

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

TESIS

DETERMINACION DE LA CINETICA DE OXIDACION DE UN ACERO USADO EN CALDERAS
DE CENTRALES TERMoelectricas

SUSTENTANTE

JORGE ADRIAN OLIVARES SANDOVAL

INGENIERO QUIMICO

1984



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.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

CONTENIDO

CAPITULO	PAG.
I INTRODUCCION	6
II GENERALIDADES	10
II.1 Calderas	11
II.1.1 Sobrecalentadores y recalentadores	12
II.1.2 Tipos de sobrecalentadores	14
II.1.3 Desarrollo de los sobrecalentadores	16
II.2 Corrosion a alta temperatura	17
II.2.1 Deseaste de los sobrecalentadores y corrosion a alta temperatura	18
II.3 Cinetica de oxidacion	19
II.4 Teoria de la Difusion	27
II.5 Morfologia	32

III	EXPERIMENTACION	35
	III.1	Tecnica experimental 36
	III.2	Condiciones experimentales 36
	III.2.1	Temperatura 37
	III.2.2	Composicion del gas oxidante 39
	III.2.3	Material 40
	III.3	Equipo de experimentacion 41
	III.4	Procedimiento 42
	III.5	Analisis subsecuentes a la experimentacion 44
IV	RESULTADOS	
	IV.1	Microestructura general 46
	IV.2	Morfologia 47
	IV.3	Cinetica 78
V	DISCUSION DE RESULTADOS	93
VI	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	99
	BIBLIOGRAFIA	103

RESUMEN

Se presentan los resultados del estudio de la cinética de oxidación del acero 213 T11 en O_2 y en una mezcla de O_2 y SO_2 . Fundamentalmente estos datos servirán para llegar a obtener, junto con otros parámetros más, el tiempo de vida media del acero en cuestión, el cual es usado en plantas Termoeléctricas Mexicanas. Las concentraciones de estas especies en las mezclas oxidantes usadas son típicas a las encontradas en los gases producto de la combustión del combustóleo en las calderas usadas para generar corriente eléctrica. El material estudiado es un acero del tipo 1 1/4 Cr 1/2 Mo y es utilizado en la zona de alta temperatura de la caldera. Los resultados obtenidos muestran que en el intervalo de temperatura de 520 a 700 grados C la cinética de oxidación de este acero sigue la Ley Parabólica de Oxidación y que el SO_2 disminuye la cinética de oxidación del material, por lo menos, en la concentración utilizada.

CAPITULO I

INTRODUCCION

INTRODUCCION

Uno de los mayores problemas que enfrenta la industria de generación de energía eléctrica es la corrosión. En particular, este problema se presenta en las diferentes áreas de una planta generadora. Sin embargo una de las zonas donde es especialmente costoso es en la tubería instalada en la zona de alta temperatura del generador. Es posible disminuir las erosiones causadas por este tipo de problemas, investigando el tiempo de vida promedio de los aceros usados en los tubos de las calderas, y los mecanismos que conducen a la corrosión de los mismos en las condiciones de trabajo de una planta termoeléctrica. Además de lo anterior, otra de las posibles alternativas es la utilización de nuevos tipos de acero que presenten una mayor resistencia a la corrosión y cuyo uso sea factible económicamente.

Puesto que el combustible que se utiliza en las Centrales Termoeléctricas Mexicanas contiene un alto porcentaje de azufre, al llevarse a cabo la combustión en el hogar de las calderas se efectúan reacciones que tienen como resultado O_2 , SO_2 y SO_3 , gases sumamente agresivos particularmente a la temperatura con

que salen de la zona del hogar. Obviamente no son los únicos gases que constituyen los gases de combustión; también se encuentran presentes CO, CO₂, NO_x y vapor de agua para mencionar los más importantes.

El objetivo de este trabajo es observar los cambios de peso que se presentan en los aceros al ser oxidados en atmósfera controlada y a una cierta temperatura. A partir de esos datos es posible determinar el tipo de cinética de oxidación y calcular la constante de velocidad de oxidación de los aceros (K_p) sometidos a ese tratamiento; de donde se obtiene un dato útil en la estimación del tiempo de vida media de los aceros en cuestión.

En este trabajo se presentan los resultados del estudio de la cinética de oxidación del acero 213T11, que es uno de los aceros usados en la zona de alta temperatura de los generadores de vapor; así como de la cinética de oxidación de otros aceros, que pueden ser usados en esa zona ya que son aleaciones que además de poseer buenas características en cuanto a su resistencia a la oxidación, son también aleaciones recomendadas para servicio en alta temperatura (RA310, RA330, RA333 y RA446).

En el capítulo II se resumen las generalidades teóricas sobre la cinética de oxidación, y se plantea una de las teorías más acertadas al respecto: la teoría de Wagner.

En el capítulo III se describe brevemente la forma en que se llevó a cabo la experimentación. En el capítulo IV se presentan los resultados obtenidos, en forma extensa, mismos que son discutidos en capítulo V.

Finalmente en el capítulo VI se dan las conclusiones junto con las recomendaciones pertinentes para trabajos posteriores, las cuales son producto de la experiencia obtenida al desarrollar este trabajo.

CAPITULO II

GENERALIDADES

GENERALIDADES

II.1) Calderas

Las primeras calderas que se manufacturaron en 1800 se utilizaron para trabajos de minería y potencia para propulsión.

En 1881 se instalaron, por primera ocasión en los Estados Unidos cuatro calderas para la generación de energía eléctrica entre otros usos y en 1903 se arrendó la primera planta que utilizaba turbinas de vapor exclusivamente para la generación de energía eléctrica.

Por supuesto el diseño de las calderas se fué mejorando desde un principio, dada la ineficaz transferencia del calor y las frecuentes explosiones, entre otras cosas, hasta llegar a los diseños actuales, con los que se minimiza la pérdida de calor y se aumenta la cantidad de vapor generada. Otros grandes cambios en el diseño y construcción de calderas se llevó a efecto durante la década de 1920. Previamente, al incrementar su capacidad las estaciones generadoras individuales, la práctica normal era incrementar el número de calderas. Este procedimiento llegó a

ser poco económico y entonces las calderas individuales se construyeron más y más grandes. Pronto sin embargo, se llegó a tal tamaño que los diseños de horno y métodos para el quemado de carbón fueron inadecuados.

El diseño de calderas siguió su curso de mejoras hasta llegar a los prototipos actuales los cuales no obstante su gran avance, siguen mejorándose día con día.

II.1.1) Sobrecalentadores y recalentadores.

A principios del siglo XVIII, se demostró que se podían efectuar ahorros substanciales en el consumo de combustible si las máquinas de vapor eran operadas con un poco de sobrecalentamiento en el vapor. A finales de 1800, se tuvieron problemas de lubricación con los motores recíprocos pero una vez solucionados estos, el desarrollo de los sobrecalentadores continuó.

El desarrollo comercial de la turbina de vapor, aceleró el uso generalizado del sobrecalentador. Por 1920, se aceptaba en general que temperaturas de vapor de 343 grados C (650 grados F), representarían sobrecalentamiento de 121 grados C (250 grados F). Al principio de la década de los 20s el desarrollo del sobrecalentador permitió subir la temperatura del vapor hasta 385 grados C (725 grados F). Una mayor sentencia en economía con una temperatura aún mayor estaba, en ese tiempo, limitada por la temperatura permisible del metal de los tubos del sobrecalentador. Esto condujo al uso comercial del recalentamiento, donde el vapor que salía de la etapa de alta presión de la turbina era recalentado en un sobrecalentador-recalentador separado, y enviado de regreso a la etapa de baja presión, con una entalpía y temperatura más alta.

Ventajas del recalentamiento y sobrecalentamiento.

Cuando se utiliza vapor saturado en una turbina de vapor, el trabajo efectuado produce pérdida de energía en el vapor y consecuente condensación de una parte del mismo además de que se produce una caída de presión. La cantidad de trabajo que puede

efectuar la turbina está limitada por la cantidad de humedad que puede ser manejada en ella sin que haya un desgaste excesivo en sus álabes. Lo que normalmente se puede manejar es entre 10 y 15%. Es posible aumentar la cantidad de trabajo efectuado, por medio de un separador de humedad entre las etapas de la turbina, pero esto resulta económico solamente en ciertos casos. Aún con un separador de humedad, la energía total que puede ser transformada en trabajo en la turbina es pequeña comparada con la cantidad de calor requerida para elevar la temperatura del agua, desde la temperatura de alimentación hasta la temperatura de saturación y después evaporación. Así, la humedad constituye el principal problema en el diseño de turbinas.

Dado que una turbina generalmente transforma el calor del sobrecalentamiento en trabajo sin formar humedad, el calor del sobrecalentamiento es esencialmente recuperable en la turbina.

II.1.2) Tipos de sobrecalentadores.

El original y de alguna manera tipo básico de sobrecalentador y recalentador era la unidad de convección, para temperaturas del gas donde la transferencia de calor por radiación era muy pequeña. Con una unidad de este tipo la temperatura del vapor que sale del sobrecalentador se incrementa con la temperatura de los gases de combustión a la salida de la caldera ya que existe un decremento de entrada del calor que se absorbe en el horno, dejando más calor disponible para la absorción en el sobrecalentador. Puesto que las velocidades de transferencia de calor por convección son la mayor de las veces, una función directa del flujo de salida, la absorción total en el sobrecalentador por Kg de vapor se incrementa al aumentar el flujo de salida en la caldera. Este efecto se acentúa al alejar el sobrecalentador del horno es decir al disminuir la temperatura de los gases al entrar al sobrecalentador.

Por otro lado el sobrecalentador radiante recibe el calor casi totalmente por radiación y relativamente poco o nada por convección. Dado que la absorción de calor de las superficies del horno no aumenta en proporción directa con el flujo de salida

de la caldera la curva del sobrecalentador radiente en función de la carga disminuye su pendiente al incrementarse el flujo de salida de la caldera. Actualmente, dos curvas con pendientes opuestas han sido coordinadas, combinando sobrecalentadores por convección y por radiación, para dar por resultado curvas con pendiente mínima, sobre un amplio intervalo de cargas.

II.1.3) Desarrollo de los sobrecalentadores

Los primeros sobrecalentadores por convección fueron colocados arriba o atrás de un espeso banco de tubos de caldera para escuderlos del fuego o de gases con temperaturas más altas. Una mayor cantidad de calor requerida en el sobrecalentador para obtener temperaturas de vapor más altas hizo necesario mover el sobrecalentador más cerca del fuego. Esta nueva localización trajo problemas que no se habían presentado con los sobrecalentadores localizados en la zona original, de gases de menor temperatura. Las dificultades de distribución de vapor y gases y casos de sobrecalentamiento general de los tubos de metal fueron resueltos mejorando el diseño de los sobrecalentadores,

entre otras cosas proporcionando una masa-velocidad más alta al vapor. Esto incrementó la conductancia de calor a través de la película de vapor, dando por resultado una menor temperatura del metal del tubo; también se mejoró la distribución de vapor incrementando la caída de presión a través de los tubos. La masa-velocidad en los sobrecalentadores modernos varía desde 7030 hasta 70,300 Kg/cm² o más alta dependiendo de la presión, las temperaturas de los gases de combustión y la caída tolerable de presión en el sobrecalentador. Las consideraciones fundamentales que gobiernan el diseño de los sobrecalentadores se aplican igualmente al diseño de los recalentadores. Sin embargo la caída de presión en los recalentadores es crítica pues el aumento en la velocidad de calentamiento en dicho ciclo puede ser completamente nulificado por una caída de presión demasiado grande en el sistema de recalentamiento. Por lo cual los flujos máxicos de vapor son en general un poco más bajos en el recalentador.

