. Grant, N.J., *Accelerated Oxidation of Metals at High Temperature.* Trans. ASM, 1961. **Vol 44**: p. 128–137

70. Osejo Martínez, D.E., *Diseño de una caldera de generación de vapor piro tubular de 10 BPH expandible a 25 BPH mediante módulos*. 2017, Fundación Universidad de América.

71. Beckett, F.M.F., R., *Trans AIME, Vol 113, 1934, p 126–143.* 1934.

72. Newell, H.D., High Chromium Irons, Met. Prog., April 1947, p 617–626 *Newell, H.D., High Chromium Irons, Met. Prog., April 1947, p 617–626* 1947.

73. Pollard, B., *Selection of Wrought Ferritic Stainless Steels.* 1993.

74. Suter, T., Webb, E., Bohni, H., Alkire, R. , *Pit Initiation in I M NaCl With and Without Mechanical Stress.* J. Electrochem. Soc.,, 2001. **Vol 148 (No. 5), 2001, B174**

75. Ryan, M., Williams, D., Chater, R., Hutton, B., McPhail, D., *Why Stainless Steel Corrodes.* Nature, , 2002. **Vol 412, 2002, p 770**.

76. Goshchitskii, B.N., Sagaradze, V.V., Shalaev, V.I., Arbuzov, V.L., Tian, Y., Qun, W., Jiguang, S., *Structure, radiation resistance and thermal creep of ODS ferritic steels.* J Journal of nuclear materials, 2002. **307**: p. 783-787.

77. Frangini S and Masci, A., *Surface and Coatings Technology, 184 (2004). 3139.*

78. Kamachi-Mudali U., B., N., Shankar P., and Raj, B. , *Corrosion Science,46 (2004). 2867-2892.*

*.*

79. Bakker, W.T., Materials for advanced boilers, in Advanced Heat Resistant Steels for Power Generation. (1999). p. 435-444. , *Materials for advanced boilers, in Advanced Heat Resistant Steels for Power Generation. (1999). p. 435-444.*

*.*

80. Fujita, T.J.I.i., *Current progress in advanced high Cr ferritic steels for high-temperature applications.* 1992. **32**(2): p. 175-181.

81. Kaneko, K., et al., *Characterization of carbides at different boundaries of 9Cr-steel.* 2004. **374**(1-2): p. 82-89.

82. Michelsen, H.P., *Deposition and high temperature corrosion in a 10 MW straw fired boiler.* Fuel Processing Technology 54, 95–108, 1998.

83. Nielsen, H.P., Baxter, L.L., Sclippab, G., Morey, C., Frandsen, F.J., Dam-Johansen, K., *Deposition of potassium salts on heat transfer surfaces in straw-fired boilers: a pilot-scale study.* J Fuel, 2000. **79**(2): p. 131-139.

84. Nielsen, H.P., *Lab-Scale Investigations of HighTemperature Corrosion Phenomena in Straw-Fired Boilers,.* Energy & Fuels, 1999. **vol. 13**: p. 1114-1121.

85. Alipour, Y., *High temperature corrosion in a biomass-fired power boiler - Reducing furnace wall corrosion in a waste wood-fired power plant with advanced steam data.* 2013.

86. Sommersacher, P., Brunner, T., Obernberger, I., *Fuel indexes: a novel method for the evaluation of relevant combustion properties of new biomass fuels.* J Energy Fuels, 2012. **26**(1): p. 380-390.

87. Salmenoja, K., *Field and laboratory studies on chlorine-induced superheater corrosion in boilers fired with biofuels.* 2000.

88. Waldmann, B., *Korrosion in Anlagen zur thermischen Abfallverwertung: elektrochemische Korrosionserfassung und Modellbildung.* 2007.

89. O’Hagan, C.P., O’Brien, B.J., Griffin, F., Hooper, B., Leen, Sean B., Monaghan, R.F.D., *Porosity-based corrosion model for alkali halide ash deposits during biomass co-firing.* J Energy Fuels. , 2015. **29**(5): p. 3082-3095.

90. Melissari, B., *Ash related problems with high alkalii biomass and its mitigation-Experimental evaluation.* J Memoria Investigaciones en Ingeniería, 2014. **12**: p. 31-44.

91. Woytiuk, K., *Sugar cane trash processing for heat and power production*. 2006: Master Thesis.Lulea University of Technology.

92. Berlanga-Labari, C., Fernández-Carrasquilla, J., *Revisión sobre la corrosión de tubos sobrecalentadores en plantas de biomasa.* J Revista de Metalurgia, 2006. **42**(4): p. 299-317.

