Estudio de la corrosión de diferentes aleaciones en sales de carbonatos fundidos con la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica

F.J. PÉREZ, M.P. HIERRO, C. GÓMEZ, D. DUDAY Y M. ROMERO

Universidad Complutense de Madrid. Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica.
Facultad de Ciencias Químicas. 28040 Madrid

En el presente trabajo se compara el comportamiento frente a la corrosión de diferentes aleaciones (aceros inoxidables AISI 304 y AISI 310S y aleación TiAl6V) en un electrolito de carbonatos fundidos a 650°C. Con la técnica de impedancia se determina "in situ" la velocidad de corrosión de las aleaciones, la resistencia del electrolito, es decir, la concentración del óxido disuelto y otras características de las capas de productos de corrosión. Teniendo en cuenta la caracterización de los productos de corrosión mediante difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM) y los resultados de espectroscopía de impedancia (EIS), se propone un mecanismo para cada una de las aleaciones. En todos los casos, el mecanismo de corrosión es similar a un mecanismo de oxidación a alta temperatura durante las primeras horas. Cuando se establece el equilibrio, comienza el mecanismo de litiación, formándose diferentes capas de óxido doble de Li-metal sobre la superficie. Al final del proceso de corrosión, se forman una o dos capas internas de óxidos metálicos y una o dos capas externas porosas de óxidos de Li-metal. El mecanismo de corrosión de los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 310S es función de su contenido en cromo. Las aleaciones de titanio muestran el mejor comportamiento frente a la corrosión en carbonatos fundidos debido a la formación de una capa protectora de óxidos mixtos de Li-Ti.

Palabras clave: Espectroscopía de impedancia electroquímica, carbonatos fundidos, mecanismo de corrosión, aleación de titanio

Study of the corrosion of different alloys in molten carbonate salts by electrochemical impedance spectroscopy

In the present work the corrosion behavior of different alloys (AISI 304, AISI 430 and TiAl6V) in molten carbonates at 650°C are compared. By using the Electrochemical Impedance Technique different corrosion parameters such as the corrosion rate and the oxide concentration and others features of the different layers of corrosion products are "in situ" determined. Take into account, the corrosion product characterization by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) a corrosion mechanism for every tested alloy is proposed. In all cases, the corrosion mechanisms during the first hours are similar to a high temperature oxidation mechanism. When the equilibrium is established, the lithiation began by the formation of different double-layers on the surface of Li-metal oxides. At the end of the corrosion process, one or two inner layers of metallic oxides and one or two outer layers of Li-metal oxides were formed. The corrosion mechanisms of the stainless steels (AISI 304 and AISI 310S) are a function of their chromium contents. TiAl6V alloy showed the best behavior against the corrosion of molten carbonates by the formation of a protective layer of mixed Li-Ti oxides.

Keywords: Electrochemical Impedance Spectroscopy, molten carbonates, corrosion mechanism, stainless steels, titanium alloy.

1. INTRODUCCION

La corrosión de los materiales metálicos en las pilas de combustibles en medios tan corrosivos como los carbonatos fundidos es un problema muy importante. En las pilas de combustibles, los metales están en contacto con una mezcla eutéctica de composición 62% mol Li_2CO_3 -38%mol K_2CO_3 y una mezcla gaseosa H_2 -CO en el ánodo o N_2 - 15% vol. O_2 -25%vol. CO_2 en el cátodo a la temperatura de 650 °C y presiones entre 1 y 7 atm. En estas condiciones de operación, una gran cantidad de metales experimentan una corrosión considerable (1-3). Los aceros inoxidables se utilizan en las celdas de combustibles como constituyentes tales como separadores y recolectores de corriente.