II.2) CORROSION A ALTA TEMPERATURA

Se le llama corrosión a alta temperatura a la que tiene lugar arriba de 400 grados C.

II.2.1) Desgaste de los sobrecalentadores y corrosión a alta temperatura

El uso de temperaturas de vapor más altas y la naturaleza de los aceites combustibles residuales quemados después de la segunda Guerra Mundial, dieron como resultado un desgaste rápido de las superficies de los sobrecalentadores y corrosión y pérdida de los soportes de los sobrecalentadores. Gran parte de esta corrosión y pérdidas eran provocadas por los depósitos de ceniza de tamaño considerable que provenían del quemado de aceites residuales con un contenido entre 0.05 y 0.20 % o más de ceniza. Los constituyentes más agresivos de la ceniza son vanadio y sodio. Sabemos que en México el contenido de SO₃ en los gases producto de la combustión del aceite residual de petróleo va de 20 a 50 ppm; el de SO₂ de 1500 a 2000 ppm y el de O₂ de 0.5 a 5 % (5). A pesar de que no se conoce el mecanismo exacto de la formación de depósitos la experiencia indica que estos depósitos se forman cuando se tiene la combinación de gases a alta

temperatura y superficie receptora de calor también a alta temperatura (mayor de 450 grados C). Esto se evidencia por el hecho de que las acumulaciones de ceniza más voluminosas se presentan en el sobrecalentador radiante, donde las temperaturas son relativamente altas; esto es, las temperaturas de los gases son del orden de 1100 grados C. Otra evidencia de lo anterior es que generalmente, la zona donde la acumulación de ceniza es mayor es la zona del sobrecalentador radiante ya que la temperatura de los gases que entran en contacto con el platen del sobrecalentador es casi 260 grados C más alta que la temperatura de los gases al llegar al recalentador, en el cual los problemas por corrosión específicamente son menos frecuentes.

II.3) CINETICA DE OXIDACION

El enorme progreso tecnológico hecho por la industria en los últimos años ha impuesto mayores requerimientos en las propiedades mecánicas y químicas de los materiales. En relación al aspecto químico uno de los puntos más importantes es la resistencia a la oxidación y a la corrosión. Los staques

oxidantes sobre los metales pueden tener lugar bajo las condiciones más variadas -desde las "suaves" condiciones que existen en el aire a temperatura ambiente hasta las "severas" condiciones que se presentan sobre elementos metálicos estructurales durante la reacción con los gases calientes.,

Se tienen necesidades especialmente severas con los materiales metálicos usados para la construcción de turbinas de gas, motores de aire caliente y sistemas de propulsión Jet de gas con flama y aquellos empleados en las tuberías de los generadores de vapor, donde por dos razones principales se usan los aceros ferríticos:

1. Por economía.

2. Cuando existen zonas donde las propiedades mecánicas no son esenciales. En caso de que lo sean se usan aceros austeníticos los cuales tienen una resistencia a la corrosión, liseramente mayor que los ferríticos y mejores propiedades mecánicas, pero son más caros. Por lo tanto se establece un compromiso entre propiedades mecánicas, resistencia a la

corrosión y costo de los materiales especificados.

Es en la construcción de calderas de vapor de alta presión donde se plantea la mayor demanda en resistencia a la oxidación.

En virtud de lo anterior es de vital importancia conocer la cinética del fenómeno de corrosión a alta temperatura.

Los factores que se deben considerar al evaluar la velocidad de oxidación de un material en un medio ambiente específico son extremadamente numerosos; para mencionar sólo algunos se indican los siguientes:

- a) Composición del material
- b) Presencia de esfuerzos internos en el material
- c) La temperatura de gases
- d) La temperatura del metal
- e) La composición de la atmósfera oxidante

f) La velocidad del flujo de desox

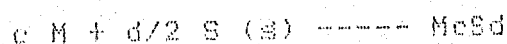
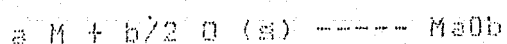
Expresar en una ecuación la dependencia de la velocidad de corrosión, de todos los parámetros que en ella influyen sería una tarea realmente ardua desde el punto de vista matemático. Además, de que quizá la ecuación obtenida, si es que llega a obtenerse, no pudiera ser utilizada.

De aquí, surge el concepto de factor controlante:

Parece posible que bajo ciertas condiciones la velocidad de corrosión pueda depender principalmente de un factor particular, y las variaciones de otros factores dentro del intervalo impuesto por las condiciones, pueden tener escasa influencia sobre la velocidad de corrosión. Cuando se presenta dicho caso, es posible discutir el tema con mucho mayor confianza puesto que es únicamente necesario considerar la influencia del factor en cuestión, el cual podemos llamar factor controlante.

De lo anterior se desprende que para poder determinar la cinética de oxidación considerando todos los factores que intervienen en ésta, sería necesario utilizar varios tipos de aparatos de medición con una gran sensibilidad y además emplear un tiempo de experimentación demasiado largo para ser práctico. En vista de lo anterior y teniendo en cuenta el concepto de factor controlante se llevó a cabo el experimento para determinar la cinética de oxidación utilizando una termobalanza, con la certeza de que cualquier cambio de peso era debido al óxido formado, ya que no se esperaba la aparición de óxidos volátiles, dado el tipo de material usado. Por otro lado, se trabajó en atmósfera controlada, y a temperatura constante esto es, se estableció la concentración del gas oxidante y no hubo cambio de composición del mismo ni de temperatura durante las 24 horas que duró el experimento. El anterior es el método más común para determinar la velocidad de oxidación.

La reacción de oxígeno con el metal se lleva a cabo a una velocidad alta aún a temperatura y presión normales. Ahora bien, esa reacción a temperatura alta es todavía más rápida.



El proceso de oxidación puede ser descrito esquemáticamente por las reacciones anteriores. Para explicar como ocurre la oxidación de los materiales se han propuesto varias teorías. Una de las más aceptadas es la siguiente:

Primero se llevan a cabo reacciones de límite de fase (Quimisorción de las moléculas del oxígeno metal con intercambio simultáneo de electrones, división de las moléculas en la interfase gas/óxido, transferencia en forma de iones y electrones de los reactivos individuales de la fase metálica a la costra en la interfase metal/óxido con reacciones subsecuentes y la formación de productos de reacción) nucleación y crecimiento de cristales, después se presenta el fenómeno de difusión ó transporte de cationes, aniones y electrones a través de la

costra, complicado con un mecanismo especial de migración causado por la aparición de un gradiente de potencial químico y eléctrico en la cara de la costra.

La velocidad de oxidación de los metales y aleaciones puede ser de varios tipos. Las formas más encontradas para oxidación en alta temperatura son tres: parabólica, logarítmica y lineal.

La ecuación de la velocidad parabólica es de la forma:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_p}{x} \quad \text{o} \quad x^2 = K_p t + C_p$$

donde x es el espesor de la costra, K_p la constante parabólica de formación de costra, t el tiempo y C_p una constante de integración.

Se puede considerar como una regla el hecho de que si se presenta el fenómeno de oxidación parabólica a alta temperatura, esto implica, que el factor controlante es un proceso de difusión iónica. Dicho proceso puede deberse a una difusión uniforme de uno o ambos reactantes a través de una costra compacta (mecanismo de Wagner) o a una difusión uniforme del gas dentro del metal.

La ecuación de velocidad logarítmica. Sucede con bastante frecuencia y en un buen número de metales que, la reacción sea al principio muy rápida para después perder velocidad y llegar hasta valores tan pequeños que casi puedan llegar a desprenderse. Tal comportamiento es descrito por la ecuación de velocidad logarítmica.

$$x = K_1 \log(t + t_0) + A$$

Y finalmente la ecuación de velocidad lineal:

$$x = K_2 t + C$$

A diferencia de las ecuaciones de velocidad parabólica y logarítmica en las que la velocidad de reacción disminuye con el tiempo, cuando la velocidad de oxidación es lineal, la pendiente es constante lo cual implica que es independiente de la cantidad de gas o metal consumido durante la reacción. Dado lo anterior cuando la velocidad es lineal se tiene un óxido no protector.

Con frecuencia las reacciones de oxidación combinan dos o más ecuaciones de velocidad. Esto es, en un principio cuando la cara se está formando, la velocidad de reacción se rige por una ecuación, la cual cambia conforme avanza el tiempo y la cara de

óxido se termina de formar.

En un gran número de casos, se ha visto que a alta temperatura la reacción de oxidación se rige por una combinación de velocidades parabólica y lineal. La ecuación de dicha combinación está dada por :

$$x^2 + K_1 x = K_2 t + C$$

si la constante de integración puede despreciarse tendremos :

$$x = (K_2 t)/x - K_1$$

En otros casos sucede que al principio la velocidad de oxidación es parabólica y cambia después a velocidad lineal. Cuando se presenta este fenómeno, lo que sucede es que al principio se forma una capa de óxido protectora la cual se vuelve porosa posteriormente y por lo tanto no protectora.

II.4) TEORIA DE LA DIFUSION

La cinética de difusión se define normalmente por las dos leyes de Fick, en las cuales el flujo de difusión por unidad de área J , es relacionado con la concentración c , con el tiempo t y la distancia a un plano de referencia x .

$$J = -D \, dc/dx$$

$$dc/dt = d(D \, dc/dx)/dt$$

Para aplicaciones experimentales, la segunda ley puede ser usada en la forma anterior o en una forma aproximada si D el coeficiente de difusión puede ser considerado como constante,

$$dc/dt = D(d^2 c/dx^2)$$

La descripción del mecanismo de oxidación a alta temperatura es bastante más simple que los de oxidación a temperatura baja e intermedia. Esto es debido al hecho de que a altas temperaturas y con costras relativamente gruesas los efectos de las regiones de transporte de campo eléctrico son despreciables dado que su contribución bajo estas condiciones experimentales no es ya detectable. Los procesos de migración en las costras gruesas (que están fuera de la región de transporte de campo) son procesos de difusión que involucran dos tipos de defectos de red:

cationes intersticiales ó vacancias aniónicas y electrones libres en la banda de conducción ó vacancias catiónicas con huecos en la banda de valencia. Ambos tipos de defectos de red generalmente tienen coeficientes de movilidad ó difusión substancialmente diferentes. Un mecanismo especial de unión debe entrar en juego durante la difusión a causa de la ausencia de cargas espaciales y campos eléctricos externos. Esta unión impide el movimiento rápido de los electrones u huecos en el "campo de difusión" producido por la diferencia de potencial químico y contribuyendo así a la electroneutralidad. Este mecanismo de acoplamiento entre los defectos de migración iónico y electrónico es denominado difusión ambipolar. En la difusión ambipolar el movimiento rápido de los electrones u huecos es fuertemente desacelerado en el campo del potencial químico. Los defectos en la red de iones no son notablemente acelerados puesto que su masa es considerablemente mayor que la de los electrones.

