

00574



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

FACULTAD DE QUÍMICA

2

ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE  
DEGRADACIÓN CATASTROFICA DE  
COMPONENTES DEL SISTEMA DE COMBUSTIÓN  
DE UNA CALDERA DE 350 MW

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS

(MAESTRIA EN METALURGIA)

P R E S E N T A:

JOSE JOAQUIN CASTREJON ROMAN

MÉXICO, D. F.

2001



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **DEDICATORIAS**

### ***A mi madre***

*Por su enorme sacrificio, su tenacidad en lo adverso, por inculcarme el ejemplo de superación y honestidad que siempre ha tenido, así como su total apoyo y dedicación en los momentos más importantes de mi vida, por eso y por muchas cosas más.*

*Gracias por todo tu amor*

### ***A mis hermanos***

*Por el cariño que me han brindado y por su gran confianza en mí.*

### ***A Mirna***

*Por ser mi compañera de batalla, mi ayuda idónea, por el tiempo que me has regalado y sobre todo por el amor que siempre me has sabido dar.*

### ***A Brenda Elizabeth***

*Por su ternura y gracia, que me da aliento para continuar  
Te amo princesita*

### ***A Dios nuestro señor***

*Por permitirme llegar al final de esta etapa de estudio y por ser parte de mi vida.*

## **AGRADECIMIENTOS**

***A mi asesor el Dr. David López López.***

*Por haber depositado su confianza en mí y brindarme el apoyo en el desarrollo de este trabajo.*

***A todos los miembros del jurado revisor.***

*Por sus valiosos comentarios y sugerencias*

***A mis compañeros y amigos.***

*Por alentarme y aconsejarme en todo momento.*

*A todos ellos gracias de todo corazón*

***Al Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE).***

*Por otorgarme la oportunidad de trabajar, ocupar y utilizar sus instalaciones y equipos durante mi estancia en él.*

***Al Centro de Ciencias Físicas (CCF).***

*Por permitirme utilizar sus instalaciones y por su apoyo*

***Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).***

*Por la beca otorgada durante la realización de este trabajo.*

*En general a todas las personas que me apoyaron.*

*Muy en especial al Sr. Carlos Limón por su amistad y apoyo técnico incondicional, así como al M. en I. Bernardo Campillo por alentarme a seguir superándome, por su apoyo académico, por sus sabios consejos, mil gracias.*

## INDICE

Índice	i
Resumen	iii
Lista de tablas	iv
Lista de figuras	v
CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN	
Introducción	1
Objetivo	3
Referencias	3
CAPITULO 2: GENERALIDADES	
2.1 Sistema de combustión	4
2.1.1 Sistema de combustión tangencial	4
2.1.2 Problemas de corrosión en los quemadores	7
2.2 Materiales resistentes a alta temperatura	7
2.2.1 Aceros inoxidable ferríticos	10
2.2.2 Aceros inoxidable austeníticos	13
2.2.3 Otros aceros inoxidable	17
2.3 Procesos de corrosión a alta temperatura	19
2.3.1 Oxidación	20
2.3.2 Carburización	23
2.3.3 Sulfidación	26
2.3.4 Corrosión por cenizas del combustible depositadas	28
Referencias	33
CAPITULO 3: EXPERIMENTACIÓN	
3.1 Análisis realizados	39

	<i>Índice</i>
3.2 Equipo utilizado	41
3.2.1 Para la preparación de muestras	41
3.2.2 Para el análisis de los materiales	42
Referencias	44
<b>CAPITULO 4: RESULTADOS</b>	
4.1 Características de los aceros involucrados en el estudio realizado	45
4.2 Daños y velocidad de corrosión	48
4.2.1 Análisis macroscópico de los componentes	48
4.2.2 Análisis macroscópico de secciones de los componentes	50
4.2.3 Velocidades de corrosión	54
4.3 Análisis químico y por difracción de rayos X de los productos de corrosión	55
4.4 Análisis metalográfico y mediante el microscopio electrónico de barrido (M.E.B.) de las zonas dañadas	61
Referencias	83
<b>CAPITULO 5: DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	
5.1 Crecimiento de grano	84
5.2 Presencia de zonas fundidas	85
5.3 Otros cambios microestructurales	86
5.4 Mecanismos de degradación presentes	89
5.5 Discusión general de resultados	91
Referencias	95
<b>CAPITULO 6: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	
6.1 Conclusiones	98
6.2 Recomendaciones	98

## RESUMEN

Las calderas de gran potencia utilizadas para la generación de electricidad en las centrales termoeléctricas que utilizan combustóleos pesados ricos en azufre, vanadio y asfaltenos tienen serias dificultades en cuanto a su operación, así también el uso de estos combustibles es un reto para el diseño de los equipos y la selección de los materiales para su construcción. El estudio realizado y desarrollado en esta tesis considera la degradación acelerada de los estabilizadores de flama y las toberas de aire, componentes del sistema de combustión. Los componentes estuvieron operando aproximadamente un año en una caldera de 350 MW. Se presentan las características del comportamiento a la corrosión de los aceros 304 (estabilizadores de flama), 446 y HH (ambos en toberas de aire). Análisis metalográfico y por microscopía electrónica de barrido muestran que los mecanismos de degradación de los materiales fueron promovidos por muy alta temperatura de operación resultado del contacto de flama. No está disponible algún material apropiado para solucionar el problema debido a que es difícil encontrar un material resistente que opere bajo esta condición. La solución al problema consiste en evitar el contacto de flama. Se considera que en el problema raíz de la degradación acelerada de los componentes del sistema de combustión están involucradas las condiciones de diseño y operación.

## LISTA DE TABLAS

TABLA 2.1	Aleaciones para alta temperatura - Composición nominal(% en peso)(9).	9
TABLA 2.2	Resultados de las pruebas de carburización empacada para varios aceros inoxidable(60).	26
TABLA 2.3	Puntos de fusión de varios componentes de las cenizas de combustóleo(80).	32
TABLA 3.1	Propiedades físicas y químicas del combustóleo utilizado.	37
TABLA 3.2	Reactivos utilizados y el propósito de su uso.	40
TABLA 4.1	Composición química de las aleaciones en % en peso.	45
TABLA 4.2	Composición nominal de las aleaciones en % en peso(1,2).	45
TABLA 4.3	Microdureza promedio y tamaño de grano para las aleaciones involucradas.	46
TABLA 4.4	Espesor de la placa de los álabes de estabilizador de flama y las toberas de aire.	54
TABLA 4.5	Velocidades de corrosión estimadas.	54
TABLA 4.6	Composición química en % en peso de los depósitos recolectados de la superficie del estabilizador de flama (E2) y las toberas de aire (C1 Y C2). Balance: Fe y O.	56
TABLA 4.7	Compuestos químicos identificados por difracción de rayos X, presentes en los depósitos removidos.	61
TABLA 4.8	Resumen de resultados del análisis metalografico	83

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1	Patrón de flama tangencial(2).	5
FIGURA 2.2	Vista frontal del compartimiento del quemador tangencial(3).	6
FIGURA 2.3	Región de la fase sigma ( $\sigma$ ) en el diagrama de fases hierro-cromo(20).	13
FIGURA 2.4	Cinética de precipitación de los carburos $M_{23}C_6$ en un acero inoxidable 304 con 0.05% de carbón y templado desde 1250 °C(20).	16
FIGURA 2.5	Efecto del cromo en las aleaciones Fe-Cr sobre la velocidad de oxidación y la estructura de la capa de óxido basado en estudios de oxidación isotérmica a 1000 °C en 0.13 atm de $O_2$ (31).	22
FIGURA 2.6	Representación esquemática de tres perfiles de concentración de carbón en aleaciones carburizadas(52).	25
FIGURA 2.7	Velocidades de corrosión de aleaciones Fe-Cr-Ni en atmósfera de gasificación de carbón con 1 y 1.5% de $H_2S$ (68).	28
FIGURA 2.8	Esquema típico de un tubo de sobrecalentador/recalentador corroído por depósitos(77).	31
FIGURA 2.9	Puntos de fusión de las mezclas de $V_2O_5$ y $Na_2SO_4$ (79).	32
FIGURA 3.1	(a) Esquema longitudinal de la caldera de 350 MW estudiado(1). (b) Un detalle del sistema de combustión (esquemático)(2).	38
FIGURA 4.1	Microestructura de los aceros (a) 304, (b) 446 y (c) HH a partir de material en buen estado. Las fotografías se presentan a 140X	47
FIGURA 4.2	(a) Estabilizadores de flama después de un año de operación en un sistema de combustión tangencial de una caldera de 350 MW. (b) Estabilizador E-1 y (c) estabilizador E-2 que presentan diferentes grados de degradación, ambos componentes son de acero inoxidable austenítico 304	49

FIGURA 4.3	Toberas de aire después de un año de operación en el sistema de combustión de una caldera de 350 MW. (a) Tobera de aire C-1 de acero 446 y (b y c) las toberas de aire C-2 y C-3 respectivamente. Las toberas de aire C-2 y C-3 son ambas de acero HH.	51
FIGURA 4.4	Secciones de los estabilizadores de flama. (a) Zona central del estabilizador E-2 que muestra degradación severa y la presencia de depósitos de color gris plateado. (b) Zona del anillo exterior del estabilizador de flama E-2 y (c) un álabe de dicho estabilizador, mostrando en ambos la misma morfología para los depósitos.	52
FIGURA 4.5	Secciones de las toberas de aire. (a) Vista lateral de un corte longitudinal de la tobera de aire C-1 (446) mostrando la gran deformación que se presentó. (b) Vista superficial del corte longitudinal de la figura anterior en el que se muestra la morfología de los depósitos. (c) Vista lateral de un corte longitudinal de la boquilla de aire C-2 (HH) en donde se muestra lo irregular del frente de corrosión y la morfología de los depósitos. (d) Vista lateral correspondiente al corte longitudinal de la boquilla de aire C-2.	53
FIGURA 4.6	Espectro obtenido por difracción de rayos X correspondiente a los depósitos recolectados de los alabes del estabilizador de flama E-2 (acero 304). $\bullet$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\ast$ FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> $+$ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\square$ NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	57
FIGURA 4.7	Espectro obtenido por difracción de rayos X correspondiente a los depósitos recolectados de la zona anular interna del estabilizador de flama E-2 (acero 304). $\bullet$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\ast$ FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> $+$ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\square$ NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	58
FIGURA 4.8	Espectro obtenido por difracción de rayos X correspondiente a los depósitos recolectados de la superficie dañada de la boquilla de aire C-1 (acero 446). $\bullet$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\ast$ FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> $+$ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59
FIGURA 4.9	Espectro obtenido por difracción de rayos X correspondiente a los depósitos recolectados de la superficie dañada de la boquilla de aire C-2 (acero HH). $\bullet$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\ast$ FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> $+$ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\square$ NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	60
FIGURA 4.10	Fotografías obtenidas de la metalografía de un álabe de estabilizador de flama, (a) en la parte totalmente opuesta al frente de corrosión y (b) a un cm del frente de corrosión. El bosquejo indica la posición relativa de los sitios de donde se obtuvieron las fotografías.	62
FIGURA 4.11	(a) Se presenta una fotografía de la microestructura observada en la parte más corroída del álabe del estabilizador de flama y	

	en la que se puede apreciar un tamaño de grano muy pequeño de aproximadamente 4 micras (70X). (b) Esta fotografía es un detalle de la anterior (280X),	63
FIGURA 4.12	Imágenes obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido. (a) Esta fotografía corresponde a una imagen BSE donde se muestran algunas partículas redondas de diferentes tamaños. (b) En esta fotografía se muestra una imagen SEI de una partícula de la figura anterior a mayor magnificación, aquí se observa la presencia de dendritas.	64
FIGURA 4.13	Espectro por dispersión de rayos X, obtenido de las dendritas mostradas en la Figura 4.12(b). En el espectro se puede observar que la dendrita es rica en silicio y cromo.	65
FIGURA 4.14	Espectro por dispersión de rayos X, obtenido de las zonas interdendríticas mostradas en la Figura 4.12(b). En el espectro se puede observar que a diferencia de las dendritas, se presenta una disminución en el contenido de cromo y hierro y un aumento en el contenido de silicio.	66
FIGURA 4.15	Metalografías de uno de los álabes del estabilizador de flama, (a) a 5 mm de la zona más corroída y (b) en la zona no expuesta del material. Las zonas donde fueron tomadas las fotografías están separadas 8 cm aproximadamente. Al analizar las imágenes se puede observar un marcado crecimiento de grano indicativo de exposición a temperaturas elevadas. Imágenes a 70X.	68
FIGURA 4.16	Fotografías de la microestructura de un corte longitudinal de la tobera de aire de acero inoxidable ferrítico 446. (a) Microestructura en la zona no corroída (70X) y (b y c) en la zona más expuesta del material (35X). Las zonas de donde fueron tomadas las fotografías están separadas 30 cm aproximadamente. Las imágenes en la zona más corroída muestran un excesivo crecimiento de grano como consecuencia de exposición a muy elevadas temperaturas.	69
FIGURA 4.17	(a) En esta fotografía se presenta la misma zona de la Figura 4.16(b y c) a mayor aumento (70X), aquí se puede apreciar una gran cantidad de fases precipitadas. (b) Imagen mediante el microscopio electrónico de barrido de uno de los precipitados mostrados en la fotografía anterior.	70
FIGURA 4.18	Espectro por dispersión de rayos X, obtenido de la fase mostrada en la Figura 4.17(b) Esta fase presenta un alto contenido de cromo.	72

FIGURA 4.19	Imágenes metalográficas de la tobera de aire C-2 de acero HH. En estas fotografías se muestra la microestructura del material (a) en la región no expuesta a los gases de combustión y (b) a 1 cm de la zona más corroída. Ambas imágenes están en magnificación 70X y existe una separación de aproximadamente 30 cm entre los puntos de donde se obtuvieron.	73
FIGURA 4.20	Esta imagen corresponde a la microestructura mostrada en la Figura 4.19. (a y b) En este caso las fotografías muestran mayor detalle de las fases presentes en la aleación, en la zona buena y en la zona dañada (280X).	74
FIGURA 4.21	Espectro por dispersión de rayos X, obtenido de las fases claras mostradas en la imagen adjunta que corresponde a una zona magnificada de la Figura 4.20(a). Estas fases presentan un alto contenido de cromo e hierro, aproximadamente en la misma proporción.	75
FIGURA 4.22	Espectro por dispersión de rayos X, obtenido de las fases mostradas en la imagen adjunta que corresponde a una zona similar a la mostrada en la Figura 4.20(b) y con la misma magnificación. Estas fases presentan un alto contenido de cromo e hierro al igual que una gran dureza como se puede apreciar en las huellas comparativas, realizadas con el indentador Vickers.	76
FIGURA 4.23	Esta microestructura corresponde a la zona dañada de la tobera de acero HH y justamente en la interfase metal-óxido. Se puede apreciar la disolución de fases en una zona cercana a la interfase (aproximadamente 0.5 mm).	77
FIGURA 4.24	Espectro por dispersión de rayos X, obtenido de la interfase metal-frente de corrosión de la tobera de aire de acero 446. La interfase es indicada por la flecha en la imagen adjunta. El espectro indica la presencia de SiO <sub>2</sub> que suele formarse como óxido protector cuando las temperaturas de exposición son muy elevadas.	78
FIGURA 4.25	Imágenes SEM de un frente de corrosión relacionado con ataque por vanadio en un álabe del estabilizador de flama de acero 304. (b) Es un detalle de (a).	80
FIGURA 4.26	Espectro por dispersión de rayos X, obtenido de los depósitos mostrados en la Figura 4.25. Las características del frente de corrosión y el espectro son indicativos ataque por vanadio.	81
FIGURA 4.27	Imágenes SEM. (b) es un detalle de (a) en la región indicada por la flecha, aquí se muestra un proceso de carburización en el	

# CAPITULO 1

## INTRODUCCION

En la actualidad la sociedad basa su desarrollo en la producción y uso eficiente de la energía eléctrica. La electricidad es generada principalmente a partir de combustibles tales como el carbón, gas, aceite residual de petróleo o combustibles nucleares. La energía en el combustible es transformada en energía térmica de vapor de agua a altas temperaturas y presiones. La energía contenida en el vapor es transformada a energía rotatoria de una turbina que acoplada a un generador, transforma la energía mecánica de rotación a energía eléctrica. Los combustibles utilizados varían de un país a otro dependiendo de las reservas de combustible que tienen. En países como Estados Unidos o Inglaterra se utiliza principalmente carbón, mientras que en países productores de petróleo como México, que además tienen muy pocas minas de carbón, el principal combustible es el aceite residual del petróleo o combustóleo que resulta de los residuos de la destilación del crudo. En México el 58% de la electricidad es producida en generadores de vapor a partir de combustóleo(1) con unidades que tienen capacidad de producir hasta 350 megawatts de electricidad.

La corrosión de materiales es uno de los principales factores que afectan la operación, eficiencia, disponibilidad y seguridad de muchos sistemas que involucran procesos a altas temperaturas. En particular, en la industria de generación de energía eléctrica, el impacto económico del fenómeno de corrosión sobre la operación de una planta representa costos muy elevados derivados del mantenimiento, reemplazo de energía y de pérdidas por falta de producción cuando la unidad debe ser sacada de servicio. Se ha reportado(2) que la corrosión es la causa del 27% de las fallas de materiales que se presentan en las plantas productoras de electricidad. Para dar una idea de la relevancia de este problema, en el caso de la industria de generación eléctrica de los Estados Unidos, se ha estimado que la corrosión en las plantas generadoras de vapor agrega 10% al precio de la electricidad, lo cual significa un impacto importante sobre su costo. La magnitud de este incremento es el resultado de la erogación de 3 billones de dólares por año en costos adicionales de operación y mantenimiento, ya que la corrosión es la responsable de aproximadamente 50% de las salidas forzadas de las plantas(3). Una de las fracciones más importantes de este costo es la que involucra la utilización de energía de reemplazo cuando la planta debe ser sacada de operación para reparar una falla. Al respecto, se ha estimado(4) que el costo por este concepto, sin considerar los gastos asociados a reparación y el reemplazo de materiales, es de un millón de dólares por cada tres días que una planta de 500 MW se encuentra fuera de servicio, mientras que por otra parte se estimó que el costo total por una salida de operación de una planta de 1000 MW es de 600,000 dólares por día(2).

La caldera es uno de los sistemas de esta industria más afectados por la corrosión, ya que ésta causa la degradación severa de los componentes metálicos que operan a temperaturas elevadas en ambientes muy agresivos que contienen ciertos contaminantes derivados del combustible. En particular, uno de los factores que ha limitado la temperatura de diseño de las calderas para generación de electricidad que utilizan combustibles fósiles y que, por lo tanto, es un obstáculo importante para incrementar su eficiencia térmica, es el ataque sufrido por los materiales del sobrecalentador, recalentador(5) y en menor frecuencia el sistema de combustión(6) a causa de los depósitos formados a partir de los productos de combustión y de atmósferas muy agresivas.

La combustión del aceite residual del petróleo (combustóleo) es un factor importante en el desarrollo de nuevos materiales para caldera. El exceso de aire durante el proceso de combustión aumenta la oxidación a alta temperatura de sobrecalentadores y recalentadores, acelerada por compuestos de vanadio y azufre. Esta condición también incrementa la generación de  $\text{SO}_3$  y por lo tanto se favorece la corrosión por ácido sulfúrico en zonas de baja temperatura de la caldera. Por otro lado, la operación con bajas cantidades de aire es posible si el sistema de combustión está bien diseñado y en buenas condiciones, de otra manera se pueden generar partículas parcialmente quemadas, disminuyendo con esto la eficiencia de la caldera y favoreciendo la degradación de sus componentes debido a un proceso de carburización.

La degradación de los componentes del sistema de combustión aumenta el exceso de oxígeno requerido para su operación bajo condiciones aceptables, favoreciendo la corrosión a alta y baja temperatura de los materiales de la caldera. El problema se incrementa con un aumento de la viscosidad, asfaltenos y el contenido de vanadio y azufre en el combustóleo. La experiencia acerca del quemado de combustibles pesados mexicanos muestra que la degradación del sistema de combustión ha sido un viejo problema aún usando las mejores aleaciones con alto contenido de cromo.

El sistema de combustión en el que estuvieron instalados los componentes estudiados es de tipo tangencial y cuenta con 16 quemadores distribuidos en las esquinas en 4 niveles. Los quemadores de los niveles superiores (3° y 4°) fueron los que mostraron mayor daño. Las condiciones de operación típicas de esta caldera son: máxima capacidad durante el día y de 60 a 70% durante la noche. El material de los estabilizadores de flama es acero inoxidable 18Cr-8Ni(304). Las toberas de aire fueron construidas con aleaciones Fe-26Cr (446) y Fe-35Cr-25Ni (HH). La caldera usa combustóleo con alto contenido de azufre, vanadio y asfaltenos.

Las piezas de los estabilizadores de flama y las toberas de aire fueron cortadas y preparadas con el fin de analizarlas metalográficamente y realizar pruebas de microdureza, también se realizaron estudios de microscopia electrónica de barrido (SEM) y los sistemas EDS y WDS. El análisis de los productos de corrosión se realizó mediante análisis químico elemental y análisis por difracción de rayos X.

**Objetivo:**

El propósito de este trabajo fue el de investigar los mecanismos de degradación involucrados en la corrosión severa que experimentan los componentes del sistema de combustión de una caldera con capacidad de generación de 350 MW. Dichos componentes estuvieron operando durante un año, que es el periodo entre mantenimientos en estas calderas. Este trabajo se enfocó en investigar los mecanismos de degradación en estabilizadores de flama y toberas de aire, por ser los componentes que presentaron un notorio daño.

**Referencias:**

- 1) Alberto Jardón Benítez, "Investigación de los Cambios Microestructurales en los Tubos de Acero AISI 347H Carburizados en Operación", Tesis de Maestría, Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico-CENIDET, Cuernavaca Morelos, Enero de 1997.
- 2) E. Somm, W. Schlachter, A. Schwarzenbach, "Power Generating Equipment", Corrosion in Power Generating Equipment, M. O. Speider & A. Atrens, Plenum press, Pags 3-23, 1983.
- 3) B. C. Syrett, "Corrosion Control in Electric Power Plants", Materials Performance, Agosto-1992, Pags 52-62.
- 4) R. B. Dooley, W. P. McNaughton, "The Analysis and Mitigation of Boiler Tube Failures", Theory and Practice, Vol 3, "Steam Touched Tubes", EPRI REPORT TR-105261, Electric Power Research Institute, 1996.
- 5) L. D. Paul, R. R. Seeley, "Oil-Ash Corrosion –A Review of Utility Boiler Experience", Corrosion '90, Paper 267, Houston, TX, NACE y en Corrosion, Vol 47, No 2, 1991, Pags 152-159.
- 6) D.López-López, J. Castrejón, A. Wong-Moreno, B. Campillo and L. Martinez, "High Temperature Corrosion of Fuel Oil Burner Components", Corrosión '99, Paper 71, Houston, TX, NACE .

## CAPITULO 2

### GENERALIDADES

#### ***2.1 Sistema de combustión.***

La combustión es un proceso que permite la combinación rápida de oxígeno con un combustible, resultando en una liberación de calor(1). El aprovechamiento de este calor liberado nos permite, en una caldera, generar vapor a alta temperatura y presión mediante el cual podemos generar otro tipo de energía, como mecánica o eléctrica entre otras con la ayuda de equipos y dispositivos como medio para conseguir dicha transformación. El buen funcionamiento del sistema de combustión es el primer paso en una serie de etapas que nos llevan a una buena eficiencia en la relación consumo de combustible-producción de vapor de calidad.

#### ***2.1.1 Sistema de combustión tangencial.***

Las unidades generadoras de vapor se pueden clasificar de acuerdo a la ubicación de los quemadores en el hogar, en generadores de tipo frontal y de tipo tangencial.

Los quemadores tangenciales, al igual que las toberas ajustables de aire, así como los ductos de suministro de aire para la combustión, se encuentran instalados en las esquinas del hogar. Durante su operación normal, tanto el aire como el combustible forman un ciclón de flamas en el centro del hogar, como se observa en la Figura 2.1.

Los quemadores tienen toberas de aire auxiliar (secundario) y de aire de combustión principal (primario), estos quemadores están instalados en cada esquina del hogar (la unidad es de gran capacidad, usualmente tienen 16 quemadores, cuatro quemadores por esquina en el caso bajo estudio), con su eje definiendo una línea tangente a un círculo imaginario en el centro del hogar(2).

El combustible atomizado y el aire de los quemadores producen un efecto ciclónico en el hogar, que ayuda a realizar en forma eficiente y rápida la mezcla de aire de combustión con el combustible, siendo lo anterior, uno de los factores principales para obtener combustión completa.

Cada quemador está provisto de un piloto que se encuentra adyacente al quemador, además de un detector de flama en su parte superior.

El quemador se compone de tres compartimientos de aire, uno para aire principal de combustión y dos para aire auxiliar, localizados arriba y abajo del compartimiento de aire principal. A la entrada de cada compartimiento de aire se localiza una compuerta distribuidora que regula el flujo de aire que entra al hogar. Cada compartimiento del aire contiene las toberas inclinables que tienen del lado del hogar un material resistente al calor. Estas toberas pueden ser inclinadas hacia arriba o hacia abajo 30 grados ya sea en forma manual o automática.

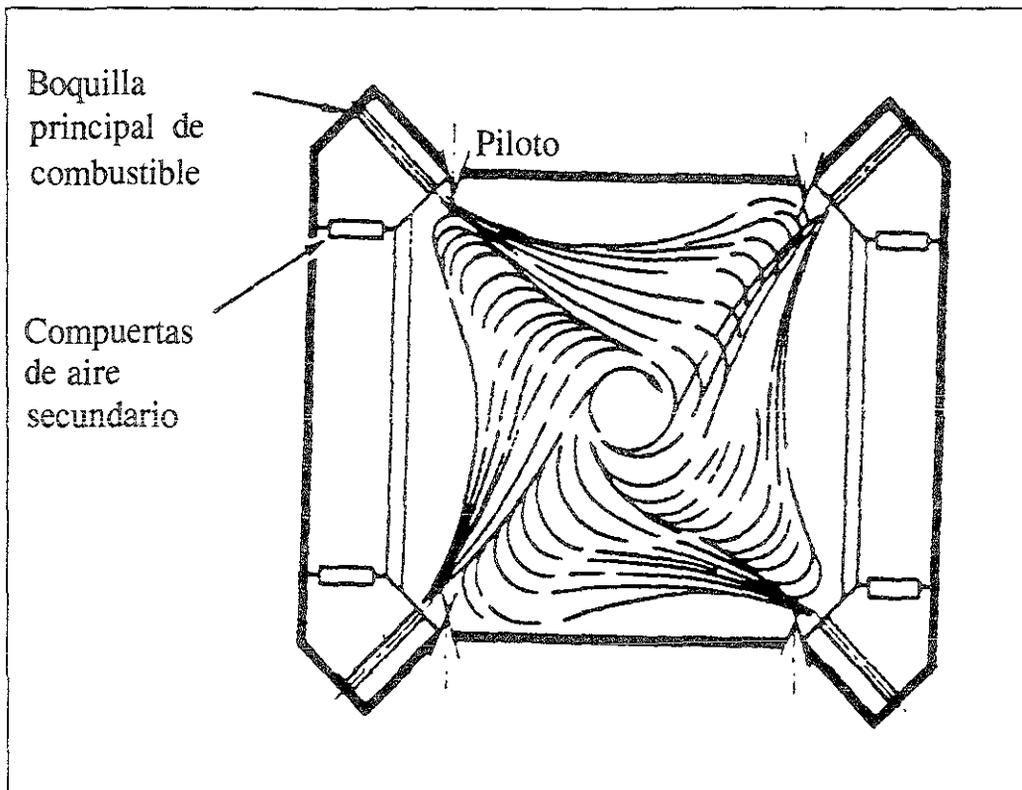


FIGURA 2.1  
Patrón de flama tangencial(2).

Las compuertas de las cajas de aire distribuyen éste a los diferentes compartimientos y además permiten regular los flujos de aire, con el objeto de tener la mezcla más adecuada de aire y combustible atomizado en el hogar del generador. El total del flujo de aire es suministrado por los ventiladores de aire forzado y la cantidad es controlada por las puertas de succión de los mismos ventiladores.

#### Estabilizador de flama.

El estabilizador de flama se encuentra localizado en el compartimiento de aire principal unido al cañón de atomización de combustible. La Figura 2.2 muestra

esquemáticamente un estabilizador de flama y las toberas de aire arriba y abajo de éste.

La función del estabilizador es la de crear una zona de baja presión frente a la ficha de atomización del combustible, formando así una zona de recirculación de gases de combustión lo suficientemente amplia, simétrica e intensa para asegurar un buen mezclado entre el aire de combustión y el combustible atomizado. La zona de recirculación creada por el estabilizador es de gran importancia, porque ésta permite que los gases de combustión regresen y circulen cerca de la ficha de atomización, lo que ocasiona que las fracciones más volátiles del combustible se evaporen, lo anterior permite formar un frente de flama bien definido, lo que asegura en parte que el generador de vapor tenga una buena combustión y por consiguiente una mayor eficiencia térmica.

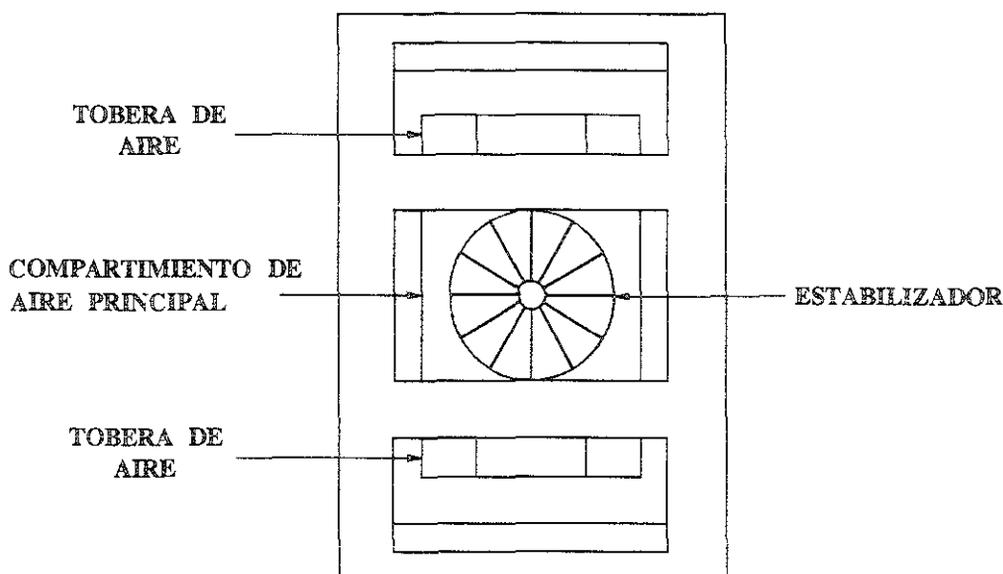


FIGURA 2.2  
Vista frontal del compartimiento del quemador tangencial(3).

**Tobera de aire.**

Están localizadas arriba y abajo del estabilizador, por aquí circula el aire secundario que ayuda a completar la combustión de la mezcla combustible-aire que se forma con el aire primario y el combustible que sale de la ficha de atomización. La Figura 2.2 ilustra la ubicación de las toberas de aire respecto de los estabilizadores de flama.

### **2.1.2 Problemas de corrosión en los quemadores.**

Debido principalmente a las altas temperaturas que alcanzan y al ambiente corrosivo en el que se encuentran(4) los quemadores de este tipo presentan un paulatino deterioro de las toberas inclinables y de los estabilizadores de flama durante su operación normal, lo que obliga a reemplazar estas partes periódicamente (típicamente cada 4 años). Durante los últimos años, y debido a las características de los combustibles que se utilizan actualmente en el país, dicho deterioro se ha venido acelerando de modo tal, que la reposición de toberas y estabilizadores de flama debe realizarse en periodos en muchos casos menores a 18 meses.

Al mismo tiempo, un número importante de este tipo de generadores de vapor presentan problemas de combustión. Esto es, para quemar completamente el combustible deben operar con excesos de aire relativamente altos(5,6), lo que implica tanto disminución en la eficiencia térmica como aumento de los problemas de corrosión en altas y en baja temperatura. Ambos aspectos se complementan y potencian, ya que a medida que el deterioro de las toberas y estabilizadores de flama avanza, se hace necesario operar con excesos de aire aún mayores.

La presencia de asimetrías importantes en el perfil de velocidades del aire que sale de cada una de las toberas, en el plano horizontal(7), trae como consecuencia la aparición de zonas de recirculación y separación de flujo dentro y fuera del ducto de aire, lo que determina una alta probabilidad de que las flamas se acerquen al quemador produciendo recalentamientos y depositando productos corrosivos sobre sus partes metálicas. Este hecho constituye una de las causas importantes del deterioro prematuro observado y coincide con el hallazgo de compuestos de vanadio en las superficies de las toberas deterioradas(4).

Se han realizado diversos estudios sobre el perfil de flujo generado por los estabilizadores de flama de diversos quemadores de calderas de 300 y 158 MW, encontrándose que se producen zonas de recirculación débiles y con tendencia a el recargamiento hacia los lados del quemador(3). Los de las unidades de 158 MW resultan poco refrigerados, lo que explica su rápido deterioro. Los de 300 MW están mejor refrigerados, pero su zona de recirculación es muy pequeña por lo que las flamas deben resultar poco estables, oscilantes y con dificultades para su ignición.

En un estudio realizado en el Instituto de Investigaciones Eléctricas(8) se analizó la influencia del acercamiento de flama a los componentes del quemador, se menciona que esta situación trae como consecuencia el recalentamiento de las piezas que permite su degradación acelerada. En este mismo estudio se recomienda el acero inoxidable ferrítico 446 como el más resistente a la oxidación para este tipo de piezas.

### **2.2 Materiales resistentes a alta temperatura.**

Un material candidato para servicio a altas temperaturas necesita tener alta resistencia mecánica y resistir la oxidación u otros procesos de corrosión. Los aceros inoxidables y superaleaciones, base níquel o cobalto son las que más comúnmente se

utilizan. Los materiales cerámicos han encontrado más aplicaciones para temperaturas por arriba de 870 °C. La mayoría de estos últimos se basan en el carburo de silicio, nitruro de silicio y otros óxidos cerámicos. Datos sobre la corrosión de cerámicos a alta temperatura no se disponen abundantemente(9).

Existen varios materiales compuestos disponibles para aplicaciones específicas a altas temperaturas, a menudo donde la resistencia mecánica y a la corrosión son muy importantes. Estos incluyen aleaciones endurecidas por dispersión para aplicaciones aeroespaciales, ejemplos comunes son el óxido de ytrio dispersado en aleaciones base níquel y alúmina en aleaciones de aluminio. Estos materiales son producidos de manera efectiva mediante técnicas de aleado mecánico(9).

Los compuestos intermetálicos son principalmente intermediarios entre aleaciones metálicas convencionales y cerámicos. Estos materiales tienen altos esfuerzos de cedencia. Los intermetálicos típicos incluyen Ni<sub>3</sub>Al, NiAl, Ti<sub>3</sub>Al y Ni<sub>3</sub>Si. El aluminio y el silicio, cada uno contribuyen a la formación de capas de óxido adherentes a elevadas temperaturas. Estos materiales son de especial interés en la industria aeroespacial, pero pueden encontrar aplicación en cualquier otro lugar(9).

La Tabla 2.1 es una lista representativa de algunas aleaciones para aplicaciones a elevadas temperaturas. El cromo es el elemento primordial que provee de la resistencia a la corrosión a temperaturas que no excedan los 950 °C durante largos periodos de tiempo. Si se exceden las condiciones anteriores, el cromo puede vaporizarse y liberar CrO<sub>3</sub> en lugar de formar la barrera de óxidos rica en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que se espera o en su defecto la formación de una espínela del tipo (M<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

El aluminio provee excelente resistencia a la oxidación debido a la formación de capas de óxido de aluminio. Estas son termodinámicamente más estables que las de óxido de cromo y presentan una menor tendencia a evaporarse. Cuando el cromo y el aluminio están presentes en una aleación, ellos competirán para formar la capa superficial. Para algunos rangos de composición, por ejemplo 5% de aluminio y alrededor de 5% de cromo, la alúmina se desarrolla preferencialmente que el óxido de cromo. Algunas aleaciones formadoras de alúmina son: la aleación 601 y la aleación Haynes 214(9).

El silicio al igual que el aluminio, actúan conjuntamente con el cromo para mejorar la resistencia de la capa de óxido en ambientes agresivos. Los óxidos que contienen sílica (SiO<sub>2</sub>) actúan como barreras y las aleaciones que contienen alrededor de 2.5 a 3.5% de silicio (por ejemplo la aleación RA 85H y HR 160) han encontrado aplicaciones útiles en ambientes carburizantes y sulfidantes(9).