Mediante la técnica de impedancia electroquímica se han realizado recientemente muchos trabajos acerca del mecanismo de corrosión de algunos metales y aleaciones en carbona-

tos fundidos. Vossen et al. (4) estudiaron el comportamiento de Ni en carbonatos fundidos mediante esta técnica y mediante medidas de polarización quasi-estacionaria. Fujita et al. (5) presentaron un estudio preliminar del comportamiento del acero inoxidable AISI 304 en carbonatos fundidos bajo las atmósferas gaseosas anódicas y catódicas (6). La principal finalidad de este trabajo ha sido continuar con el trabajo desarrollado por Vossen et al. pero a tiempos más largos y con otras aleaciones, analizando la evolución del sistema en función del tiempo. En el presente trabajo se compara el comportamiento frente a la corrosión en carbonatos fundidos de los aceros inoxidables con diferente contenido en cromo AISI 304 y AISI 310S y la aleación resistente a la corrosión TiAl6V a 650 °C.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los experimentos electroquímicos se realizaron en un crisol

de alúmina a la temperatura de 650°C. Se utilizó una atmósfera que consistió en los gases formados durante el proceso de fusión, aunque no se controló la relación CO_2/O_2 . El electrodo de trabajo se compone de una lámina (6x15x2 mm) de la aleación (aceros AISI 304 y AISI 310S o TiAl6V), conectada a un hilo de cromel de 0,5 mm de diámetro. La composición de estas aleaciones se muestra en la Tabla I. Un tubo de alúmina y un compuesto cerámico protegieron al electrodo de trabajo del electrolito fundido. El electrodo de referencia fue idéntico al electrodo de trabajo. El electrolito fue una mezcla eutéctica de carbonato de litio y de potasio (62 % mol de Li_2CO_3 y 38% de K_2CO_3).

Previamente a los experimentos electroquímicos, las muestras se desbastaron hasta un acabado final de SiC# 600, se aclararon con etanol, se secaron y se introdujeron en la celda electroquímica. Las medidas de impedancia comenzaron a realizarse a las 2 h. de inmersión, tiempo al cual el potencial a circuito abierto estaba suficientemente estabilizado. Desde 2h. y hasta 100 h. se tomaron varias medidas de impedancia.

El electrodo de trabajo se perturbó con una amplitud de perturbación de 5 mV en un intervalo de frecuencias de 10-30 kHz. Los experimentos electroquímicos se registraron con un potenciostato EG&G 283 y un analizador de frecuencias Solartron 1255. Los espectros de impedancia se analizaron con el programa de simulación de circuitos equivalentes Boukamp. Después de cada experimento, las muestras se extrajeron del fundido, se lavaron con agua destilada y se secaron al aire. Los productos de corrosión se caracterizaron por difracción de Rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis de rayos X por dispersión de energía (EDX).

3. RESULTADOS

3.1 Aceros inoxidables AISI 304 y AISI 310S

La figura 1 muestra los espectros de Rayos-X de los aceros inoxidables AISI 310S y AISI 304 después de 120 h. de inmersión en los carbonatos fundidos. En el acero AISI 304 se observa la presencia de LiFeO_2 y de LiFe_5O_8 . El acero 310S muestra la existencia mayoritaria de LiFeO_2 y picos de baja intensidad de LiCrO_2 y del sustrato, los cuales sugieren una fina capa de productos de oxidación como consecuencia de su disolución en el fundido.

En las figuras 2 y 3 muestran el aspecto superficial de los óxidos formados en carbonatos fundidos de los aceros 304 y 310S, respectivamente. En el primer caso, se detectó por EDX una gran concentración de Mn por toda la superficie y se observaron diferentes cristales: unos de mayor tamaño y más oscuros, probablemente de LiFeO_2 (E), y otros de menor tamaño y más claros, constituidos por Mn (M), elemento detectado por EDX. Podrían tratarse de un óxido complejo de Mn-Fe-Li. En el segundo caso, la superficie es más homogénea con cristales de mayor tamaño y del mismo tipo (posiblemente LiFeO_2 por similitud con los cristales de la figura 2). No se detectó Mn por EDX.