Para reacciones de oxidación a alta temperatura la teoría de Wagner se aplica, siempre que la costra sea compacta. Dicha teoría afirma que el transporte de reactivos a través de una capa de óxido en condiciones de equilibrio en la interfase se lleva a cabo por migración independiente de iones y electrones que se encuentran afectados por un gradiente de potencial electroquímico. Tomando en cuenta tales limitaciones el flujo de una especie k en equivalentes por cm^2 es igual a:

$$J_k = C_k V_k = -C_k B_k \left[d\mu_k/dx + Z_k e d\phi/dx \right]$$

Donde C_k es la concentración de partículas, V_k y B_k su velocidad y movilidad respectivamente, $d\mu_k/dx$ el gradiente de potencial químico, $d\phi/dx$ la fuerza del campo eléctrico, e la carga eléctrica y Z_k la valencia de la partícula.

Si J_1 , J_2 , J_3 son respectivamente las corrientes equivalentes de cationes, aniones y electrones, para mantener la electroneutralidad debe cumplirse que :

$$J_1 = J_2 + J_3$$

De aquí derivamos el flujo de iones y electrones por medio del gradiente de potencial químico. Calculando las movilidades de las especies Wagner derivó, para el flujo de metal y oxígeno, la siguiente ecuación:

$$J_{12} = J_1 + J_2 = \frac{1}{2\delta} \frac{F}{z} \int_0^{\delta} (t_1 + t_2 + t_3) t K d\mu \quad (1)$$

Donde t_1 , t_2 y t_3 son los números de transporte para los cationes, aniones y electrones, K la conductividad eléctrica y δ el espesor de la capa de óxido. La integración del potencial químico de oxígeno se efectúa desde el exterior hacia afuera de la interfase de la costra. Con frecuencia, algunos óxidos muestran transporte de un solo componente y su conductividad es esencialmente electrónica, la constante de velocidad parabólica puede entonces expresarse como:

$$K_p = \frac{RT}{2Z} \frac{F}{z} \int_0^{\delta} t K d \ln a \quad (2)$$

En donde las unidades de K_p son cm^2/s y el potencial químico del oxígeno se expresó en función de su actividad. Se ha encontrado que la medida de la actividad del oxígeno es la más apropiada puesto que está definida por la presión de la atmósfera

de oxígeno coexistente.

II.5) MORFOLOGIA

La primera fase de una reacción gas-metal en alta temperatura tiene una notable influencia sobre el posterior comportamiento de la reacción. La morfología y por ende las propiedades de los óxidos pueden alterarse durante los procesos de nucleación.

Wright (3) opina que cuando una aleación contiene varios componentes y se expone a altas temperaturas, al aire u oxígeno por ejemplo, es probable que el primer óxido formado conste de núcleos de todas las posibles fases de óxido en más ó menos la misma proporción que los aleantes. Cuando la superficie se encuentra cubierta de óxido disminuye la actividad del oxígeno en la interfase metal-óxido a un valor (dado por la presión de disociación de los óxidos presentes) tal que se tienen las condiciones para la formación selectiva de los óxidos más estables desde el punto de vista termodinámico.

Las primeras etapas de oxidación han sido extensamente investigadas por Bernard (3). La idea general que se obtiene de tales estudios es: al principio de la oxidación el metal se cubre de una película cuyo espesor se incrementa hasta un valor crítico de pocas decenas de angstroms. Entonces, el óxido que continúa formándose, tiende a aglomerarse en ciertos centros de cristalización, cuyo número promedio para una temperatura, presión y orientación cristalográfica específica corresponde a un equilibrio fijado por la velocidad de difusión en la superficie del metal y el oxígeno. Los núcleos entonces crecen lateralmente hasta llegar a cubrir por completo la superficie. Ya que la superficie metálica se ha cubierto de una capa de óxido la costra puede crecer en diversas configuraciones: cristales, columnas, bigotes de gato, hojas, plaquetas, amollas etc. La forma y crecimiento de estos cristales dependen de la temperatura, presión, flujo de gas, tiempo de oxidación, preparación de la superficie etc. Otra cualidad importante en la estructura de las costras es la formación de huecos que con frecuencia son el resultado de la coalescencia de vacancias las cuales son

necesarias para mantener la difusión cuando el transporte de cationes por un mecanismo de migración de vacancias es el factor predominante.

CAPITULO III

EXPERIMENTACION

EXPERIMENTACION

III.1) Técnica experimental

Uno de los varios métodos existentes para la medición de la velocidad de corrosión es la termogravimetría.

Esta técnica se basa en observar los cambios de peso de un material sometido a oxidación bajo condiciones de presión y temperatura previamente especificadas. Graficando dicho cambio de peso a todo lo largo de la prueba se obtienen las llamadas curvas de velocidad de reacción en función del tiempo, con cuya información podemos inferir la cinética de la oxidación.

Este método fue seleccionado para este trabajo debido, entre otras cosas, a su confiabilidad, reproducibilidad y gran exactitud. El hecho de graficar los cambios de peso a todo lo largo de la prueba le confiere a este método un margen de error mínimo, además de la gran exactitud inherente a la microbalanza.

III.2) Condiciones experimentales

Como ya se ha mencionado, el objetivo de este trabajo es reproducir, en la medida de lo posible, las condiciones de operación de una caldera en cuanto a temperatura y composición de los gases. Fueron elegidas condiciones experimentales similares a las que se dan en una planta generadora de vapor.

III.2.1) Temperatura

Una solución analítica del problema de transferencia de calor en el horno de una unidad generadora de vapor es extremadamente compleja. Sin embargo, la temperatura de los gases a la salida del horno debe ser predicha correctamente, pues esta temperatura determina en gran medida el diseño del resto de la unidad, particularmente del sobrecalentador.

Aunque la complejidad del proceso de combustión y de las relaciones de transferencia de calor impiden el cálculo exacto, una gran cantidad de información útil puede ser obtenida por medidas directas y precisas de las temperaturas de los gases producto de la combustión que se presentan en las unidades en operación.

Existen cuando menos 2 maneras confiables de medir la temperatura de los gases; una de ellas es HVT (high velocity termocouple) o sea termopar de alta velocidad y la otra es MHVT (multiple shield high velocity termocouple) o sea termopar de alta velocidad y pantalla múltiple.

Teniendo en cuenta que la temperatura del vapor de agua en los sobrecalentadores y recalentadores es de 540 grados C (1) y la temperatura de los gases de combustión se encuentra entre 1150 y 800 grados C, entonces suponemos que la temperatura del metal va a estar dentro de un intervalo similar: entre 540 y 700 grados C. Generalmente las especificaciones de diseño establecen que la temperatura del metal en esta zona del hogar no debe sobrepasar los 600 grados C.

Con este criterio, se seleccionaron las temperaturas a las cuales se oxidaron los materiales: 520, 560, 600, 640 y 700 grados C.

Sin olvidar que 410 y 700 grados C son temperaturas excepcionalmente altas y solo se llegan a presentar cuando el espesor de la pared del tubo es muy pequeño o cuando llega a haber un flujo de calor muy alto por alguna razón de operación o de diseño.

III.2.2) Composición del gas oxidante.

La composición cualitativa de los gases producto de la combustión del aceite residual de petróleo a que están expuestos los tubos intercambiadores de calor en el generador de vapor es la siguiente: CO, CO₂, H₂O, SO₂, SO₃, O₂ y NO_x para mencionar los más importantes.

Para este trabajo se tomaron en consideración el O₂ y el SO₂ por ser dos de los constituyentes más agresivos de los gases de combustión. Se prepararon mezclas de oxígeno y dióxido de azufre en ardon con presiones parciales de 0.02 y 0.05 para oxígeno solo y 0.05 y 0.002 para oxígeno con dióxido de azufre. Dichas concentraciones fueron elegidas en base a mediciones en planta en Centrales Termoeléctricas Mexicanas (5). Tales mezclas se

prepararon en el laboratorio de Gases de Combustión del Instituto de Investigaciones Eléctricas. Para medir la concentración de la mezcla oxidante se usó en el caso de oxígeno un analizador marca Beckman modelo 755 el cual basa su principio de funcionamiento en las propiedades paramagnéticas de la molécula diatómica del oxígeno y para la mezcla con dióxido de azufre se utilizó un analizador de infrarrojo no dispersivo marca Beckman modelo 865.

Se utilizó nitrógeno para evitar que los gases oxidantes llegaran al cabezal y afectaran el mecanismo de la microbalanza.

III.2.3) Material

De acuerdo con la literatura (6), la resistencia a la corrosión, las propiedades mecánicas y la economía son los factores más importantes para seleccionar el material de los tubos para los sobrecalentadores. Se eligió el acero SA 213T11 ya que su uso es muy común en un gran número de calderas para la generación de energía.

La composición del acero según AFME se muestra en la tabla siguiente (% en peso) :

C	Mn	P	Si	Mo	Cr	S	Fe
0.15	0.30	0.030	0.60	0.44	1.0	0.030	resto
max	a	max	a	a	a	max	
	0.60		1.0	0.45	1.5		

III.3) Equipo de experimentación

Se utilizó una termobalanza C.I. Electronics LTD modelo Mark II CTS, la cual está constituida por un panel de control eléctrico y un recipiente de vidrio donde está la microbalanza. Por medio del panel de control eléctrico es posible cambiar la escala de trabajo y la sensibilidad de la microbalanza. La capacidad de la microbalanza es de 5 gramos de muestra y 5 gramos de contrapeso, la sensibilidad es de 10^{-6} gramos y la reproducibilidad de ± 10 micro gramos.

Se utilizó un horno de resistencia eléctrica para establecer la temperatura de trabajo y para mantener la temperatura en un rango de ± 7 grados C se usó un pirómetro, un relevador de corriente y un termopar de Cromel-Alumel.

Para obtener las muestras del material se utilizó una cortadora marca Struers con un disco de carburo de silicio, la desvestadora y pulidora usadas para el propósito también son Struers. Para pesar las muestras antes de cada prueba fue utilizada una balanza analítica marca Sauter. Y; finalmente para caracterizar el óxido formado se utilizó una Microsonda marca Jeol modelo JXA-35.

III.4) Procedimiento

Después de cortadas las muestras, se desbastan y pulen hasta lija grado 1000, ya que se requiere una superficie lo más lisa posible porque las rugosidades del material afectan la cinética de formación del óxido, ya que aumenta el área efectiva de la muestra y se les dió la forma de un paralelepípedo rectangular de dimensiones en el rango de 3 centímetros cuadrados. Se pesa la

muestra en una balanza analítica y se cuelga con un alambre de platino a uno de los extremos de la microbalanza; se coloca el tubo de reacción; el cual tiene como función mantener la atmósfera oxidante alrededor de la probeta; se colocan los contrapesos necesarios para el equilibrio y se espera un corto lapso de tiempo a que se estabilice el sistema para fijar el cero.

Cuando las condiciones mencionadas se han conseguido; se procede a introducir nitrógeno al cabezal; el cual; al igual que la mezcla oxidante; se hace pasar previamente a través de una malla molecular para extraer cualquier posible contenido de humedad. Se estableció un flujo de 2.07 lt/hr para la mezcla oxidante y de 4.54 a 4.95 lt/hr para el nitrógeno. Después se sube el horno; mediante el cual se se ha establecido la temperatura requerida y se introduce el gas oxidante. Aproximadamente una hora después se cambia de escala. Al término de las 24 horas que dura la prueba; se cierra el flujo del gas oxidante; se baja el horno; se deja enfriar la muestra al aire y posteriormente se descuelga con mucha precaución para evitar en

lo posible dejar la cara del óxido.