Los elementos de las tierras raras, tipificados por el ytrio, cerio y lantano, mejoran la adherencia de la capa de óxido a elevadas temperaturas. Las capas superficiales son más resistentes al desprendimiento en ciclado térmico, y por lo tanto las velocidades de oxidación se reducen. Aleaciones que incluyen hierro-cromo-aluminio e ytrio son el Incoloy MA956 y la aleación 214. La presencia de los elementos de las tierras raras favorece el desarrollo de una capa de óxido más resistente, que

**TABLA 2.1**  
**Aleaciones para alta temperatura - Composición**  
**nominal(% en peso)(9).**

Aleación	No. UNS	Fe	Ni	Co	Cr	Mo	W	Al	Si	C	Otros
9Cr-1Mo	S50400	Bal			9	1			0.5	0.12	
Tipo 304	S30400	Bal			19				0.75	0.08	
Tipo 316	S31600	Bal	9		17	2			0.75	0.08	
Tipo 317	S31700	Bal	12		18	3			0.75	0.08	
Tipo 309	S30900	Bal	13		25				0.5	0.15	
Tipo 310	S31000	Bal	20		25				0.5	0.15	
Tipo 321	S32100	Bal	10		18				0.5	0.05	0.4 Ti
Tipo 347	S34700	Bal	11		18				0.5	0.05	0.04 Nb
Tipo 410	S41000	Bal			12					0.1	
Tipo 430	S43000	Bal			17				0.4	0.1	
Tipo 446	S44600	Bal			25				0.8	0.2	
E-Brite	S44627	Bal			26	1				0.01	0.1 Nb
RA 85H		Bal	14.5		18.5			1	3.5	0.2	
Tipo HH	J93503	Bal	12		25				1.4	0.4	
Tipo HK	J94224	Bal	20		25				1.5	0.4	
Tipo HP		Bal	35		25				1.6	0.4	1.5 Nb
Tipo HT	J94605	Bal	34		17				1.2	0.4	
IN-519		Bal	24		24				1.5	0.35	1.5 Nb
RA 330	N08330	Bal	34		19				1.2	0.05	
Fecralloy		Bal			16			4.7		0.02	0.3 Y
Incoloy DS		Bal	37		18				2.2	0.03	
Alloy 800	N08800	Bal	32		21			0.2	0.4	0.04	0.4 Ti
Alloy 800H	N08810	Bal	32		21			0.2	0.4	0.1	0.4 Ti
Haynes 556	R30556	Bal	20	18	22	3	2.5	0.2	0.4	0.1	0.6 Ta, 0.02 La
Multimet	R30155	Bal	20	20	21	3	2.5		1	0.08	1 Nb/Ta
Alloy 718	N07718	18.5	Bal	1	19	3		0.5	0.35	0.08	5.1 Nb/Ta, 1 Ti
Alloy 600	N06600	8	Bal		16				0.3	0.06	
Alloy 601	N06601	14	Bal		22			1.4	0.2	0.03	0.2 Ti
Nimonic 75	N06075	2.5	Bal		19.5					0.12	0.4 Ti
Nimonic 80A	N07080	1.5	Bal	1	19.5			1.4		0.05	2.25 Ti
Nimonic 90	N07090	1.5	Bal	17	19.5			1.4		0.06	2.4 Ti
Nimonic 105			Bal	20	15	5		4.7		0.08	1.2 Ti
Inconel 617	N06617		Bal	12	22	9		1.2	0.2	0.07	0.4 Ti
Alloy IN-657	N07765	Bal			50					0.03	1.5 Ti
Inconel 690	N06690	9	Bal		29				0.4	0.03	
Haynes 214		3	Bal		16			4.5	0.1	0.03	0.02 Y
INC MA 754			Bal		20			0.3		0.05	0.6 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0.5 Ti
INC MA 956		Bal			20			4.5			0.5 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0.5 Ti
Haynes 230	N02230	3	Bal	5	22	2	14	0.3	0.4	0.1	0.02 La
RA 333	N06333	18	Bal	3	25	3	3		1.25	0.05	
Alloy R-41	N07041	5	Bal	10	18	9		1.5	0.5	0.08	3Ti
Alloy 263	N07263	1	Bal	20	20	6		0.5	0.4	0.06	2Ti
Haynes HR-160		4	Bal	27	28				2.75	0.05	
Alloy 625	N06625	3	Bal		22	9		0.2	0.2	0.02	3-5 Nb/Ta, 0.3 Ta
Hastelloy N	N10003	5	Bal		7	17			1	0.06	0.3 Cu
Hastelloy S	N06635	2	Bal	1	16	14	0.8	0.2	0.5	0.02	0.05 La
Alloy X	N06002	18	Bal	2	22	9	0.5	0.2	0.5	0.15	0.15 Ti
Waspalloy	N07001	2	Bal	14	19	4		1.5		0.08	3 Ti
Alloy 25	R30605	2	10	Bal	20		15		0.4	0.1	
Alloy 150		18	1	Bal	27				0.3	0.06	
Alloy 188	R30188	2	22	Bal	22		14		0.4	0.1	0.04 La
Alloy 6B		3	3	Bal	30	1.5	4.5		2.0	1.2	

retrasa la oxidación y otros procesos de corrosión a altas temperaturas tal como la sulfidación(10).

La historia térmica es crítica, la duración de esta influye notablemente sobre el comportamiento del material. Los ambientes corrosivos dan lugar a degradación que introduce cambios metalúrgicos, haciendo a el material débil a la temperatura de operación. El proceso de fabricación es muy importante.

### **2.2.1 Aceros inoxidables ferríticos.**

Los aceros inoxidables son aleaciones base hierro que contienen como mínimo, un 12% de cromo, bajo contenido en carbono y porcentajes variables de níquel, titanio, vanadio y otros(11).

Los aceros inoxidables ferríticos presentan una microestructura de ferrita ( $\alpha$ ) con una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc), con cantidades variantes de cromo desde 14.5% a 27%. El cromo es un estabilizador férrico, por lo tanto, la estabilidad de la estructura ferrítica aumenta con el contenido de cromo(12).

Los aceros inoxidables ferríticos son magnéticos y conservan su estructura básica hasta su punto de fusión si están presentes suficiente cromo y molibdeno. En la condición de recocido, la resistencia de estos aceros es aproximadamente 50% mayor que la de los aceros al carbón(13).

Los aceros inoxidables ferríticos son utilizados típicamente donde se requiere resistencia moderada a la corrosión y donde la tenacidad no es una mayor necesidad. También son utilizados donde la corrosión por cloruros puede ser un problema, por que ellos tienen alta resistencia a este tipo de corrosión(13).

Cuando la temperatura de servicio está por arriba de 640 °C, los aceros inoxidables ferríticos, cuya estructura es cúbica centrada en el cuerpo, pierden drásticamente su resistencia mecánica. A estas temperaturas, se prefieren las aleaciones con estructura cúbica centrada en las caras debido a su mayor resistencia a la deformación en caliente (creep).

La resistencia a la corrosión y oxidación de los aceros inoxidables ferríticos está directamente relacionada a su contenido de cromo. Los grados de bajo cromo como el 405 y el 409 se usan principalmente en aplicaciones funcionales que requieren resistencia a la corrosión moderada. Los aceros con 17% de cromo, como el 430, 434 y 436, tienen buena resistencia a la corrosión en condiciones atmosféricas y por lo mismo son utilizados en aplicaciones decorativas. Los grados de alto cromo como el 442 y el 446 son utilizados primordialmente a altas temperaturas debido a su gran resistencia a la oxidación.

---

### **Aceros inoxidable ferríticos con 22 a 27% de cromo.**

Los tipos 442 y 446 se ubican en este grupo, pero solamente el 446 tiene aplicaciones industriales significativas. El acero 446 tiene muy buena resistencia a la oxidación y es utilizado casi exclusivamente en altas temperaturas, donde los esfuerzos no son significativos, puesto que su resistencia mecánica es bastante baja(14).

#### **Crecimiento de grano.**

En muchos aceros inoxidable ferríticos el crecimiento de grano es muy rápido. Debido a la gran movilidad atómica en estructuras ferríticas, ellos muestran mayor rapidez de crecimiento de grano a temperaturas más bajas que los aceros inoxidable austeníticos(15,16) a menudo empezando el crecimiento a 600 °C, comparado con cerca de 900 °C para los aceros austeníticos.

Si en los aceros tratables térmicamente, como los aceros al carbón, se presenta crecimiento de grano por algún accidente o por circunstancias inevitables, este puede rectificarse calentando el acero justo por arriba de su temperatura de transformación, donde se formarán granos finos de austenita. La austenita formada se descompondrá en finos granos de ferrita al enfriarse. Pero los aceros inoxidable ferríticos son ferríticos a toda temperatura: su tamaño de grano se incrementa al incrementarse la temperatura, y ellos no sufren transformación. Los únicos medios para refinar el tamaño de grano de un acero inoxidable ferrítico es por trabajado en frío y posterior recocido.

Los problemas asociados con el crecimiento de grano son muy claros en piezas de gran espesor para los que la reducción y recristalización no son factibles. Con un tamaño de grano grande se presenta una pérdida de ductilidad.

#### **Fragilización a 475 °C.**

La exposición de los aceros inoxidable ferríticos en el rango de temperaturas de 400 a 565 °C o a un enfriamiento lento a través de dicho rango dará un incremento en la dureza y su correspondiente pérdida de ductilidad. Esta fragilización llega a ser más severa con altos contenidos de cromo. Los aceros con un 13% de cromo son poco susceptibles. Para aceros con más de 18% de cromo el inicio de la fragilización es lo suficientemente rápido para requerir grandes velocidades de enfriamiento desde la temperatura de recocido a fin de asegurar una ductilidad óptima.

Por muchos años la causa de la fragilización a 475 °C era algo completamente desconocido. Ahora se acepta que esto está asociado con la precipitación de una fase coherente y muy fina rica en cromo y de estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc).

## **Sensibilización.**

El problema de la sensibilización es probablemente más familiar en los aceros inoxidable austeníticos. Sin embargo, la sensibilización de los aceros inoxidable ferríticos también es algo común, aunque las circunstancias bajo las cuales se presenta en uno y otro tipo de aceros son completamente diferentes. En la condición sensibilizada los aceros serán atacados en sus fronteras de grano por los medios corrosivos, cuando en condiciones normales esto se tolera.

En los aceros inoxidable ferríticos la sensibilización se induce por un rápido enfriamiento desde temperaturas por arriba de 925 °C. De aquí que su mayor presencia esté registrada en zonas adyacentes a soldadura.

Con grandes contenidos de cromo y altas temperaturas, el  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  es el carburo estable, pero el  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  tiende a formarse con bajos contenidos de cromo(17). El nitrógeno presente forma principalmente  $\text{Cr}_2\text{N}$ (18), y tanto los carburos como los nitruros empiezan a disolverse calentando por arriba de 850 °C. La solución de estos es casi completa por arriba de 1100 °C.

## **Fragilización por fase sigma.**

Esto puede ser racionalizado hasta el punto en que la fase sigma ( $\sigma$ ), una fase dura y frágil, es identificable bajo el microscopio y por difracción de rayos X. Esta se forma fundamentalmente, a temperaturas entre 540 y 870 °C, iniciando su formación en las fronteras de grano. La Figura 2.3 muestra la región de temperatura y composición sobre la que la fase sigma se encuentra en equilibrio en el sistema binario hierro-cromo. El diagrama muestra que no podemos esperar el desarrollo de esta fase con contenidos de cromo por abajo de 14-15%. Sin embargo, la fragilización puede ocurrir aún con contenidos de cromo más bajos si la composición incluye molibdeno, titanio, niobio u otros elementos que favorecen su formación.

La fase sigma toma largo tiempo para formarse algo que no es usual de un tratamiento térmico.

Si la fragilización por fase sigma se presenta, ésta puede ser removida por disolución a temperaturas por arriba de 900 °C. Se recomienda un enfriamiento acelerado a fin de evitar la fragilización a 475 °C.

## **Resistencia a la oxidación.**

La resistencia a la oxidación se incrementa con mayores contenidos de cromo. Por esta razón el acero 446 se usa principalmente a altas temperaturas, por arriba de 850 °C, en componentes que no están sometidos a grandes esfuerzos puesto que la resistencia mecánica de todos los aceros ferríticos a altas temperaturas es bastante baja. La resistencia a la oxidación de los aceros inoxidable ferríticos puede ser

mejorada por la adición de aluminio, tierras raras y silicio, en este orden de influencia decreciente.

### 2.2.2 Aceros inoxidables austeníticos(19).

Los aceros austeníticos inoxidables, así llamados debido a que ellos presentan la estructura gamma (fcc) a temperatura ambiente, son comúnmente designados por cifras representando sus contenidos de cromo y níquel, tal como 18-8 o 18-10 para los más comúnmente usados. Su relativa facilidad de fabricación e implementación, su ductilidad y excelente resistencia a la corrosión explican su uso en un amplio rango de aplicaciones. La gran estabilidad estructural de los aceros inoxidables austeníticos sobre un amplio rango de temperaturas los hace capaces de ser empleados en propósitos criogénicos, por ejemplo, en almacenamiento de gases licuados, y en equipos para altas temperaturas tal como intercambiadores de calor.

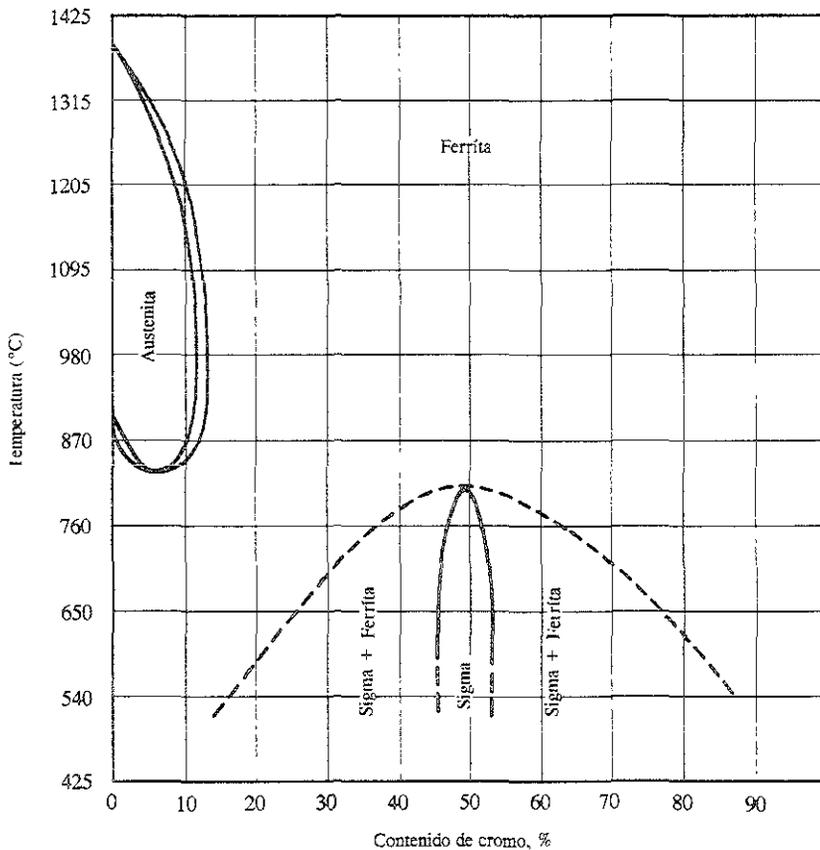


FIGURA 2.3

Región de la fase sigma ( $\sigma$ ) en el diagrama de fases hierro-cromo(20).

Como los aceros inoxidable ferríticos, los austeníticos no pueden ser endurecidos por temple a temperatura ambiente. Cualquiera que sea la velocidad de enfriamiento, la austenita no se transforma a martensita. Sin embargo, en ciertos aceros austeníticos inoxidables menos estables, una transformación parcial a martensita puede ser inducida por trabajado en frío. La soldadura, o exposición prolongada en el rango de 425 a 800 °C puede promover sensibilización que trae como consecuencia la corrosión intergranular en aceros inoxidables austeníticos con alto contenido de carbono, mientras que las fases intermetálicas tal como la fase sigma se pueden precipitar en aceros con alto contenido de cromo y molibdeno, originando fragilización a temperatura ambiente.

El níquel se adiciona a los aceros a Fe-Cr para estabilizar la estructura austenítica (fcc). La estructura austenítica es inherentemente más fuerte y más resistente a la deformación en caliente que la ferrita(21). Los aceros austeníticos de la serie 300 han sido utilizados ampliamente en aplicaciones a altas temperaturas en diversas industrias. Estas aleaciones exhiben mayor resistencia mecánica a elevadas temperaturas que los aceros inoxidables ferríticos. Además no sufren la fragilización a 475 °C ni problemas de ductilidad en secciones de gran espesor en zonas afectadas por el calentamiento, como los aceros inoxidables ferríticos. Sin embargo, algunos aceros inoxidables austeníticos pueden sufrir significativa pérdida de ductilidad o fragilización debido a exposición durante mucho tiempo a temperaturas intermedias (549 a 800 °C) como resultado de la formación de fase sigma(22-24).

El efecto de los diferentes elementos aleantes sobre la estabilidad de la microestructura, y sobre las propiedades mecánicas a alta y baja temperatura, formabilidad, soldabilidad y resistencia a la corrosión, ha conducido al desarrollo de un gran número de diferentes aceros inoxidables austeníticos industriales.

### **Tipos principales de aceros austeníticos inoxidables.**

Los diferentes tipos de aceros inoxidables austeníticos pueden ser divididos en la siguiente clasificación:

- Los grados básicos 18-10 que contienen 0.02 a 0.15% de C, cuya sensibilidad causante de la corrosión intergranular depende de su contenido de carbono.
- Aleaciones con adiciones de titanio y niobio para estabilizarlos contra corrosión intergranular.
- Aceros con bajo contenido de níquel para promover el endurecimiento por trabajado en frío.
- Aceros con altos contenidos de níquel para aplicaciones criogénicas y para incrementar factibilidad de estampado
- Aceros altamente resistentes que contienen nitrógeno.
- Aleaciones en que el níquel es parcialmente reemplazado por manganeso.
- Aceros que contienen molibdeno y algunas veces cobre para mejorar la resistencia a la corrosión en general.
- Aceros que contienen silicio que mejora la resistencia a la oxidación a altas temperaturas.

- Aleaciones con resistencia a la deformación en caliente, debido a las adiciones de N, Mo, W, V, Ti, Nb, o B.
- Aceros para electrodos de soldadura.
- Aleaciones que contienen elementos tal como azufre, selenio o cobre para mejorar la maquinabilidad.

### **Sensibilización.**

El mayor peligro en los aceros austeníticos es la posibilidad de sensibilización. Esto es más común en los aceros austeníticos que en los ferríticos y debemos señalar inmediatamente que el tratamiento térmico que elimina la sensibilización en un acero ferrítico deberá hacerlo con los aceros austeníticos.

El fenómeno de la sensibilización se observó por primera vez en las zonas afectadas por el calor en soldaduras de aceros inoxidable austeníticos. A distancias a partir de la soldadura correspondiente a una temperatura de 540 a 730 °C durante la operación, el material soldado mostró efectos de corrosión catastrófica. La sensibilización puede ser producida por calentamiento prolongado o por enfriamiento lento pasando por el rango de la temperatura crítica. Estudios de las regiones afectadas revelan que las fallas son intercristalinas como consecuencia de la sensibilización.

Cuando los aceros austeníticos son calentados entre 425 y 815 °C, el comportamiento subsecuente en ambientes corrosivos está relacionado con ataque intergranular. Esto indica que se ha sensibilizado. La Figura 2.4 muestra las curvas de precipitación del carburo  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  para el acero 304. La cinética muestra una curva de comportamiento en forma de "C" con la velocidad de precipitación más alta entre 800 y 900 °C(20). En otra información se indica que la temperatura más crítica se puede presentar desde los 650 °C.

Diversos estudios sobre la causa de la sensibilización han publicado que ésta es el resultado del agotamiento de cromo en la región adyacente a las fronteras de grano. El cromo y el carbono, originalmente distribuidos a través de toda la estructura austenítica, se combinan para formar el carburo de cromo ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ). La temperatura a la que empieza a acelerarse rápidamente esto es del orden de 650 °C: a temperaturas inferiores la velocidad de difusión de los átomos es mucho menor; a temperaturas mucho mayores lo que se presenta es un proceso de descomposición de los carburos de cromo. La precipitación de los carburos ocurre más rápidamente en las fronteras de grano. El carbón es un átomo pequeño y difunde rápidamente a través del cristal de la austenita; el cromo es un átomo más grande y por tanto difunde mucho más lentamente. Por lo tanto, mientras que los átomos de carbón emigran a las fronteras de grano desde todos los puntos del cristal, el cromo se agota en regiones localizadas y cercanas a las fronteras de grano, formando una envoltura de material pobre en cromo. Esta región es por lo tanto susceptible a la corrosión.

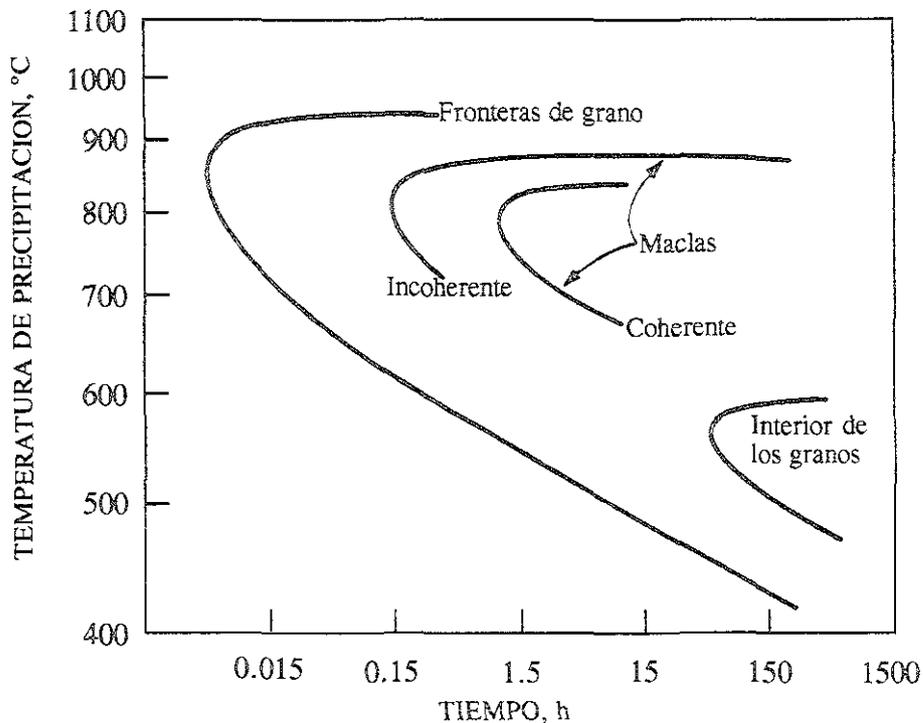


FIGURA 2.4

Cinética de precipitación de los carburos  $M_{23}C_6$  en un acero inoxidable 304 con 0.05% de carbono y templado desde 1250 °C(20).

La sensibilización puede ser evitada mediante algún método apropiado. Algunos métodos normalmente utilizados son:

- El acero sensibilizado puede ser recalentado a temperaturas en las que los carburos se disuelven (por arriba de 1090 °C), posteriormente se enfría rápidamente.
- El uso de aceros de muy bajo carbono, así la formación de carburos se reduce al mínimo y por lo tanto la zona con agotamiento de cromo es también muy pequeña. Los aceros 304L y 316L fueron creados con ese fin.
- La adición de elementos que tienen tendencia preferencial a formar carburos. Estos elementos son el titanio y el niobio. Cuando el acero austenítico es calentado en el rango de temperaturas que provocan la sensibilización, el carbono no se combina con el cromo y sí lo hace con los elementos estabilizadores, evitando con esto el agotamiento de cromo en las fronteras de grano.

#### Formación de fases Sigma, Chi y Leaves.

La fase sigma es un compuesto intermetálico con una estructura cristalina tetragonal compleja. A temperatura ambiente esta fase es dura, frágil y no magnética.

Mientras que los aceros Cr-Ni (18-8) son prácticamente inmunes a la formación de fase sigma, los grados de alto cromo son propensos a la formación de fase sigma ( $\sigma$ ). El acero 310, que contiene 25% de cromo, es propenso a la formación de la fase sigma cuando es expuesto a temperaturas en el rango de 590 a 870 °C. Algunos elementos promueven la formación de fase sigma mientras que otros tienden a retardarla. Los elementos que promueven la formación de la fase sigma son molibdeno, silicio, vanadio, tungsteno, titanio y niobio. El carbono, nitrógeno y níquel en grandes porcentajes retardan su formación. La formación de fase sigma da como resultado la reducción de la tenacidad de los aceros a temperatura ambiente.

El rango de temperatura y el tiempo necesario para formar fase sigma varía con la composición de los aceros. En los aceros comerciales el rango de temperatura es 590 a 870 °C. En los aceros 316 y 317, que contienen molibdeno, forman fase sigma aun cuando el contenido de níquel o nitrógeno es lo suficientemente alto para asegurar una estructura completamente austenítica.

La fase chi ( $\chi$ ) es muy similar a la fase sigma; es dura, frágil y no magnética pero tiene una estructura cristalina diferente. La fase chi se forma en aceros que tienen alto contenido de molibdeno, tal como el acero 317.

La fase leaves ( $\eta$ ) se forma preferencialmente, en comparación con la fase sigma, cuando están presentes el titanio o el niobio. Los aceros 321 y 347 son susceptibles a la precipitación de esta fase.

### **Acero inoxidable 304.**

Este acero comprende más de la mitad de la producción total de los aceros inoxidables. De hecho el acero 304 es el más utilizado de los aceros inoxidables y es usado en una infinidad de aplicaciones, desde propósitos simples hasta tecnología sofisticada como reactores nucleares y aplicaciones criogénicas.

Aunado a sus excelente resistencia a la corrosión, este acero ofrece excelente formabilidad, incluyendo soldabilidad. El acero 304, para el cual la especificación AISI indica un 0.08% como máximo de carbono, ahora se está produciendo con un contenido de carbono mucho más bajo, del orden de un 0.04%. Este último proceso se realiza con el fin de tener un acero que sea menos susceptible a la sensibilización.

### **2.2.3 Otros aceros inoxidables.**

#### **Martensíticos.**

Los aceros inoxidables martensíticos (Fe-Cr-C) presentan una microestructura de solución sólida intersticial de carbón en hierro sin difusión. Su composición es básicamente de 11.5 a 18% de Cr y 0.015 a 1.2% de C. La fase austenítica puede ser transformada por deformación mecánica y fuera del equilibrio por tratamiento térmico, en dos tipos de martensita. La primera es de estructura hexagonal compacta (hcp),

llamada martensita- $\epsilon$ , y la segunda de estructura tetragonal de cuerpo centrado (si el contenido de carbón no es suficientemente alto), llamada martensita- $\alpha'$ , mucho más estable.

Nuevas familias de aceros inoxidable han sido creadas en las últimas décadas partiendo de los ferríticos, martensíticos y austeníticos, debido a la demanda de resistencia a la corrosión sin sacrificio de las propiedades mecánicas, como los endurecibles por precipitación, superferríticos, dúplex (fase ferrita-austenita), y superausteníticos.

### **Superferríticos.**

Contienen más de 25% de cromo, en ocasiones con adiciones de molibdeno y titanio. Se caracterizan por su alta resistencia a la corrosión localizada en cloruros. Los contenidos de carbón y nitrógeno son bajos (C menos de 30 ppm y N menos de 100 ppm). Presentan un efecto combinado de resistencia a la corrosión y esfuerzos mecánicos aplicados.

### **Endurecidos por precipitación.**

Desarrollan gran resistencia mecánica por tratamiento térmico de endurecimiento por precipitación (envejecido). Pueden ser martensíticos o austeníticos. Algunos aceros trabajados en frío facilitan la transformación. Contienen de 12 a 28% de cromo, 3 a 9% de níquel. El efecto de gran resistencia por tratamiento de envejecido es gracias a las adiciones de cobre, aluminio, niobio y titanio, los cuales se precipitan durante el proceso. Estos aceros no pueden ser trabajados a altas temperaturas o soldados, por la disolución inmediata de los precipitados. Tienen una resistencia a la corrosión similar a los aceros inoxidable cromo-níquel.

### **Dúplex.**

Están formados por la mezcla de fases ferríticas y austeníticas. Algunos presentan una matriz de ferrita, mientras otros presentan una matriz austenítica. Las nuevas aleaciones de aceros inoxidable dúplex presentan una mezcla de 50% fase ferrítica y 50% fase austenítica. La cantidad exacta de cada fase puede ser variada por la introducción de elementos estabilizadores de ferrita y austenita.

Su composición química es cercana a 20% en cromo, 8% en níquel, 2.5% de molibdeno y 1.5% de cobre. Son bajos en contenido de carbono (menos de 0.03%) y la microestructura dúplex que presentan los hace más resistentes a la sensibilización, evitando problemas de corrosión intergranular. Esta clase de aceros inoxidable han resuelto cierto número de problemas relacionados con corrosión y en particular con esfuerzos mecánicos aplicados. Últimamente este tipo de aceros han aumentado su concentración de cromo, disminuido su contenido de níquel y se les ha añadido nitrógeno.

## Superausteníticos.

Los aceros inoxidables superausteníticos contienen un alto porcentaje de cromo (20-27 %) y níquel (25-31%), cuentan algunas veces con la adición de nitrógeno, lo cual es una forma eficiente de mejorar las propiedades mecánicas sin disminuir la ductilidad y resistencia a la corrosión. Las propiedades aumentan a bajas temperaturas.

### 2.3 Procesos de corrosión a alta temperatura.

La corrosión a altas temperaturas juega un papel importante en la selección de material para la construcción de equipo industrial, así como la operación de los mismos. Entre las industrias que observan algún tipo de corrosión a altas temperaturas están:

- Aeroespacial y turbinas de gas.
- Tratamientos térmicos.
- Mineral y procesos metalúrgicos.
- Procesos químicos.
- Refinado y procesos petroquímicos.
- Cerámica, electrónica y la manufactura del vidrio.
- Automotriz.
- Pulpa y papel.
- Incineración de desechos.
- Generación de potencia a partir de combustibles fósiles.**
- Gasificación de carbón.
- Nuclear.

Los diferentes mecanismos de corrosión a altas temperaturas en los equipos que operan bajo alguna situación particular, son los siguientes:(25)

- Oxidación.
- Carburización y metal dusting.
- Sulfidación.
- Corrosión por depósitos de cenizas.
- Nitruración.
- Corrosión por halógenos
- Corrosión por sales fundidas.
- Corrosión por metales fundidos.

Aunque el tipo de corrosión encontrada dependerá propiamente del equipo de interés y del ambiente en el que está inmerso. Por ejemplo en tubos de reformadores en refinerías donde los altos niveles de hidrocarburos provocan carburización, da como resultado fallas posteriores (agrietamiento) por pérdida de las propiedades mecánicas del material, esto en combinación con el ciclado térmico a que están sometidos(9).

Cabe señalar que de todos los mecanismos de corrosión antes mencionados, los más frecuentes y por lo mismo más importantes que se presentan en las calderas

que queman combustóleo en las zonas de alta temperatura (recalentadores y sobrecalentadores) son: sulfidación y corrosión por depósitos de cenizas (pentóxido de vanadio, sulfato de sodio y óxido de sodio). La carburización, la oxidación catastrófica y la nitruración se suelen presentar con menos frecuencia aunque no por ello son menos importantes, y merecen un análisis detallado de sus mecanismos y las condiciones que les favorecen.

### **2.3.1 Oxidación**

La oxidación es la reacción de corrosión a altas temperaturas más importante. La oxidación ocurre en la mayoría de los procesos industriales. Los metales y aleaciones se oxidan cuando son calentados a altas temperaturas en aire o ambientes altamente oxidantes, tal como la combustión expuesta al medio ambiente con exceso de aire u oxígeno. La oxidación también puede llevarse a cabo en ambientes reductores (bajos potenciales de oxígeno). La mayoría de los ambientes industriales tienen suficiente actividad de oxígeno para permitir que la oxidación tome parte como una reacción de corrosión a altas temperaturas a pesar de ser otro el modo de corrosión predominante. De hecho las aleaciones a menudo cuentan con la reacción de oxidación para desarrollar una capa de óxido protectora para resistir el ataque a corrosión como sulfidación, carburización, corrosión por depósitos de cenizas, etc.

La mayoría de los problemas de corrosión a altas temperatura en condiciones reductoras se debe a otros tipos de corrosión más que a oxidación.

La velocidad de oxidación para metales o aleaciones se incrementa con el incremento de la temperatura.

Muchos problemas de oxidación resultan del uso de una aleación en un rango de temperaturas donde se excede la capacidad de uso de ésta.

#### **Consideraciones termodinámicas.**

Termodinámicamente, un óxido probablemente se formará sobre la superficie del metal, cuando el potencial de oxígeno en el ambiente es más grande que la presión parcial de oxígeno en equilibrio con el óxido.

Los óxidos de hierro, níquel y cobalto, que son la base de la mayoría de las aleaciones utilizadas en los procesos ingenieriles, son menos estables que los óxidos de algunos solutos (por ejemplo aluminio, cromo y silicio). Cuando uno de éstos se adiciona al hierro, níquel o cobalto, se espera su oxidación interna si su concentración es relativamente baja. Cuando la concentración se incrementa en gran nivel, la oxidación interna del soluto cambia a oxidación externa, dando como resultado una capa de óxido que protege a la aleación de la oxidación acelerada. Este proceso se conoce como oxidación selectiva. La mayoría de las aleaciones base hierro, níquel y cobalto cuentan con la oxidación selectiva del cromo para formar una capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que les permite resistir la oxidación.

La mayoría de las aleaciones para altas temperaturas cuentan con una capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  para resistir el ataque de la oxidación. El cromo tiene una gran afinidad por el oxígeno. Así, este puede reaccionar fácilmente con el oxígeno para formar  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Una cantidad suficientemente alta de cromo es necesaria en la aleación para desarrollar una capa externa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  para protegerse de la oxidación. Las aleaciones Fe-Cr, Ni-Cr y Co-Cr exhiben la más baja velocidad de oxidación cuando la concentración de cromo se encuentra entre 15 y 30%(26). Por lo tanto la mayoría de las aleaciones, base hierro, níquel y cobalto contienen típicamente entre un 16 y 25% de cromo. Debido a la alta solubilidad de el cromo en las aleaciones austeníticas, la mayoría de las aleaciones comerciales han sido desarrolladas sin dificultades de fundición y procesado. Cantidades excesivas de cromo tienden a promover la formación de fases intermetálicas, tal como la fase sigma y aun la ferrita en la estructura austenítica. Otro atributo del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  es su lenta velocidad de crecimiento, que sigue constantes de velocidad parabólicas(27).

El  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  empieza a convertirse en  $\text{CrO}_3$  volátil cuando la temperatura excede los 1000 °C, así pierde su propiedad protectora contra el ataque de la oxidación(28-30).

### **Aceros inoxidables austeníticos y ferríticos.**

Cuando el contenido de cromo en los aceros al alto cromo se incrementa de 9 a 27%, la resistencia a la oxidación mejora significativamente. El acero 27Cr (tipo 446) es el más resistente a la oxidación entre los aceros de la serie 400, debido a el desarrollo de una capa continua de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en la superficie del metal. En las aleaciones Fe-Cr, parece ser que un mínimo de aproximadamente 18% de cromo es necesario para desarrollar una capa continua de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como defensa contra posterior oxidación como se puede ver en la Figura 2.5(31). Estudios sobre el comportamiento de oxidación bajo condiciones de ciclado térmico(32) revelaron que el acero 446 se comportó mejor entre los aceros de la serie 400, seguido por los aceros 430, 416 y 410. El tipo 446 mostró mejor resistencia a la oxidación en ciclado térmico que algunos aceros, tales como los tipos 309 y 310(33).

Se ha reportado que los aceros inoxidables 304 y 316 mostraron ser menos resistentes a la oxidación, ambos sufren ataque severo a 980 °C. En contraste el acero inoxidable ferrítico de alto cromo 446 (Fe-27Cr) exhibió buena resistencia a la oxidación a 980 °C, pero sufrió oxidación muy severa a temperaturas por arriba de 1095 °C(34,35).

El níquel mejora la resistencia de las aleaciones a oxidación en condiciones de ciclado térmico. Se ha observado que el incremento de níquel en el orden de un 10% en aleaciones que contienen de 11 a 36% de cromo mejora su resistencia a la oxidación(36).

Los formadores de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) son más resistentes a la oxidación que los formadores de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (37).