La figura 4 muestra la sección transversal (Fig. 4a) y los perfiles de los elementos obtenidos por EDS (Fig. 4b) para el acero AISI 304 después de 120 h. de inmersión. Se observan tres capas diferentes de productos oxidados. En la interfase óxido-fundido, se forma una capa de LiFeO_2 , muy poroso en su parte interna y de espesor 10-15 μm . Bajo esta capa, se forma una capa más delgada (5 μm) y menos porosa que la anterior. Podría tratarse de una mezcla de aproximadamente 70%at LiFe_5O_8 -30%at LiCrO_2 . En la interface metal-óxido, aparece una capa densa de FeCr_2O_4 de 5-10 μm de espesor. El

TABLA I. COMPOSICIÓN DE LAS ALEACIONES.

	Cr (%)	Ni (%)	Mn (%)	Si (%)	C (%)	Mo (%)	Co (%)	Cu (%)	N (%)	P (%)	Al (%)	V (%)
SS 304 (Mat. Fe)	18.23	8.21	1.39	0.38	0.048	0.01		0.42				
SS 310 S (Mat. Fe)	24.53	19.28	1.08	0.38	0.056	0.37	0.40	0.22	0.021	0.021		
TA6V (Mat. Ti)				0.03	0.03			0.03			6.14	4.06

Figura 1. Espectros de rayos X de los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 310S después de 120 h. de inmersión en los carbonatos fundidos.

Figura 2. Superficie del acero inoxidable AISI 304 después de 120 h. de inmersión en los carbonatos fundidos.

Figura 3. Superficie del acero inoxidable AISI 304 después de 120 h. de inmersión en los carbonatos fundidos.

Figura 4. (a) Micrografía de la sección transversal del acero inoxidable AISI 304 y (b) porcentajes de Fe, Cr, Ni y Mn en la película después de 120 h de inmersión en carbonatos fundidos.

Figura 5. (a) Micrografía de la sección transversal del acero inoxidable AISI 310S y (b) porcentajes de Fe, Cr y Ni en la película después de 70 h de inmersión en los carbonatos fundidos.

substrato aparece con algunas grietas entre las cuales existe un óxido de cromo (FeCr_2O_4 ó Cr_2O_3). El perfil de concentración (fig. 4b) indica una importante difusión de Mn y la formación de algunos cristales de Li_2MnO_4 . El Ni está presente en todas las capas de óxido, probablemente debido a la sustitución de los iones Ni^{2+} por los iones Fe^{2+} .

La figura 5 muestra la sección transversal (Fig. 5a) y los perfiles de los elementos obtenidos por EDS (Fig. 5b) para el acero AISI 310S después de 70 h. de inmersión. Se observan cuatro capas de compuestos oxidados. En la interfase óxido-fundido aparece un compuesto oxidado, rico en Cr, el cual podría tratarse de un cromato complejo de Li-K. Bajo esta capa, se sitúa una película porosa de LiFeO_2 de un espesor aproximado de $10\mu\text{m}$, con gran cantidad de grietas que facilitan la disolución del cromo. Por debajo de esta capa, es posible la existencia de una película muy delgada de $\text{Li}_2\text{NiFe}_2\text{O}_4$. Bajo esta capa, se forma una capa delgada ($5\mu\text{m}$) de un óxido de cromo, probablemente LiCrO_2 que, en este caso, es menos porosa que la formada sobre el acero AISI 304 (fig. 4a). En la interfase metal-óxido, es estable una mezcla porosa de Cr_2O_3 y de NiCr_2O_4 con un espesor aproximado de $10\mu\text{m}$. La corrosión del substrato es muy importante con numerosas grietas y gran cantidad de cristales de Cr_2O_3 se detectaron entre ellas.

Los espectros de impedancia obtenidos durante la corrosión del acero AISI 304 se muestran en la figura 6a. Cada curva se

TABLA II. VALORES DE LOS ELEMENTOS DEL CIRCUITO EQUIVALENTE PARA EL ACERO AISI 304.