III.5) Análisis subsiguientes a la experimentación

Como primer paso usualmente se lleva a cabo un examen visual para evaluar la oxidación que ha sufrido el material.

Para observar la morfología del óxido formado, se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido el cual tiene además capacidad de análisis cualitativo y cuantitativo ya que tiene acoplados dos espectrómetros de rayos X.

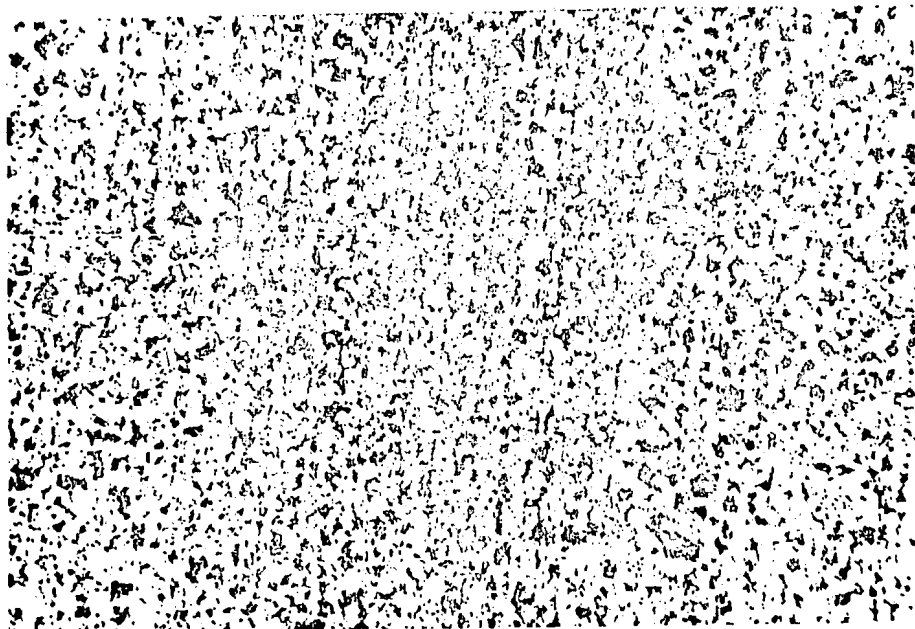
CAPITULO IV

RESULTADOS

RESULTADOS

IV.1) Microestructura general.

En la fotografía No. 1 podemos ver la microestructura del acero SA 213T11. Puede notarse la distribución y orientación de los granos de perlita y la poca uniformidad en lo que a tamaño de grano se refiere.



Fotografía No. 1

A.2) Apariencia visual

Terminada la prueba, se retiró la probeta del tubo de reacción, se pesó de nuevo y se observaron las características del óxido formado. En todos los casos se obtuvieron las muestras recubiertas de un óxido color gris, el cual variaba en espesor dependiendo de la temperatura de la prueba.

Cuando la temperatura de la prueba había sido 700 grados C la costra del óxido era especialmente gruesa y perfectamente definida. Conforme disminuía la temperatura de la prueba (640, 600, 560, 520 grados C) se obtuvieron capas de óxido más delgadas y menos uniformes. Normalmente en el caso de 520 y 560 grados C la capa de óxido era tan delgada que apenas si se apreciaba y era mucho más frágil que a cualquier otra temperatura.

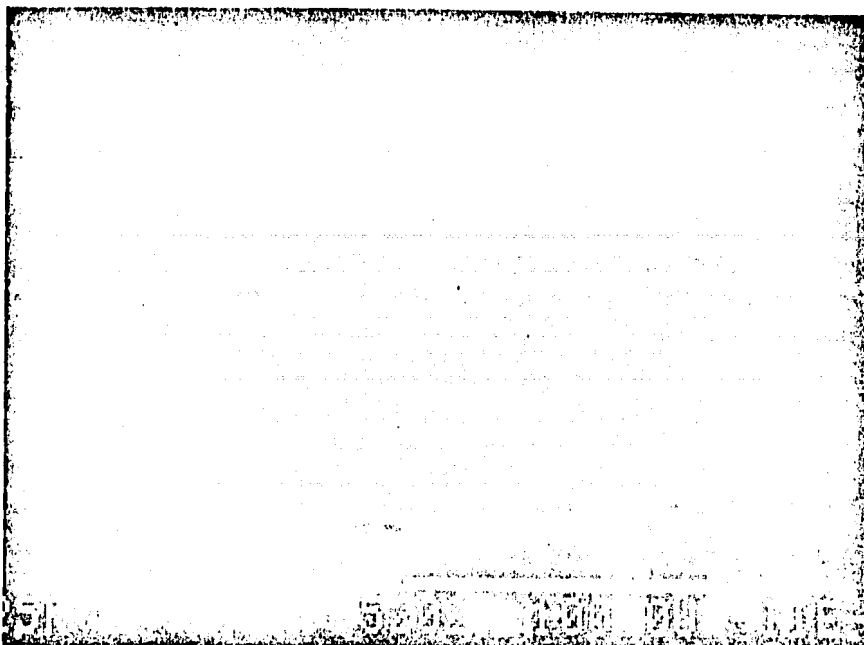
IV.2) Morfología

Dependiendo de la temperatura de la prueba y de la atmósfera oxidante se obtuvieron diferentes morfologías: poliedros, cristales, en forma de aguja, plaquetas, globulos, etc.

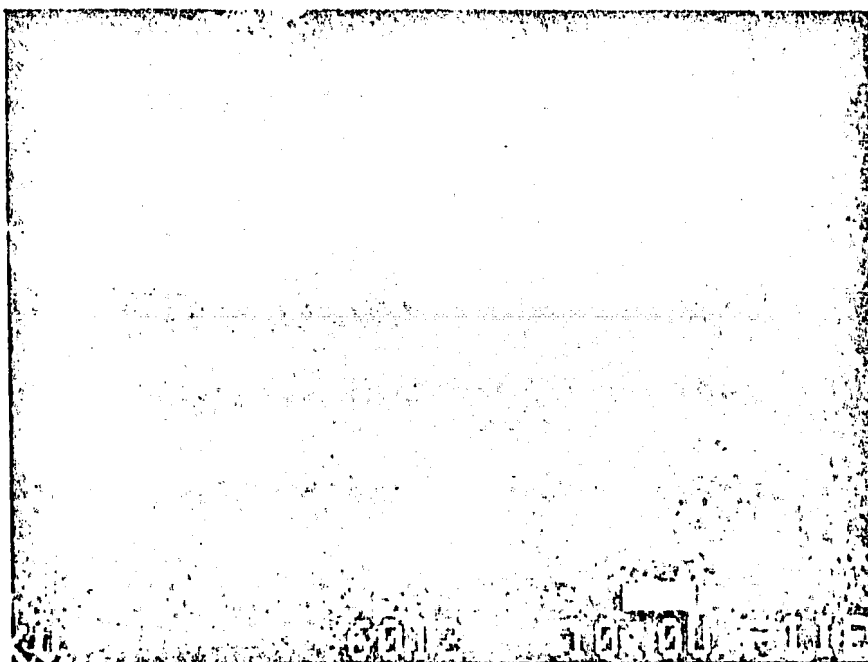
Las fotografías (2-12) corresponden a pruebas realizadas en atmósfera con una concentración de 2 % de O₂. En esta serie de pruebas se utilizó el acero 213T11. En dichas fotografías podemos apreciar la formación de costras delgadas, porosas y cristales en forma de agujas.

Las fotografías (13-46) son resultado de pruebas en una atmósfera de 5 % de O_2 . En esta atmósfera se probaron los aceros 213T11, 310, 330, 333 y 446. En las fotografías notamos el crecimiento de agujas, abombamientos, porosidades, grietas y en la temperatura de prueba más alta (700 grados C) formaciones irregulares y combinadas tales como abombamientos cubiertos de agujas y enormes porosidades con crecimientos similares.

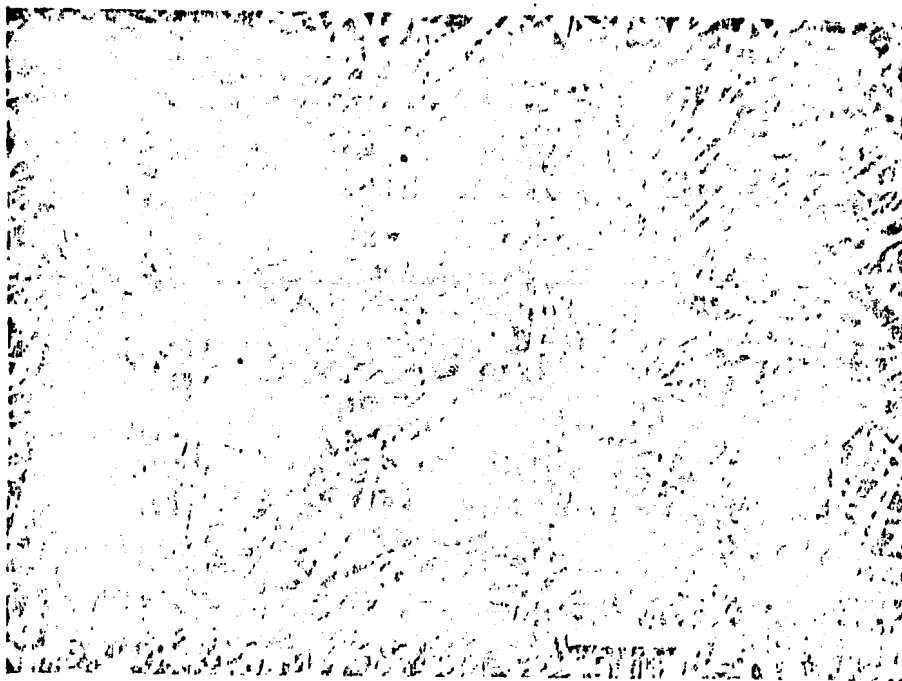
Finalmente en las fotografías (47-53) se muestran las morfologías obtenidas en pruebas en una atmósfera de 5 % de O_2 y 0.20 % de SO_2 . En este caso se utilizaron todos los aceros mencionados anteriormente, sin embargo la mayoría de las fotografías corresponden al acero 213T11 ya que son las más representativas y también debido al extremadamente escaso efecto de la atmósfera mencionada sobre la oxidación de los otros aceros. En estas fotografías se muestran agujas muy bien definidas así como combinaciones de porosidades y agujas y en ciertos casos óxidos descascarados.