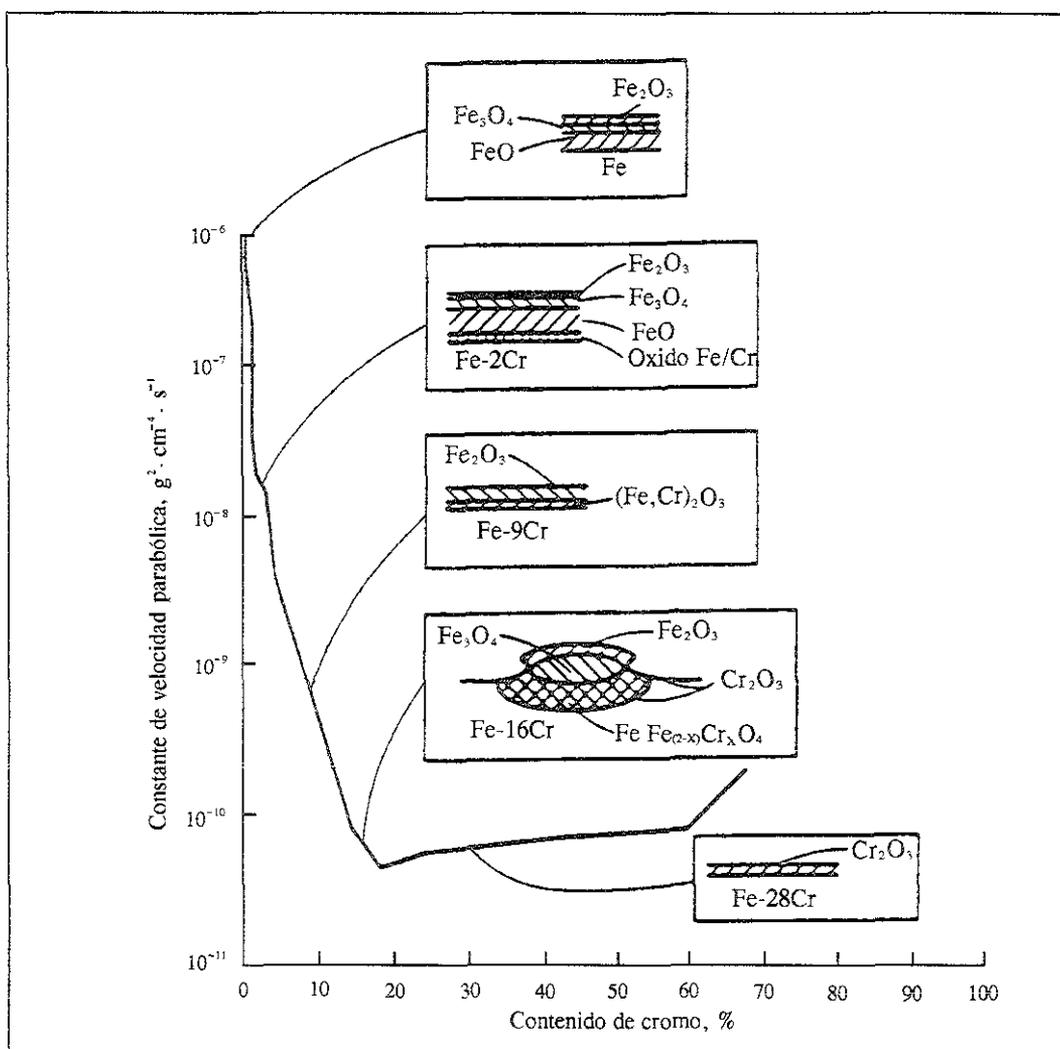


FIGURA 2.5

Efecto del cromo en las aleaciones Fe-Cr sobre la velocidad de oxidación y la estructura de la capa de óxido basado en estudios de oxidación isotérmica a 1000 °C en 0.13 atm de O<sub>2</sub>(31).

Los datos generados sobre el tema de la oxidación en atmósferas de combustión son relativamente limitados. No han sido reportados estudios sistemáticos que varíen las condiciones de combustión, tal como la razón aire-combustible. En las atmósferas de combustión, el comportamiento a la oxidación de los metales y aleaciones no es controlado solamente por el oxígeno ya que los productos de combustión, tales como H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, hidrocarburos y otros, también influyen en el comportamiento a la oxidación. El vapor de agua, por ejemplo, se ha mostrado que disminuye la resistencia a la oxidación en aire del acero inoxidable 310(38).

Los elementos de las tierras raras (Y, La, Ce, etc.) y otros elementos reactivos (Zr, Ta, Hf, etc.) son benéficos para la resistencia a la oxidación(39).

## Oxidación catastrófica.

Conforme la temperatura aumenta, los metales y aleaciones generalmente sufren un incremento en las velocidades de oxidación. Cuando la temperatura es excesivamente alta, los metales y aleaciones pueden sufrir oxidación catastrófica. Por ejemplo, el acero al carbono puede sufrir oxidación catastrófica en aire cuando se expone a 1000 °C. De forma similar, el acero inoxidable puede sufrir oxidación catastrófica cuando se expone en aire a una temperatura superior a 1150 °C(40).

### 2.3.2 Carburización.

Los metales y aleaciones son generalmente susceptibles a carburización cuando se exponen en un ambiente que contiene CO, CH<sub>4</sub>, u otros hidrocarburos gaseosos, tal como propano a elevadas temperaturas. El ataque por carburización generalmente da como resultado la formación de carburos internos, que a menudo causa que las aleaciones sufran fragilización y también la degradación de otras propiedades mecánicas.

Existe otra forma de ataque por carburización que generalmente da como resultado el desgaste del metal, en forma de picaduras o adelgazamiento. Esto es comúnmente conocido como "metal dusting". Un ambiente es altamente carburizante cuando está enriquecido con H<sub>2</sub>, CO e hidrocarburos. Una atmósfera estancada es particularmente causante de metal dusting. El metal dusting ocurre entre 430 y 900 °C y se presenta en equipos para tratamientos térmicos, refinado, procesos petroquímicos y otras operaciones(41-46). En estudios realizados en la última década mencionan que se ha detectado carburización en tubos de sobrecalentador y en componentes no refrigerados en calderas que queman combustóleo(47-49).

### Consideraciones termodinámicas.

La probabilidad que tiene una aleación a ser carburizada o descarburizada depende de la actividad del carbono ( $a_c$ ) en el ambiente y en el metal. La condición termodinámica que dicta entre carburización y descarburización puede ser descrita simplemente como sigue:

La aleación tiene posibilidad de ser carburizada cuando:

$$(a_c)_{\text{ambiente}} > (a_c)_{\text{metal}}$$

La aleación tiene probabilidad de ser descarburizada cuando:

$$(a_c)_{\text{ambiente}} < (a_c)_{\text{metal}}$$

Así, a fin de predecir si una aleación será carburizada o no, uno necesita conocer las actividades de carbón tanto del ambiente como del material.

## Comportamiento de las aleaciones bajo condiciones de carburización.

El ataque por carburización generalmente se manifiesta por la formación de carburos internos en la matriz así como en las fronteras de grano.

Para los aceros al carbón y aleaciones con bajo carbono, el ingreso del carbón al metal puede resultar en la formación de carburos de hierro. Diversas formas de carburos de hierro han sido reportadas, con composiciones de  $\text{Fe}_4\text{C}$  a  $\text{Fe}_2\text{C}$ (50).

En los aceros inoxidable ferríticos y austeníticos y aleaciones base níquel y cobalto, el ingreso del carbono en la aleación da como resultado primordialmente la formación de carburos de cromo. Existen tres formas de carburo de cromo:  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  y  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , cada una puede ser favorecida de acuerdo a las actividades de carbono y la presión parcial del oxígeno(51).

### Resistencia a la carburización.

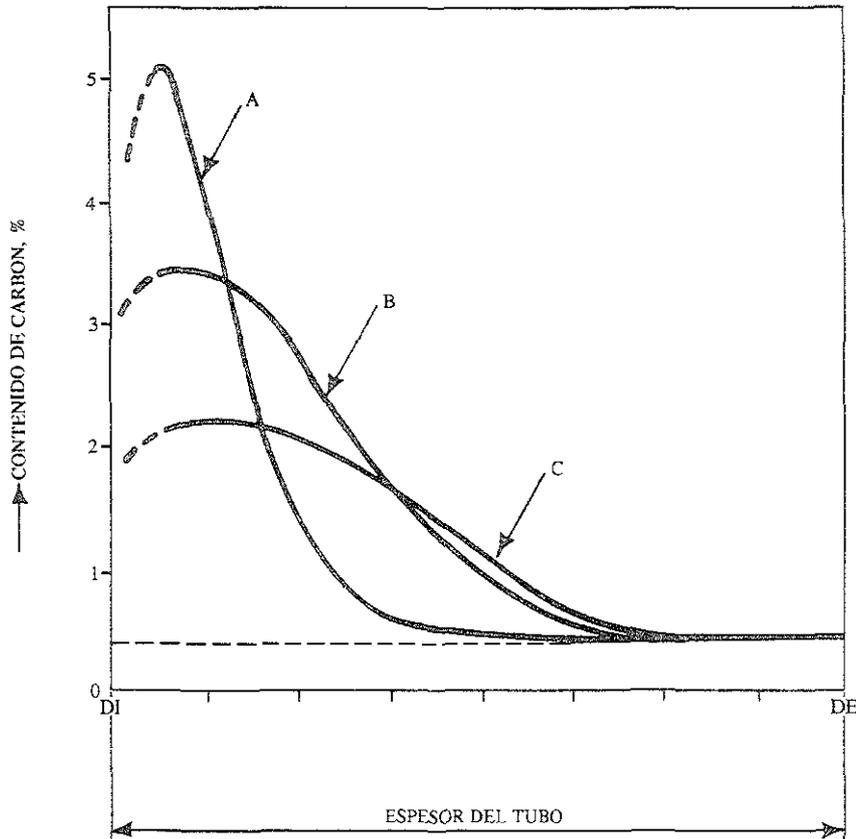
Los métodos gravimétricos han sido ampliamente utilizados para el estudio de la cinética de la carburización. Las mediciones de profundidad de carburización también han sido utilizadas por algunos investigadores. Diferentes aleaciones pueden producir diferencias significativas en los perfiles de concentración para la capa carburizada. Así, una aleación puede exhibir una gran profundidad de carburización con un ligero gradiente de concentración, mientras que otra aleación puede mostrar una ligera profundidad de carburización con un escarpado perfil de concentración.

La medición del perfil de concentración de carbono como una función de la distancia a partir de la superficie del metal puede ser un excelente método para caracterizar la capa carburizada.

La Figura 2.6 ilustra tres posibles perfiles de concentración(52). Se considera que el perfil A es el más dañino. El efecto real de la carburización sobre una aleación es el detrimento de sus propiedades mecánicas, tales como tenacidad, ductilidad y propiedades a la ruptura por deformación en caliente. Se cree también que se facilita la acción de la oxidación y la corrosión en zonas carburizadas(53).

Generalmente se ha creído que la cinética de la carburización sigue una ley parabólica. Cuando el ambiente es tal que no se forma una capa de óxido protectora en la superficie del metal, la carburización es controlada por difusión y solubilidad(54). El ingreso de carbón se reducirá de manera notable cuando la capa de óxido de cromo se haya formado. La cinética de la carburización en este caso es controlada por la difusión del carbono a través de la capa de óxido.

Se realizó un estudio extenso sobre la influencia relativa del níquel y el cromo sobre la resistencia a la carburización de aleaciones Fe-Ni-Cr. Se investigaron las aleaciones de fundición resistentes a alta temperatura, desde el HC hasta el HX. Se encontró que el níquel es benéfico. El rol del cromo, sin embargo parece ser diferente para diferentes niveles de níquel(55).



**FIGURA 2.6**  
Representación esquemática de tres perfiles de concentración de carbono en aleaciones carburizadas(52).

Pequeñas adiciones de elementos tales como titanio, niobio, tungsteno y elementos tierras raras, pueden mejorar la resistencia a la carburización de las aleaciones(56-59).

Mason et. al.(60) investigaron varios aceros inoxidable. Sus resultados se muestran en la Tabla 2.2. El silicio mostró un efecto benéfico, como lo indican los resultados para el acero 330 (0.47% Si) en comparación con el acero 330 (1.0% Si) y el acero 304 (0.39% Si) en comparación con el acero 302B (2.54% Si). Se encontró que el cromo es benéfico en las aleaciones Fe-Cr, como se muestra para el acero 446 (27% Cr) en comparación con el 430 (16% Cr). Pequeñas adiciones de titanio o niobio parecen ser benéficas (comparar los aceros 321 y 347 contra el acero 304).

### Carburización en calderas.

En diversas investigaciones realizadas en México y otros países se ha encontrado que la carburización es un fenómeno que a menudo se ha presentado en diversos componentes de caldera. El problema de la carburización se ha presentado

en tubos de recalentadores y sobrecalentadores así como en soportería de tubos(61-64).

**TABLA 2.2**  
**Resultados de las pruebas de carburización empacada para varios**  
**aceros inoxidable(60).**

Aleación	Composición nominal	Contenido de silicio, %	Incremento en el contenido de carbón, %
800	34Ni-21Cr	0.34	0.04
330	35Ni-15Cr	0.47	0.23
330	35Ni-15Cr + Si	1.00	0.08
310	20Ni-25Cr	0.38	0.02
314	20Ni-25Cr + Si	2.25	0.03
309	12Ni-25Cr	0.25	0.12
347	8Ni-18Cr + Nb	0.74	0.57
321	8Ni-18Cr + Ti	0.49	0.59
304	8Ni-18Cr	0.39	1.40
302B	8Ni-18Cr +Si	2.54	0.22
446	28Cr	0.34	0.07
430	16Cr	0.36	1.03

### 2.3.3 Sulfidación.

El azufre es uno de los contaminantes corrosivos más comunes en los ambientes industriales a alta temperatura. El azufre está presente generalmente como una impureza en los combustibles. Típicamente, los combustibles están contaminados con azufre en porcentajes que varían de 1 a 5%.

Cuando la combustión toma lugar con un exceso de oxígeno para asegurar la combustión completa del combustible en la generación de calor en muchos procesos industriales, tales como plantas de generación de potencia y que para ello queman combustóleo o carbón, el azufre reacciona con el oxígeno para formar  $SO_2$  y  $SO_3$ . Una atmósfera de este tipo es por lo general oxidante. Los ambientes oxidantes son en general menos corrosivos que los ambientes reductores, donde el azufre se presenta en forma de  $H_2S$ . sin embargo, la sulfidación en ambos ambientes es frecuentemente acelerada por otras impurezas del combustible, tal como sodio, potasio, vanadio y cloro, que pueden reaccionar entre ellos mismos y con el azufre durante la combustión para formar vapores de sales. Estos vapores pueden posteriormente condensar a temperaturas más bajas sobre la superficie metálica de intercambiadores de calor, dando como resultado una sulfidación acelerada.

Los ambientes oxidantes que contienen altas concentraciones de  $SO_2$  pueden generarse en los procesos usados para la manufactura del ácido sulfúrico.

En muchos procesos industriales, la combustión se realiza bajo condiciones estequiométricas o subestoequiométricas, de esta manera el azufre es convertido a  $H_2S$ . El ambiente en este caso es reductor y es caracterizado por bajos potenciales de oxígeno. Las condiciones reductoras pueden también prevalecer en áreas localizadas, en algunos casos, aun cuando la combustión esta llevándose a cabo con exceso de aire. Además los depósitos de ceniza sobre las superficies metálicas pueden en ocasiones cambiar una condición oxidante en el ambiente gaseoso a una condición reductora debajo de los depósitos.

En la mayoría de los casos, los metales y aleaciones cuentan con las capas de óxido para resistir el ataque por sulfidación; la mayoría de las aleaciones para alta temperatura cuenta con las capas de óxido de cromo. En ambientes oxidantes, las capas de óxido se forman más rápido debido a la gran actividad del oxígeno. Así, la oxidación será quien probablemente dominara la reacción de corrosión. El rompimiento de la capa de óxido protectora usualmente significa el inicio de la propagación de la corrosión, que generalmente es continuada por un ataque acelerado(65).

Cuando el ambiente es reductor (bajo potencial de oxígeno), la reacción de corrosión se convierte en un proceso competido entre la oxidación y la sulfidación. Así, bajando la actividad del oxígeno se tiende hacia ambientes más sulfidantes. Esto resulta en un aumento en el dominio de la sulfidación. Inversamente un incremento de la actividad del oxígeno resulta en un ambiente menos sulfidante con más dominio de la oxidación. La sulfidación es controlada tanto por la actividad del azufre como del oxígeno. Cuando la corrosión involucra más de un mecanismo, incluyendo sulfidación, esta última es la base para la selección del material.

### **Consideraciones termodinámicas.**

Las aleaciones base hierro, níquel y cobalto son las aleaciones para alta temperatura más utilizadas. La mayoría de estas aleaciones cuentan con el cromo para formar la capa protectora de óxido para resistir la oxidación y otras formas de corrosión a elevadas temperaturas. Así, los sulfuros de hierro, níquel y cobalto es probable que se formen cuando se encuentra presente una atmósfera sulfidante. Un diagrama de Ellingham puede servirnos para determinar cuando un ambiente tiene un potencial de azufre suficiente para formar sulfuros(66).

### **Influencia de los elementos.**

El cromo ha mostrado ser el mejor elemento aleante para resistir la sulfidación(65).

El rompimiento de la capa protectora se presenta como resultado de la formación de sulfuros sobre esta(67).

Para las aleaciones base níquel, un incremento en la concentración de níquel incrementa la susceptibilidad a sulfidación. Las escorias de sulfuros fundidas pueden fácilmente destruir la capa de óxido de cromo y causar sulfidación catastrófica.

Los incrementos en el contenido de cromo generalmente mejoran la resistencia a la sulfidación en aleaciones Fe-Cr-Ni como se puede observar en la Figura 2.7(68). El acero inoxidable 446 (Fe-27Cr) es un buen ejemplo. El manganeso tiene un efecto detrimental sobre la resistencia a la sulfidación de las aleaciones(69). El silicio tiene efectos benéficos sobre la resistencia a la sulfidación(70). Adiciones de aluminio pueden mejorar notablemente la resistencia a la sulfidación(71).

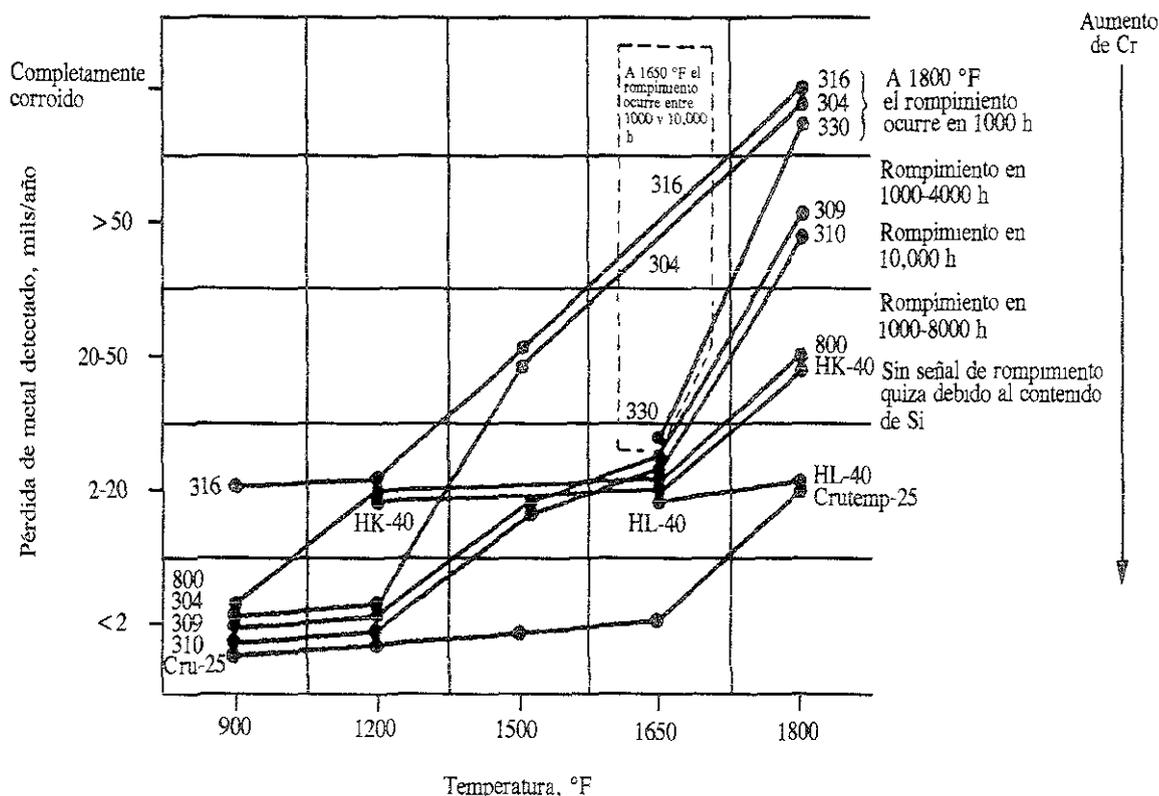


FIGURA 2.7  
Velocidades de corrosión de aleaciones Fe-Cr-Ni en atmósfera de gasificación de carbón con 1 y 1.5% de H<sub>2</sub>S(68).

### 2.3.4 Corrosión por cenizas del combustible depositadas.

La depositación de cenizas y sales sobre superficies de componentes de proceso es bastante común en algunos ambientes industriales. El proceso de corrosión bajo estas condiciones involucra tanto depósitos como los gases corrosivos. Los

depósitos pueden alternar los potenciales termodinámicos del ambiente sobre la superficie del metal por debajo de los depósitos. En un ambiente tanto de oxígeno como de azufre, puede darse el caso de que los depósitos tiendan a bajar la actividad del oxígeno y a elevar la actividad del azufre bajo los depósitos. Como resultado, la formación de la capa de óxido protectora sobre la superficie del metal puede llegar a dificultarse para la mayoría de las aleaciones. Los depósitos, en la mayoría de los casos involucran algún tipo de sal. Esto puede dar lugar a reacciones químicas entre la capa de óxido protectora y la sal, dando como resultado el rompimiento de la capa de óxido. Esto es aun más dañino cuando la sal depositada se encuentra fundida.

La corrosión a altas temperaturas de componentes de la sección caliente de turbinas de gas, tales como directores de flujo y alabes, debido a los depósitos de sal (principalmente sulfato de sodio) es conocida como "hot corrosion". La corrosión en el lado del fuego de componentes tales como sobrecalentadores y recalentadores en calderas que utilizan combustibles fósiles es referida comúnmente como "fuel ash corrosion". Los procesos de corrosión en la corrosión por cenizas de combustible está relacionada con trisulfatos de hierro alcalinos para calderas que queman carbón y con sales de vanadio (mezclas de pentóxido de vanadio y óxido de sodio o sulfato de sodio) para las calderas que queman combustóleo.

#### **Corrosión del lado del fuego en calderas que queman carbón (hogar de la caldera).**

Las principales impurezas corrosivas en el carbón son azufre, sodio, potasio y cloro. El carbón también contienen materia mineral incombustible, que produce cenizas durante la combustión. Algunas de estas cenizas entran a la corriente de los gases de combustión de la caldera y son depositadas sobre algunos componentes tales como paredes del hogar, sobrecalentadores y recalentadores. Las cenizas depositadas, que también contienen productos de combustión de azufre, potasio, y cloro, pueden ser bastante corrosivas para esos componentes metálicos.

La corrosión acelerada en tubos de hogar de caldera es causada por condiciones reductoras localizadas. Aunque normalmente en la combustión se emplea un exceso de oxígeno (entre el 1 y el 4% en exceso), la dinámica de la combustión podría crear áreas localizadas con condiciones subestequiométricas. Los análisis químicos de los depósitos de cenizas formados sobre los tubos revelan una apreciable cantidad de carbono libre(72). La presencia de carbono libre implica el establecimiento de condiciones reductoras en la superficie de los tubos. Debido a las condiciones reductoras, el azufre toma la forma de  $H_2S$  en lugar de  $SO_2$  y/o  $SO_3$ . Las atmósferas localizadas de la pared pueden ser caracterizadas por potenciales bajos de oxígeno y altos potenciales de azufre. Así, la sulfidación puede dominar la reacción de corrosión. Se ha reportado la reacción de corrosión consistente de sulfidación y oxidación alternadas(73). Esto es particularmente dañino cuando las sales en los depósitos de ceniza llegan a fundirse. French(72) encontró que algunos de los constituyentes de los depósitos de ceniza tienen puntos de fusión de 330 a 440 °C. Este rango de temperaturas esta incluido en la región de temperaturas de las paredes del hogar. Se

El pentóxido de vanadio y el sulfato de sodio son los principales constituyentes y responsables de "oil ash corrosion".

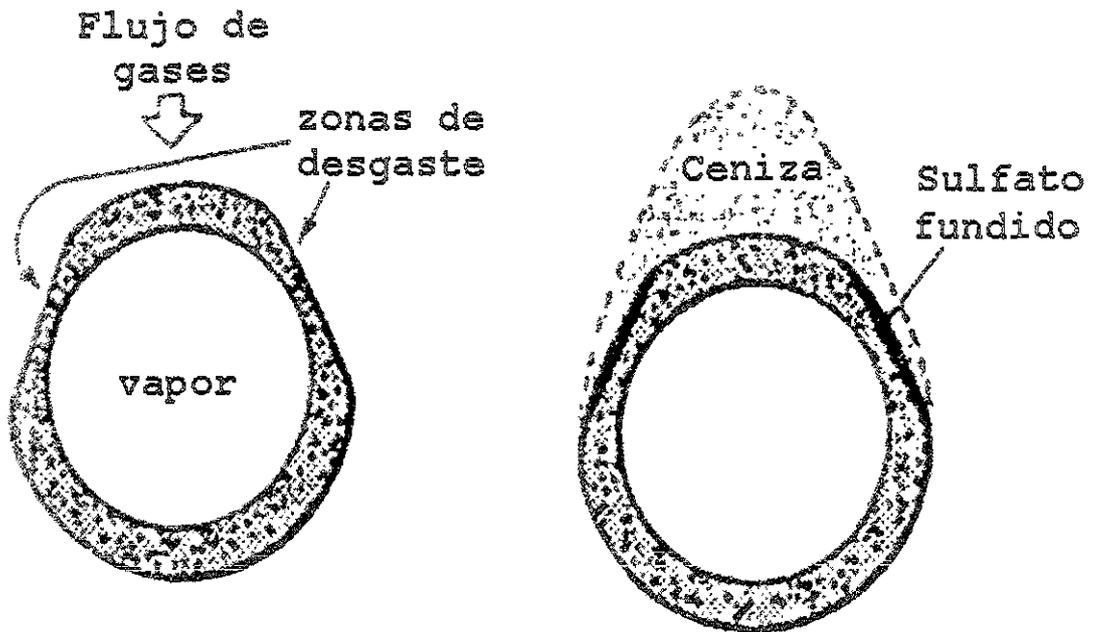


FIGURA 2.8

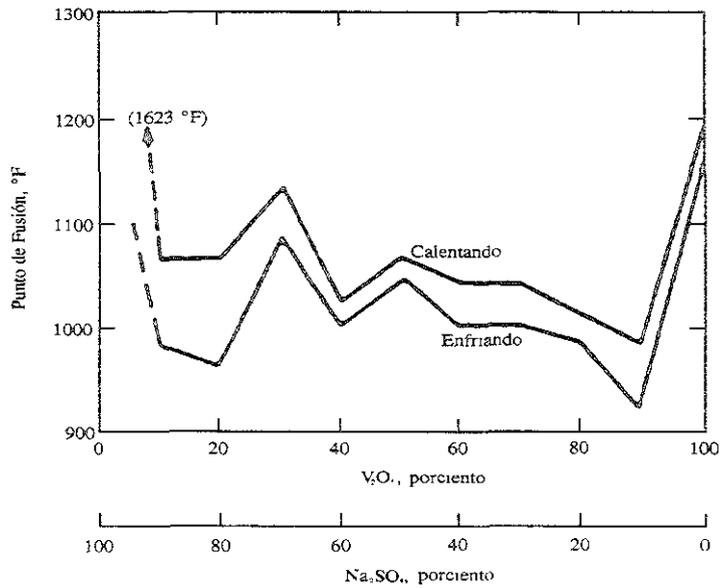
Esquema típico de un tubo de sobrecalentador/re calentador corroído por depósitos(77).

Las reacciones entre los compuestos de vanadio y sodio dan como resultado la formación de vanadatos complejos de bajos puntos de fusión. Los puntos de fusión de los eutécticos  $V_2O_5-Na_2SO_4$  se muestran en la Figura 2.9(79). La Tabla 2.3 lista estos y varios otros constituyentes de cenizas de combustóleo y sus puntos de fusión(80). Es claro de esta tabla que el punto de fusión de las sales en las cenizas depositadas puede variar ampliamente, dependiendo de la composición. La formación de sales fundidas es la responsable de la corrosión acelerada por "oil ash corrosion".

Los problemas de "oil ash corrosion" pueden ser controlados con una adecuada selección de las aleaciones.

Los sobrecalentadores y recalentadores, con temperaturas mucho más bajas que las que los tubos soportan, también son susceptibles a "oil ash corrosion".

Los componentes no refrigerados, tales como soportes y espaciadores de tubos, pueden sufrir corrosión severa para temperaturas por arriba de 650 °C.



**FIGURA 2.9**  
Puntos de fusión de las mezclas de  $V_2O_5$  y  $Na_2SO_4(79)$ .

**TABLA 2.3**  
Puntos de fusión de varios componentes de las cenizas de combustóleo(80).

Compuesto	Punto de fusión, °C
Oxido de aluminio, $Al_2O_3$	1799
Sulfato de aluminio, $Al_2(SO_4)_3$	771
Oxido de calcio, $CaO$	2572
Sulfato de calcio, $CaSO_4$	1449
Oxido férrico, $Fe_2O_3$	1566
Sulfato férrico, $Fe_2(SO_4)_3$	480
Oxido de níquel, $NiO$	2091
Sulfato de níquel, $NiSO_4$	841
Dioxido de silicio, $SiO_2$	1721
Sulfato de sodio, $Na_2SO_4$	885
Bisulfato de sodio, $NaHSO_4$	249
Pirosulfato de sodio, $Na_2S_2O_7$	399
Sulfato ferrico de sodio, $Na_3Fe(SO_4)_3$	538
Trioxido de vanadio, $V_2O_3$	1971
Tetraoxido de vanadio, $V_2O_4$	1971
Pentoxido de vanadio, $V_2O_5$	691
Metavanadato de sodio, $Na_2O \cdot V_2O_5$ ó $NaVO_3$	630
Pirovanadato de sodio, $2Na_2O \cdot V_2O_5$	641
Ortovanadato de sodio, $3Na_2O \cdot V_2O_5$	849
Vanadilvanadato de sodio, $Na_2O \cdot V_2O_4 \cdot V_2O_5$	627
Vanadilvanadato de sodio, $5Na_2O \cdot V_2O_5 \cdot 11V_2O_5$	535

**Referencias:**

- 1) R. J. Reed, "North American Combustion Handbook", Vol. 3, Mc Graw Hill Book Company, 3ra Edición, 1986, Pag. 1.
- 2) "COMBUSTION – Fossil Power Systems", libro editado por Joseph G. Singer, y publicado por Combustion Engineering, 1981, Cap 13.
- 3) J. M. Foressi, C. Gudiño, "Evaluación y Dictamen de Medidas Correctivas o Modificaciones al Sistema de Combustión en Generadores de Vapor de 158 y 300 MW con Quemadores Tangenciales", Reporte IIE/12/1769/104/P, Agosto, 1983.
- 4) J. M. Foressi, C. Gudiño, "Reporte Sobre el Análisis de Fallas de Cajas de Aire de la Unidad 1, Central Termoeléctrica de Tula, Hgo.", Informe IIE/FE-F/81/06, 1982.
- 5) J. M. Foressi, C. Gudiño, "Diagnóstico de Combustión en Centrales Termoeléctricas, Unidad 3, Salamanca, Gto.", Reporte IIE/FE-F/80/21, Diciembre, 1980.
- 6) J. M. Foressi, C. Gudiño, "Diagnóstico de Combustión en Centrales Termoeléctricas, Unidad 3, Salamanca, Gto.", Reporte IIE/FE-F/80/15, Noviembre, 1980.
- 7) J. M. Foressi, C. Gudiño, "Evaluación y Dictamen de Medidas Correctivas o Modificaciones al Sistema de Combustión en Generadores de Vapor de 158 y 300 MW con Quemadores Tangenciales", Reporte IIE/FE-F28/1768/1, Octubre, 1982.
- 8) J. M. Foressi, C. Gudiño, "Evaluación y Dictamen de Medidas Correctivas o Modificaciones al Sistema de Combustión en Generadores de Vapor de 158 y 300 MW con Quemadores Tangenciales", Reporte Final, Diciembre, 1983.
- 9) P. Elliott, "Practical Guide to High Temperature Alloys", Materials Performance, Abril, 1989, Pags 57-66.
- 10) A. Wong M., D. López L., L. Martínez "Oil Ash Corrosion of MA956 at High Temperatures", Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Conference on Heat-Resistant Materials, Gatlinburg, Tennessee, 11-14 September, 1995, Pags. 233-243
- 11) P. M. Solá, "Metales Resistentes a la Corrosión", Marcombo Boixareu Editores, 1993, Pags. 17-30.
- 12) P. J. Hidalgo, "Resistencia a la Corrosión de los Aceros Inoxidables Soldados", Revista: Soldadura CENIM, Vol 15, No. 3, 1985, Pags. 129-145.
- 13) Materials Reference Issue. Section 1: Ferrous Metals, "Machine Design", Vol. 58, No. 8, Pags. 7-45.
- 14) A. Wong M., "Corrosión de Aleaciones Resistentes a Altas Temperaturas Expuestas a Ceniza de Combustoleo Pesado", Tesis Doctoral, Facultad de Química, UNAM, 1998, Cap. 2.
- 15) W. Schmidt, O. Jarleborg, "Ferritic Stainless Steels With 17% Cr", Climax Molybdenum, 1974.
- 16) E. Houndremont, "Handbuch der Sonderstahlkunde", Band 1, 1956 Berlin Göttingen, Heidelberg, Springer-Verlag, Düsseldorf, Verlag Stahleisen mbH
- 17) W. Tofoute et al., Arch. Eisenhüttenwesen, 1936, 9, 607.
- 18) R. Castro, R. Tricot, Metal treatment, 1964, 31, Pags 401, 436, 469, 1966, 33, Pag. 401.
- 19) J. C. Bavay, Cap. 16: Austenitic Stainless Steels, "Stainless Steels", Editores. P. Lacombe, B. Baroux, and G. Beranger, Les Éditions de Physique les Ulis, 1993, Pag. 549.

- 20) C. J. Novak, "Structure and Constitution of Wrought Austenitic Stainless Steels", *Handbook of Stainless Steels*, Mc. Graw Hill, New York, 1977, Pags. 4-7 a 4-78.
- 21) O. D. Sherby, *Acta Metallurgical*, Vol. 10, 1962, Pag. 135.
- 22) A. Inchaurrea, "Aceros Inoxidables y Aceros Resistentes al Calor: Propiedades, Transformaciones y Normas", LIMUSA, 1981, Cap. 2, Pags. 28-32.
- 23) D. J. Gaertner, "Characterization of Sigmaized Austenitic Sainless Steels", *Materials Performance*, Enero, 1985.
- 24) J. Barcik, "The Kinetics of  $\sigma$ -Phase Precipitation in AISI 310 and AISI 316 Steels", *Metallurgical Transactions A*, 1983, Vol. 14A, Pag. 635.
- 25) George Y. Lai, Cap. 1: Introduction "High-Temperature Corrosion of Engineering Alloys", ASM International, 1990, Pag. 1
- 26) G. C. Wood, I. G. Wright, T. Hodgkiess, D. P. Whittle, *Werst. Korros.*, Vol 21, 1970, Pag. 900
- 27) N. Birks, G. H. Meier, "Introduction to High Temperature Oxidation of Metals", Edward Arnold Ltd., London, 1983.
- 28) E. A. Gulbransen, K. F. Andrew, *Journal of Electrochemistry Society*, Vol. 104, 1957, Pag. 334
- 29) E. A. Gulbransen, S. A. Jansson, "Heterogeneous Kinetics at Elevated Temperatures", G. R. Belton, W. L. Worrell, Ed. Plenum Press, New York, 1970, Parg 181
- 30) C. S. Tedmon Jr., "The Effect of Oxide Volatilization on the Oxidation Kinetics of Cr and Fe-Cr Alloys", *Journal of the Electrochemical Society*. 1966, Vol. 113, No. 8. Pag. 766.
- 31) I. G. Wright, *Metals Handbook*, 9ª. Edition, Vol. 13. Corrosion, ASM International, Metals Park, OH, 1987, Pag. 97.
- 32) A. Grodner, *Weld. Res. Counc. Bull.*, No. 31, 1956.
- 33) S. B. Lasday, *Industrial Heating*, Marzo, 1979, Pag. 12.
- 34) H. E. Eiselstein, E. N. Skinner, ASTM STP No. 165, 1954, Pag. 162
- 35) A. Moccari, S. I. Ali, *British Corrosion Journal*, Vol. 14, No 2, 1979, Pag. 91.
- 36) A. S. Brasunas, J. T. Gow, O. E. Harder, *Proc ASTM*, Vol 46, 1946, Pag 870.
- 37) S. Kado, T. Yamazaki, M. Yamazaki, K. Yoshida, K. Yabe, H. Kobayashi, *Transactions of Iron Steel Institute, Japón*, Vol. 18, No. 7, 1978, Pag 387
- 38) R. L. Mc Carron, J. W. Schultz, *Proc. Symp High Temperature Gas-Metal Reactions in Mixed Environments*, AIME, New York, 1973, Pag. 360.
- 39) F. Armamet and J. H. Davidson, Cap. 12: High Temperature Corrosion Resistance of Stainless Steels and Heat Resisting Alloys, "Stainless Steels", Editores: P. Lacombe, B Baroux, and G Beranger, Les Éditions de Physique les Ulis, 1993, Pag. 437.
- 40) Rundell R Gene, "Oxidation Kinetics of Heat Resistant Alloys—Part I", *Metal Progress*, April 1985.
- 41) G. L. Swales, *Behavior of High Temperature Alloys in Aggressive Environments*, *Proceedings of the 1979 Petten International Conference*, I. Kirman et. al Ed. The Metals Society, London, 1980, Pag. 45.