Time (h)	$R_0 (\Omega)$	$R_1 (\Omega)$	$C_1 (\text{mF})$	n_1	$R_2 (\Omega)$	$C_2 (\text{mF})$	n_2
6	1.23	13.7	12.5	0.501	166.3	75.5	0.578
13	1.28	18.0	12.1	0.537	132.0	52.5	0.507
26	1.32	7.8	9.7	0.622	99.2	38.0	0.511
35	1.37	9.2	9.7	0.614	100.1	41.0	0.521
51	1.34	10.7	17.0	0.586	107.1	64.0	0.535
98	1.28	8.9	20.9	0.586	72.9	98.0	0.519

compone de dos semicírculos, de diferente tamaño, los cuales indican que ocurren dos reacciones con velocidades muy diferentes. El primer círculo, de menor tamaño, no varía con el tiempo. Depende exclusivamente de la celda electroquímica. El segundo representa las reacciones de corrosión. Como puede observarse, las curvas apenas varían entre 0 h y 100 h, excepto en el valor del diámetro del círculo, el cual aumenta desde valores de 100Ω a 166Ω . Es decir, el mecanismo no varía, pero la velocidad de corrosión disminuye con el tiempo. La figura 6b muestra el circuito equivalente propuesto para simular las curvas EIS. Los valores eléctricos correspondientes se resumen en la Tabla II. Los bajos valores de la resistencia indican la alta velocidad de corrosión del acero AISI 304 en los carbonatos fundidos.

En el caso de acero AISI 310S, los espectros de impedancia (fig. 7a y fig. 7b) muestran un comportamiento mas complejo. En la fig. 7a se observa una disminución de la resistencia de

Figura 6.(a) Diagrama de impedancia de Nyquist para el acero AISI 304 para diferentes tiempos de inmersión. (b) Circuito equivalente correspondiente al comportamiento de los aceros en carbonatos fundidos.

TABLA III. VALORES DE LOS ELEMENTOS DEL CIRCUITO EQUIVALENTE PARA EL ACERO AISI 310S.

Time (h)	R_{Ω} (Ω)	R_1 (Ω)	C_1 (mF)	n_1	R_2 (Ω)	C_2 (mF)	n_2
5	5.5	16.1	33	0.461	98.7	65	0.833
10	5.5	38.7	42	0.440	59.9	116	0.894
24	5.8	27.2	64	0.425	54.2	83	0.711
35	20.7	17.2	58	0.222	87.6	32	0.646
58	>30	?	?	?	121.1	18	0.625
77	>30	?	?	?	(457)	14	0.406

polarización (R_p) con el tiempo (de 100 Ω a las 2 h. a 55 Ω a las 24 h. de inmersión) lo que indica que la corrosión en este acero es muy rápida. Paralelamente, tiene lugar un aumento de la capacitancia C_{dl} con el tiempo, la cual refleja el crecimiento de la capa de productos de oxidación. Después de 25 h. de inmersión, aumentan la resistencia del electrolito (R_{Ω}) como consecuencia de la disolución de la capa de productos de oxidación y la resistencia de polarización (R_p) (fig. 7b) debido al incremento de la capacidad protectora de la película. El circuito equivalente usado para el acero inoxidable AISI 304 (fig. 6b) se ajusta también a los espectros obtenidos en el AISI 310S. Los valores eléctricos correspondientes (Tabla III) muestran que R_p aumenta de 55 Ω a las 24 h a valores superiores a 200 Ω después de 80 h. de inmersión. R_{Ω} aumenta de 5 Ω a valores superiores a 30 Ω en este mismo tiempo.

3.2 Aleación TiAl6V

La figura 8 muestra el espectro de Rayos X de la aleación

Figura 7. Diagrama de impedancia de Nyquist para el acero AISI 310S para tiempos de inmersión de: (a) 2, 5, 10 y 24 horas. (b) 24, 35, 58 y 80 horas.

TABLA IV. VALORES DE LOS ELEMENTOS DEL CIRCUITO EQUIVALENTE PARA LA ALEACIÓN TiAl6V

Time (h)	R_{Ω} (Ω)	R_1 (Ω)	C_1 (mF)	n_1	R_2 (Ω)	C_2 (mF)	n_2
5	3.5	45.2	3.3	0.522	2152	3.4	0.887

TiAl6V después de 50 h. de inmersión en carbonatos fundidos. La fase mayoritaria es Li_2TiO_3 y las fases minoritarias son TiO_2 y Al_2O_3 . El aspecto superficial de los productos de corrosión formados (fig. 9) es bastante homogéneo con numerosos cristales redondeados probablemente de Li_2TiO_3 . En el corte transversal de los productos de corrosión (fig. 10) se observa la existencia de tres capas. En la interfase fundido-óxido una capa superficial muy porosa (A) cuyo principal constituyente es Ti; una capa intermedia muy compacta y más oscura (B), en la cual se detecta Al y Ti por EDX; y en la interfase óxido-metal una capa más clara (C) de porosidad intermedia de TiO_2 .