Fotografía No.2 Vista general. Óxido formado en la dirección del desbastado. Muestra oxidada a 520 grados C y $pO_2 = 0.02$



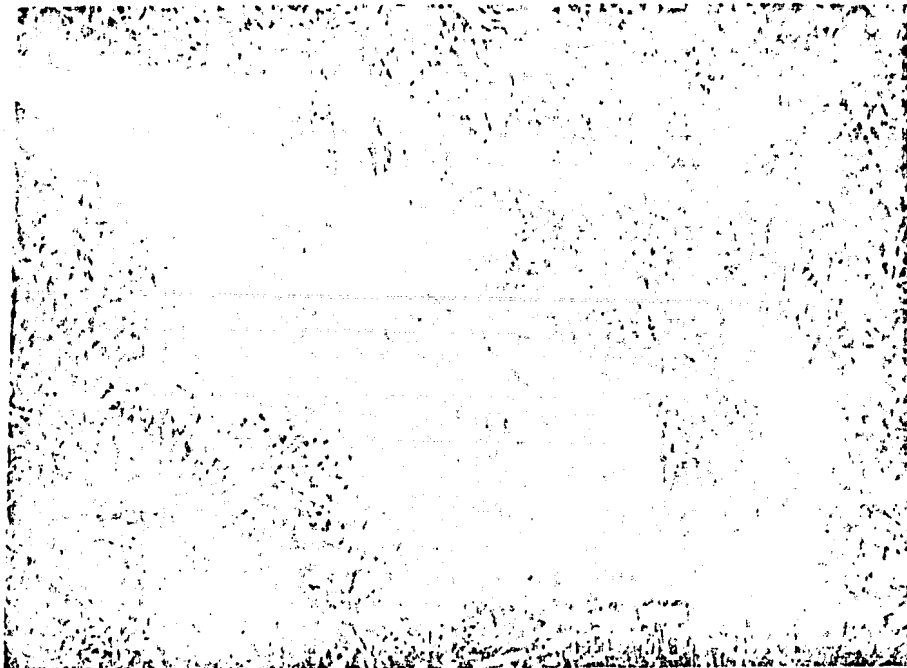
Fotografía No.3 Vista del óxido poroso formado a 600 grados C y $pO_2 = 0.2$ En este caso ya no se aprecian las rayas del desbastado por el grosor de la costra



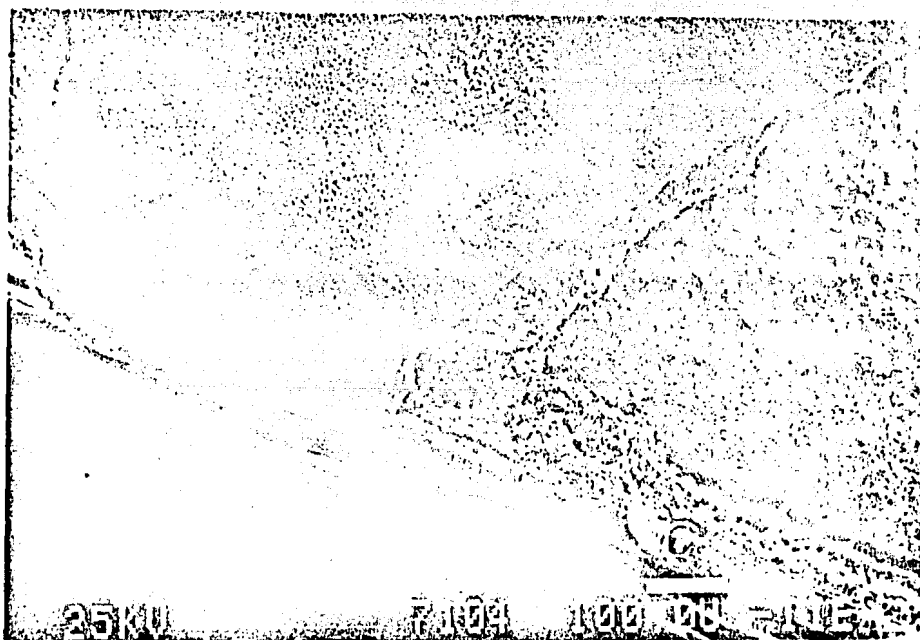
Fotografía No.4 Óxido formado a 640 grados C y $pO_2 = 0.02$ obsérvese el tamaño y definición de los whiskers.



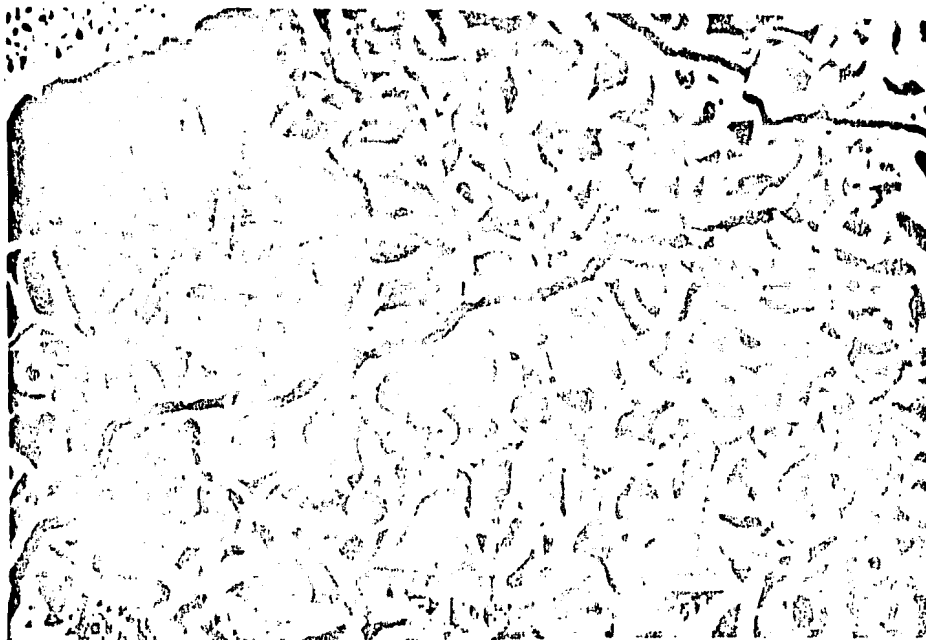
Fotografía No.5 Vista de 3 caras de diferente morfología de óxido en una prueba a 640 grados C y $pO_2 = 0.02$.
Nótese la forma de poliedros del óxido intermedio.



Fotografía No.6 Combinación de whiskers y óxido
convulsionado poroso Nuestra de 640 grados C y $pO_2 = 0.02$



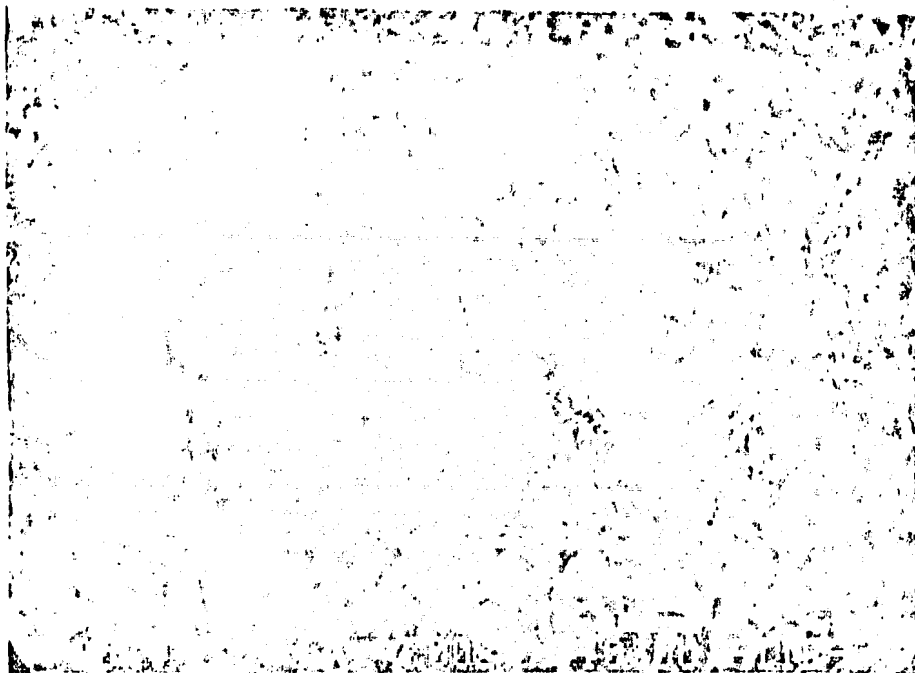
Fotografía No.7 Aquí se aprecia el gran espesor de la
capa de óxido y sus diferentes morfologías. Esto se
debe en parte a la alta temp de oxidación y la $pO_2 = 0.02$



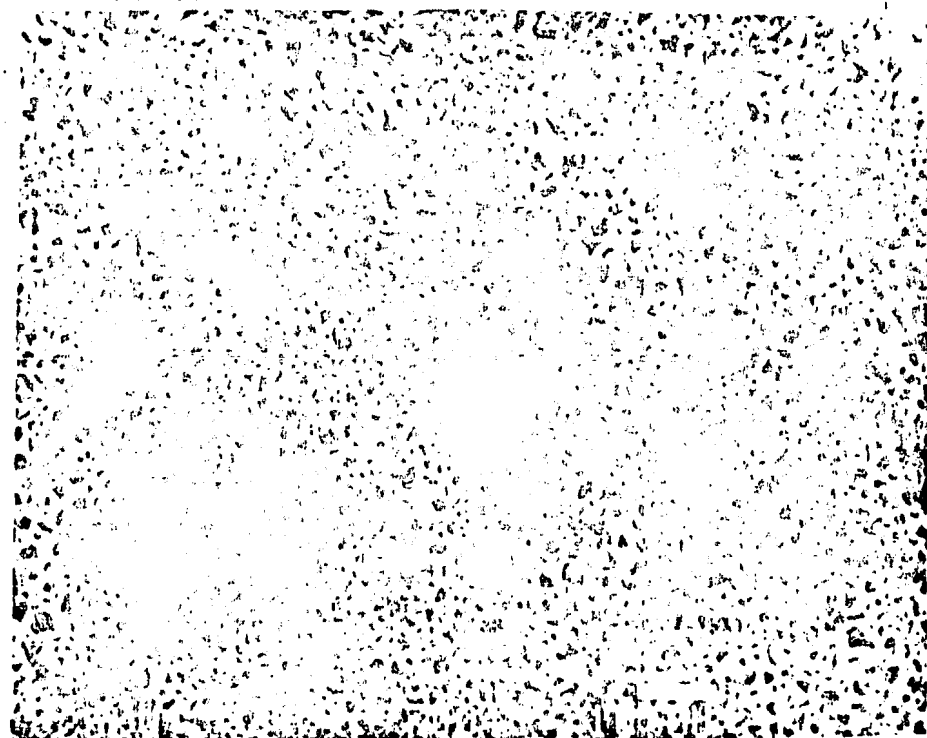
Fotografía No.8 Vista del óxido arrugado y la ruptura
de las muestras oxidadas a 700 grados C y $pO_2 = 0.02$



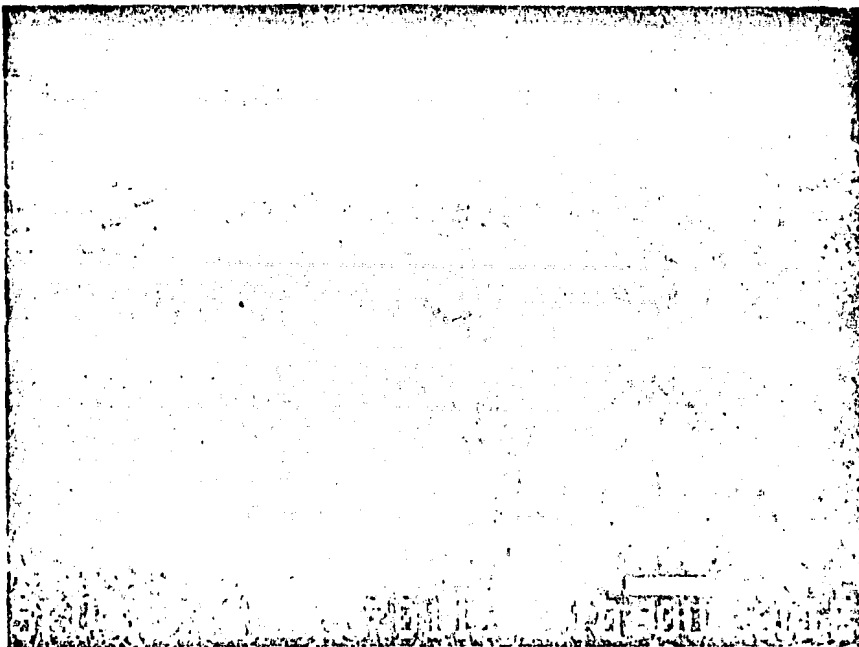
Fotografía No.9 Esquina de una muestra oxidada a 700
grados C y $pO_2 = 0.02$ Nótese el espesor y las diferentes
morfologías.