- 42) R. A. Perkins, W. C. Coons, and F. J. Radd, "Properties of High Temperature Alloys", Proceedings of the 1976 Fall Meeting of the Electrochemical Society, The Electrochemical Society.
- 43) R. C. Schueler, *Hydrocarbon Process*, Agosto-1972, Pag. 73.
- 44) F. A. Prange, *Corrosion*, Vol. 15, No. 12, Diciembre-1956, Pag. 619t.
- 45) G. Y. Lai, M. F. Rothman, and D. E. Fluck, Paper 14, *Corrosion '85*, Houston, TX, NACE.
- 46) O. J. Dunmore, *Proceedings of the UK Corrosion Conference, 1982*, Institution of Corrosion Science and Technology, Birmingham, UK, 1982, Pag. 101.
- 47) D. Lopez-Lopez, A. Wong-Moreno and L. Martinez, "Corrosion and Carburization of Non-Cooled Boiler Components", Paper 464, *Corrosion '95*, Houston, TX, NACE.
- 48) D. Lopez-Lopez, A. Wong-Moreno and L. Martinez, "Corrosion and Carburization in Residual Oil Fired Tubes: A Case Study", Paper 183, *Corrosion '94*, Houston, TX, NACE.
- 49) D. Lopez-Lopez, A. Wong-Moreno and L. Martinez, "Unusual Superheater Tube Wastage Associated With Carburization", *Materials Performance*, Diciembre, 1994, Pag. 45.
- 50) R. Hultgren, et. al., *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Elements and Binary Alloys*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1973.
- 51) P. L. Hemmings and R. A. Perkins, "Thermodynamics Phase Stability Diagrams for the Analysis of Corrosion Reactions in Coal Gasification/Combustion Atmospheres", Report FP-539, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, Diciembre-1977.
- 52) R. H. Krikke, J. Horing, and K. Smit, "Monitoring the Carburization of Furnace Tubes in Ethylene Plants", *Materials Performance*, Agosto-1976, Pag. 9.
- 53) D. López-López, J. Castrejón, A. Wong-Moreno, B. Campillo and L. Martinez, "High Temperature Corrosion of Fuel Oil Burner Components", Paper 71, *Corrosion '99*, Houston, TX, NACE
- 54) H. J. Grabke, *Metallic Corrosion, Proceedings of 8<sup>th</sup> International Congress of Metallic Corrosion*, Vol. III, Mainz, West Germany, Septiembre-1981.
- 55) C. Steel and W. Engel, *AFS International Cast Metals Journal*, Septiembre-1981, Pag. 28.
- 56) W. Steinkusch, *Werkst. Korrosion*, Vol. 30, 1979, Pag. 837.
- 57) L. H. Wolfe, *Materials Performance*, Abril-1978, Pag. 38.
- 58) R. H. Kane, Paper 266, *Corrosion '83*, Houston, TX, NACE.
- 59) U. Van der Bruck and C. M. Schillmoller, Paper 23, *Corrosion '85*, Houston, TX, NACE.
- 60) J. F. Mason, J. J. Moran, y E. N. Skinner, *Corrosion*, Vol. 16, 1960, Pag. 593t.
- 61) S. Kihara, et. al., "Recent Plant Experience and Research into Fireside Corrosion in Japan", *Werkstoffe und Korrosion*, Vol. 39, 1988, Pags. 69-83.
- 62) G. Casarini and M. Bianchi, "Meccanismi Di Ossidazione, Solfurazione, Carburazione, Nitrurazione", *La Termotecnica*, Marzo, 1986, Pags. 33-36.
- 63) T. Flatley, et. al., "Mechanistic Features of Molten Salt Corrosion in Coal Fired Boilers", *Werkstoffe und Korrosion*, Vol. 39, 1988, Pags. 84-89.

- 64) D. López-López, A. Wong-Moreno and L. Martínez, "Carburization Processes Involved in Boiler-Tube Failures", *Corrosion Science*, Vol. 35, Nos. 5-8, 1993, Pags. 1151-1158.
- 65) S. K. Verma, Paper 336, *Corrosion '85*, Houston, TX, NACE.
- 66) S. R. Shatynski, *Oxidation of Metals*, Vol. 11, No. 6, 1977, Pag. 307
- 67) R. A. Perkins, *Environmental Degradation of High Temperature Materials*, Series 3, No. 13, Vol. 2, 1980, Pag. 5-1.
- 68) M. A. H. Howes, "High Temperature Corrosion in Coal Gasification Systems", Final Report GRI-8710152, Gas Research Institute, Chicago, Agosto-1987.
- 69) R. W. Bradshaw, R. E. Stoltz, and D. R. Adolphson, Report SAND 77-8277, Sandia Laboratories, Livermore, CA, 1977.
- 70) V. Nagarajan, R. G. Miner, and A. V. Levy, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 129, No. 4, 1982, Pag. 782.
- 71) Waddams J. W., Wright J. C. Gray P. S., *Journal of Institute Fuel*, Vol. 32, 1959, Pag. 246.
- 72) D. N. French, *Metallurgical Failures in Fossil Fired Boilers*, John Wiley & Sons, New York, 1983.
- 73) D. J. Lees and M. E. White Head, *Corrosion Resistant Materials for Coal Conversion Systems*. D B Meadowcroft and M. I. Manning, Ed. Applied Science, London, 1983.
- 74) S. Brook and D. B. Meadowcroft, *High Temperature Corrosion in Energy Systems*, M. F. Rothman, Ed. The Metallurgical Society of AIME, New York, 1985, Pag. 515.
- 75) R. W. Borio, A. L. Plumley, and W. R., Sylvester, *Ash Deposits and Corrosion Due to Impurities in Combustion Gases*, R. W. Bryers, Ed. Hemisphere Publishing - Mc. Graw Hill, New York, 1978, Pag. 163.
- 76) C. Cain Jr and W. Nelson, *Journal of Engineering Power*, Transactions ASME, Octubre-1961, Pag 468.
- 77) J. F. G. Conde and G. C. Booth. *Deposition and Corrosion in Gas Turbines*, A. B. Hart and A. J. B. Cutler, Ed. John Wiley & Sons. New York, 1973, Pag. 278.
- 78) A. J. B. Cutler, T. Flatley, and K. A. Hay, *Metallurgist & Materials Technologist*, Febrero-1981, Pag. 69.
- 79) W T Reid, *External Corrosion and Deposits-Boilers and Gas Turbines*, Fuel and Energy Science Series, J. M. Beer, Ed. American Elsevier, New York, 1971.
- 80) *Fuel-Ash Effects and Boiler Design and Operation*. Steam-Its Generation and Use, Babcock and Wilcox, 1972, Pags. 15-21.

## CAPITULO 3

### EXPERIMENTACION

Las piezas analizadas fueron estabilizadores de flama y toberas pertenecientes al sistema de combustión de una caldera Mitsubishi (C.E.) de 350 MW. El sistema de combustión es de diseño tangencial con 4 quemadores en cada esquina del hogar de la caldera (16 quemadores) y son del tipo inclinable. En la Figura 3.1 se muestra un dibujo a escala mostrando los componentes del sistema de combustión de esta caldera indicando la ubicación y geometría de los estabilizadores de flama y las toberas que se estudiaron. Estos componentes estuvieron operando durante un año, durante el cual la caldera estuvo utilizando aceite residual de petróleo (combustóleo) de alta viscosidad y alto contenido de metales y de asfaltenos. En la Tabla 3.1 se muestra la composición de dicho combustible y, para fines comparativos se incluye la descripción de un combustóleo considerado como pesado y de alto azufre en la literatura internacional. Como puede apreciarse, el combustible utilizado tiene una viscosidad y un contenido de azufre superiores al combustóleo considerado en la literatura como de alto azufre.

**TABLA 3.1**  
**Propiedades físicas y químicas del combustóleo utilizado**

PROPIEDAD	COMBUSTOLEO UTILIZADO	COMBUSTOLEO DE ALTO AZUFRE*
Gravedad API	11.26	17.0
Viscosidad	535 ssf a 50 °C	314 ssf a 38 °C
Asfaltenos (% peso)	17.3 <sup>a</sup>	10.33 <sup>b</sup>
Carbón Conradson (% peso)	16.4	12.51
Cenizas (% peso)	0.069	0.08
Azufre (% peso)	3.95	2.2
Vanadio (ppm)	276	350
Sodio (ppm)	26	25
Níquel (ppm)	25	41
Ca (ppm)	60	no reportado
K (ppm)	3	no reportado

\* Reporte EPRI GS-6714, Febrero de 1990, a - insolubles en n-pentano, b - insolubles en n-hexano

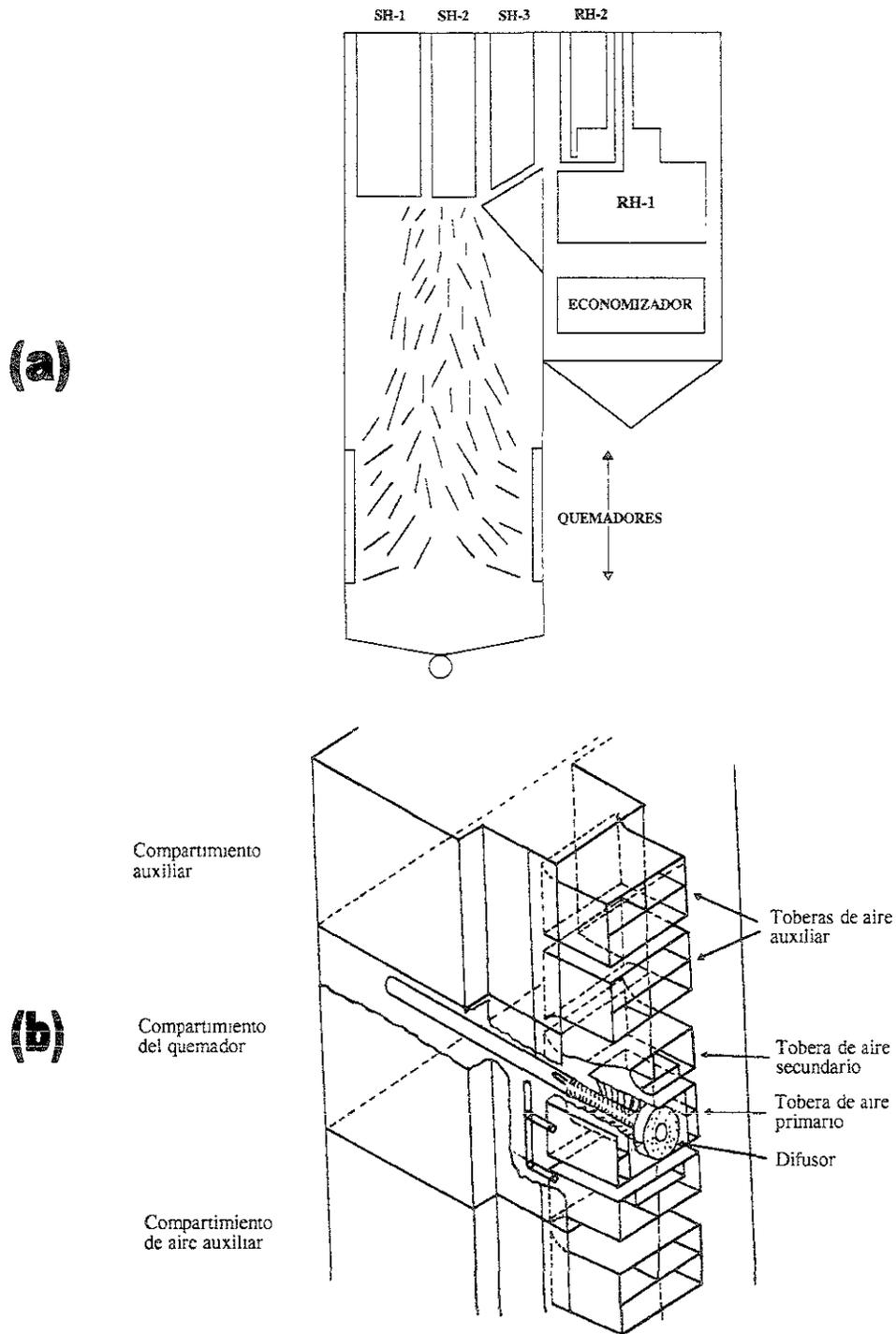


FIGURA 3.1 (a) Esquema longitudinal de la caldera de 350 MW estudiado(1).  
 (b) Un detalle del sistema de combustión (esquemático)(2).

Las piezas seleccionadas fueron las que presentaron mayor deterioro, en algunos casos los componentes fueron consumidos casi en su totalidad mientras que en la mayoría se observó el consumo de una pequeña porción del componente.

A continuación se describen los análisis realizados a estas piezas incluyendo una descripción de los equipos utilizados.

### **3.1 Análisis realizados**

#### **Análisis macroscópico.**

En esta sección se describe en detalle el estado de las piezas recibidas incluyendo un análisis visual y su documentación fotográfica así como una estimación de velocidades de corrosión mínimas en las zonas de mayor deterioro.

#### **Análisis de composición de los materiales.**

Para fin de determinar la composición de las aleaciones estudiadas, se realizó primero un estudio semicuantitativo de composición de las aleaciones en la Microsonda con el Espectrómetro Dispersivo de Energía de Rayos X y, posteriormente se realizó un análisis químico elemental utilizando técnicas estandarizadas de absorción atómica observando los métodos ASTM D-1971(3) y ASTM E-1024(4). El análisis de carbono se realizó en un equipo LECO CS-244 de acuerdo con la norma ASTM E-1019(5). La obtención de muestras para este análisis se realizó obteniendo la rebaba extraída con un taladro.

#### **Análisis de depósitos.**

Similar al análisis de composición de los materiales, primero se realizó un análisis semicuantitativo en la microsonda y posteriormente se realizó el análisis químico elemental. Adicionalmente se realizó un estudio de difracción de Rayos X para determinar las principales fases cristalinas presentes en los depósitos. Las muestras para este análisis fueron obtenidas por desprendimiento con una navaja y fueron pulverizados en un mortero de ágata.

#### **Análisis metalográficos**

Para realizar los análisis metalográficos en el metaloscopio o por microsonda las muestras fueron preparadas cortando en pequeñas porciones y encapsulándolas en baquelita. Las muestras para encapsular se seleccionaron de las partes afectadas de los estabilizadores de flama y toberas de aire. La preparación metalográfica se realizó de acuerdo a la norma ASTM E3(6) y consiste en el desbastado con lijas de carburo de silicio de grados 120, 220, 400, 600, 1200, y posterior a éste, el pulido a espejo en paño de algodón con alúmina de 0.3 micras, para posteriormente realizar el ataque

electrolítico (norma ASTM E 407-70(7)). Los reactivos utilizados se muestran en la siguiente tabla junto con las condiciones de uso.

**TABLA 3.2**  
**Reactivos utilizados y el propósito de su uso.**

Reactivos Utilizados y Condiciones de Aplicación	Propósito				
	Para Revelar Microestructura			Para Revelar Fase $\sigma$	
	Acero HH	Acero 446	Acero 304	Acero 446	Acero HH
Acido Oxálico al 10%. Ataque electrolítico con un voltaje de 6 volts durante 20 segundos.	✓		✓		
Villela por inmersión a temperatura ambiente		✓			
Hidróxido de Potasio al 10N Ataque electrolítico con un voltaje de 6 volts durante 20 segundos				✓	✓
Glicerogía por inmersión a temperatura ambiente.	✓				

### Medición del tamaño de grano

La medición del tamaño de grano se realizó de acuerdo con la norma ASTM E 112-88(8). En uno de sus métodos establece que la determinación de tamaño de grano se hace contando el número de límites de grano que son intersectados por una línea recta de longitud conocida en la micrografía. La longitud de la línea recta se divide entre el número de límites de granos contados y el cociente es el tamaño de grano. Hay que tener en cuenta que un punto de tres intersecciones se cuenta como uno y medio límites, y es necesario, como estándar, un mínimo de 50 intersecciones a lo largo de la línea recta.

### Determinación de microdureza

Con el fin de detectar posibles fenómenos difusionales superficiales o modificación de propiedades mecánicas por exposición a temperaturas elevadas se determinaron valores de microdureza. La medición de microdureza se realizó conforme a la norma ASTM E 384-84(9) utilizando un indentador Vickers, utilizando cargas de 25 y 100 gramos con tiempo de indentación de 15 segundos.

---

**Análisis en el microscopio electrónico de barrido (M.E.B.).**

Se analizó la morfología, estructura y composición de la costra de los productos de corrosión. A cada una de las muestras corroídas se le encapsuló en baquelita y se le preparó metalográficamente. Las muestras así preparadas fueron observadas por medio de un microscopio electrónico de barrido Zeiss DSM 960, con el fin de caracterizar el proceso de corrosión por depósitos que experimentaron los materiales, documentar la estructura de la costra de productos de oxidación-corrosión (tipo de ataque, distribución de los elementos aleantes y de las especies agresivas presentes), y determinar la naturaleza, las características y la profundidad de ataque interno del material, así como la precipitación de fases por efecto de la degradación del material inducida por la corrosión.

Otro de los aspectos que fue observado en estas probetas es la ocurrencia de cambios microestructurales en el sustrato metálico, como resultado del empobrecimiento de la aleación y de efectos térmicos.

El microanálisis del metal subyacente a la costra de óxido, así como el de la costra de productos de corrosión y de las diferentes fases precipitadas que fueron analizadas, se efectuó con un espectrómetro de rayos X EDAX Prime 60, que utiliza la técnica de dispersión de energía.

**Análisis de los productos de corrosión por difracción de rayos X**

Los productos de reacción entre los componentes de caldera y el medio circundante fueron extraídos manualmente para ser analizados por difracción de rayos X. La muestra obtenida de productos de corrosión fue pulverizada en un mortero y sometida al análisis. Este análisis se efectuó en un Difractómetro Siemens D-500, que utilizó radiación de Cu K $\alpha$ . Los difractogramas obtenidos fueron interpretados con la información reportada en el X-Ray Powder Diffraction Data File, publicado por el Joint Committee on Power Diffraction Standards.

**3.2 Equipo utilizado****3.2.1 Para la preparación de muestras****Máquina cortadora "Discotom" Struers**

Es una máquina cortadora que emplea discos de carburo de silicio de un diámetro máximo de 235 mm y utiliza un sistema de refrigeración de recirculación regulable que sirve para evitar un calentamiento excesivo de la pieza cortada, pudiendo también cortar en seco. Las dimensiones de las piezas a cortar no pueden exceder de 60 mm de diámetro o 80 mm de altura.

## **Prensa para montaje de probetas Buehler**

Para facilitar el manejo de las muestras metálicas para su preparación metalográfica y conservar a veces costras de óxido, se encapsulan en resina fenólica (baquelita) por medio de un molde cilíndrico que se somete a presión de 3000 psi aplicada mediante un gato hidráulico y a una temperatura aproximada de 150°C, la cual se obtiene por medio de una resistencia eléctrica que se coloca alrededor del molde con el objeto de sinterizar la resina; el proceso dura aproximadamente 10 minutos y después de que la muestra se enfría es expulsada por medio de un dispositivo de la prensa.

## **Desbastadora "Knuth-Rotor" Struers**

Es un equipo para el pulido primario de muestras metalográficas que consta de discos horizontales giratorios de un diámetro de 230 mm, en los que se colocan lijas de carburo de silicio a presión por medio de aros metálicos, se fijan para que queden planas y no se deformen. Los grados de las lijas utilizadas son 120, 220, 320, 400, 600 y 1200. Como refrigerante se emplea agua, y los discos giran a una velocidad de 150 o 300 r.p.m. En esta máquina se desbastan las muestras quedando listas para el pulido a espejo.

## **Pulidora "Dap" Struers**

Es un equipo para el pulido a espejo de muestras metalográficas estándar, cuyos platos tienen un diámetro de 200 mm que giran a una velocidad de 125 o 250 r.p.m. Se utilizan paños de algodón autoadheribles a los platos y alúmina o pasta de diamante para darles manualmente acabado de espejo a las muestras.

## **Electropulidor "Electropol" Struers**

Es un equipo en el que se pueden efectuar el pulido electrolítico o bien, para realizar ataque metalográfico electrolítico de muestras metálicas. Tiene integrado un regulador de corriente y voltaje, así como un controlador de tiempo.

### **3.2.2. Para el análisis de los materiales**

#### **Microscopio metalográfico "PME3-ADL" Olympus**

Es un microscopio óptico que utiliza un sistema de iluminación de lámpara de halógeno con intensidad variable, con el fin de seleccionar la intensidad de la luz requerida para la observación o registro fotográfico.

Tiene un revólver quíntuple que permite, por rotación, la selección de una de las cinco lentes objetivos. La magnificación de los objetivos son de 100, 200, 500, 800

aumentos. Sus tubos binoculares tienen dos oculares de campo claro.

El microscopio está adaptado para una cámara de 35 mm. La exposición se calibra según el ASA de la película a utilizar con un fotómetro adaptable a un lente del binocular.

### **Microdurómetro "MHTZ" Matzuzama**

En este equipo se realiza la medición de microdureza Vickers, contando con el indentador de diamante piramidal de base cuadrada. Puede trabajar con cargas de 10, 25, 50, 100, 300, 500 y 1000 gramos, las cuales pueden ser aplicados durante 5, 10, 15, 20, 25, 30 y 35 segundos. La magnificación que tiene es de 100 aumentos para observación y 400 aumentos para medición y calibración.

### **Microscopio electrónico de barrido (M.E.B) Zeiss "DSM960"**

Es una combinación de óptica electrónica, vacío y dispositivos de control electrónico que se encargan de producir un fino haz de electrones y lo hace incidir sobre un lugar localizado de la superficie de un espécimen y se encarga también de analizar la señal emitida por la muestra bajo la excitación de dicho haz de electrones.

El M. E. B. por sus capacidades es una herramienta para la caracterización química y morfológica del material cuenta con un cañón de electrones en lo alto de la columna, emite electrones de un filamento de tungsteno caliente y los acelera en un flujo constante hacia abajo de la columna. Como los electrones van dirigidos hacia la muestra con gran velocidad, éstos pasan a través de dos o más lentes electromagnéticas que enfocan el flujo de electrones de modo que el área de impacto sobre la muestra es de diámetro pequeño (en el rango de 10 nm a 10 $\mu$ ).

Cuando la superficie de la muestra es impactada por el flujo enfocado de electrones primarios, ésta emite distintas señales útiles para su caracterización, tales como electrones retrodispersados, electrones secundarios, rayos X característicos, catodoluminiscencia, electrones transmitidos y electrones Auger. La microsonda utiliza esencialmente los electrones retrodispersados, secundarios y los rayos X característicos.

Los electrones secundarios son casi siempre la señal preferida para observar aspectos morfológicos porque, es la que ofrece mejor resolución y profundidad de campo, produce una señal abundante, y permite la visualización de áreas de la muestra que no están en una línea directa de la señal con el colector. Los electrones son producidos de profundidades de hasta algunas micras.

Los electrones retrodispersados poseen alta energía y viajan del espécimen al detector en guías de línea recta que producen efectos de sombra y, consecuentemente, una imagen de alto contraste. Esta señal es muy útil ya que produce una imagen cuyo contraste es modulado en función del número atómico

promedio de la zona analizada, de modo que aspectos de la muestra con mayor número atómico se observan con tonos más claros.

### **Referencias:**

- 1) D. López L., "Investigación Sobre Corrosión, Carburización y Ruptura de Tubos de Aceros Inoxidables en Generadores de Vapor", Tesis Doctoral, Facultad de Química, UNAM, 1994, pag 35.
- 2) J. M. Foressi, C. Gudiño, "Evaluación y Dictamen de Medidas Correctivas o Modificaciones al Sistema de Combustión en Generadores de Vapor de 158 y 300 MW con Quemadores Tangenciales", Reporte Final, Diciembre, 1983.
- 3) ASTM Designation D-1971-91, "Standard Practices for Digestion of Samples for Determination of Metals by Flame Atomic Absorption or Plasma Emission Spectroscopy", American Society for Testing and Materials.
- 4) ASTM Designation E-1024-84 (reaprobada en 1994), "Standard Guide for Chemical Analysis of Metals and Metal Bearing Ores by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry", American Society for testing and Materials.
- 5) ASTM Designation E-1019-94, "Standard Test Methods for Determination of Carbon, Sulphur, Nitrogen, and Oxygen in Steel and in Iron, Nickel and Cobalt Alloys", American Society for Testing and Materials.
- 6) ASTM Designation E3, "Methods of Preparation of Metallographic Specimens", en Annual Book of ASTM Standards, V. 03-01 Publicado por American Society for Testing and Material, Philadelphia, PA, USA.
- 7) ASTM Designation E-407-70 (reaprobada en 1982), "Microetching Metals and Alloys", American Society for Testing and Materials.
- 8) ASTM Designation E-112-96, "Standard Test Methods for Determining Average Grain Size", American Society for Testing and materials.
- 9) ASTM Designation E-384-84, "Standard Test Method for Microhardness of Materials", American Society for Testing and Materials.

## CAPITULO 4

### RESULTADOS

#### 4.1 Características de los aceros involucrados en el estudio realizado.

##### Composición de los aceros.

La Tabla 4.1 muestra la composición de los aceros que constituyeron a las piezas componentes del sistema de combustión que fueron caso de estudio para el desarrollo de esta tesis. El estudio se llevó a cabo vía análisis químico elemental utilizando técnicas estandarizadas de absorción atómica.

**TABLA 4.1**  
Composición química de las aleaciones en % en peso.

PIEZA	ALEACION	Cr	Ni	Fe	C	Si
E-1 y E-2	304	16.4±0.2	7.9±0.1	68.1±0.7	0.081±0.002	0.52±0.01
C-1	446	21.9±0.3	0.18±0.01	69.1±0.7	0.150±0.003	0.64±0.01
C-2 y C-3	HH	24.5±0.3	11.5±0.2	56.9±0.6	0.139±0.003	1.00±0.02

En la Tabla 4.2 se indica la composición nominal de los aceros constituyentes de las piezas estudiadas (toberas de aire y estabilizadores de flama) con la finalidad de establecer una comparación y realizar algunas observaciones al respecto.

**TABLA 4.2**  
Composición nominal de las aleaciones en % en peso(1,2).

ALEACION	Cr	Ni	C	Si (max)	Mn (max)	P (max)	S (max)	Fe	ÓTROS
304	18-20	8-10	0.08	1.0	2.0	0.045	0.030	Bal.	0.10N
446	23-27	---	0.20	1.0	1.5	0.040	0.030	Bal.	0.25N
HH	24-28	11-14	0.20-0.50	2.0	2.0	0.040	0.040	Bal.	0.50Mo

El análisis de la composición de los aceros también fue realizado mediante microscopía electrónica de barrido y donde se obtuvieron valores muy aproximados a los medidos en el análisis químico elemental. Es importante indicar que para determinar la composición de las aleaciones se utilizó rebaba del material de las piezas dañadas tomándose de la zona menos dañada, que correspondía a la zona menos expuesta al calor.

### Microestructura de las aleaciones.

La Figura 4.1 muestra las fotografías de la microestructura de los aceros inoxidable 304 (austenítico), 446 (ferrítico) y HH. El último corresponde a un acero inoxidable resistente a alta temperatura pero del tipo fundición y que tiene su contraparte en el acero 309 (composición similar) de los conocidos como trabajado por el proceso utilizado para su acabado que es el mismo caso para el 304 y el 446 (3).

El tipo de grano corresponde completamente con las características para cada acero, es decir austenítico, ferrítico o del tipo de fundición. Para complementar las características de los aceros se determinó la microdureza y el tamaño de grano promedio de acuerdo a los procedimientos indicados por las normas respectivas obteniéndose los valores mostrados en la Tabla 4.3.

**TABLA 4.3**  
**Microdureza promedio y tamaño de grano para las aleaciones involucradas.**

ALEACION	TAMAÑO DE GRANO ( $\mu$ )	MICRODUREZA PROMEDIO (VICKERS)
304	17	158
446	20	159
HH	---	180

De la información que se presenta en la Tabla 4.3, el tamaño de grano para el acero HH no se incluye ya que en la microestructura de este se presenta una serie de fases como puede ser observado en la Figura 4.1 (c), es importante señalar también que las pruebas de microdureza se realizaron sobre la matriz de la aleación con el fin de tener un valor promedio y representativo.

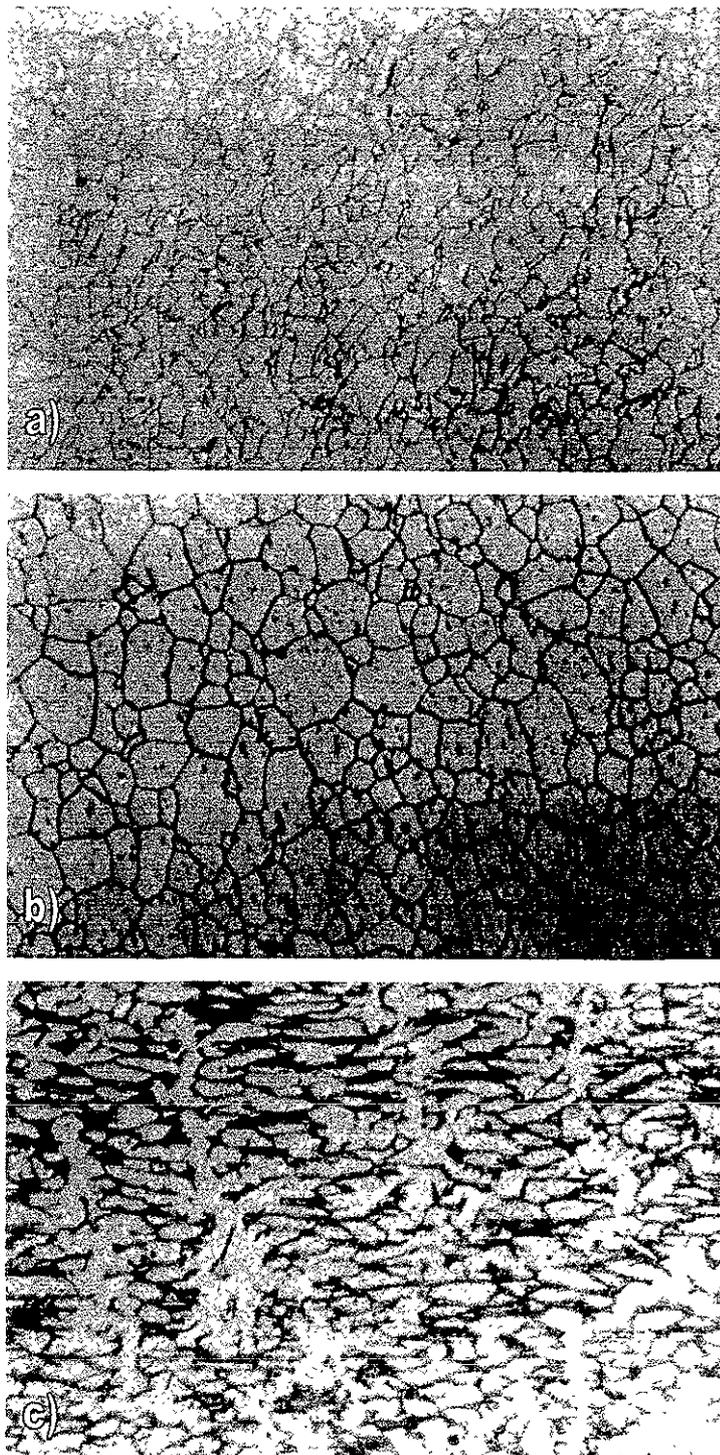


FIGURA 4.1 Microestructura de los aceros (a) 304, (b) 446 y (c) HH a partir de material en buen estado. Las fotografías se presentan a 140X.

## **4.2 Daños y velocidad de corrosión.**

### **4.2.1 Análisis macroscópico de los componentes.**

En esta sección se describe el estado en que se recibieron las piezas que fueron retiradas del sistema de combustión de una caldera de 350 MW después de un año de operación (aproximadamente). Dos de estas piezas correspondieron a estabilizadores de flama y tres más a toberas de aire de distinto tamaño.

Es importante señalar que las piezas antes mencionadas se removieron del cuarto nivel de quemadores ya que fue aquí donde se presentaron los daños más severos en los componentes. El primero y segundo niveles estaban en muy buenas condiciones, el tercer nivel estaba ligeramente corroído en algunos lugares.

Las piezas obtenidas fueron designadas como E-1 y E-2 para los estabilizadores de flama y C-1, C-2 y C-3 para las toberas de aire. La tobera de aire designada como C-1 fue fabricada de acero inoxidable 446 mientras que las otras dos de acero HH.

El estudio se profundizó en un estabilizador de flama (E-2) y dos toberas de aire (C-1 y C-2), en el caso del primero se debió a que ambos eran del mismo material y uno de ellos presentaba de manera más notable los efectos de la corrosión y para el caso de la tobera descartada, a esta determinación se llegó por el hecho de que dos de ellas eran del mismo material y presentaban el mismo patrón de degradación

### **Análisis macroscópico de los estabilizadores de flama.**

En la Figura 4.2(a) pueden apreciarse dos estabilizadores de flama muy dañados con la mayoría de las aspas consumidas completamente. En el estabilizador de flama E-1 (Figura 4.2 (b)) no se observa un daño excesivo, únicamente en el frente (zona en exposición más directa a la radiación) se aprecia algún desgaste del material. La superficie del metal en dicha zona presenta una coloración gris-negruzca con algunos depósitos delgados de color café claro. Por el contrario el estabilizador de flama E-2 (Figura 4.2 (c)) presenta una gran cantidad de depósitos de tonalidad oscura en las partes externas y un depósito grueso de color oscuro en el centro de la pieza donde hace contacto con la lanza de combustible. Cuando a propósito se desprenden los depósitos estos se separan como escamas y en polvo de diferentes tamaños de partícula. La degradación presentada por el estabilizador de flama E-2 es muy notoria y con un consumo de metal aproximado al 40%, la degradación es mayor en la parte frontal y hacia la zona anular, el desgaste es muy irregular en los álabes pero se distribuye de la misma manera por toda la circunferencia.