93. Berlanga-Labari, C., Fernández Carrasquilla, J., *Estudio de la oxidación a elevada temperatura de ocho aleaciones en atmósferas de combustión de biomasa.* J. Revista de Metalurgia 2008. **44**: p. 343-354.

94. Krook, J., Mårtensson, A., Eklund, M., Libiseller, C., *Swedish recovered wood waste: Linking regulation and contamination.* J Waste Management, 2008. **28**(3): p. 638-648.

95. Edo, M., Björn, E., Persson, P.E., Jansson, S., *Assessment of chemical and material contamination in waste wood fuels–A case study ranging over nine years.* J Waste management, 2016. **49**: p. 311-319.

96. Gruber, T., Schulze, K., Scharler, R., Waldmann, B., Haider, F., Obernberger, I. *Development of an empirical model to describe the local high temperature corrosion risk of 13CrMo4-5 steel in biomass CHP plants regarding the fuel wood chips*. in *Proceedings of the Conference Impacts of Fuel Quality on Power Production and Environment*. 2012.

97. Gesmundo, F., Young, D.J., Roy, S.K., *The high temperature corrosion of metals in sulfidizing-oxidizing environments: a critical review.* J High Temperature Materials Processes, 1989. **8**(3): p. 149-190.

98. Gilewicz-Welter, J., *Study of iron oxidation in sulfur dioxide atmospheres by means of the 35 S radioisotope.* J. Oxidation of Metals, 1977. **11**(2): p. 81-90.

99. Reichel, H.H., Schirmer, U., *Waste incineration plants in the FRG: Construction, materials, investigation on cases of corrosion.* J Werkst. Korros., 1989. **40**(3).

100. Westén-Karlsson, M., *Assessment of a laboratory method for studying high temperature corrosion caused by alkali salts.* 2008.

101. Evans, H., *Stress effects in high temperature oxidation of metals.* International Materials Reviews, , 1995. **vol. 40, pp. 1-40, 1995.**

102. Li, Y.S., , Spiegel, M., Shimada, S., *Corrosion behaviour of various model alloys with NaCl–KCl coating.* J Materials chemistry physics, 2005. **93**(1): p. 217-223.

103. Lehmusto, J., et al., *The role of potassium in high temperature corrosion of superheater steels.* 2012. **532**.

104. Uusitalo, M.A., Vuoristo, P.M.J., Mäntylä, T.A. , *High temperature corrosion of coatings and boiler steels below chlorine-containing salt deposits.* J Corrosion science, 2004. **46**(6): p. 1311-1331.

105. Antunes, R.A. and M.C.L.J.C.S. de Oliveira, *Corrosion in biomass combustion: A materials selection analysis and its interaction with corrosion mechanisms and mitigation strategies.* 2013. **76**: p. 6-26.

106. T. Gruber, C.-b.m.a.f.h.-t.c.i.b.f.b., ” PhD thesis, Graz University of Technology, Graz, 2015. , *“CFD-based modeling approaches for high-temperature corrosion in biomass fired boilers,” PhD thesis, Graz University of Technology, Graz, 2015.*

*.*

107. Lith, S., Buchardt, C., Frandsen, F.J., *Final report (D20) for SES6-CT-2003-502679: Ash and aerosol related problems in biomass combustion and cofiring (BIOASH), task 2.3: Lab-scale investigation of the potential for corrosion of deposits.* J CHEC Research Centre, Technical University of Denmark: Denmark, 2007.

108. Yurek, G.J., Hirth, J.P., Rapp, R.A., *The formation of two-phase layered scales on pure metals.* J Oxidation of Metals, 1974. **8**(5): p. 265-281.

109. Enestam, S., Björklund, P., Engblom, N., Hamaguchi, M., Rautanen, M., Wallmo, H., *Energy Trends− Recent and Future Fuel Related Challenges.* J The Proceedings of Impacts of Fuel Quality on Power Production Environment Snowbird, Utah, USA, 2014.

110. Jöller, M., *Modelling of aerosol formation and behaviour in fixed-bed biomass combustion systems.* 2008.

111. M. Montgomery and T. Vilhelmsen, *“Experiences with high temperatures corrosion at straw-fired power plants in Denmark,” Materials and Corrosion, vol. 62, no. 7, pp. 593-605, 2011. .*

112. Lehmusto, J., Lindberg, D., Yrjas, P., Skrifvars, BJ., Hupa, M. , *The role of potassium in high temperature corrosion of superheater steels.* J Electric Power Research Institute, 2012. **532**.