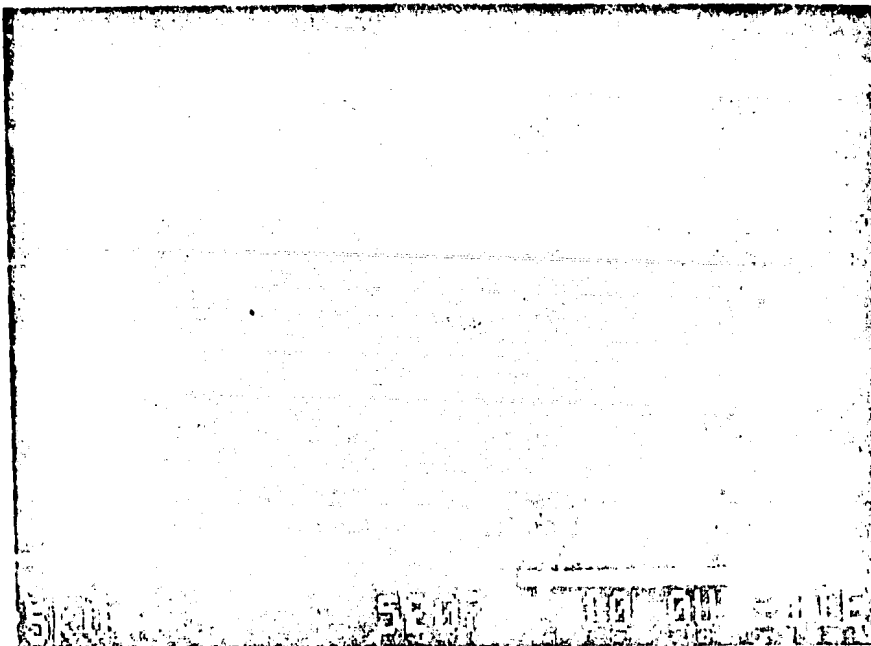
Fotografía No.10 Combinación de costra de óxido poroso
formado a 700 grados C, $pO_2 = 0.02$ con algunos whiskers
en su superficie.



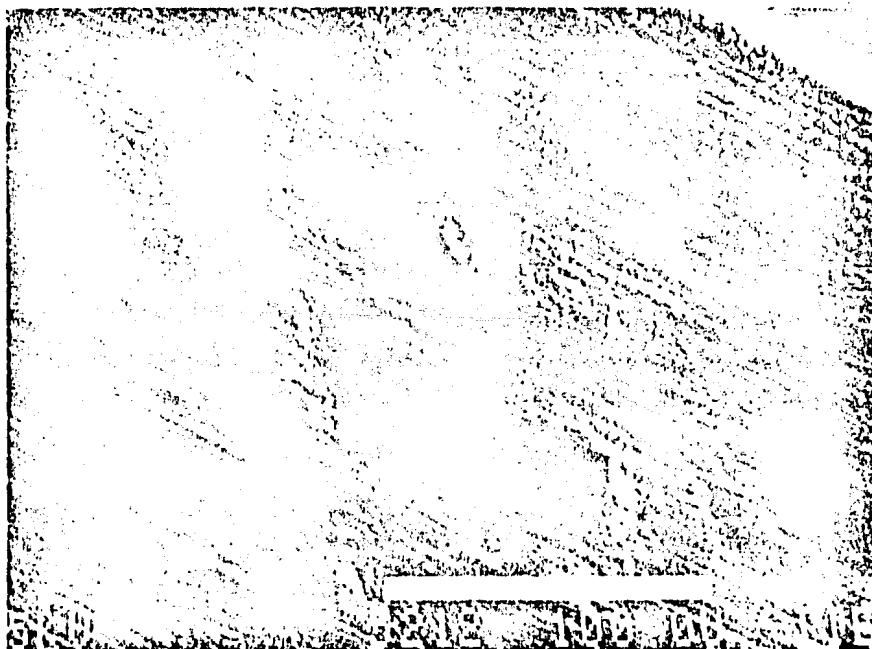
Fotografía No.11 Óxido en forma de costra totalmente
porosa, formado a 700 grados C y $pO_2 = 0.02$



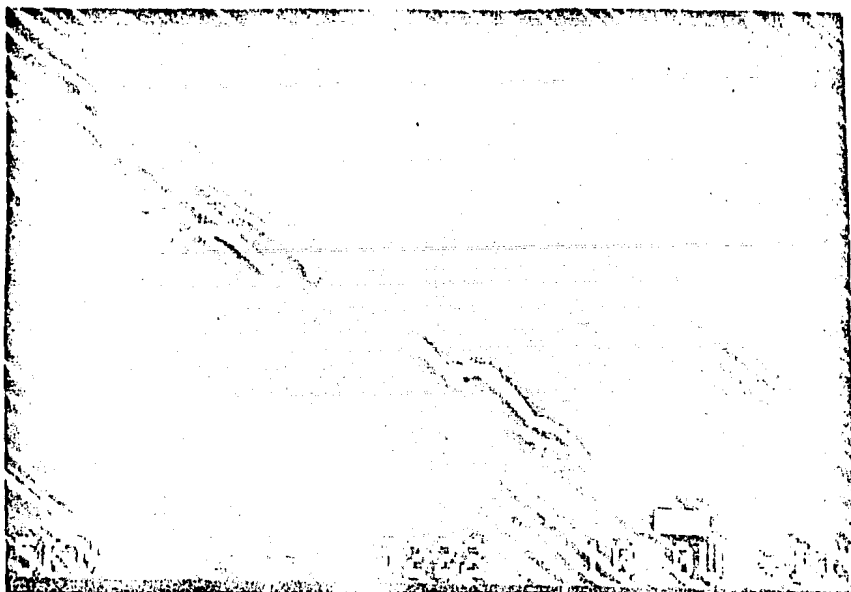
Fotografía No.12 Crecimiento de whiskers en una orilla
sobre una capa porosa. Muestra oxidada a 700 grados C.
y una $pO_2 = 0.02$.



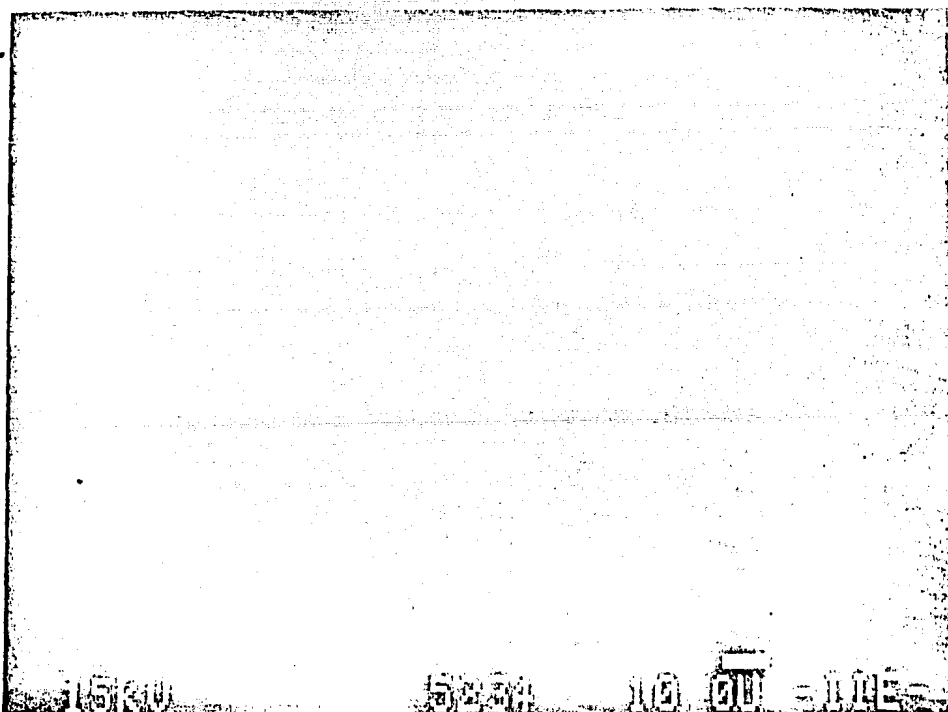
Fotografía No.13 Vista general de la costra porosa y cubierta de whiskers. Acero 213T11 a 520 grados C, $pO_2 = 0.05$



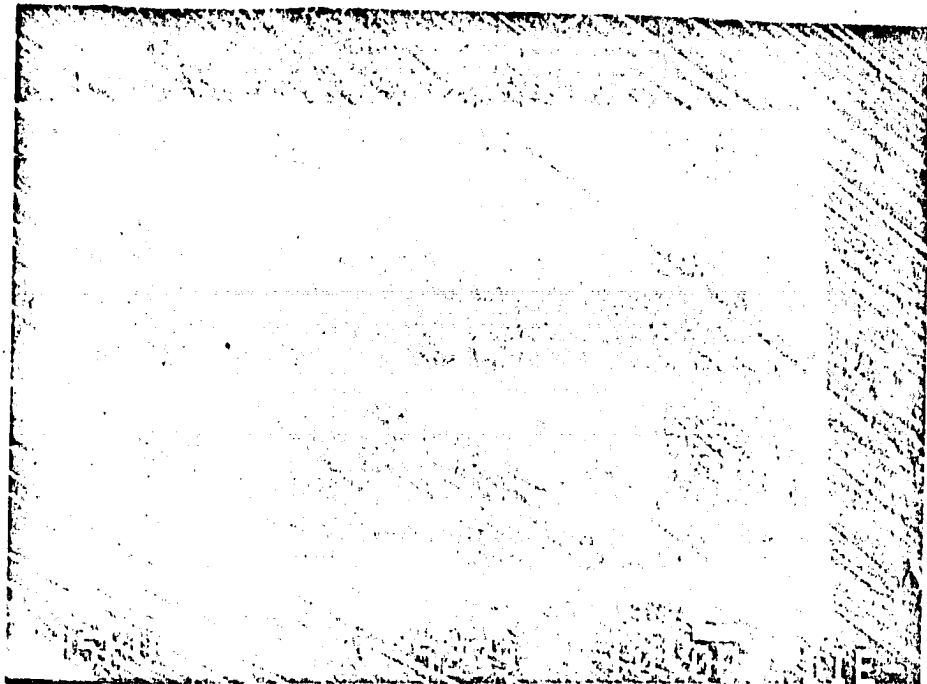
Fotografía No.14 Borde de una muestra de acero 310 oxidada a 520 grados C y $pO_2 = 0.05$ Notese la aparente ausencia de poros y los múltiples abombamientos.