### **Análisis macroscópico de las toberas de aire.**

Estas toberas muestran un daño severo en la parte frontal más expuesta a la radiación y es en la parte central donde se tiene la mayor degradación, mientras que en los extremos (ancho de la tobera) la degradación es menor aunque sigue siendo

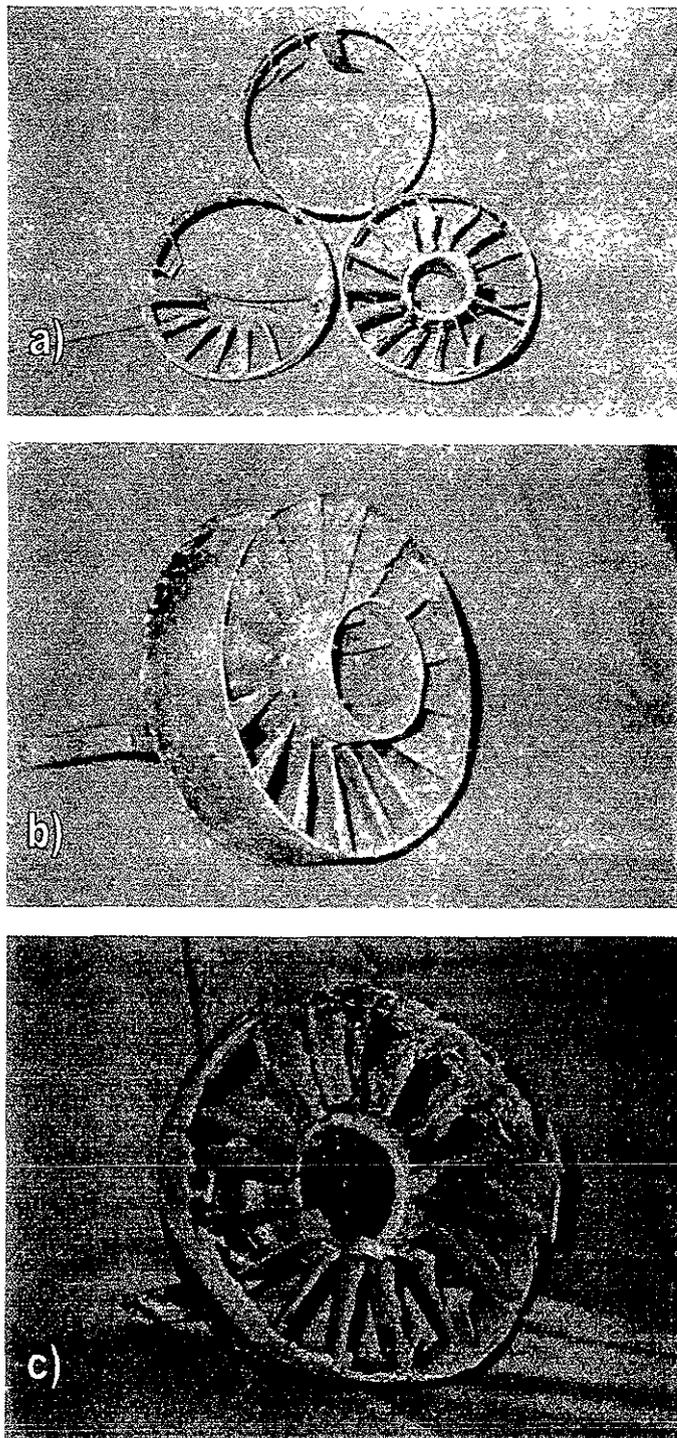


FIGURA 4.2 (a) Estabilizadores de flama después de un año de operación en un sistema de combustión tangencial de una caldera de 350 MW. (b) Estabilizador E-1 y (c) estabilizador E-2 que presentan diferentes grados de degradación, ambos componentes son de acero inoxidable austenítico 304.

notable. En la Figura 4.3 se aprecian estos componentes y el daño que tienen. Las toberas de aire C-2 y C-3 (Figura 4.3 (b) y (c)) son del mismo tipo de material y de hecho presentan similitud en los frentes de desgaste del material y como se aprecian los depósitos en las zonas dañadas. Los depósitos son negruzcos y se desprenden en forma de escamas, desprendiendo también polvo de diferentes tamaño de partícula. La tobera de aire C-1 (Figura 4.3 (a)) presenta menor degradación por corrosión pero mayor deformación, se nota un adelgazamiento en la parte de mayor daño y de la misma manera que en las otras dos toberas el mayor daño se presenta en la zona central. Es importante hacer notar que la pieza muestra la mayor deformación en la zona dañada, asociada al propio peso de la pared de la tobera ya que esfuerzos externos no existieron (esta situación pudo deberse a la exposición a temperaturas muy elevadas, cercanas a la de fusión que es de 1450 °C). Los depósitos removidos de este componente son parecidos a los obtenidos de las otras toberas de aire.

#### ***4.2.2 Análisis macroscópico de secciones de los componentes.***

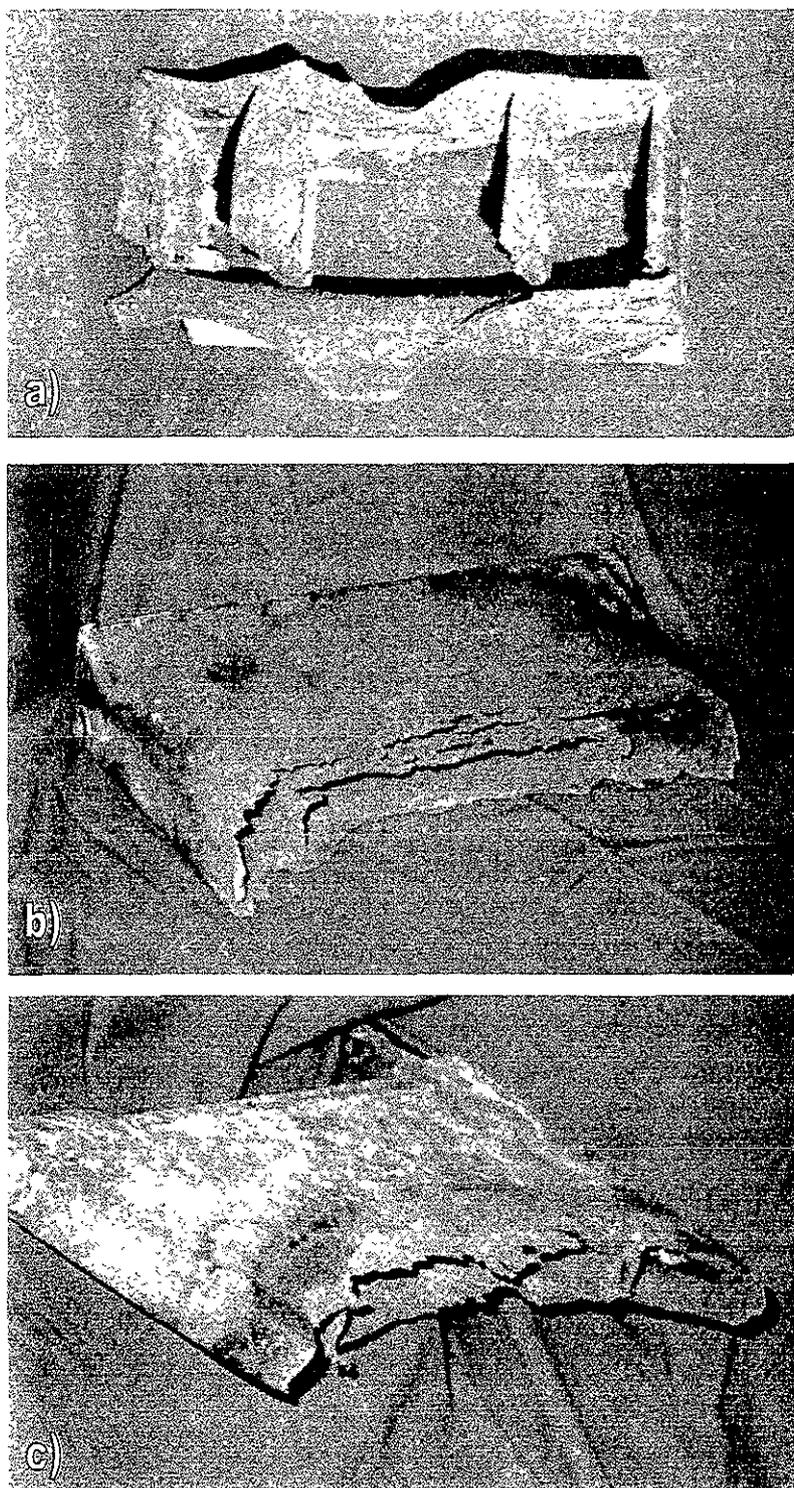
La observación de secciones de estos componentes muestra que el daño tanto en las toberas de aire como en los estabilizadores de flama fue muy localizado: en algunos lugares se observa un espesor cercano al original y a dos centímetros de distancia de estos la reducción de espesor es muy alta. El daño es similar al caso reportado para componentes no refrigerados de caldera en esta misma caldera(4).

#### **Secciones de los estabilizadores de flama.**

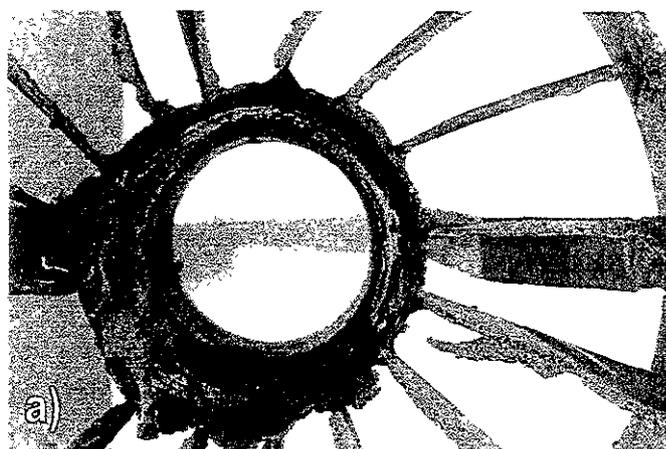
En este caso se cortaron secciones de la parte anular exterior y de los álabes, tomando en cuenta la parte donde se tiene la mayor degradación. Para fines comparativos también se cortaron probetas de las zonas que no presentan daño alguno; aquí se puede apreciar la morfología de los frentes de corrosión y la profundidad del daño, también la apariencia de los depósitos sobre las piezas. La Figura 4.4 muestra las características físicas de los depósitos en la dirección transversal y longitudinal.

#### **Secciones de las toberas de aire.**

Para realizar observaciones más detalladas se cortaron tiras a todo lo largo de las toberas de aire. En estas secciones se puede observar como avanzó la degradación y la morfología del frente de corrosión. Se observan claramente frentes irregulares y adelgazamiento de igual manera no uniforme y en la sección longitudinal de la tobera C-1 se puede apreciar claramente la deformación que sufrió esta pieza. La Figura 4.5 muestra las secciones de las toberas de aire. Para fines comparativos se analizaron probetas tanto de la zona más dañada como de la menos dañada.



**FIGURA 4.3** Toberas de aire después de un año de operación en el sistema de combustión de una caldera de 350 MW. (a) Tobera de aire C-1 de acero 446 y (b y c) las toberas de aire C-2 y C-3 respectivamente. Las toberas de aire C-2 y C-3 son ambas de acero HH.



**FIGURA 4.4** Secciones de los estabilizadores de flama. (a) Zona central del estabilizador E-2 que muestra degradación severa y la presencia de depósitos de color gris plateado. (b) Zona del anillo exterior del estabilizador de flama E-2 y (c) un alabe de dicho estabilizador, mostrando en ambos la misma morfología para los depósitos.

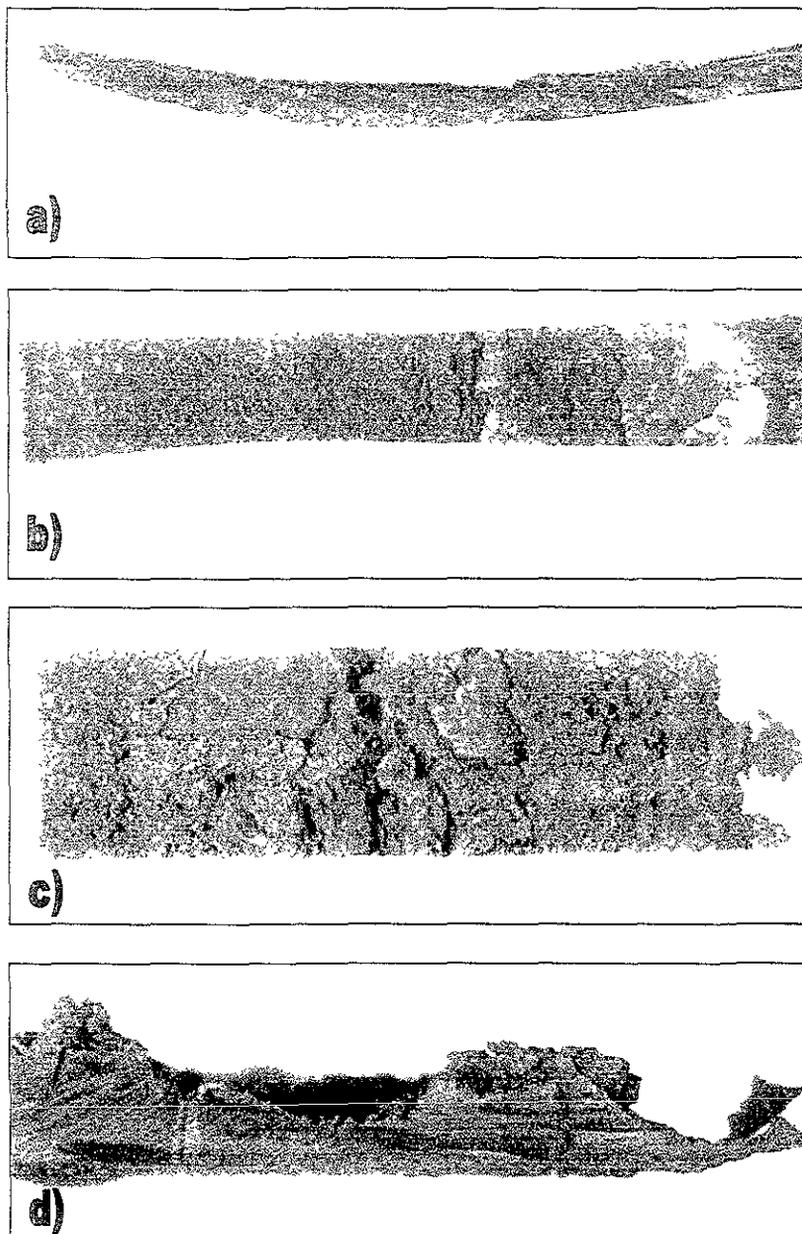


FIGURA 4.5 Secciones de las toberas de aire. (a) Vista lateral de un corte longitudinal de la tobera de aire C-1 (446) mostrando la gran deformación que se presentó. (b) Vista superficial del corte longitudinal de la figura anterior en el que se muestra la morfología de los depósitos. (c) Vista lateral de un corte longitudinal de la boquilla de aire C-2 (HH) en donde se muestra lo irregular del frente de corrosión y la morfología de los depósitos. (d) Vista lateral correspondiente al corte longitudinal de la boquilla de aire C-2.

### 4.2.3 Velocidades de corrosión.

Para estimar las velocidades de corrosión promedio de los componentes del sistema de combustión estudiados se determinó el espesor del álabe de los estabilizadores de flama y la placa de las toberas de aire en las zonas sin daño alguno y donde éste fue más severo. Los datos obtenidos de las mediciones se muestran en la Tabla 4.4. Cabe señalar que todos los estabilizadores y toberas analizados presentan al menos una porción de material consumido por completo, en estas zonas es donde se registra la máxima velocidad de corrosión.

**TABLA 4.4**  
**Espesor de la placa de los álaves de estabilizador de flama y las toberas de aire.**

COMPONENTE	ESPESOR (mm)		
	ZONA SIN DAÑO	ZONA DEGRADADA*	ZONA CONSUMIDA
ESTABILIZADOR (E-2)	3.5	1.8	0
TOBERA (C-1)	11.3	5.5	0
TOBERA (C-2)	6.7	1.5	0

\*ESPESOR MINIMO

Con la información de la Tabla 4.4 podemos estimar las velocidades de corrosión aproximadas en las zonas dañadas y en las zonas consumidas. Para éste cálculo se toma en cuenta la aproximación de que el adelgazamiento se presenta de manera uniforme en ambas caras de las placas del material, de esta forma en la Tabla 4.5 se muestran las velocidades de corrosión estimadas.

**TABLA 4.5**  
**Velocidades de corrosión estimadas.**

COMPONENTE	CORROSION (mm/año)	
	ZONA DEGRADADA	ZONA CONSUMIDA
ESTABILIZADOR (E-2)	0.85	1.75
TOBERA (C-1)	2.9	5.65
TOBERA (C-2)	2.1	3.35

Cabe señalar que estas velocidades de corrosión son inferiores a las reales por la suposición de adelgazamiento uniforme en ambas caras de la placa y por suponer que la exposición a la condición de corrosión fue durante un año, cuando es probable que las secciones consumidas hayan desaparecido antes del tiempo indicado y las condiciones de máxima degradación solo hayan sido temporales. De cualquier forma las velocidades de corrosión son excesivamente altas.

#### **4.3 Análisis químico y por difracción de rayos X de los productos de corrosión.**

Estos análisis se realizaron con la finalidad de determinar los elementos presentes y los compuestos principales que constituyeron a los polvos removidos de la superficie de los componentes mediante los métodos descritos anteriormente.

Los productos de corrosión están básicamente constituidos por óxidos de hierro y cromo con cantidades pequeñas de Ni, Si y V.

##### **Análisis químico.**

La Tabla 4.6 muestran los elementos presentes en cada una de las muestras analizadas y tomadas de los diferentes componentes, de igual manera se presentan los porcentajes en peso de cada uno de ellos. En la Tabla 4.6 se presenta la composición de dos muestras retiradas del estabilizador de flama, una de ellas, E2M1 se tomó de los depósitos presentes en los álabes mientras que E2M2 se sustrajo del anillo interno de la pieza ya que aquí las características del polvo eran muy diferentes del resto del componente.

##### **Análisis por difracción de rayos X.**

El análisis por difracción de rayos X de los productos de corrosión mostró que el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y el  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  son los principales compuestos presentes ya que prácticamente todos los picos en los difractogramas presentan a estos compuestos en sus diferentes intensidades de acuerdo a la variación del parámetro  $2\theta$ .

En las Figuras 4.6 a 4.9 se presentan los difractogramas de rayos X de los depósitos removidos de las piezas y en la Tabla 4.7 se indican los compuestos mayoritarios en cada uno de ellos. Cabe señalar que la sensibilidad de la técnica es, cercana al 5% en peso, lo cual significa que compuestos cuya concentración esté por debajo de este valor no pueden ser identificados concluyentemente por esta técnica(5).

Las muestras analizadas fueron las mismas que se estudiaron vía análisis químico elemental ya que el material removido fue suficiente para realizar ambos estudios.

**TABLA 4.6**  
**Composición química en % en peso de los depósitos recolectados de la superficie del estabilizador de flama (E2) y las toberas de aire (C1 Y C2). Balance: Fe y O.**

MUESTRA	Ni	Cr	Si	Na	V	Mn	C	S
E2M1 (304)	0.15 ± 0.1	0.06 ± 0.01	0.28 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.52 ± 0.01	0.26 ± 0.01	0.072 ± 0.002	0.015 ± 0.003
E2M2 (304)	0.66 ± 0.1	0.05 ± 0.01	0.52 ± 0.03	0.10 ± 0.01	1.34 ± 0.04	0.26 ± 0.01	0.188 ± 0.002	0.240 ± 0.005
C1M2 (446)	0.87 ± 0.1	1.43 ± 0.04	0.57 ± 0.03	0.07 ± 0.01	7.1 ± 0.2	0.23 ± 0.01	0.035 ± 0.002	0.020 ± 0.003
C2M1 (HH)	0.14 ± 0.1	0.10 ± 0.01	0.81 ± 0.03	0.08 ± 0.01	0.33 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.043 ± 0.002	0.020 ± 0.003

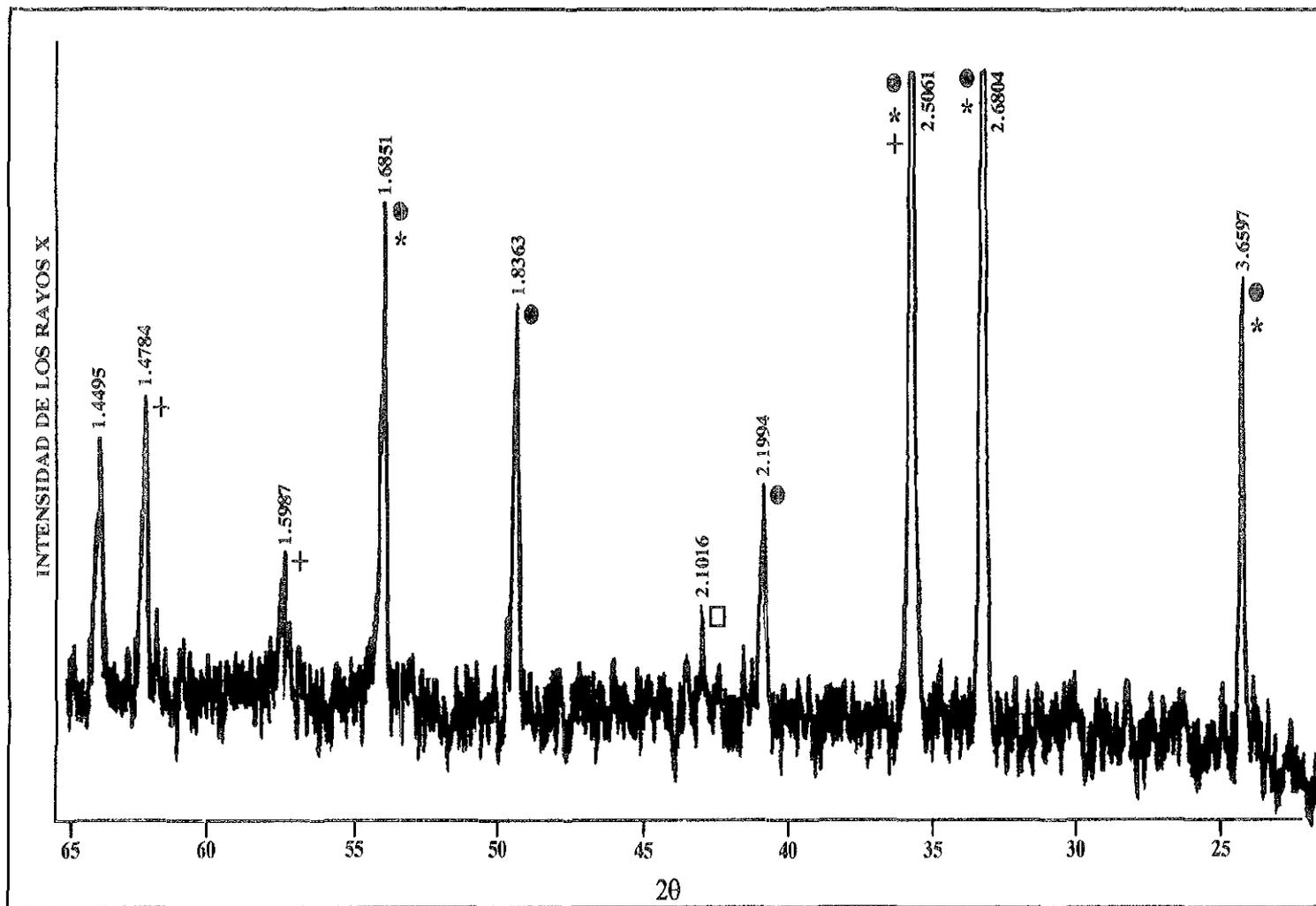


FIGURA 4.6 Espectro obtenido por difracción de rayos X correspondiente a los depósitos recolectados de los álabes del estabilizador de flama E-2 (acero 304). ●  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  \*  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  +  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  □  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

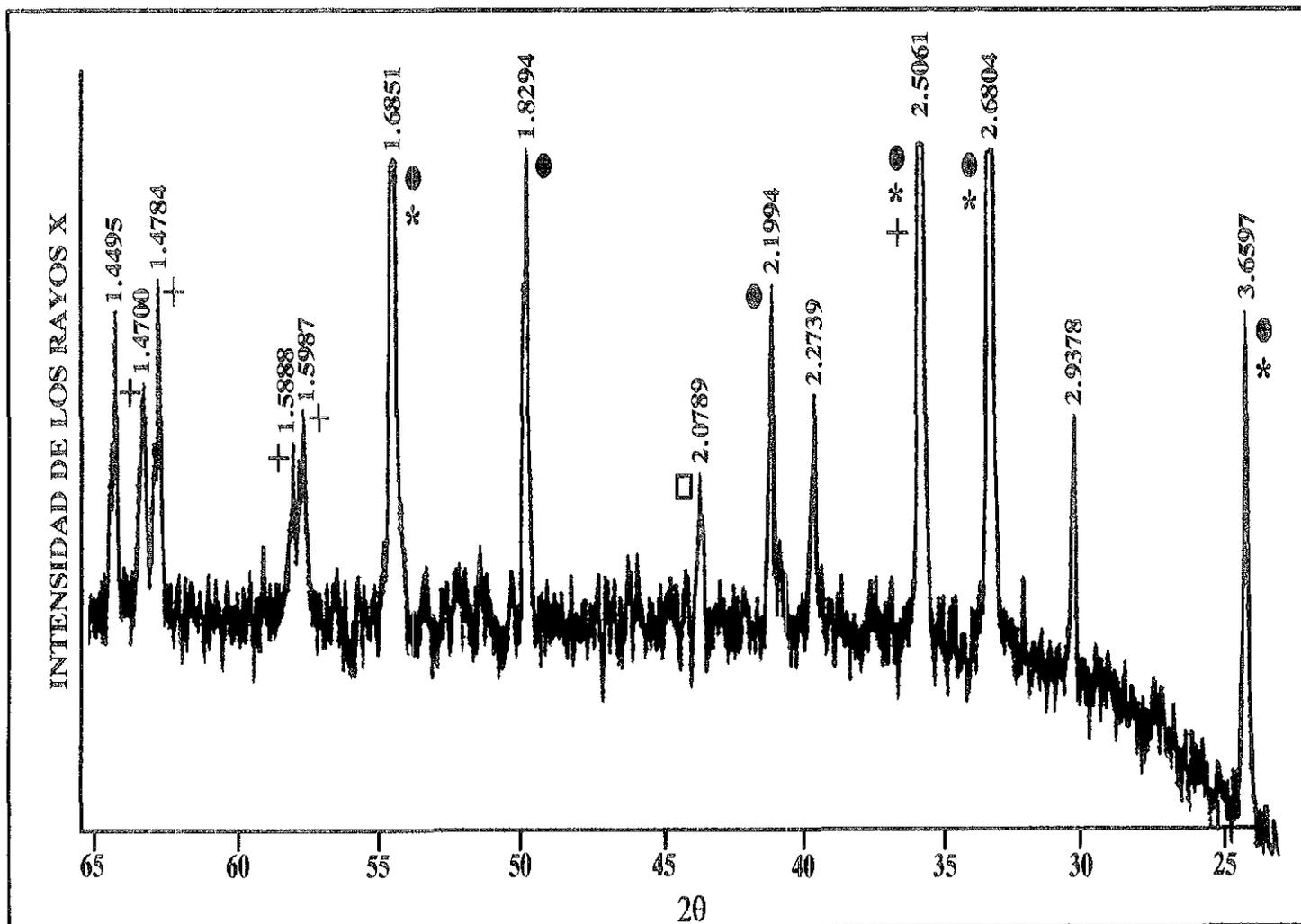


FIGURA 4.7 Espectro obtenido por difracción de rayos X correspondiente a los depósitos recolectados de la zona anular interna del estabilizador de flama E-2 (acero 304). ● $\text{Fe}_2\text{O}_3$  \* $\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  □ $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

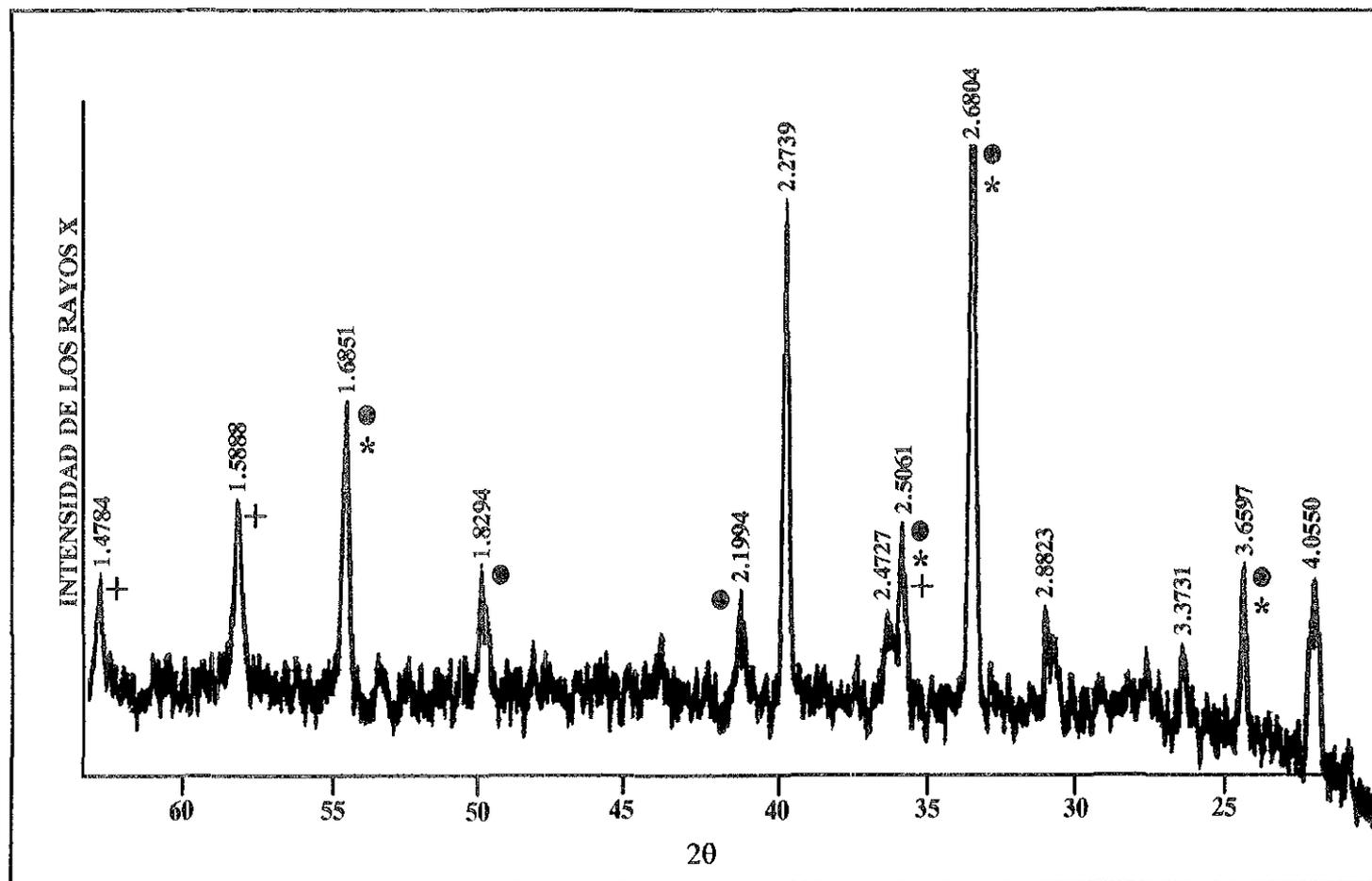


FIGURA 4.8 Espectro obtenido por difracción de rayos X correspondiente a los depósitos recolectados de la superficie dañada de la boquilla de aire C-1 (acero 446). ●  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  \*  $\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$

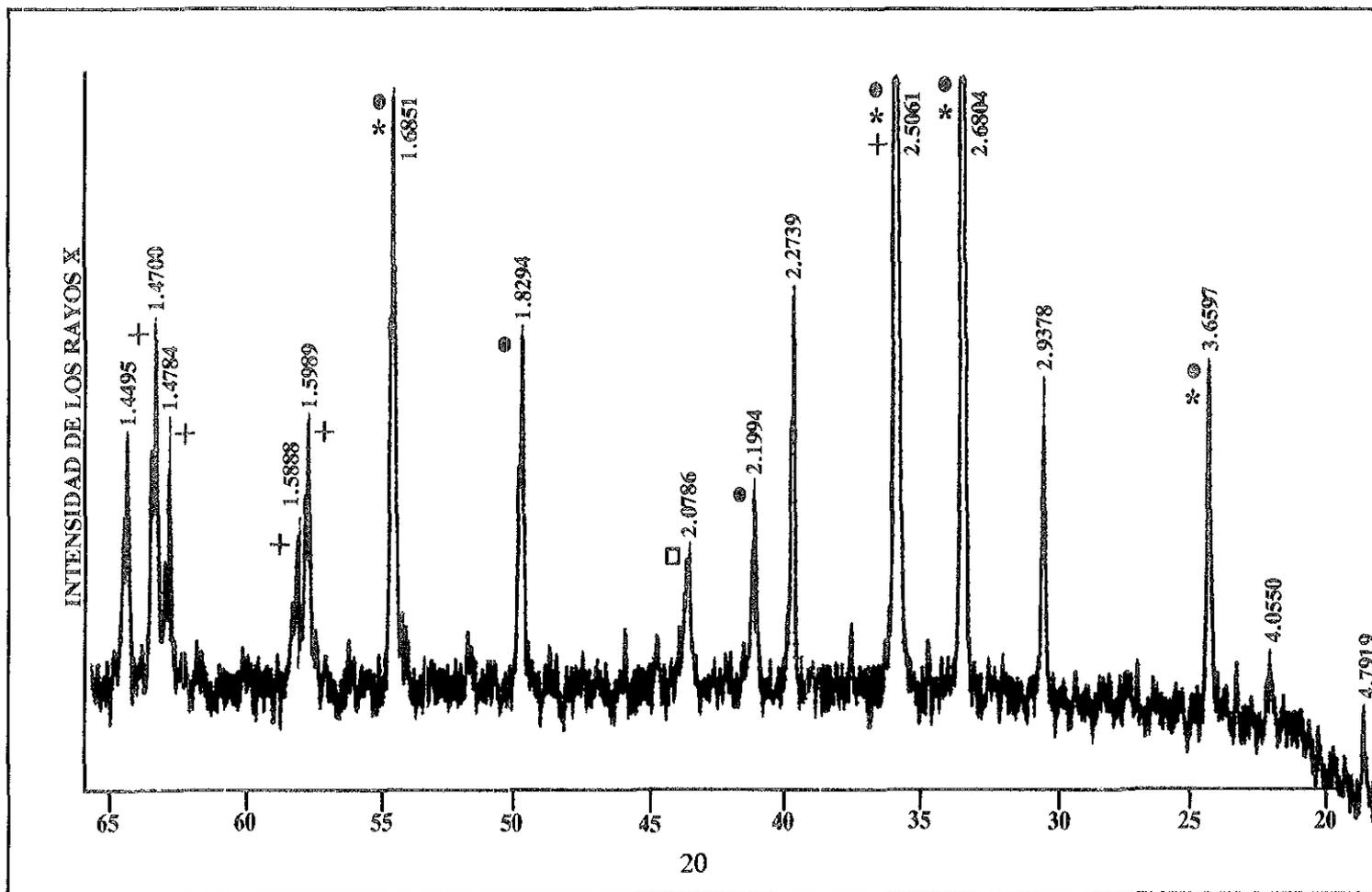


FIGURA 4.9 Espectro obtenido por difracción de rayos X correspondiente a los depósitos recolectados de la superficie dañada de la boquilla de aire C-2 (acero HH). ● $\text{Fe}_2\text{O}_3$  \* $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  + $\text{Cr}_2\text{O}_3$  □ $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

**TABLA 4.7**  
**Compuestos químicos identificados por difracción de rayos X, presentes en los depósitos removidos.**

MUESTRA	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	DISTANCIAS DE SEÑALES SIN IDENTIFICAR
E2M1(304)	***	***	**	○	1.4495
E2M2(304)	***	***	**	○	1.4495, 2.2739, 2.9378
C1M2(446)	***	***	○		2.2739, 2.4727, 2.8823, 3.3731, 4.050
C2M1(HH)	***	***	**	○	1.4495, 2.2739, 2.9378, 4.050, 4.7919

INTENSIDAD \*\*\*ALTA \*\*MEDIA ○BAJA ○TRAZA

#### **4.4 Análisis metalográfico y mediante el microscopio electrónico de barrido (M.E.B) de las zonas dañadas.**

Los análisis metalográfico y mediante el microscopio electrónico de barrido (M.E.B.) permitieron encontrar los siguientes fenómenos, crecimiento de grano en el acero 304 (estabilizador de flama) y en el acero 446 (tobera de aire C-1), formación de zonas fundidas en la parte más dañada del álabe del estabilizador de flama, formación de óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) en la interfase metal-óxido protector y cambios de fase importantes en el acero HH (tobera de aire C-2).

#### **Presencia de grano fino y zonas dendríticas en el estabilizador de flama de acero 304.**

Las muestras de los estabilizadores de flama de acero inoxidable 304 tomadas de la zona más corroída revelan la existencia de zonas con una considerable reducción del tamaño de grano y fases con estructuras dendríticas.

Las Figuras 4.10 a 4.12 muestran fotografías de diferentes zonas de un álabe de estabilizador de flama, desde la zona menos expuesta a la temperatura, hasta las regiones de máximo ataque. En las Figuras 4.13 y 4.14 se observan los espectros de rayos X de la zona dendrítica encontrada así como de las regiones interdendríticas para el establecimiento de comparaciones respecto de la composición en ambos sitios.