El diagrama de Nyquist de la aleación TiAl6V, mostrado en la fig 11 da un gran valor de R_p en torno a 20-30 veces mayor que el de cualquiera de los aceros antes estudiados, lo cual indica la gran resistencia a la corrosión de la aleación TiAl6V en carbonatos fundidos. Los espectros de impedancia se ajustan también al circuito equivalente de la fig. 6b. En la tabla IV se resumen los valores eléctricos correspondientes.

Figura 8. Espectro de rayos X de la aleación TiAl6V después de 5h de inmersión en los carbonatos fundidos.

Figura 9. Superficie de la aleación TiAl6V después de 5h de inmersión en los carbonatos fundidos.

Figura 10. Micrografía de la sección transversal de la aleación TiAl6V después de 5h de inmersión en carbonatos fundidos.

Figura 11. Diagrama de impedancia de Nyquist de la aleación TiAl6V a las 5 h de inmersión de los carbonatos fundidos.

4. DISCUSION

El mecanismo de corrosión para el acero inoxidable AISI 304 se esquematiza en la Fig.12. Cuando el tiempo de inmersión en el fundido superior a 5 horas, se forman dos óxidos ricos en Li en la capa más externa de los productos de corrosión, de manera que tiene lugar una difusión de hierro hacia el exterior y una difusión de oxígeno hacia el interior de la película. La formación de LiFeO_2 en la interfase fundido/productos de oxidación ocurre por una difusión de hierro hacia el exterior y una difusión de iones Li^+ hacia el interior, de manera que el crecimiento de LiFeO_2 en contacto con el fundido viene dado por:

En la interfase LiFeO_2 - LiFe_5O_8 , la capa de LiFe_5O_8 se consume por la reacción:

para formar LiFeO_2 en la interfase fundido/ productos de oxidación.

En contacto con LiFe_5O_8 , Fe_2O_3 se consume por la reacción:

creciendo LiFe_5O_8 en la interfase Fe_2O_3 - LiFe_5O_8 .

Los iones Fe^{3+} y los iones O^{2-} , producidos en la reacción (3), difunden hacia el fundido a través de las grietas y los poros de la capa de Fe_2O_3 y hacia el interior, a través de la espinela (FeCr_2O_4), hacia la interfase metal-productos de corrosión, respectivamente. Puesto que la espinela crece hacia el metal, la reacción formadora de la espinela debería ocurrir en la interfase metal-productos, es decir:

con la difusión de iones Cr^{3+} hacia el exterior.

Como se ha explicado anteriormente, la velocidad de corrosión aumenta con el tiempo e indica que la capa de LiFeO_2 es no protectora debido a su alta porosidad (fig. 4a). La formación de la capa de LiFe_5O_8 es también posible, y da lugar a dos nuevas reacciones (reacciones 2 y 3) que son las responsables

del aumento de la velocidad de corrosión. En este acero, la porosidad de los óxidos mixtos de Li y Fe y el mayor número de reacciones de corrosión producen una elevada velocidad de corrosión que aumenta con el tiempo durante las 100 primeras horas de inmersión en los carbonados fundidos.