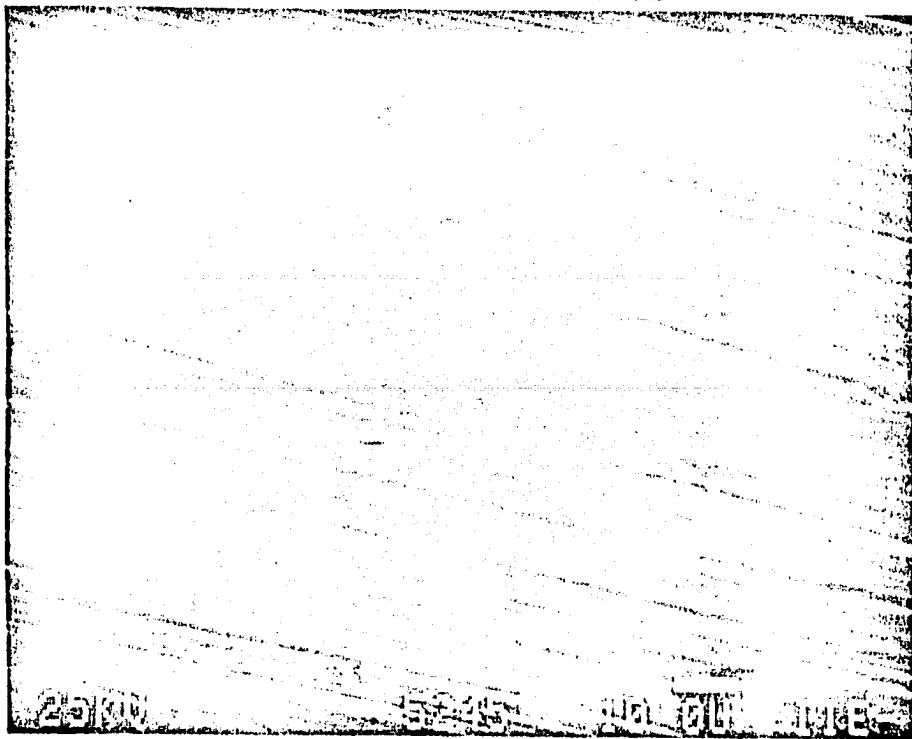
Fotografía No.15 En algunos casos como este del acero 330 oxidado a 520 grados C $P_{O_2} = 0.05$ la cara de óxido era tan fina que es apenas apreciable.



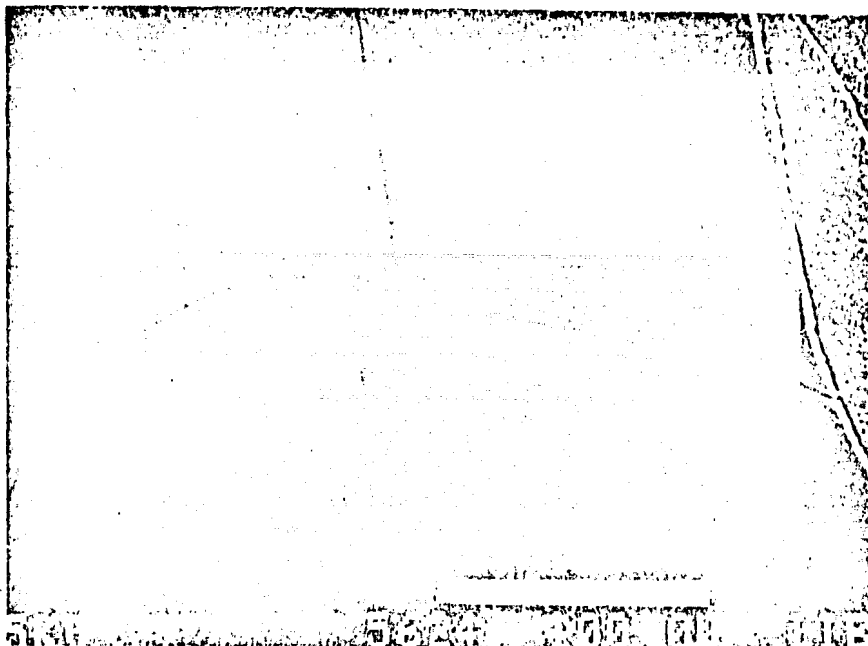
Fotografía No.16 Vista general de pequeños abombamientos formados al oxidar una muestra de acero 333 a 520 grados C y $P_{O_2} = 0.05$



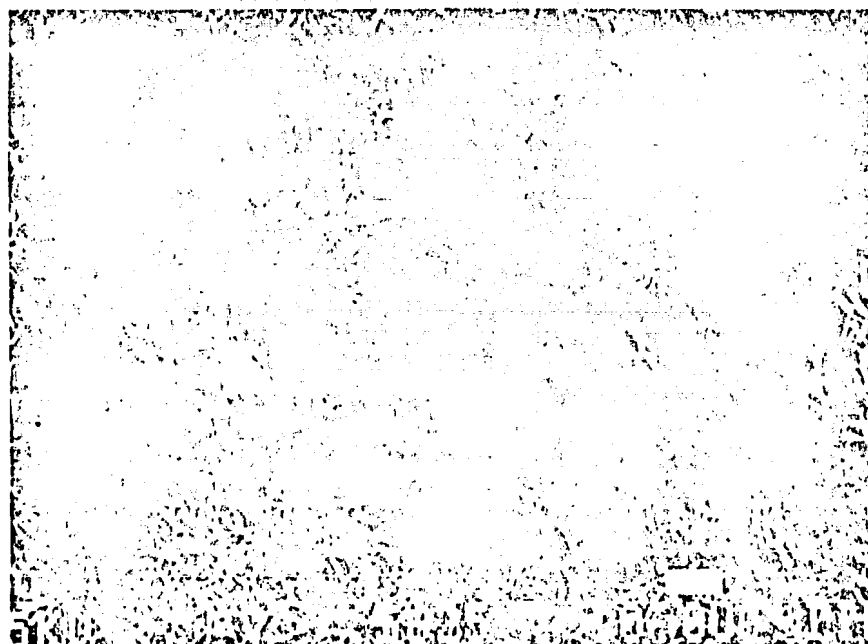
Fotografía No.17 Aglomeración de whiskers formados sobre una cara a lo largo de las líneas del desbastado Acero 446 a 520 grados C y $pO_2 = 0.05$



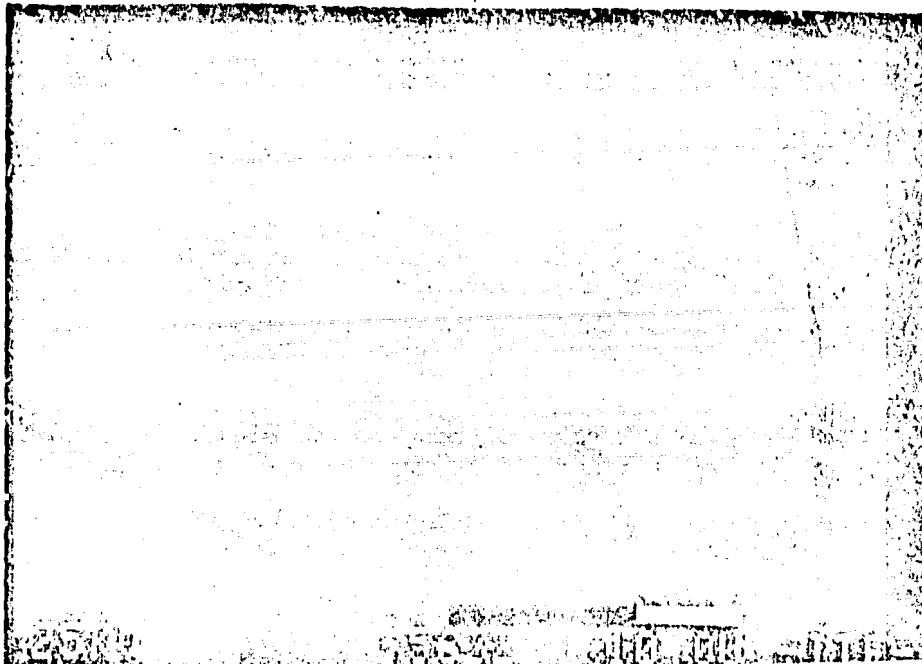
Fotografía No.18 Fina capa de óxido con algunas porosidades de tamaño apreciable Muestra de acero 446 oxidada a 520 grados C, $pO_2 = 0.05$



Fotografía No.19 Vista general de la capa fracturada de óxido con whiskers en su superficie de una muestra de acero 213T11 a 560 grados C y $pO_2 = 0.05$



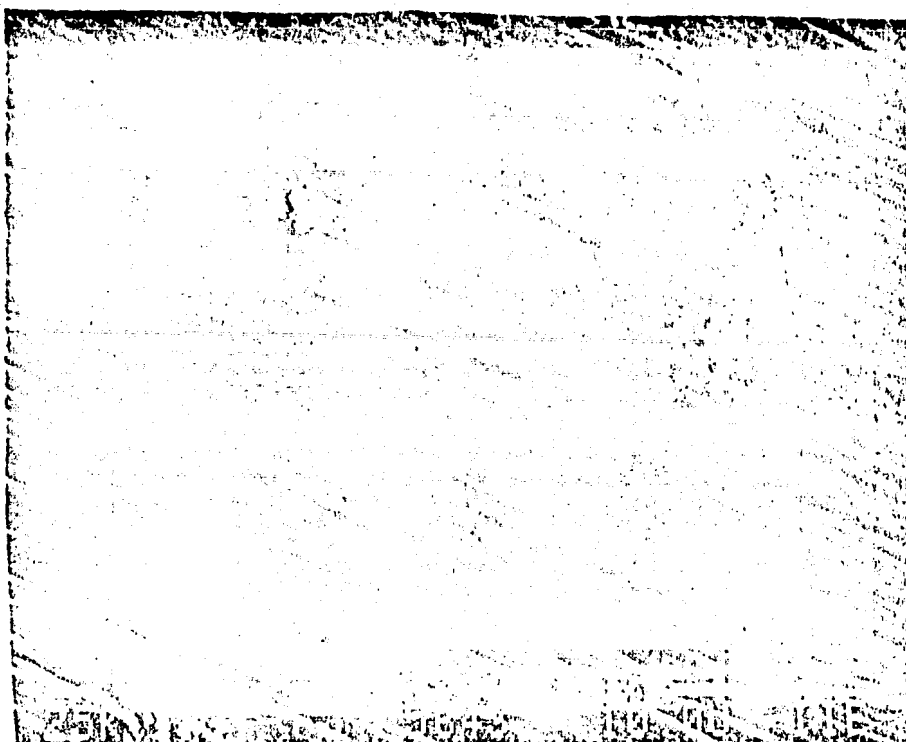
Fotografía No.20 Mayor acercamiento a una muestra similar; notese el tamaño de los whiskers. Acero 213T11 a 560 grados C y $pO_2 = 0.05$