En la Figura 4.10 se presentan las micrografías de la zona menos afectada que presenta un tamaño de grano de 17 μ y de una zona cercana al frente de corrosión, 0.15 cm desde el punto de máximo daño, en esta micrografía se observa que el grano es ligeramente mayor (22 μ).

En la Figura 4.11 se presentan las fotografías de la zona adyacente al frente de corrosión, aquí se puede ver una banda angosta de 150-250 μ con un tamaño de grano extremadamente pequeño (≈4 μ) unida a la zona con un tamaño de grano de

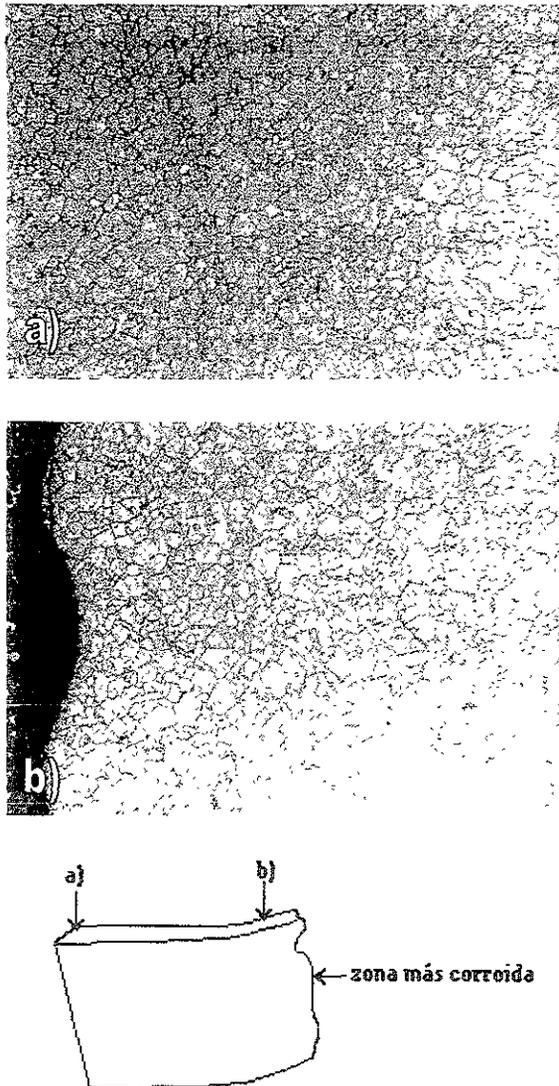
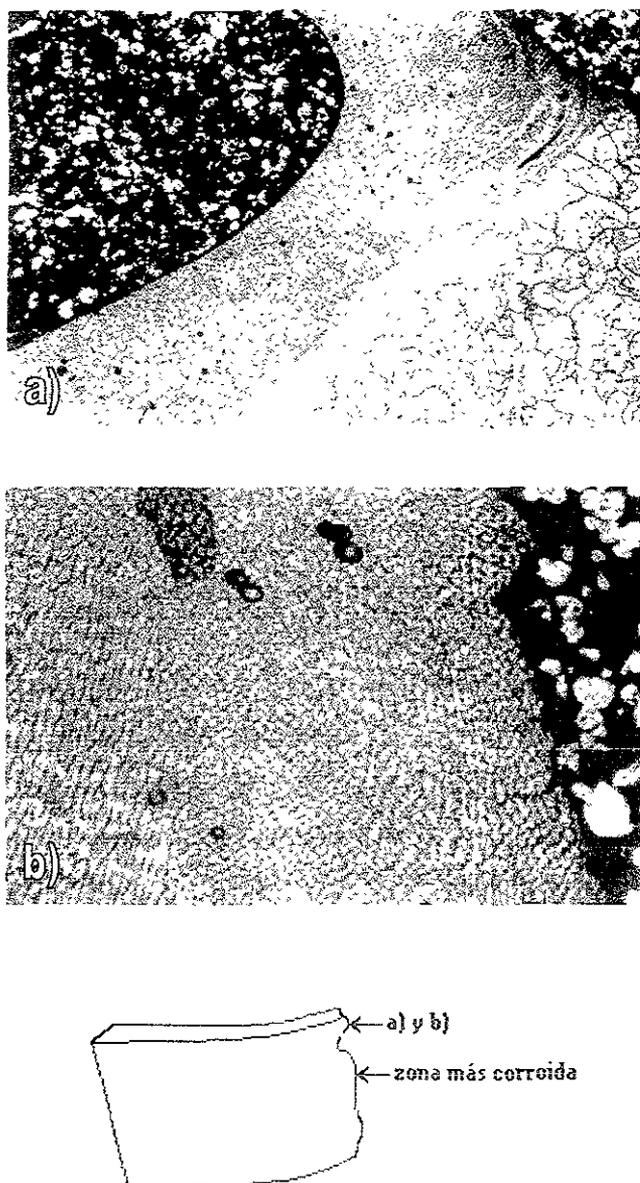


FIGURA 4.10 Fotografías obtenidas de la metalografía de un álabe de estabilizador de flama, (a) en la parte totalmente opuesta al frente de corrosión y (b) a un cm del frente de corrosión. El bosquejo indica la posición relativa de los sitios de donde se obtuvieron las fotografías.



**FIGURA 4.11** (a) Se presenta una fotografía de la microestructura observada en la parte más corroída del álabe del estabilizador de flama y en la que se puede apreciar un tamaño de grano muy pequeño de aproximadamente 4 micras (70X). (b) Esta fotografía es un detalle de la anterior (280X).

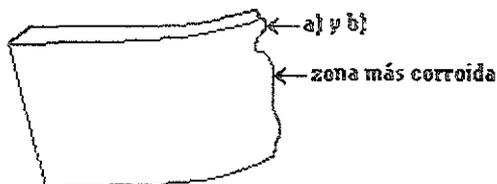
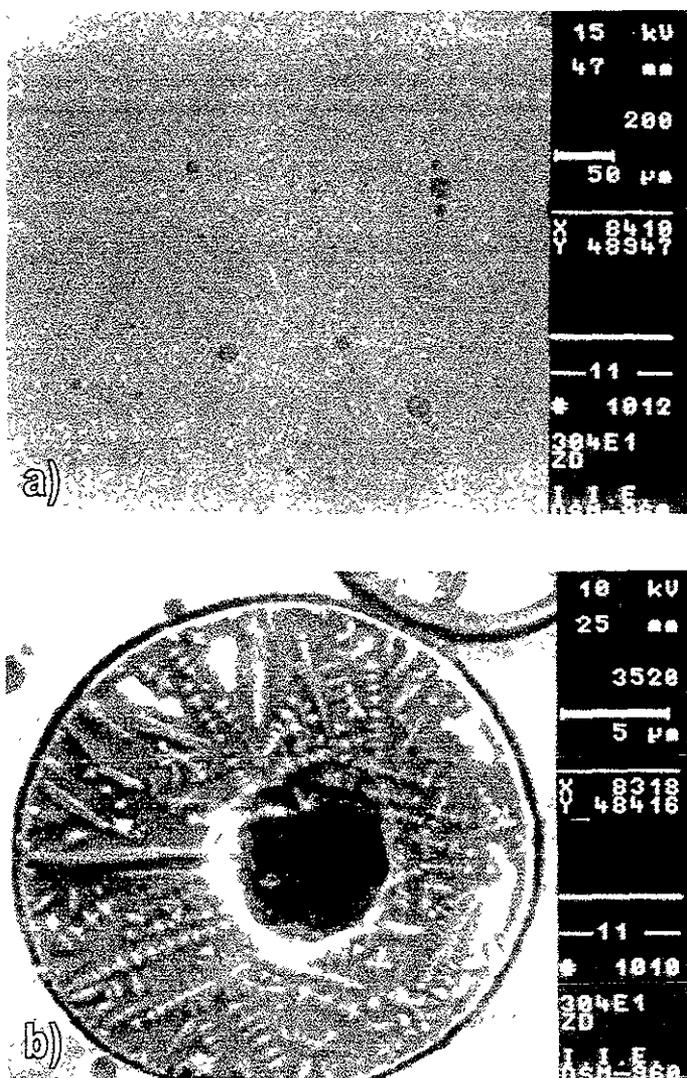


FIGURA 4.12 Imágenes obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido. (a) Esta fotografía corresponde a una imagen BSE donde se muestran algunas partículas redondas de diferentes tamaños. (b) En esta fotografía se muestra una imagen SEI de una partícula de la figura anterior a mayor magnificación, aquí se observa la presencia de dendritas.

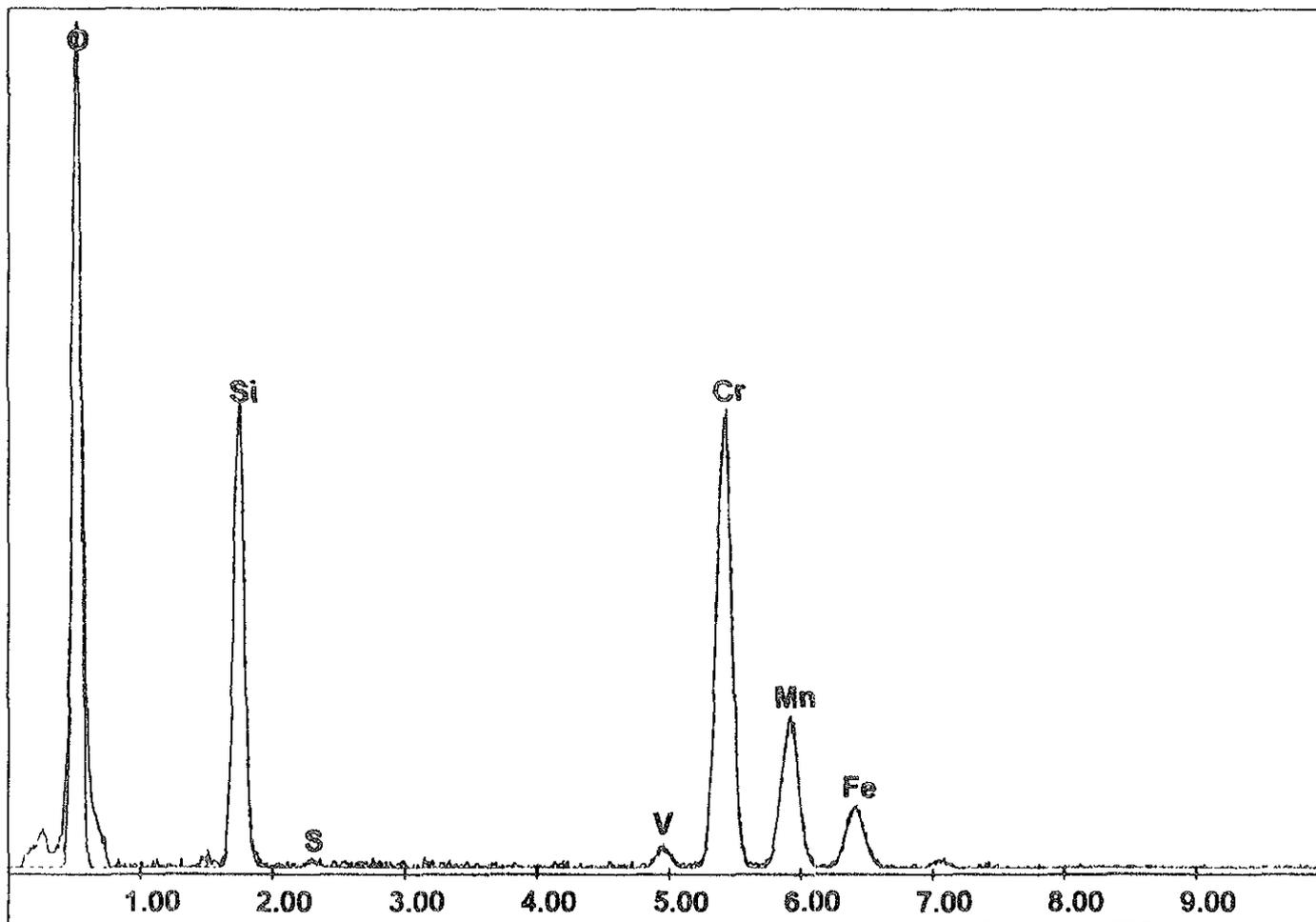


FIGURA 4.13 Espectro por dispersión de rayos X, obtenido de las dendritas mostradas en la Figura 4.12(b). En el espectro se puede observar que la dendrita es rica en silicio y cromo.

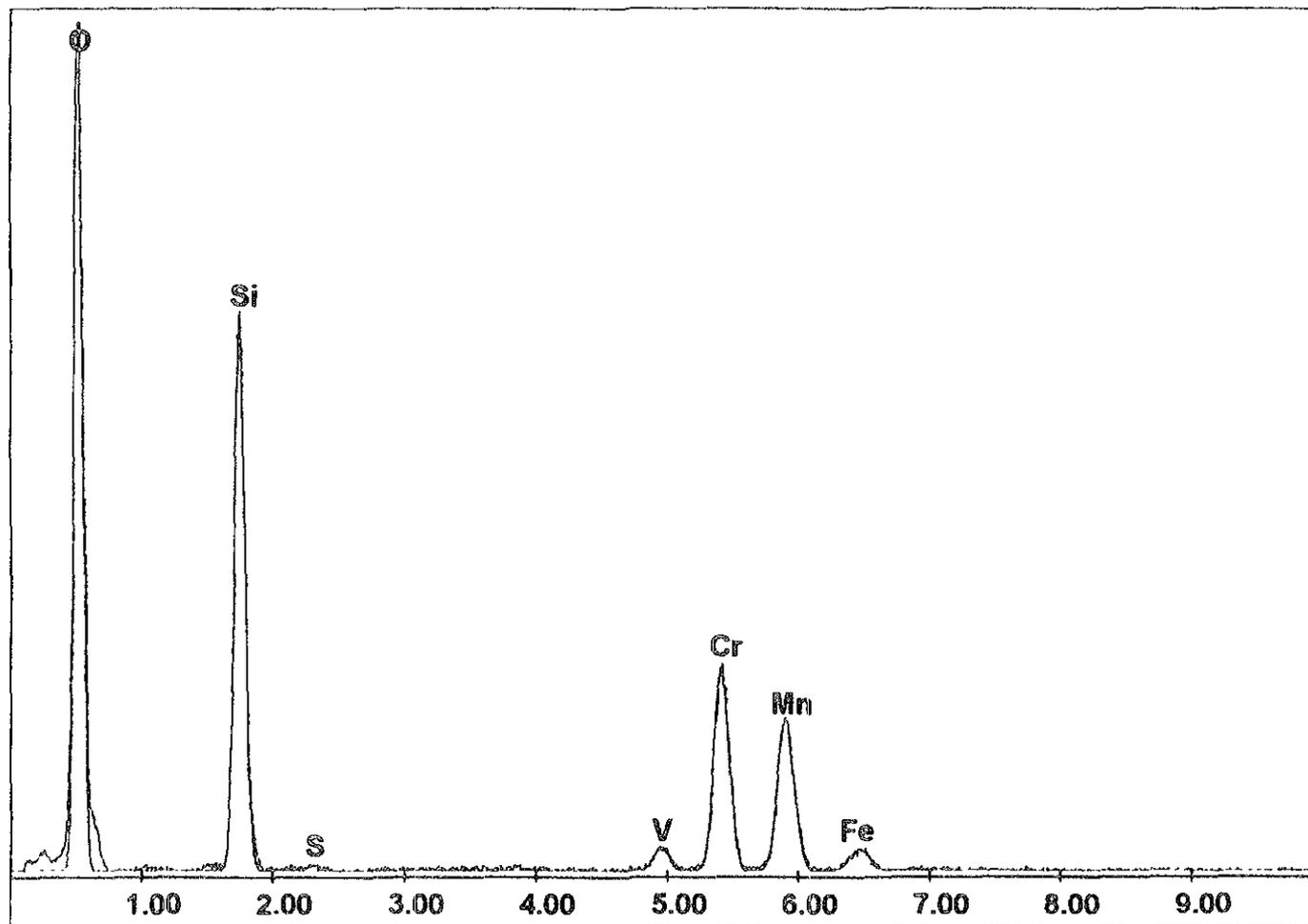


FIGURA 4.14 Espectro por dispersión de rayos X, obtenido de las zonas interdendríticas mostradas en la Figura 4.12(b). En el espectro se puede observar que a diferencia de las dendritas, se presenta una disminución en el contenido de cromo y hierro y un aumento en el contenido de silicio.

aproximadamente 22  $\mu$ . La segunda fotografía es la misma banda de grano muy pequeño presentada en la primera fotografía pero a mayor aumento, aquí se pueden apreciar diversas fases de forma circular que se analizan detalladamente más adelante.

La Figura 4.12 muestra algunas fotografías obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido (M.E.B.) correspondientes a la zona identificada con grano muy pequeño y presentada en la figura anterior. La primera fotografía muestra dicha zona a diferentes magnificaciones pero a diferencia del caso anterior ahora la muestra no recibió ningún ataque metalográfico, aquí se puede ver claramente las fases circulares antes citadas, dichas fases tienen tamaños que alcanzan las 25  $\mu$  pero la mayoría de estas son menores a 1  $\mu$ . La última de estas fotografías muestra los detalles de una de esas fases circulares de mayor tamaño revelando que está constituida por una estructura dendrítica rica en cromo.

La composición de las dendritas y de las zonas interdendríticas se muestra en los espectros por dispersión de rayos X de las Figuras 4.13 y 4.14.

### **Procesos de crecimiento de grano y fases en los aceros 304 y 446.**

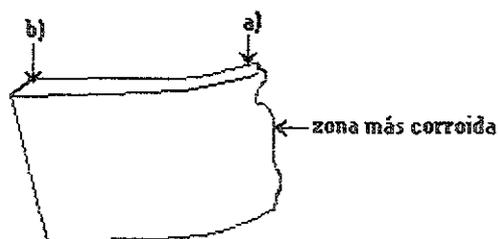
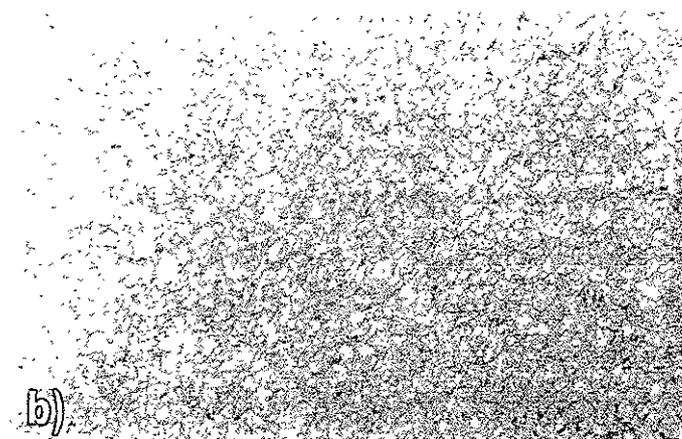
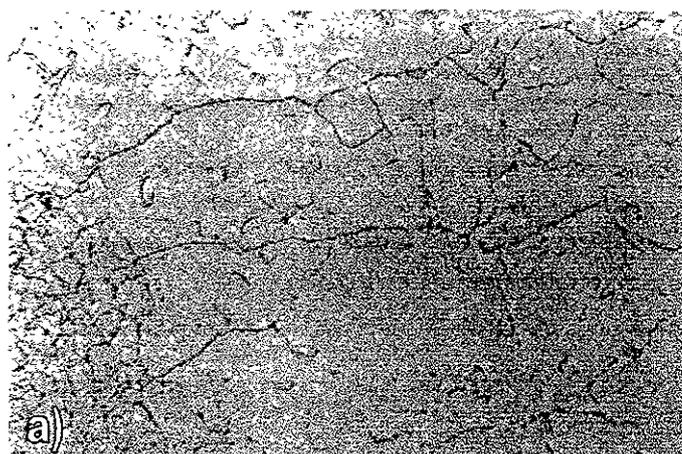
Para el caso del estabilizador de flama constituido de acero 304 cabe señalar que el frente de corrosión presentó diferencias notables en diferentes sitios, ya que en algunos casos se encontraron zonas fundidas, como fue señalado y presentado en la sección 4.4.1 y en otros casos se presentó un crecimiento de grano importante sin observarse en un mismo sitio ambas situaciones.

La Figura 4.15 presenta dos micrografías tomadas del material del estabilizador de flama, una en la zona dañada y otra en la zona no expuesta a la flama y tampoco a los gases de combustión. Aquí se puede ver con claridad la diferencia en el tamaño de grano, para la primera fotografía tenemos granos de 200  $\mu$  y para la segunda 20  $\mu$  por lo que podemos decir que existe una diferencia de un orden de magnitud entre ellos.

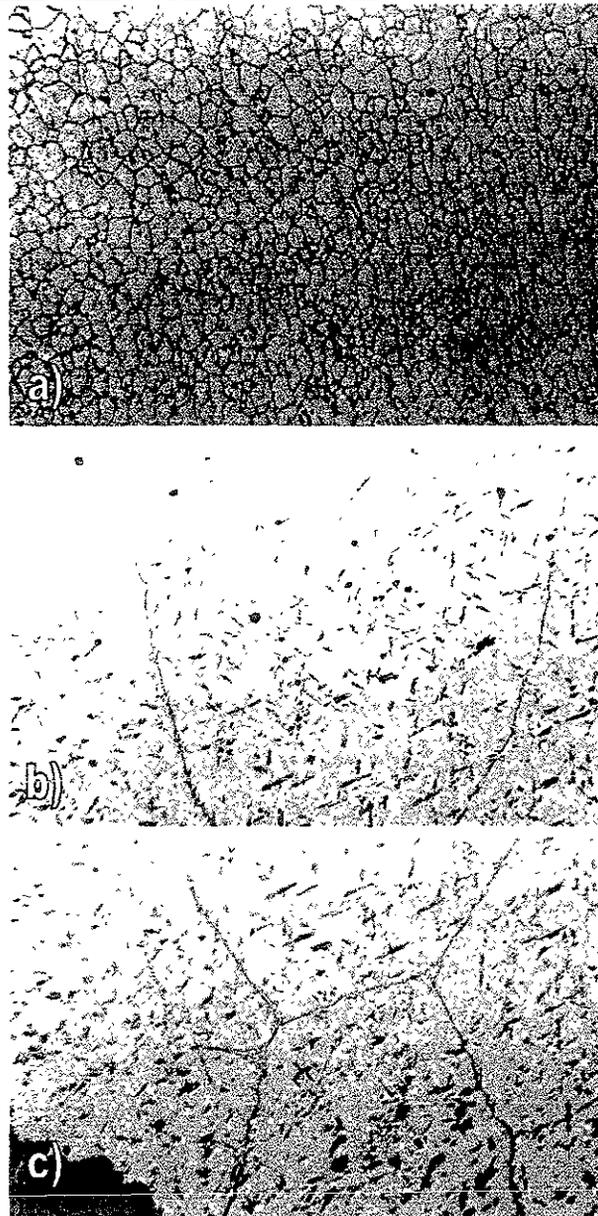
En el caso de la tobera de aire de acero inoxidable ferrítico 446, las zonas corroídas muestran crecimiento de grano y el crecimiento de fases muy ricas en cromo. El proceso de crecimiento fue muy severo a partir de la zona deformada del material (zona que se puede observar en la Figura 4.5 (a)).

La Figura 4.16 muestra las dos micrografías obtenidas del material de la tobera de aire de acero 446 en la zona buena y zona dañada a fin de comparar el tamaño de grano en ambas zonas. Los tamaños de grano determinados para uno y otro casos son 20  $\mu$  y aproximadamente 1000  $\mu$  que corresponde a un crecimiento sumamente severo.

En la Figura 4.17 se muestran las micrografías de las fases presentes en la zona más dañada y con el grano de mayor tamaño, la segunda fotografía corresponde a un aumento de la primera. Es importante mencionar que estas fases son en extremo duras, ya que se realizaron pruebas de microdureza obteniéndose un valor promedio de 900 Vickers.



**FIGURA 4.15** Metalografías de uno de los álabes del estabilizador de flama, (a) a 5 mm de la zona más corroída y (b) en la zona no expuesta del material. Las zonas de donde fueron tomadas las fotografías están separadas 8 cm aproximadamente. Al analizar las imágenes se puede observar un marcado crecimiento de grano indicativo de exposición a temperaturas elevadas. Imágenes a 70X.



**FIGURA 4.16.** Fotografías de la microestructura de un corte longitudinal de la tobera de aire de acero inoxidable ferrítico 446. (a) Microestructura en la zona no corroída (70X) y (b y c) en la zona más expuesta del material (35X). Las zonas de donde fueron tomadas las fotografías están separadas 30 cm aproximadamente. Las imágenes en la zona más corroída muestran un excesivo crecimiento de grano como consecuencia de exposición a muy elevadas temperaturas.

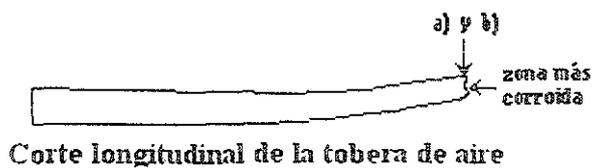
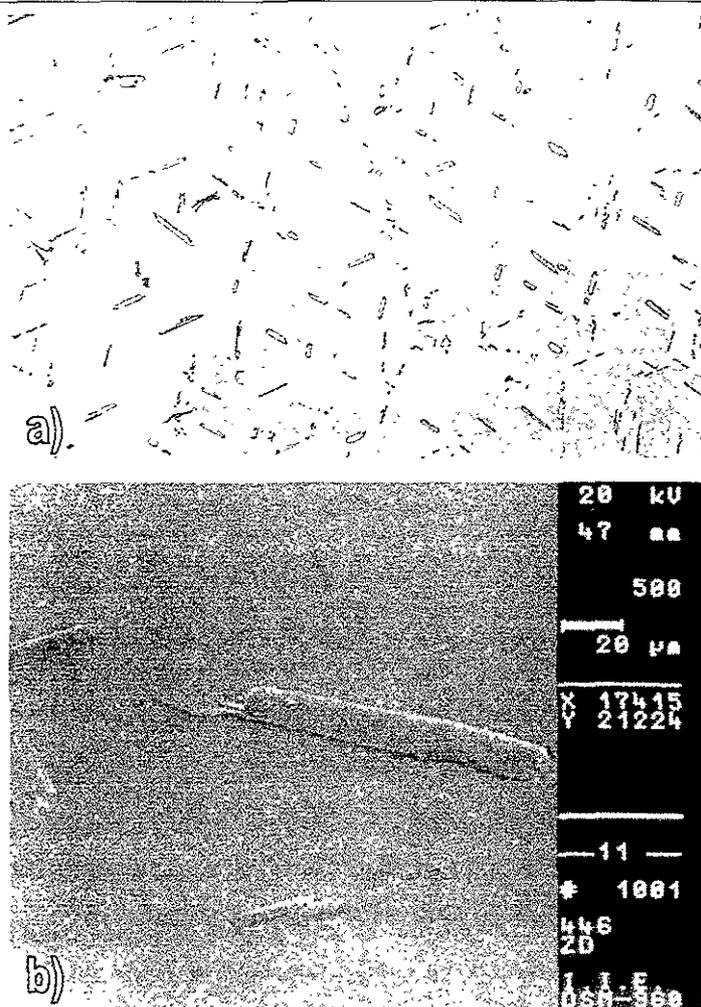


FIGURA 4.17 (a) En esta fotografía se presenta la misma zona de la Figura 4.16(b y c) a mayor aumento (70X), aquí se puede apreciar una gran cantidad de fases precipitadas. (b) Imagen mediante el microscopio electrónico de barrido de uno de los precipitados mostrados en la fotografía anterior.

La precipitación de las fases ricas en cromo fue detectada únicamente cerca del frente de corrosión en las zonas donde el grano es muy grande. En la Figura 4.18 se ilustra el análisis por EDX de dichas fases que muestra un alto contenido de cromo, nitrógeno y carbono (74, 13 y 4.6% en peso respectivamente) al mismo tiempo se determinaron cantidades menores de vanadio e hierro (2 y 6% en peso). El vanadio también fue detectado en la matriz de la zona no corroída, aun cuando este elemento no es considerado en las especificaciones para esta aleación.

### **Transformaciones de fase en la tobera de aire de acero HH.**

Las zonas corroídas en la tobera de aire de acero inoxidable tipo fundición HH revelan una microestructura alterada como se puede observar en la Figura 4.19, aquí también se muestra una micrografía que presenta la microestructura del material de la tobera en la zona no dañada para poder establecer la comparación del cambio que se presentó.

La Figura 4.20 ilustra la microestructura en la zona buena y la zona dañada a 280X a fin de visualizar la presencia de las fases en ambos sitios. Aquí podemos observar la coalescencia de las fases pequeñas que se observan en la fotografía correspondiente a la zona no dañada, ya que en la otra fotografía se muestran otras fases con un tamaño considerablemente mayor.

Los análisis por EDX mostrados, junto con las fotografías correspondientes en las Figuras 4.21 y 4.22 revelan la transformación de fase que se presentó. En ambos espectros se puede visualizar que los contenidos de cromo e hierro son similares, pero la fase final tiene un mayor contenido de silicio y carbono.

Las mediciones de microdureza sobre las fases en ambos casos revelan que las fases transformadas fueron notablemente más duras que las no transformadas, la dureza se incremento de 180 a 1100 Vickers en promedio.

Es importante observar como las fases cerca del frente de corrosión cambian al aproximarse a la orilla; a 0.5 cm de la orilla, la zona muestra coalescencia y a 0.1 cm se muestra claramente que un proceso de solubilización de las fases ha ocurrido (Figura 4.23).

### **Oxidación a altas temperaturas, corrosión por sales fundidas y carburización.**

El análisis de los frentes de corrosión de los materiales reveló que la oxidación a altas temperaturas, corrosión por cenizas fundidas y carburización se presentaron en la degradación de los componentes del sistema de combustión. En los aceros 446 y HH, se observó una capa de óxido de silicio en la interfase metal-óxido como se muestra en la Figura 4.24. Es bien conocido que se desarrollan capas de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) para dar protección contra posterior oxidación en aleaciones que contienen cromo y silicio cuando las temperaturas de oxidación se encuentran por debajo de los 1000 °C,

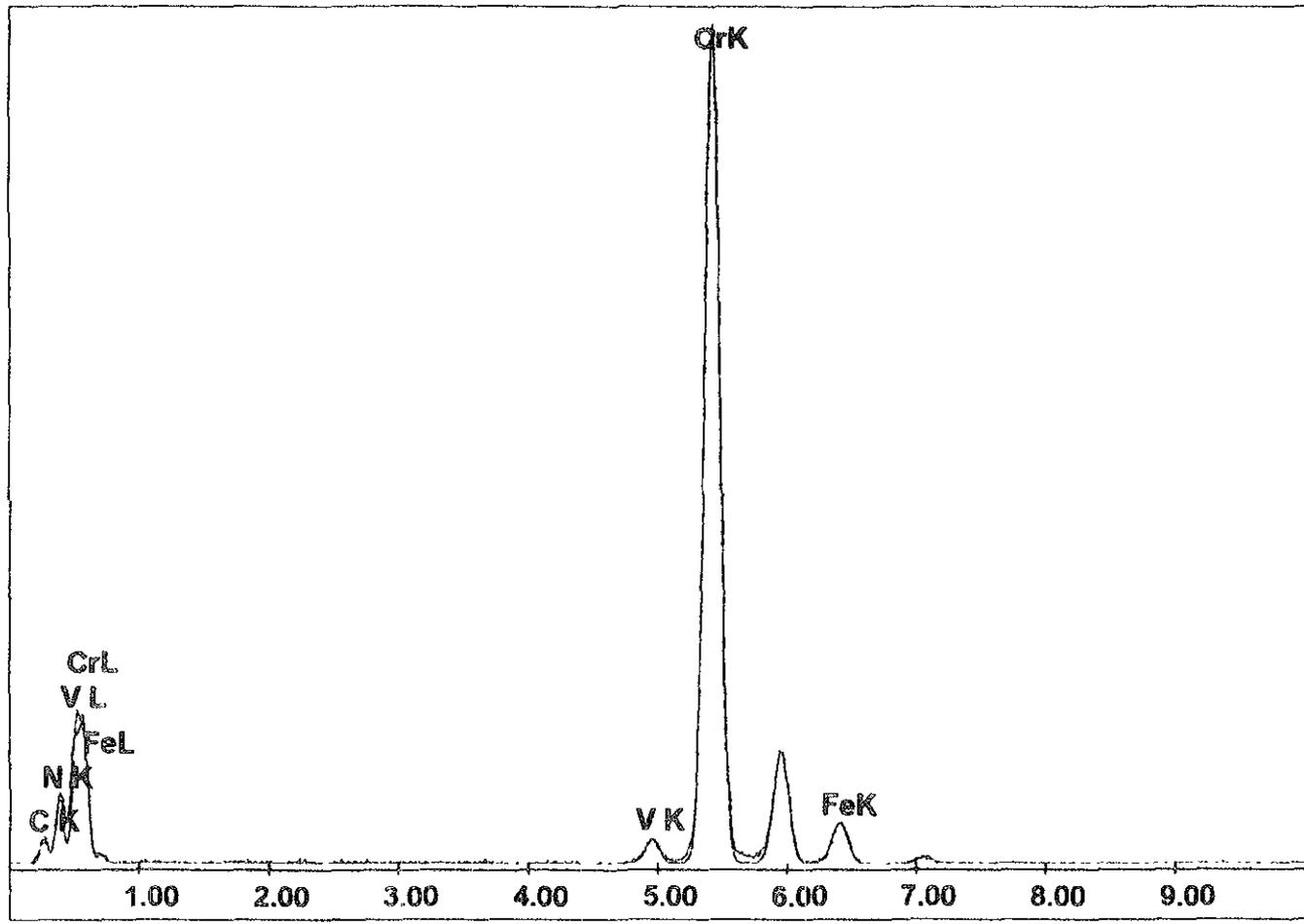


FIGURA 4.18 Espectro por dispersión de rayos X, obtenido de la fase mostrada en la Figura 4.17(b) Esta fase presenta un alto contenido de cromo.

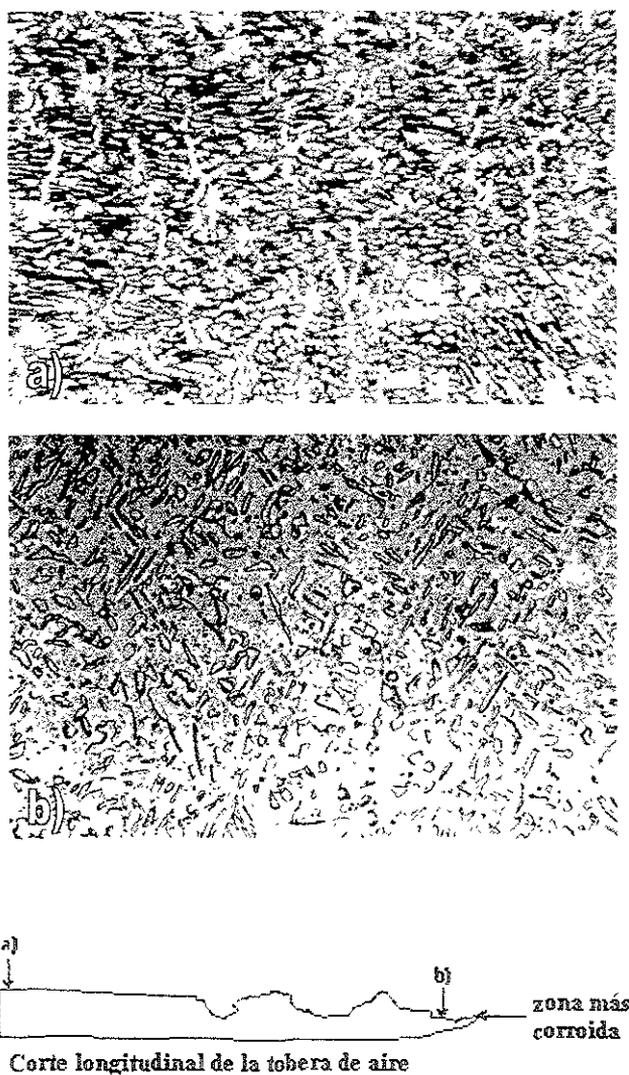


FIGURA 4.19 Imágenes metalográficas de la tobera de aire C-2 de acero HH. En estas fotografías se muestra la microestructura del material (a) en la región no expuesta a los gases de combustión y (b) a 1 cm de la zona más corroída. Ambas imágenes están en magnificación 70X y existe una separación de aproximadamente 30 cm entre los puntos de donde se obtuvieron.