En el caso del acero inoxidable AISI 310S, el mecanismo de oxidación propuesto para tiempos de inmersión superiores a 5 horas se muestra en la Fig. 13. Como se ha mencionado anteriormente, la capa de LiFeO_2 se formó en la interfase fundido/productos de oxidación por una difusión hacia el fundido de hierro y una difusión hacia el metal, similar a la capa formada sobre el acero inoxidable AISI 304 (reacción 1). En la interfase LiFeO_2 - LiCrO_2 , LiCrO_2 se formó de forma similar, pero a partir de una difusión de Cr^{3+} hacia el fundido, como se representa en la siguiente reacción:

En los experimentos de impedancia se observó un aumento de la velocidad de corrosión hasta las 24h. de inmersión, y a partir de este tiempo una disminución de la velocidad de corrosión (Tablas 2 y 3). El primer aumento se debe a la formación de una película no protectora de LiFeO_2 y a la disolución de cromatos en el fundido (fig 5). La disminución de la velocidad de corrosión a partir de 24 h. de inmersión, se produce por la formación de una película homogénea y protectora de LiCrO_2 bajo la película de LiFeO_2 .

En contacto con LiCrO_2 , Cr_2O_3 se consume por la reacción:

de manera que LiCrO_2 crece en la interfase Cr_2O_3 - LiCrO_2 .

Como la espinela crece hacia el metal, la reacción formadora de la espinela debe ocurrir muy próxima a la interfase metal-productos de oxidación. Teniendo en cuenta la falta de iones O^{2-} , la reacción formadora de la espinela debe ser:

en la cual M representa Ni^{2+} y Fe^{2+} con la subsiguiente difusión hacia el fundido de iones Cr^{3+} .

El excelente comportamiento frente a la corrosión de la aleación TiAl6V se debe a la formación de capa homogénea de Li_2TiO_3 y otra capa de Al_2O_3 (fig. 8, 9, 10 y 11) por encima de la capa de TiO_2 durante la fase de oxidación a alta temperatura. La rápida cinética de formación de estas capas (fig. 10 y 11) muestra que la capa de Li_2TiO_3 es una buena barrera para la difusión de Li y la capa de Al_2O_3 es una buena barrera para la difusión del Ti.

5. CONCLUSIONES

-La aleación Ti-Al-6V muestra el mejor comportamiento frente a la corrosión en carbonatos fundidos debido a la formación de una capa protectora de óxidos mixtos de Li-Ti (Li_2TiO_3 y Al_2O_3).

-El mecanismo de corrosión de los aceros AISI 304 y AISI 310S es diferente y depende del contenido en cromo.

-El acero AISI 304 presenta un mejor comportamiento frente a la corrosión que el acero AISI 310S después de un día de inmersión en el fundido. La diferencia radica en la formación de una película protectora adicional de LiCrO_2 en los productos de corrosión del acero 310S.

Figura 12. Esquema de los productos de corrosión formados sobre el acero inoxidable AISI 304.

Figura 13. Esquema de los productos de corrosión formados sobre el acero inoxidable AISI 310S.

BIBLIOGRAFIA

1. K. Ota, K. Toda, N. Motohira y N. Kamiya. "Accelerated corrosion of stainless steels in the presence of molten carbonate below 923K" *Mat. Res. Soc. Proc.* **496** 231-236 (1998).
2. P. Biedenkopf, M. Spiegel y H.J. Grabke. "High temperature corrosion of low and high alloy steels under molten carbonate fuel cell conditions". *Materials and Corrosion* **48** 477-488 (1997).
3. M. Cassir, V. Chauvaut, J. Devynck y V. Blanchot-Courtois. "Piles à combustible à carbonates fondus: état de l'art et problématique des plaques d'interconnexion." *L'Actualité Chimique* **10** 11-17 (1997).
4. J.P. Vossen, R.C. Makkus y J.H.W. Wit. "Corrosion behavior of chromium in molten carbonate". *J. Electrochem. Soc.* **143** 66-72 (1996).
5. Y. Fujita, T. Nishimura, J. Hosokawa, H. Urushibata y A. Sasaki. "Corrosion of 304 stainless steel in molten carbonate". *Proc. Electrochem. Soc.* **97-4** 304-314 (1997).
6. M. Spiegel, P. Biedenkopf y H.J. Grabke. "Corrosion of iron base alloys and alloy steels in the Li_2CO_3 - K_2CO_3 eutectic mixture". *Corrosion Sci.* **1997** **39** 1193-1210 (1997).