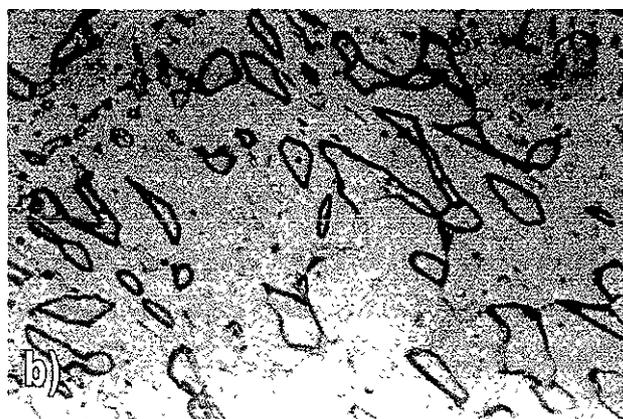
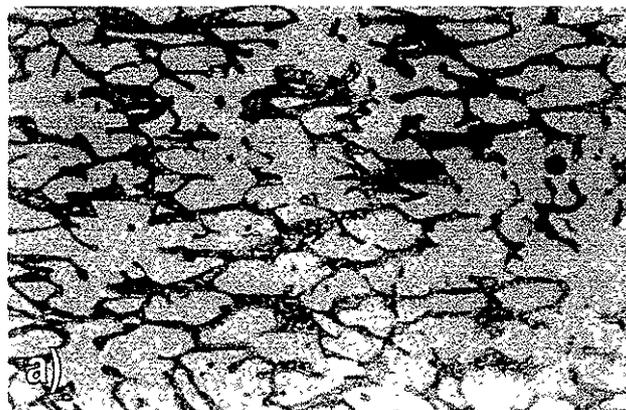


FIGURA 4.20 Esta imagen corresponde a la microestructura mostrada en la Figura 4.19. (a y b) En este caso las fotografías muestran mayor detalle de las fases presentes en la aleación, en la zona buena y en la zona dañada (280X).

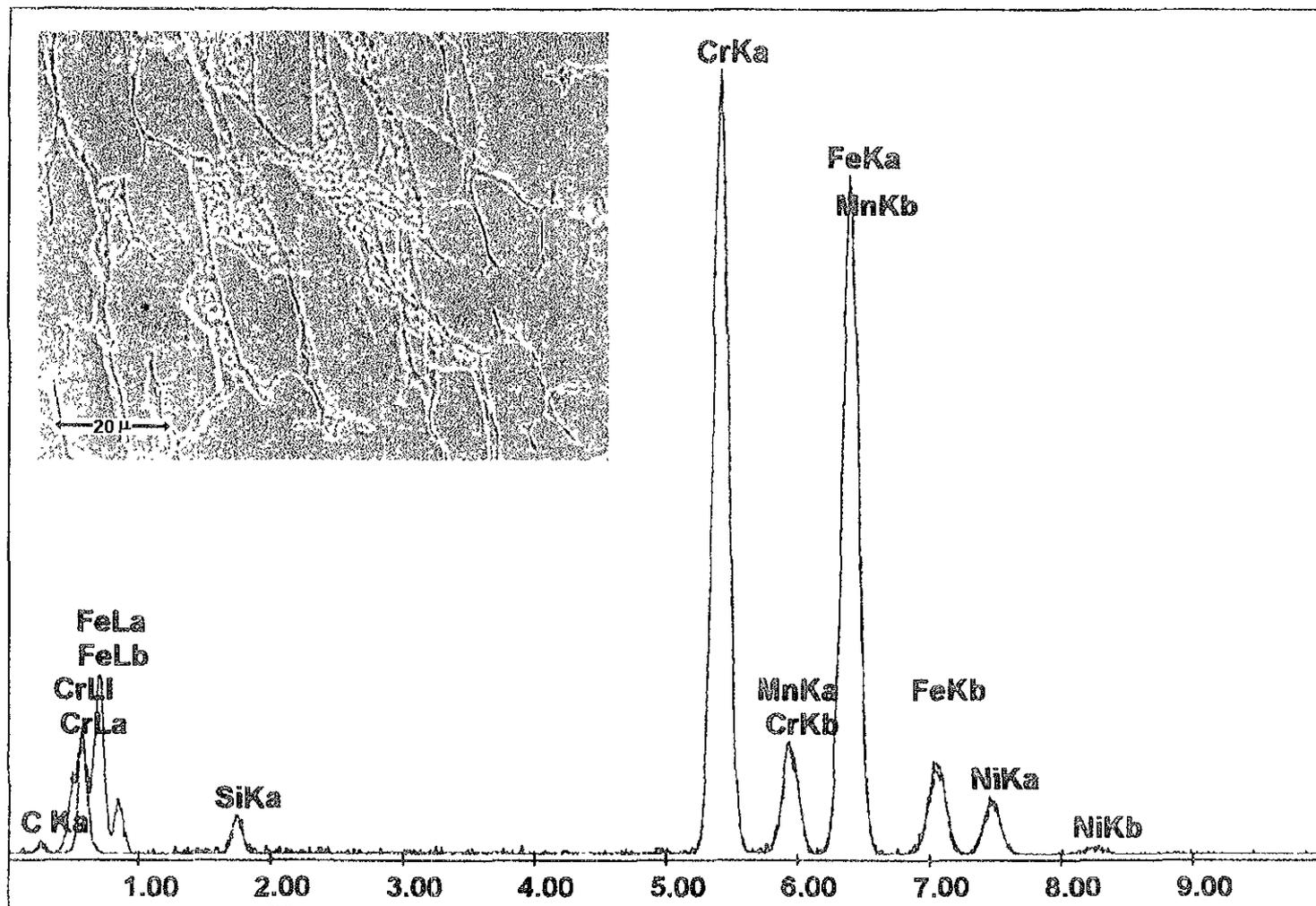
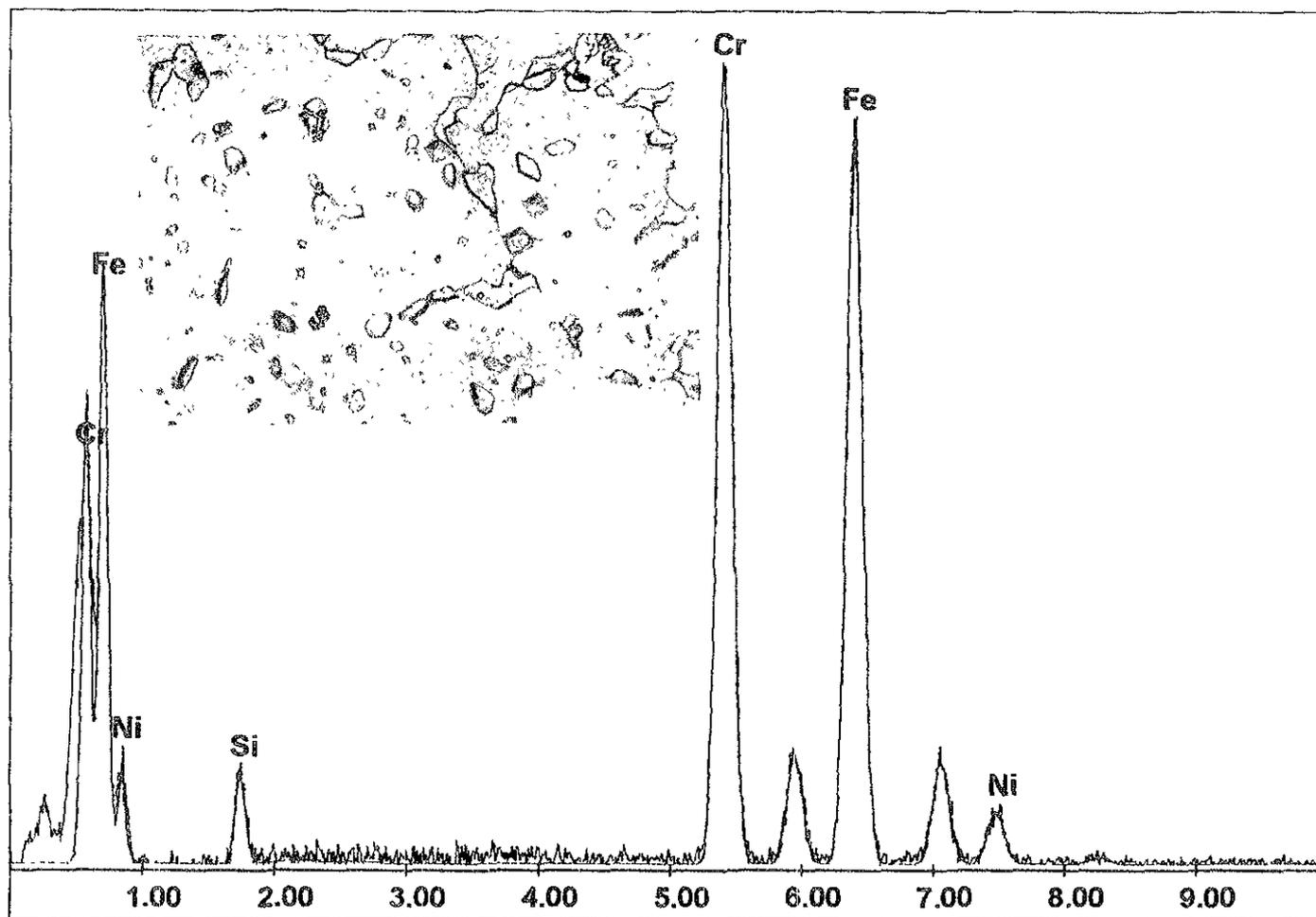


FIGURA 4.21 Espectro por dispersión de rayos X, obtenido de las fases claras mostradas en la imagen adjunta que corresponde a una zona magnificada de la Figura 4.20(a). Estas fases presentan un alto contenido de cromo e hierro, aproximadamente en la misma proporción.



**FIGURA 4.22** Espectro por dispersión de rayos X, obtenido de las fases mostradas en la imagen adjunta que corresponde a una zona similar a la mostrada en la Figura 4.20(b) y con la misma magnificación. Estas fases presentan un alto contenido de cromo e hierro al igual que una gran dureza como se puede apreciar en las huellas comparativas, realizadas con el indentador Vickers.

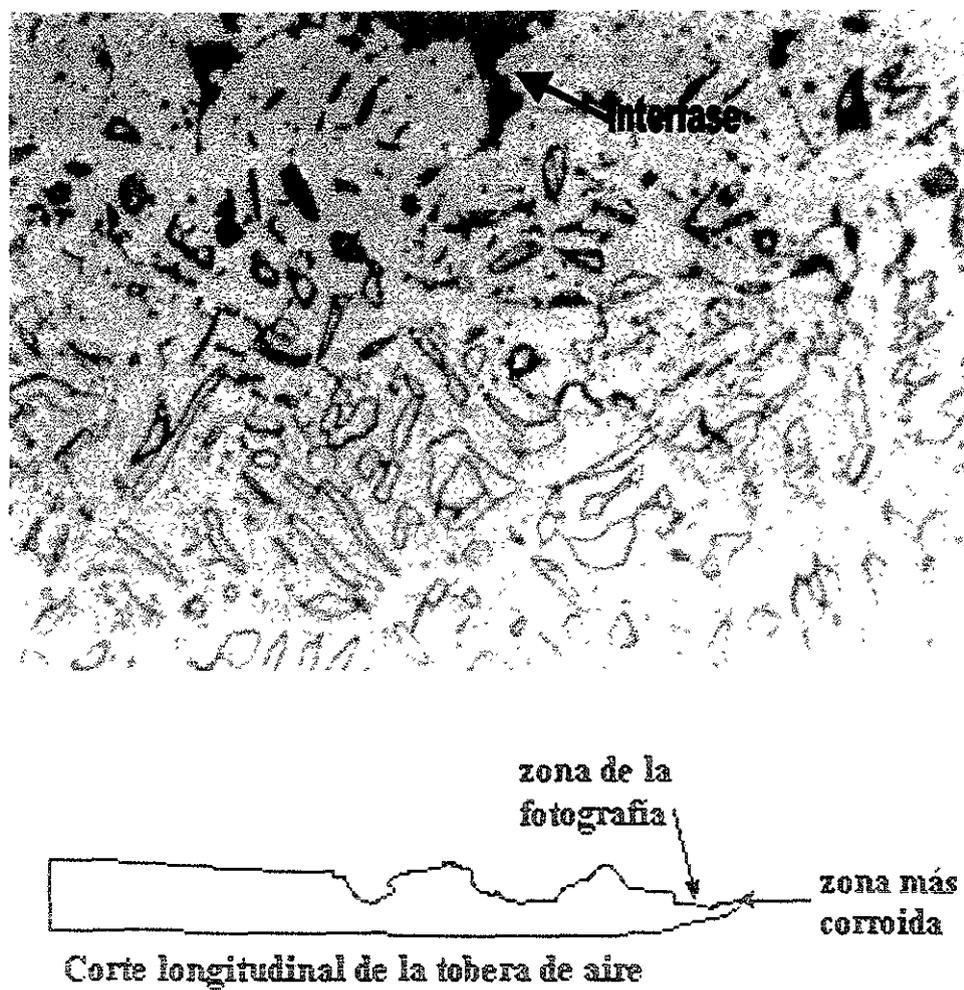


FIGURA 4.23 Esta microestructura corresponde a la zona dañada de la tobera de acero HH y justamente en la interfase metal-óxido. Se puede apreciar la disolución de fases en una zona cercana a la interfase (aproximadamente 0.5 mm).

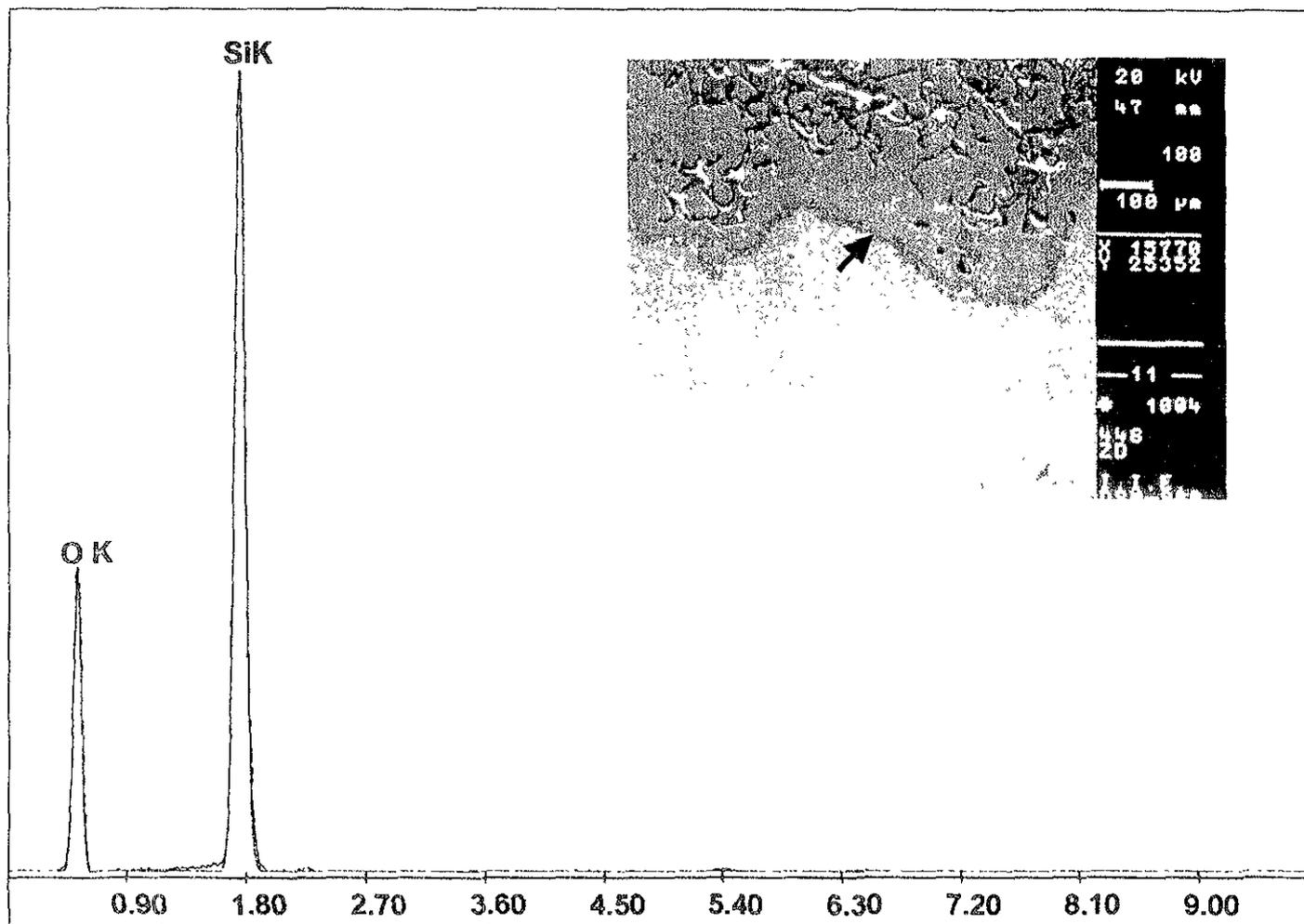


FIGURA 4.24 Espectro por dispersión de rayos X, obtenido de la interfase metal-frente de corrosión de la tobera de aire de acero 446. La interfase es indicada por la flecha en la imagen adjunta. El espectro indica la presencia de  $\text{SiO}_2$  que suele formarse como óxido protector cuando las temperaturas de exposición son muy elevadas.

pero cuando las temperaturas son mayores se forma preferentemente óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y se genera en la interfase del metal.

Se observó ataque por vanadio bajo condiciones oxidantes en las muestras tomadas del estabilizador de flama de acero inoxidable 304 como se puede ver en la Figura 4.25. En esta figura se presentan dos fotografías del frente de corrosión, ambas de la misma zona pero una a mayor magnificación y con la indicación del compuesto que se ha generado. La Figura 4.26 presenta un análisis por EDX del frente de corrosión mostrado en la Figura 4.25.

En algunos sitios del estabilizador de flama se evidencia carburización aunque no tan frecuente como lo es la oxidación a temperaturas elevadas. La Figura 4.27 presenta un frente de carburización en la misma muestra que presentó ataque por vanadio (Figura 4.25). Las zonas donde ambos procesos ocurrieron están separadas medio centímetro de distancia aproximadamente.

La Figura 4.27 presenta un tamaño de grano de  $200 \mu$  que es un orden de magnitud mayor al de la zona sin degradación puesto que como se indicó anteriormente el tamaño de grano en la zona buena del estabilizador de flama era de  $20 \mu$ .

#### **Resumen de resultados del análisis metalografico.**

La Tabla 4.8 presenta un resumen del análisis metalografico realizado ha los materiales. En ésta se compilan el tamaño de grano medido en las zonas sin daño y en la corroída para cada uno de los aceros, además se incluyen las observaciones pertinentes.

INSTITUTO VENEZOLANO  
DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS

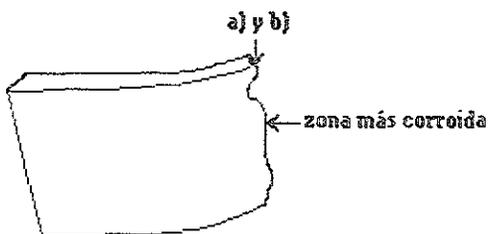
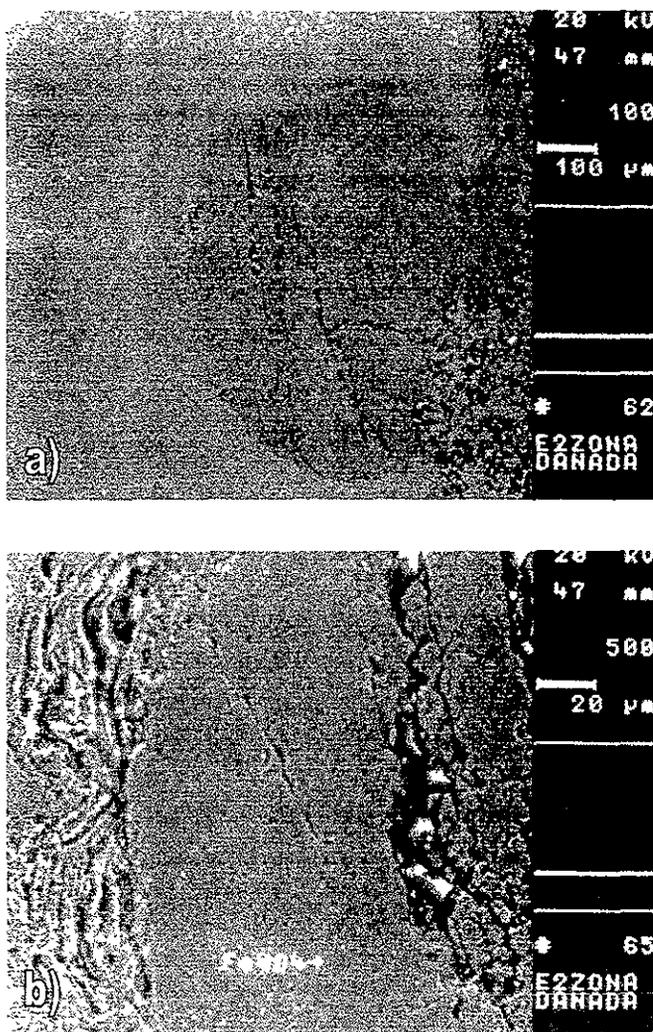


FIGURA 4.25 Imágenes SEM de un frente de corrosión relacionado con ataque por vanadio en un álabe del estabilizador de flama de acero 304. (b) Es un detalle de (a).

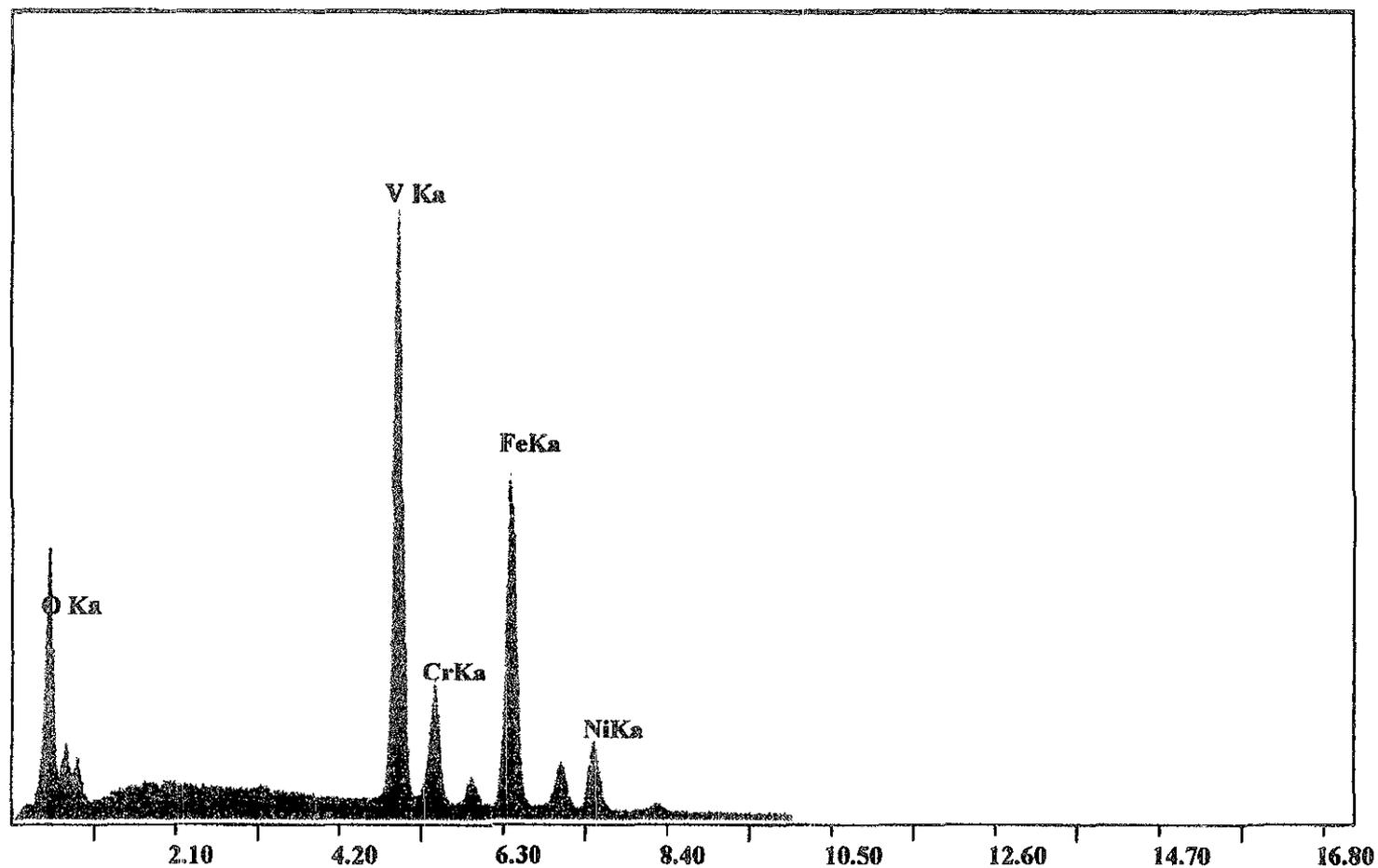


FIGURA 4.26 Espectro por dispersión de rayos X, obtenido de los depósitos mostrados en la Figura 4.25. Las características del frente de corrosión y el espectro son indicativos ataque por vanadio.

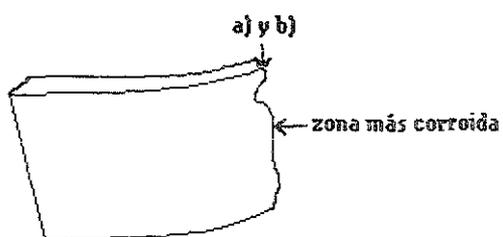
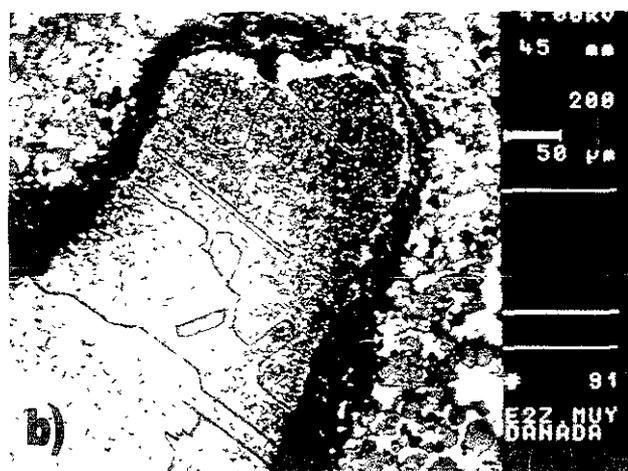
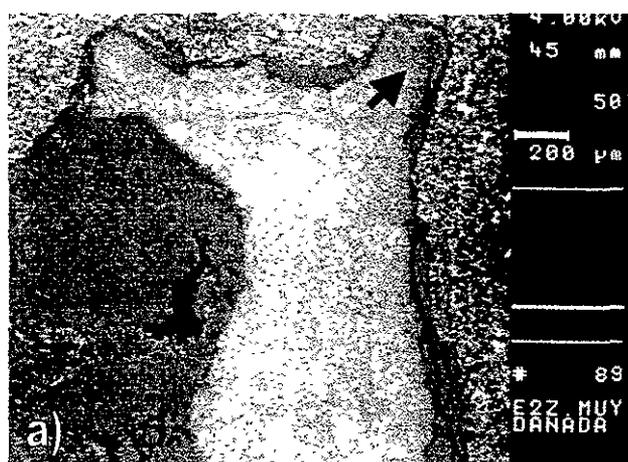


FIGURA 4.27 Imágenes SEM. (b) es un detalle de (a) en la región indicada por la flecha, aquí se muestra un proceso de carburización en el frente de corrosión en el estabilizador de flama.

**TABLA 4.8**  
**Resumen de resultados del análisis metalografico.**

COMPONENTE	ZONA ALEJADA DEL FRENTE DE CORROSIÓN		ZONA DE CORROSIÓN	
	TAMAÑO DE GRANO	OBSERVACIONES	TAMAÑO DE GRANO	OBSERVACIONES
ESTABILIZADOR (E-2)	17 $\mu$	En la Figura 4.1(a) se aprecia el grano característico del acero inoxidable 304	4 $\mu$ 22 $\mu$ 200 $\mu$	Los diferentes tamaños de grano que se reportan corresponden a la zona fundida, una zona adyacente (Figura 4.11) y una zona separada de las anteriores donde hubo crecimiento de grano severo (Figura 4.15(a))
TOBERA (C-1)	20 $\mu$	En la Figura 4.1(b) se aprecia el grano característico del acero inoxidable 446	1000 $\mu$	Este tamaño de grano se puede apreciar en la Figura 4.16(b y c). Hubo un crecimiento de grano severo
TOBERA (C-2)	---	En las Figuras 4.1(c), 4.19(a) y 4.20(a) se aprecia la microestructura bifásica del acero inoxidable HH	---	En las Figuras 4.19(b) y 4.20(b) se aprecia claramente una transformación de fases

---

**Referencias:**

- 1) *Metals Handbook, Vol. 1, Propiedades y Selección de Aceros, ASM International, Décima Edición, Pag. 5.*
- 2) *High-Temperature Property Data: Ferrous Alloys, C. Editor: M. F. Rothman, ASM Intenational, Cap. 10: ACI Casting Alloys, Pag. 10.10-10.11|.*
- 3) *Metals Handbook, Vol. 8, Caracterización de Aceros, ASM International. Décima Edición, Pag. 287-292 y 335-340.*
- 4) *D. López, A. Wong, L. Martínez, "Corrosion and Carburization of Non-Cooled Boiler Components", Corrosion'95, Paper 464, Houston, Texas.*
- 5) *A. Wong M., "Corrosión de Aleaciones Resistentes a Altas Temperaturas Expuestas a Ceniza de Combustóleo Pesado", Tesis Doctoral, Facultad de Química, UNAM, 1998, pag. 1.1-1.2, 2.8, 2.37-2.39*

## CAPITULO 5

### DISCUSION DE RESULTADOS

#### 5.1 Crecimiento de grano.

Este proceso implica el aumento del tamaño promedio de los granos de un metal policristalino como resultado de un calentamiento a elevadas temperaturas durante un intervalo de tiempo mínimo de incubación del proceso(1).

El crecimiento de grano presenta diferentes cinéticas de crecimiento para las diferentes aleaciones cuando la temperatura de exposición del material está entre 600 y 950 °C, pero por arriba de este límite las velocidades de crecimiento de grano son muy elevadas y tienden a ser similares entre las distintas aleaciones(2). Koul y Pickering(3) realizaron un estudio para analizar el crecimiento de grano de diversas aleaciones Fe-Cr-Ni a diversas temperaturas, mostrando que entre 1150 y 1200 °C para algunos materiales el grano final era mayor al inicial casi en un orden de magnitud incluso para algunas horas de exposición.

El crecimiento de grano impacta las propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión. Desde el punto de vista de resistencia a la corrosión un material con granos pequeños presenta mayores trayectorias para difusión de elementos formadores de costras protectoras como Cr, Al y Si, lo cual resulta en una mejor resistencia a la corrosión(4), de hecho hay una tendencia de fabricar aceros con grano fino para mejorar sus propiedades de resistencia a la corrosión en calderas(5). De ello podemos concluir que el crecimiento de grano debilita sus propiedades de resistencia a la corrosión. Por otro lado en cuanto a sus propiedades mecánicas se presenta una disminución en la ductilidad(6). En el caso de los componentes del sistema de combustión estos cambios microestructurales no son tan críticos debido a que son materiales que no requieren propiedades mecánicas elevadas ya que solo requieren mantener su forma y soportar su propio peso. En cuanto a corrosión, estos materiales tienen muy alto contenido de cromo y el crecimiento de grano, aún cuando debilita su resistencia a la corrosión, esta no debe ser una limitación importante. El problema más importante de exposición a elevadas temperaturas son las altas velocidades de oxidación y de corrosión que se pueden dar durante el tiempo en que están sujetos a temperaturas elevadas, y la evidencia de crecimiento de grano en el tamaño final de los granos, nos permite inferir algunas características que tuvo la exposición de los materiales a altas temperaturas, para ello debemos considerar la siguiente información:

El crecimiento de grano en los aceros inoxidable austeníticos se empieza a presentar a temperaturas alrededor de los 900 °C con cinética de crecimiento muy lenta, sin embargo cuando las temperaturas de exposición alcanzan valores por arriba

de 1150 °C, los granos aumentan de tamaño aceleradamente(7). De acuerdo con el tiempo al que estuvieron expuestos los componentes del sistema de combustión, que es aproximadamente un año y de acuerdo a la magnitud del crecimiento de grano en las zonas expuestas, como variación del tamaño desde aproximadamente 20 a 200  $\mu$  (Figura 4.15) se puede aseverar que el acero 304 (estabilizadores de flama) estuvo expuesto a temperaturas cercanas a los 1000 °C, sin embargo, considerando que las excursiones de temperatura fueron intermitentes, como es más probable, podemos asegurar que las temperaturas fueron superiores a los 1000 °C.

En el acero inoxidable ferrítico 446 (tobera de aire C-1) se presenta un crecimiento de grano bastante considerable ya que existe una variación en el tamaño de aproximadamente 22 $\mu$  hasta en algunos puntos 1000 $\mu$  (Figura 4.16), esto comparando con el crecimiento que se presenta en acero 304 que corresponde a un austenítico, podríamos decir que es equivalente ya que en los aceros ferríticos el crecimiento empieza a presentarse ya desde los 600 °C con cinética de crecimiento moderada, con crecimiento sumamente acelerado por arriba de los 1100 °C(7). Si estamos hablando de que los materiales estuvieron expuestos a temperaturas del mismo orden durante intervalos de tiempo similares, es de esperarse que el acero 446 presente un crecimiento de grano mayor como es el caso. El crecimiento de grano no se presenta uniformemente a través de toda la sección de la tobera de aire. Esta información es muy importante porque nos muestra que el gradiente térmico fue muy elevado, y por lo localizado del sobrecalentamiento, podríamos inferir que lo más probable es que el sobrecalentamiento se haya dado por acercamiento o contacto de flama, el cual pudo presentarse durante ciertos periodos de tiempo y en algunos sitios específicos. La hipótesis de contacto de flama es reforzada por la deformación observada en la tobera C-1 (acero 446) donde puede apreciarse claramente (Figura 4.3(a)) una deformación de la estructura que indica que el material empezó un proceso de fluencia a un esfuerzo mínimo generado por su propio peso. También la evidencia de material fundido que se presenta en la siguiente sección refuerza la viabilidad de la hipótesis de contacto de flama.

## **5.2 Presencia de zonas fundidas.**

Son interesantes los cambios microestructurales observados en el estabilizador de flama analizado (acero 304) y particularmente en la zona más corroída de uno de los álabes donde se documentó la presencia de grano fino, con un tamaño aproximado a 4 $\mu$ , acompañado de pequeñas fases con estructura dendrítica y con alto contenido de óxido de silicio y con vanadio. Adicionalmente es importante mencionar que adyacente a esta zona de grano fino se detectó un crecimiento de grano de 17 a 22 micras. Parece paradójico que, mientras por un lado observamos crecimiento de grano por la exposición a alta temperatura, por otro lado tengamos este fenómeno de refinamiento de grano. El análisis detallado de este caso nos permite deducir varias conclusiones ligadas a una explicación basada en exposición a muy elevadas temperaturas como se explica a continuación.

## Exposición a temperaturas de fusión

La presencia de estructuras dendríticas, que se forman por procesos de solidificación, son indicativas de que en esa zona el material estuvo previamente fundido. La presencia de vanadio detectado en estas fases refuerza la hipótesis de que el material estuvo fundido, ya que en estado fundido el vanadio pudo ser atrapado de las cenizas durante el tiempo que el material estuvo en esta condición de fundido. La presencia de silicio debió ser el resultado de un proceso de segregación durante la fusión (Figuras 4.13 y 4.14).

### Recargamiento de flama

Como se comentó anteriormente en la zona aledaña a la zona fundida se presentó un crecimiento de grano de 17 a 22 micras, un crecimiento relativamente pequeño considerando que la zona de fusión alcanzó los 1400 °C. Ello es indicativo de que la exposición a temperaturas de fusión fue por un intervalo muy corto que no dio tiempo al crecimiento de grano en las zonas aledañas. De esta manera podemos inferir que el proceso que tuvo lugar fue un recargamiento de flama por un tiempo pequeño, quizá podamos comparar este proceso como similar a la fusión producida por el recargamiento de flama de un soplete de soldadura autógena.

### Explicación de la presencia de grano fino

Es bien conocido que el refinamiento de grano en los aceros inoxidable austeníticos y ferríticos no se logra mediante tratamiento térmico como sucede con los aceros al carbón. En estos materiales, una forma de obtener grano fino es deformando al material en frío con posterior calentamiento (recocido) para que se pueda presentar recristalización(6). Este mecanismo de refinamiento de grano es, sin embargo, poco viable debido a que la evidencia de que el material estuvo fundido implicaría un crecimiento de grano que eliminaría la evidencia de grano fino. La explicación más razonable a la presencia de grano fino podíamos atribuirlo a un proceso de solidificación heterogénea producido durante el enfriamiento de esta zona fundida por la presencia de las pequeñas fases que fueron observadas de óxidos de silicio y vanadio las cuales sirvieron como medio para la nucleación heterogénea de los granos(8).

### 5.3 Otros cambios microestructurales.

La exposición de las aleaciones a altas temperaturas por largos periodos de tiempo necesariamente da origen a cambios microestructurales de los que podemos mencionar: crecimiento de grano, precipitación de carburos, coalescencia de carburos y aparición de fases intermetálicas como: fase sigma ( $\sigma$ ), chi ( $\chi$ ), Leaves ( $\eta$ ), etc. La presencia de segundas fases trae como consecuencia, en la mayoría de los casos, un cambio en las propiedades mecánicas de la aleación (endurecimiento, fragilización) y en algunos casos disminución de la resistencia a la corrosión, motivando que los

equipos fallen antes de completar su vida útil, particularmente cuando están sometidos a esfuerzo considerable(9). La aparición de carburos en las fronteras de grano empobrece de cromo a la aleación en esa zona sensibilizando a los aceros, aumentándose con esto la susceptibilidad a corrosión intergranular ya que el cromo en estas regiones disminuye pudiéndose tener porcentajes por debajo de los necesarios para generar las capas protectoras de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (10). La presencia de fase sigma ( $\sigma$ ) fragiliza las aleaciones en mayor o menor grado de acuerdo a la cantidad de fase formada(11). Los componentes del sistema de combustión no están sometidos a esfuerzos mecánicos, por esto los cambios microestructurales no influyen mucho en su desempeño, pero si nos muestran evidencia acerca de la historia térmica del material.

### **Carburos en el acero 446.**

El cromo es un metal ávido por el carbono y al combinarse da origen a diversos tipos de carburos, los cuales precipitan preferentemente en las zonas de mayor difusividad del cromo, como son las fronteras de grano. También pueden formarse en otros sitios tales como maclas e incluso en el interior de los granos, dependiendo de la composición de la aleación, del tratamiento previo y de la temperatura y tiempo de exposición que provocan precipitación de los carburos(1). En los aceros inoxidables ferríticos el carburo  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  es estable para altos contenidos de cromo(7).

Aunque la precipitación de carburos en los aceros inoxidables ferríticos no es tan favorecida como lo es en los aceros inoxidables austeníticos(6), es común encontrar carburos pequeños y, solo si las condiciones de temperatura y tiempo de exposición lo permiten estos pueden coalescer, es decir que se pueden aglomerar y formar carburos de mayor tamaño o, si la temperatura es suficientemente alta éstos pueden desaparecer al disolverse en la matriz. En el presente estudio se documentó la presencia de los carburos  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  de gran tamaño. La Figura 4.17 muestra la forma de los carburos, mientras que en la Figura 4.18 se presenta un espectro por difracción de rayos X donde se muestra el pico de cromo característico de esta fase. Vitek y David(12) realizaron un estudio en el que muestran espectros de composición de los carburos  $\text{C}_{23}\text{C}_6$  similares al obtenido para las fases mostradas en la Figura 4.17.

Los carburos son fases de gran dureza y así se muestra en las pruebas de microdureza realizadas a estos precipitados; el valor promedio obtenido y reportado anteriormente es de 900 Vickers.

Aunque la precipitación de carburos puede empezar a presentarse desde los 600 °C(1), a temperaturas por arriba de 800 °C se favorece el proceso. Una vez que los carburos se han formado, si se mantiene la aleación a temperaturas que favorecen la precipitación, es posible que los carburos empiecen a aglomerarse y por lo tanto incrementen su tamaño. Por arriba de 1100 °C los carburos se disuelven completamente(7), esto implica que en las zonas del metal donde la temperatura sobrepasó esta temperatura los precipitados desaparecen. En la muestra analizada este tipo de fases no se presentaron en la región cercana a la interfase metal-óxido y se encontraron densamente en la región central. Esto puede explicarse suponiendo que existió un gradiente de temperatura tal, que en la parte expuesta del metal se

alcanzaron temperaturas por arriba o iguales a 1100°C, mientras que en la zona central las temperaturas pudieron ser del orden de 900 a 950 °C favoreciéndose con esto el crecimiento de grano y la coalescencia de carburos. Estos altos gradientes térmicos, documentados por el estado de precipitación del material, son consistentes con la hipótesis de que los tubos estuvieron en contacto con la flama.

### **Transformaciones de fase en el acero HH.**

El acero HH es básicamente austenítico, puede disolver una gran cantidad de carbono, y en su microestructura pueden estar presentes carburos de cromo, ferrita y fase sigma( $\sigma$ )(13). La microestructura correspondiente a este acero (Figura 4.20(a)) presenta claramente un material bifásico. La Figura 4.21 presenta el espectro por dispersión de rayos X de la fase existente en menor cantidad, mostrando claramente contenidos de cromo y hierro casi en la misma proporción y esto podría ser congruente con la presencia de ferrita ya que esta fase está constituida por similares cantidades de hierro y cromo(12).

Las Figuras 4.19(b) y 4.20(b) presentan la microestructura del material dañado; las fases secundarias que aquí se presentan parecen surgir de la coalescencia de la fase en menor proporción que ha podido observarse en el metal en buen estado. El espectro por dispersión de rayos X de estas fases (Figura 4.22) es muy parecido al de la Figura 4.21.

Se sabe que la ferrita presente en el acero HH como fase secundaria suele transformarse a fase sigma ( $\sigma$ ), una fase muy dura y frágil(13). Lo anterior parece estar corroborado en primer lugar, por los valores de microdureza obtenidos, ya que estos son del orden de 1100 Vickers, y en segundo lugar porque la composición indica cantidades similares de cromo y hierro que es característico de este intermetálico. La ferrita y la fase sigma( $\sigma$ ) suelen presentar cantidades similares de hierro y cromo y se logran diferenciar respecto de la composición porque la fase sigma( $\sigma$ ) admite una mayor cantidad de cromo(12).

La fase sigma ( $\sigma$ ) puede empezar a presentarse desde los 650 °C, pero tiene mayor cinética de crecimiento alrededor de 850 °C(14). La cantidad de fase precipitada dependerá del tratamiento previo de la aleación, de su composición y sobre todo de su historia térmica. A temperaturas por arriba de 950 °C esta fase se disuelve completamente y ya no es posible encontrarla en la microestructura. En la Figura 4.23 se muestra claramente como en la zona cercana a la interfase metal-óxido (0.5 mm aproximadamente) no se observan estas fases, mientras que en el interior se observan gran cantidad de ellas, esto podría ser explicado indicando la existencia de un gradiente de temperaturas que pudo haber variado desde 1000 °C o más en la interfase hasta 800 u 850 °C en el interior de la placa permitiendo que la fase sigma ( $\sigma$ ) si prosperara en esa región interior mientras que en las orillas esta fase se disolvió completamente.

#### 5.4 Mecanismos de degradación presentes.

De acuerdo con los estudios realizados en la interfase metal-óxido y en los depósitos removidos, se logró determinar que básicamente estuvieron involucrados tres mecanismos de degradación en la destrucción de los componentes del sistema de combustión, estos son en orden de importancia: oxidación a altas temperaturas, corrosión por cenizas de combustóleo y carburización.

##### Oxidación a alta temperatura.

El análisis de los productos de corrosión reveló que estos eran fundamentalmente óxidos, lo cual es indicativo de que el principal mecanismo de degradación fue oxidación a alta temperatura. Esto lo podemos explicar por la evidencia de exposición a temperaturas muy elevadas consistentes con la hipótesis de contacto de flama. En calderas los depósitos formados son muy corrosivos a temperaturas entre 600 y 850 °C, por arriba de esta temperatura los sulfatos se descomponen y la corrosividad disminuye mientras que la oxidación aumenta y termina siendo el principal mecanismo de degradación (15).

Los aceros inoxidable tienen en general muy buena resistencia a la oxidación, la excelente resistencia a la oxidación de los aceros inoxidable ferríticos y austeníticos en condiciones ligeramente oxidantes es atribuida a la capa protectora formada por óxidos ricos en cromo(16). El óxido protector es básicamente  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ya que es muy compacto, uniforme y resistente(17).

Se sabe muy bien que el cromo es el aleante más importante para los aceros utilizados a altas temperaturas. Así se recomienda utilizar aleaciones con mayor contenido de cromo cuando más agresivo es el ambiente oxidante(17).

A pesar de la gran protección que puede brindar el cromo en una gran variedad de ambientes oxidantes cuando las temperaturas se elevan por arriba de los 800 °C es necesario el uso de aceros que contengan silicio o aluminio para mejorar su resistencia a la oxidación(15). A temperaturas por arriba de 1000 °C el cromo simplemente ya no puede brindar ayuda, esto se debe a que el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se transforma en  $\text{CrO}_3$  que es volátil, con lo que la capa de óxido pierde sus características protectoras(15).

Cuando el cromo deja de ser eficiente para proporcionar protección contra la oxidación el silicio puede auxiliar a la aleación, formando  $\text{SiO}_2$ , pero esto se favorece cuando se alcanzan temperaturas de hasta 1100 °C. Bajo estas condiciones la presencia de costras protectoras de óxido de silicio es indicativa de exposición a temperaturas elevadas(15). La Figura 4.24 muestra una de la interfase metal-óxido donde se puede observar la presencia de  $\text{SiO}_2$ , por lo que se puede aseverar que lo anterior se originó por oxidación debido a exposición a muy altas temperaturas.

El que los análisis químicos y los análisis por difracción de rayos X de los depósitos recolectados de las componentes dañados, mostraran primordialmente la presencia de óxidos de hierro y espíneles de cromo y hierro confirma que los

materiales se vieron sometidos frecuente o continuamente a un proceso de oxidación muy severo, por exposición a temperaturas muy elevadas, que permitieron que el material se degradase rápidamente y que los componentes del sistema de combustión fuesen parcialmente y en algunos casos totalmente consumidos en muy corto tiempo.

### **Corrosión por cenizas de combustóleo.**

La corrosión por cenizas de combustóleo está estrechamente relacionada con la presencia de vanadio, azufre y sodio principalmente, esto debido a que los combustóleos contienen a estos elementos como impurezas(15).

La problemática se presenta por el hecho de que los elementos antes citados se combinan entre ellos y con el oxígeno utilizado para la combustión dando como resultado la formación de diversos compuestos, desde simples hasta complejos y que tienen la peculiaridad de tener puntos de fusión que se ubican en el rango de operación de las calderas. Los compuestos originados en el proceso de la combustión al principio como gases se condensan y depositan sobre los componentes de caldera más fríos, pudiendo solidificar si las temperaturas son bajas. Se considera que por debajo de 570 °C la mayoría de los depósitos son sólidos(15).

Cuando los depósitos sobre los componentes de caldera se funden reaccionan con la capa de óxido protectora provocando que se destruya y el material quede desprotegido y se siga corroyendo continuamente. La Figura 4.25 muestra las características físicas de un depósito rico en vanadio, solo que en este caso, este elemento está combinado con hierro formando lo que al parecer es el metavanadato férrico ( $\text{FeVO}_4$ ) cuyo punto de fusión es del orden de 860 °C(18), así lo indica la Figura 4.26 donde se muestra la proporción de los elementos que constituyen dicho compuesto. Este compuesto se forma al reaccionar el óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) con el pentóxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) o sales de vanadio del tipo vanadatos complejos de sodio.

La presencia de vanadio en los depósitos es un argumento importante para aseverar que en la degradación de los componentes del sistema de combustión también entró en juego la corrosión vía cenizas de combustóleo aún cuando no fue el mecanismo dominante. La evidencia de temperaturas tan elevadas hacen considerar que el mecanismo dominante fue la oxidación debido a que a esas temperaturas la oxidación domina sobre la corrosión por depósitos donde compuestos como el sulfato de sodio no son estables o se transforman a compuestos menos corrosivos por la volatilización del azufre. Es muy probable, si las altas temperaturas fueron consecuencia de cercanía o contacto de flama que las temperaturas hayan sido variables, desde 700 °C hasta la fusión del material que ocurre a temperaturas cercanas a 1400 °C y que haya sido la temperatura la que dictó el mecanismo de degradación presente en un momento determinado

### **Carburización.**

La Figura 4.27 muestra una región con evidencia clara de haber sido carburizada, ya que se observa la morfología característica de una zona con alto contenido de carburos, además estos puntos se ubican en la parte de la aleación que hace contacto con el medio y sobre todo en la región más dañada. Las pruebas de microdureza no muestran claramente el aumento esperado de dureza respecto de otras zonas de la aleación, ello puede estar indicándonos que un proceso de ablandamiento por transformación austenítica-ferrítica se este dando como se ha reportado en aceros inoxidable carburizados en caldera(19,20). La presencia de este fenómeno debe estar asociada al hollín o partículas parcialmente quemadas depositadas en los componentes por la cercanía o el contacto de flama. También es posible que el carbono haya provenido de combustible derramado, como se evidenció en el estabilizador de flama E-2 (304) estudiado donde se encontraron huellas de combustible derramado en la parte del anillo interno donde hace contacto con la ficha de atomización. Esto nos lleva a pensar que en la combustión de dicho combustóleo sobre el metal de la pieza mencionada, se pudieron crear zonas ricas en CO que podrían haber provocado carburización, además la presencia de depósitos de cenizas de combustóleo favorece la presencia de zonas reductoras que son aptas para que el material pueda sufrir carburización(21). Como se ha expuesto anteriormente, durante la combustión el combustible genera partículas parcialmente quemadas que pueden continuar quemándose al pasar por el cuarto nivel debido al aire de protección que por ahí circula durante la noche. La combustión de esas partículas puede dar origen a zonas reductoras localizadas y ricas en CO con lo que se puede facilitar la difusión del carbono(19).

La carburización genera problemas de fragilidad en las aleaciones y susceptibilidad a la corrosión intergranular debido a que el cromo de las fronteras de grano se agota al formarse los carburos. Una aleación carburizada por lo tanto pierde sus propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión, así un componente de caldera se ve limitado y ya no puede soportar las condiciones de esfuerzo y temperatura para las que fue diseñado(19).

El haberse presentado oxidación a temperaturas elevadas además de carburización en una misma región sugiere la existencia de un ambiente alternante es decir oxidante-reductor, de tal manera que las zonas previamente carburizadas y sensibilizadas por la precipitación de carburos se oxidan o corroen rápidamente provocando con esto un acelerado desgaste del material. Con esas condiciones de alta susceptibilidad a la corrosión-oxidación, la posibilidad de encontrar una zona carburizada es muy pequeña, pero su existencia favorece la oxidación y, por ende, su degradación.

### **5.5 Discusión General de Resultados.**

De lo expuesto previamente es claro que las condiciones de operación variables condicionaron la severidad de la degradación de las aleaciones. Un material expuesto a condiciones alternantes de atmósferas oxidantes y carburizantes exhibe altas

velocidades de degradación(21,22). Ello se debe a que un material expuesto a condiciones reductoras provoca la precipitación de carburos con el consiguiente empobrecimiento de cromo, la exposición de este material sensibilizado a condiciones oxidantes consume rápidamente la zona sensibilizada dando paso a la formación de una costra de óxido protectora o a continuar un proceso de corrosión por depósitos donde las costras de óxido no son tan protectoras, el cambio a condiciones reductoras de nuevo hace inestable termodinámicamente a las costras de óxido formadas y se repite el ciclo de carburización-oxidación. El problema aumenta con las variaciones de temperatura de los materiales debido a que las costras de óxido tienen coeficientes de expansión diferentes a las aleaciones provocando el desprendimiento o agrietamiento de las costras de óxido formadas(22). Por otra parte, un material que paso por un proceso de fusión-solidificación perdió todas las características de la aleación original y se transformó en un material completamente vulnerable al ataque del medio circundante (oxidación, corrosión, sulfidación, carburización), degradándose y consumiéndose rápidamente. Esto permite explicar porque casi no se pudieron detectar zonas con las mismas características, esto es, las zonas fundidas y después solidificadas al no tener características para soportar la corrosión, se destruían rápidamente perdiéndose la evidencia.

De la información obtenida de esta investigación es claro que la condición de contacto o cercanía de flama a los materiales es la causa mas viable del problema de degradación acelerada de los materiales estudiados, ello provocó que la oxidación a temperaturas muy elevadas fuera el mecanismo de degradación prevaleciente. También es claro que bajo estas condiciones es difícil encontrar un material que soporte estas condiciones y que es necesario investigar las condiciones operativas que están provocando el contacto o la cercanía de flama con los materiales.

### **Condiciones de Operación**

De la información de operación obtenida específicamente de este caso que pudiera asociarse con el problema de degradación estudiado, puede mencionarse que esta caldera con sistema de combustión tipo tangencial como se indicó anteriormente consta de 16 quemadores distribuidos en las 4 esquinas del hogar de la caldera, agrupados en cuatro niveles. La mayor degradación se presenta en el cuarto nivel siguiendo el tercero, mientras que los quemadores en los niveles uno y dos no muestran degradación significativa. Las condiciones de operación en la caldera son variables: durante el día la caldera se encuentra a 100% de su capacidad, mientras que por la noche se trabaja al orden de 60 a 70% del máximo de su capacidad debido a la baja de demanda de energía eléctrica en este horario, y, esto último se consigue apagando los quemadores del cuarto nivel. La coincidencia de ser el cuarto nivel de quemadores el que más se deteriora nos hace considerar la posibilidad de que cuando se opera bajo condiciones de baja carga (cuando los quemadores del cuarto nivel se apagan) es cuando se presenta el problema.

Como una forma de protección, para evitar la exposición de estos componentes a temperaturas muy elevadas se mantiene la circulación de aire (aire de protección) que llega a los quemadores de las cajas de aire. Si el suministro de aire de protección

no es suficiente para refrigerar al quemador fuera de operación, ello puede ser causa de sobrecalentamientos. Por otro lado, el aire de protección crea una zona rica en oxígeno, que es atractiva de flamas, en el sentido de que el combustible alimentado en los primeros niveles que no se queme completamente (generación de inquemados), termina su combustión al encontrarse con la zona rica en oxígeno al pasar frente a los quemadores del cuarto nivel dando como resultado el correspondiente acercamiento de las flamas a la zona de quemadores generando recirculación de los gases justo en los componentes (estabilizadores de flama y boquillas de aire) con la posibilidad de generar contacto de flama y por lo tanto un calentamiento excesivo que definitivamente acelerará los cambios microestructurales de los materiales demeritando sus propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión. Además, aunado a la presencia de un medio agresivo, se magnifica la destrucción del material en tiempos mucho más cortos de los estimados para su vida útil. Toda la problemática señalada anteriormente puede favorecerse de manera muy notable si el balance en los flujos de aire a través de los quemadores no es el correcto, debido a que, por un lado, los quemadores con mayor deficiencia de aire generarán mayor cantidad de inquemados, por otro lado el desbalance en flujos de aire ocasiona un desplazamiento de la bola de fuego que puede favorecer el contacto de flama con algunas zonas de la caldera.

Otro factor operativo que pudiera estar asociado es la fuga de combustible en la lanza del sistema de inyección de combustible. La evidencia de acumulación de depósitos de coque en la zona central del estabilizador de flama (Figura 4.4(a)) hace considerar esta opción como un factor que pudo contribuir a la formación de flamas en la zona del estabilizador de flama o toberas de aire.

### **Variación de Carga de las Calderas**

Es importante mencionar aquí, que los cambios de carga en las calderas han sido motivo de preocupación a nivel mundial y sobre todo en la última década. De ello se ha derivado la organización de conferencias internacionales en este tema(23-24) y la presentación de numerosas ponencias en foros especializados como la American Power Conference(25-32).

La variación de carga en calderas favorece la generación de partículas parcialmente quemadas(33), explicando la existencia de un centro de flama pobre en oxígeno que al encontrar la zona rica en oxígeno de los quemadores del cuarto nivel tiende a golpear y recalentar las piezas. El problema de variación de carga genera también otros problemas importantes, entre los cuales se pueden mencionar: el problema de control químico del agua del ciclo (34), problemas de corrosión en los sistemas de calentamiento de agua de alimentación(35), problema de variación de temperatura de los tubos(36) y dificultades en el control de los quemadores(37). En este último caso nos podemos dar cuenta que las variaciones de carga favorecen la operación incorrecta del sistema de combustión.

Dados los problemas que trae la operación de carga variable, las tendencias en el diseño de calderas ha sido tradicionalmente para operación a carga base, especialmente en las calderas de mayor capacidad y, el exceso de demanda de

energía en horas pico se ha satisfecho con la operación de calderas de menor capacidad. Sin embargo, esta tendencia ha cambiado, debido a que mucha de la energía es generada por nucleoelectricas que, por no tener flexibilidad para variación de carga, se destinan a operación a carga constante, y la demanda obliga a ciclar calderas que anteriormente estaban destinadas a operación con carga base(38,39).

La operación con carga variable requiere de equipamiento, controles y procedimiento de operación diseñados específicamente para minimizar los problemas generados con este modo de operación(38). En México, son pocas las calderas modernas que podrían estar equipadas para operación con carga variable, ya que la mayoría fueron puestas en operación en la década de los 70's.

Por otro lado, la operación con carga variable es un tanto inevitable, pues es consecuencia de las variaciones en la demanda de energía. Sin embargo, dadas las consecuencias nocivas que tiene la variación de carga en la vida útil de la caldera es importante minimizar los daños a través del equipamiento y procedimientos operacionales apropiados.

### **Problemática influenciada por el combustible.**

Otro factor operativo importante que debe estar asociado con la degradación de los materiales, son las características del aceite residual de petróleo (combustóleo) que se utiliza en México. Ello está muy relacionado con el mal desempeño de los sistemas de combustión lo que nos obliga a relacionarlo con los problemas aquí analizados. Una de las características del combustóleo mexicano es su alto contenido de asfaltenos , ello genera un cambio en los mecanismos de combustión(40), que favorece la generación de partículas parcialmente quemadas(40-45). Otra consecuencia importante del aumento del contenido de asfaltenos es que el tiempo de quemado de las gotitas atomizadas de combustóleo aumenta considerablemente dando como consecuencia que las flamas que se producen con combustóleos con estas características son considerablemente más largas(40). Estos problemas del combustible podrían ser factor importante en el contacto de flama que sufren los componentes del sistema de combustión. De acuerdo con un estudio realizado(46-47), en 1979 el contenido de asfaltenos (insolubles en n-Pentano), en los combustóleos mexicanos era del orden de 5% en peso y, para el periodo 81-82, el promedio se ubicó en 15%, con un máximo que llegó hasta 17%. En la actualidad, de acuerdo con un estudio en el que se analizaron 95 muestras de 6 centrales termoeléctricas(47), se determinaron contenidos de asfaltenos de hasta 22% en peso y, con excepción de dos muestras que tuvieron 13.4% y 13.6%, todas contenían más del 16% de asfaltenos. Como una medida de comparación de estos valores con los de los combustóleos internacionales, en un reporte se dan composiciones típicas de combustóleos pesados en tres clasificaciones: bajo, mediano y alto azufre con contenidos de asfaltenos (insolubles en n-Hexano) de 2.2, 4.7 y 10.3% en peso respectivamente(42). Para hacer la comparación adecuadamente, debe tenerse en cuenta el contenido de asfaltenos determinado en n-Pentano que es mayor que el determinado en n-Hexano, por un factor cercano a 2(48). Aún con esta consideración es claro que los combustóleos mexicanos tienen

contenidos de asfaltenos superiores a los combustóleos considerados a nivel internacional como de alto azufre.

### Referencias:

- 1) G. Krauss, "STEELS: Heat Treatment and Processing Principles", ASM International, 2da. Edición, USA, 1990, pag. 361-366 y 460.
- 2) J. Apraiz, "Tratamientos Térmicos de los Aceros", Editorial Dossat, 8va. Edición, España, 1981, Capítulo XVII, pag. 436-438.
- 3) A. K. Koul, F. B. Pickering, "Grain Coarsening in Fe-Ni-Cr Alloys and the Influence of Second Phase Particles", Acta Metallurgical, Vol. 30, 1982, pag. 1303-1308.
- 4) Takahiro Kanero, Yusuke Minami, Takashi Shiraishi, Isao Minegishi, Yoshinori Komiya, Akoyoshi Matsushita, "Countermeasures Against Steam Oxidation of Stainless Steel Boiler Tubes", Nippon Kokan Technical Report, Overseas No. 31, 1981, pag. 14-22.
- 5) Hiroshi Teranishi, Yoshiatzu Sawaragi, Minoru Kubota, Yoso Hayase, "Fine-Grained TP347H Steel Tubing with High Elevated-Temperature Strength and Corrosion Resistant for Boiler Applications", The Sumitomo Search, Mayo 1989, No. 38, pag. 63-74.
- 6) R. A. Lula, "Stainless Steels", American Society for Metals, 1ra Edición, USA, 1993, pag. 55-57.
- 7) F. B. Pickering, "Physical Metallurgy of Stainless Steel Developments", International Metals Reviews, Review 211, Diciembre 1976, pag 227-265.
- 8) W. F. Smith, "Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de los Materiales", Mc. Graw Hill, 2da. Edición, México, 1997, Capítulo 4, pag. 131-132.
- 9) P. Lacombe, "Stainless Steels" Les Editions de Physique, Francia, 1993, Capítulo 16: Austenitic Stainless Steels, pag. 553-591.
- 10) P. J. Gellings, M. A. de Jongh, "Grain Boundary Oxidation and the Chromium-Depletion Theory of Intercrystalline Corrosion of Austenitic Stainless Steels", Corrosion Science, 1967, Vol. 7, pag 413-421.
- 11) D. G. Gaertner, "Characterización of Sigmatized Austenitic Stainless Steels", Corrosión'84, Paper 132, Abril 1984.
- 12) J. M. Vitek, S. A. David, "The Sigma Phase Transformation in Austenitic Stainless Steels", Welding Research Supplement, Abril 1986, pag 106-111.
- 13) Metals Handbook, Vol. 1, Cast Stainless Steels. ASM International, Decima Edición, pag. 920-925.
- 14) A. Inchaurrea, "Aceros Inoxidables y Aceros Resistentes al Calor. -Propiedades, Transformaciones y Normas", LIMUSA, México, 1981, Capítulo 2, Parte 1, pag. 28-33.
- 15) A. Wong M., "Corrosión de Aleaciones Resistentes a Altas Temperaturas Expuestas a Ceniza de Combustóleo Pesado", Tesis Doctoral, Facultad de Química, UNAM, 1998, pag. 1.1-1.2, 2.8, 2.37-2.39.
- 16) D. Pecker, "Handbook of Stainless Steels", Mc Graw Hill Book Company, 1977, pag. 17.1-17.10.

- 17) P. J. Hidalgo "Resistencia a la Corrosión de los Aceros Inoxidables Soldados", *Revista Soldadura CENIM*, Vol. 15, No. 3, 1985, pag. 129-145.
- 18) Y. Mujica M., "Oxidación-Corrosión por Depósitos de Ceniza de Combustóleo de Aceros Expuestos a Alta Temperatura", *Tesis-Licenciatura*, U. A. E. Morelos, 1991, 18 y 31.
- 19) D. López L., "Investigación Sobre Corrosión, Carburización y Ruptura de Tubos de Aceros Inoxidables en Generadores de Vapor", *Tesis Doctoral*, Facultad de Química, UNAM, 1994, pag 1-4.
- 20) Alberto Jardón Benítez, "Investigación de los Cambios Microestructurales en los Tubos de Acero AISI 347H Carburizados en Operación", *Tesis de Maestría*, Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico-CENIDET, Cuernavaca Morelos, Enero de 1997.
- 21) D. López, A. Wong, L. Martínez, "Corrosion and Carburization of Non-Cooled Boiler Components", *Corrosion'95*, Paper 464, Houston, Texas.
- 22) D. López, A. Wong M., A. Teran-Sarabia, A. Velasco-Tellez and L. Martínez, "Mechanistic Aspects of Carburization in Oil-Fired Power Plants", *Materials and Corrosion*, vol 49, pp. 265-296, Mayo de 1998.
- 23) "1987 Conference on Fossil Plant Cycling", *Reporte EPRI CS-6048*, Princeton, New Jersey, Octubre 20-22, 1987.
- 24) "1983 Fossil Plant Cycling Workshop", *Reporte EPRI CS-3978*, Chicago, Illinois, Noviembre 2-4, 1985.
- 25) Frank H. Fenton Jr., "Observations on European Practice With Fossil-Steam Units in achieving Cycling Load Capability for Power System Grid Requirements", *Proceedings of the American Power Conference*, (1979), Vol. 41, pag. 577-588.
- 26) W. A. Micek, K. L. Atwood, "Design Factors in Water Chemistry Control for Boilers in Cyclic Service", *Proceedings of the American Power Conference*, (1979), Vol. 41, pag. 905-911.
- 27) L. B. Podolsky, H. F. Martín, J. L. Barkan, S. A. Kidwell, J. B. Parkes, "A Study of Cyclic Operation for Fossil-Fueled Power Plants", *Proceedings of the American Power Conference*, (1979), Vol. 41, pag. 554-560.
- 28) H. E. Burbach, J. D. Fox, T. B. Hamilton, "Steam Generation Design Features for Variable-Load Operation", *Proceedings of the American Power Conference*, (1978), Vol. 40, Pag. 561-576.
- 29) Byron G. Dixon, "Experience With 850-MW Fossil-Fired Units in Peaking Service", *Proceedings of the American Power Conference*, (1979), Vol. 41, pag. 551-569.
- 30) Leon Bpyce , Herbert C. Temme, "Design Features for Load Cycling for KCPL'S 670 MW Unit 1 at Iatan Station", *Proceedings of the American Power Conference* (1978), Vol. 40, pag. 570-578.
- 31) Ralph K. Mongeon, Richard R. Leonard, "Special Considerations for Coal-Fired Cycling Boilers", *Proceedings of the American Power Conference*, (1976), Vol. 38, pag. 326-344.
- 32) A. H. Rudd, O. W. Durrant, "Designs and Systems for Large Fossil-Fuel Units Intended for Cycling Service", *Proceedings of the American Power Conference*, (1974), Vol. 36, pag. 320-332.
- 33) Comentarios de Chris Lawn de la CEGB en la discusión panel de "1987 Conference on Fossil Plant Cycling ", *Reporte EPRI CS-6048*, Princeton, New Jersey, Octubre 20-22, 1987, pag. 9.2-9.3.
- 34) R. L. Coit, "Balance of Plant Options for Cyclic Duty Operation", *EPRI Cycling Workshop*, Chicago, Illinois, Noviembre 2-4, 1983.

- 35) Robert J. Bell, "The Effects of Fossil Plant Cycling Upon Feedwater Heating Systems", EPRI Cycling Workshop, Chicago, Illinois, Noviembre 2-4, 1983.
- 36) A. F. Armor, F. K. L. Wong, "EPRI Fossil Plant Cyclic Program", EPRI Cycling Workshop, Chicago, Illinois, Noviembre 2-4, 1983.
- 37) M. S. A. Skinner, "Control of Combustion in Large PF Fider Boilers Operating Flexibly", EPRI Cycling Workshop, Chicago, Illinois, Noviembre 2-4, 1983.
- 38) Gary Poe, Richard Weinstein, "Cycling Fossil Steam Plants: An EPRI Perspective", Reporte EPRI CS-6048, 1987 Conference on Fossil Plant Cycling, Princeton, New Jersey, Octubre 20-22, 1987, pag. 1.25-1.37.
- 39) M. Sharrock, C. J. Lawn, "Two-Shift Optimization of a 500 MW Coal Fired Boiler", Reporte EPRI CS-6048, 1987 Conference on Fossil Plant Cycling, Princeton, New Jersey, Octubre 20-22, 1987, pag. 4.34.18.
- 40) J. Ayala, L. C. Ricoy, N. Hernández, "Determinación de las Características de las Flamas Producidas por los Combustóleos Mexicanos y su Relación en el Diseño de Nuevos Generadores de Vapor. – Combustión de Gotas Individuales de Combustóleos. Informe Final", Reporte IIE/12/1914/13/F, A-2, Noviembre, 1985.
- 41) C. J. Lawn, "Recent Experience With Heavy Oil Firing in the CEGB", Reporte EPRI CS-5247 Fuel Oil Utilization Workshop, (1987), pag. 3.329-3.353.
- 42) S. Hersh, D. V. Giovanni, F. L. Dryer, D. Eskinazi, W. C. Rovesti, "Coke Formation Index: A Measure of Particulate Formation in Oil Combustion", Reporte EPRI GS-6714, Febrero, 1990.
- 43) Kramlich J. C., Samiuelsen G. S., Seeker W. R., "Carbonaceous Particulate Formation from Synthetic Fuel Droplets", Fall Meeting of Western States Section of the Combustion Institute, Tempe, Arizona, U. S. A., Arizona State University, Octubre 19, 1981.
- 44) P. M. Walsh, A. N. Sayre, J. M. Beer, K. R. Olen, B. F. Piper, D. J. Mormile, "Carbon Burnout in Residual Oil Fired Boilers", Reporte EPRI AP-5937, Julio 1988, Proceedings: 1987 Fuel Oil Utilization Workshop, Octubre 21-22, 1987.
- 45) "Residual Fuel Oil User's Guide Book", Reporte EPRI AP-5926, Capitulo 5: Emissions, Vol. 2, Agosto 1988.
- 46) J. Ayala, N. Hernández, F. García, J. Plata, E. Alarcón, "Problemática de Combustibles Residuales Pesados", Informe IIE/12/1829/1-09/F/A-1, Noviembre 1984.
- 47) R. Longoria, F. Ramírez, V. Sosa, "Estudio de la Contaminación Ambiental en Centrales Termoeléctricas de la Comisión Federal de Electricidad- Módulo 4.1.5: Caracterización de 3 combustóleos", Informe IIE/15/3266/1-05/F, Noviembre 1992, Informe Final.
- 48) Robert B. Long, "The Concept of Asphalthenes", Proceedings of the 178<sup>th</sup> Meeting of the American Chemical Society, Washington, D. C., Septiembre 10-11, 1979, pag. 19.

## CAPITULO 6

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 6.1 Conclusiones

De lo expuesto previamente se concluye que la degradación de los componentes del sistema de combustión investigado (toberas de aire y estabilizadores de flama) estuvo ligada con la exposición de los materiales a temperaturas muy elevadas que aceleraron el ataque del material por mecanismos de oxidación, corrosión por cenizas y carburización. Entre los aspectos que es importante resaltar destacan:

- La causa raíz más probable del problema es el contacto de flama derivado de las condiciones de diseño y operación de la caldera.
- La oxidación catastrófica a elevadas temperaturas fue el mecanismo más importante de degradación involucrado en el deterioro de los componentes del sistema de combustión.
- La degradación de los materiales metálicos también fue favorecida por corrosión por cenizas de combustóleo, por carburización, por la existencia de ambientes alternantes oxidación-reducción y por las variaciones de temperatura de los componentes provocadas por contactos intermitentes de flama.
- Se detectó una estructura de grano muy pequeño el cual fue atribuido a un proceso de nucleación heterogénea de grano durante solidificación de una pequeña zona fundida del acero inoxidable 304 por recargamiento de flama. Un proceso metalúrgico no reportado en la literatura.
- Bajo la condición de contacto de flama, no es posible disponer de alguna aleación para soportar la degradación, ya que las temperaturas a las que se están exponiendo a los materiales se aproximan a sus puntos de fusión. La solución al problema puede darse evitando el contacto o cercanía de flama con los materiales o considerando el uso de materiales cerámicos avanzados.

#### 6.2 Recomendaciones

La degradación de los componentes del sistema de combustión trae por consecuencia un mal desempeño del mismo que se manifiesta aumentando la

generación de inquemados y provocando alargamiento y deformación de la flama. Ello reduce la eficiencia de la caldera y favorece el deterioro de otros componentes de la misma como son los tubos de pared del hogar que pueden fallar por contacto o recargamiento de flama, o los tubos del sobrecalentador o recalentador y elementos de soportería que pueden acelerar su deterioro por mecanismos de carburización. Por ello es muy importante atacar este problema hasta resolverlo.

Para resolver este problema es recomendable hacer estudios de campo en el sistema de combustión de esta caldera para poder tener información precisa de las condiciones operativas que favorecen la cercanía o el contacto de la flama con los materiales del sistema de combustión.