Fotografía No.21 Los whiskers formados en esta muestra de acero 310 a 560 grados C y $pO_2 = 0.05$ son apenas apreciables



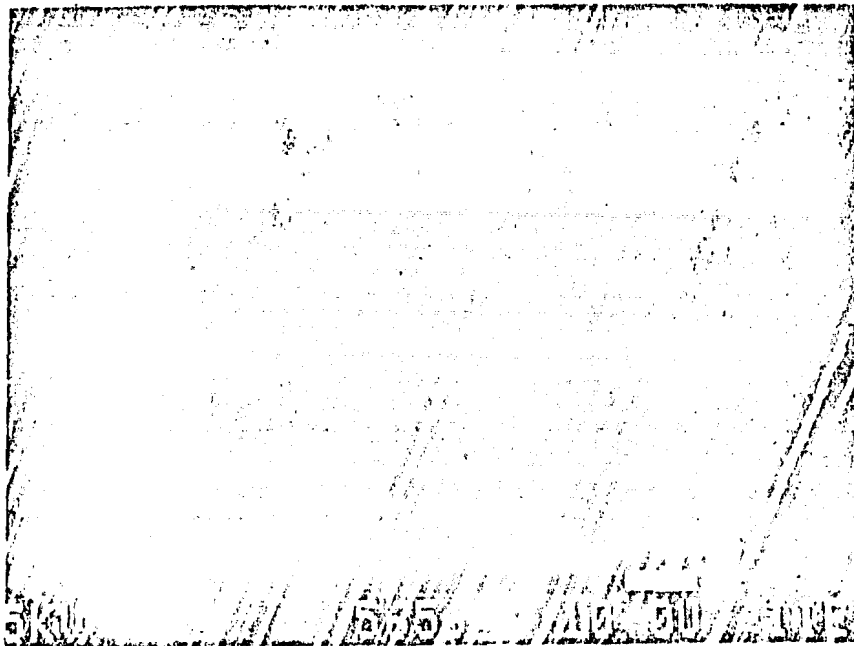
Fotografía No.22 Abombamientos aislados alrededor de crecimientos irregulares; nótese la ausencia de otro tipo de morfología; acero 310 a 560 grados C y $pO_2 = 0.05$



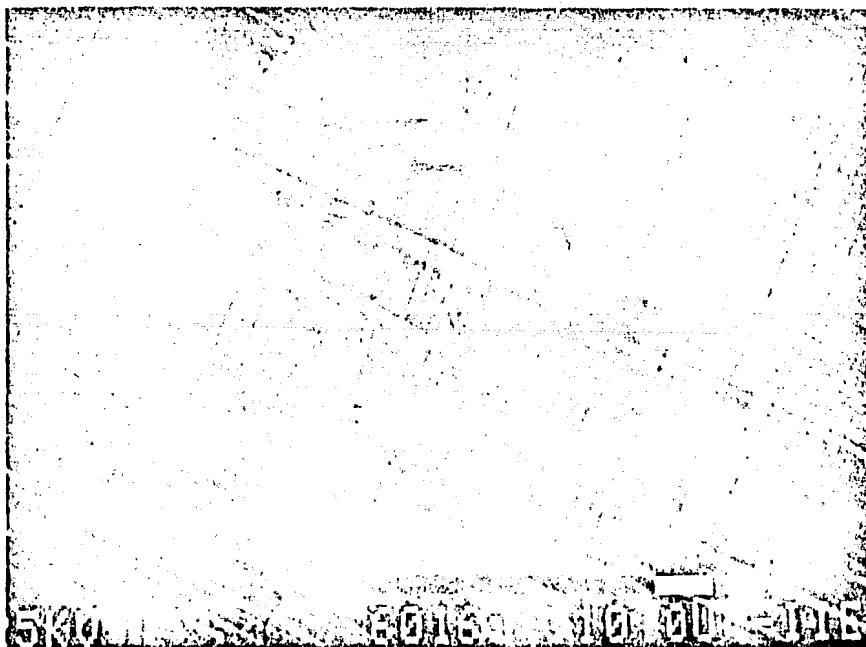
Fotografía No.23 Abombamientos distribuidos aleatoriamente sobre capa de óxido del acero 330 a 560 grados C: $pO_2 = 0.05$



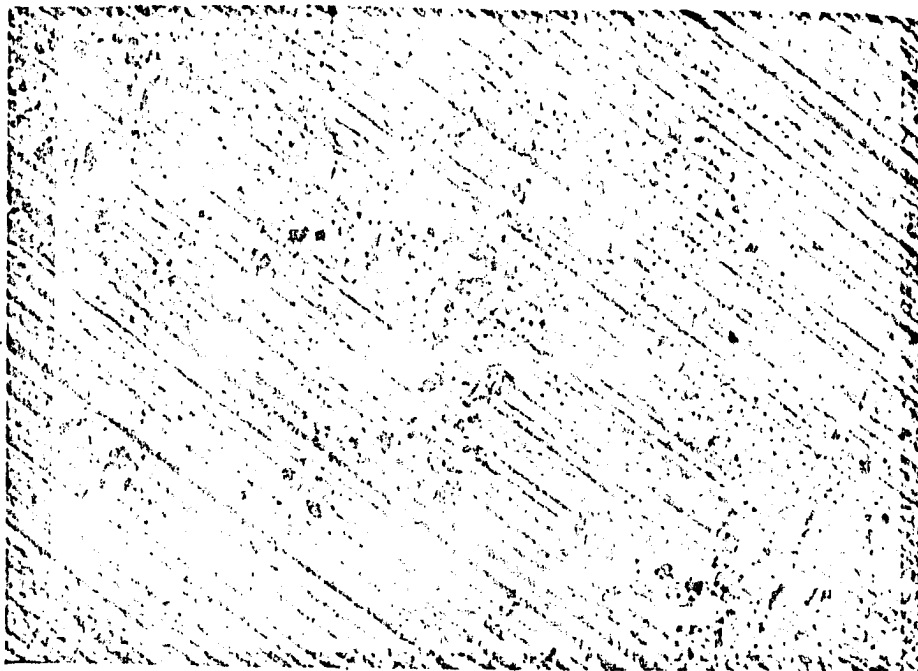
Fotografía No.24 Pequeños abombamientos orientados en la dirección del desbastado. Muestra de acero 333 a 560 grados C y $pO_2 = 0.05$



Fotografía No.25 Capa de óxido de escaso espesor y algunas porosidades, muestra de acero 446 a 560 grados C, $\text{FeO}_2 = 0.05$.



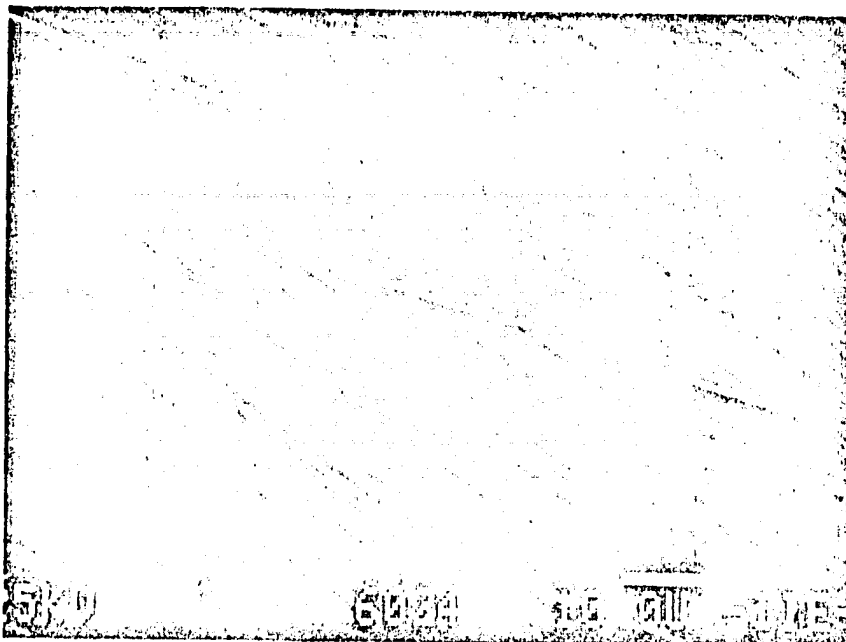
Fotografía No.26 Abombamiento fracturado y crecimiento del óxido en la dirección del desbastado. Muestra de acero 310 a 600 grados C y $\text{FeO}_2 = 0.05$



Fotografía No.27 Se puede apreciar que la capa es porosa a pesar del relativamente pequeño espesor. Muestra de acero 330 a 600 grados C y $pO_2 = 0.05$



Fotografía No.28 Abombamiento totalmente fracturado, probablemente al enfriarse la muestra. Muestra de acero 330 a 600 grados C y $pO_2 = 0.05$



Fotografía No.29 Cara de óxido de una muestra de acero 446 oxidada a 600 grados C, $pO_2=0.05$ Nótese los numerosos poros



Fotografía No.30 Vista general del óxido y sus abombamientos separados de la cara base. Muestra de acero 310 a 600 grados C y $pO_2 = 0.05$



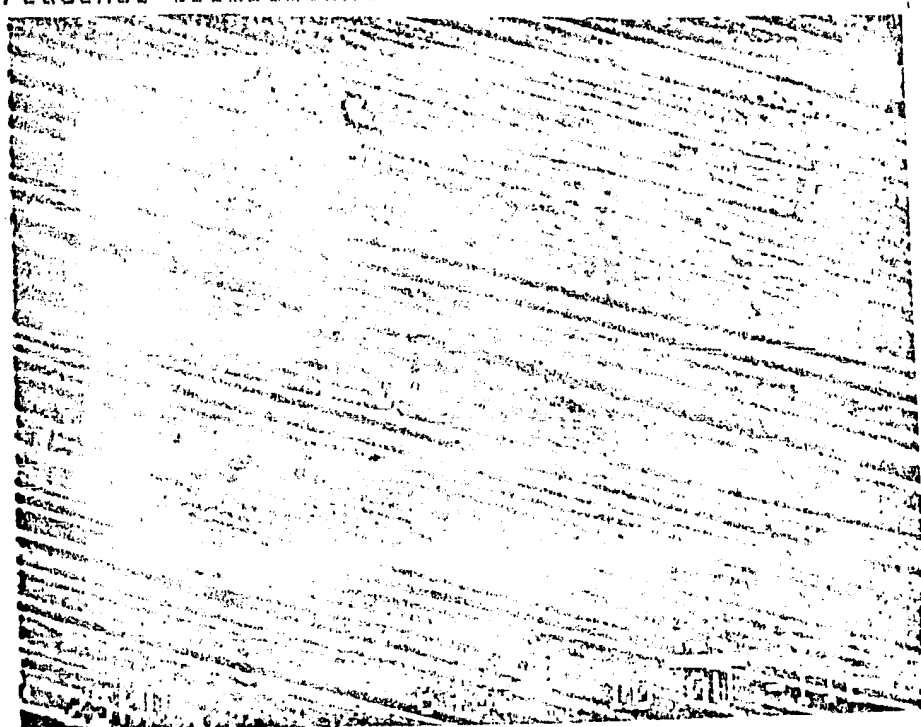
Fotografía No.31 Vista general del óxido de la muestra de acero 333 oxidada a 600 grados C y $pO_2 = 0.05$ Nótese el crecimiento selectivo de whiskers en zonas preferenciales



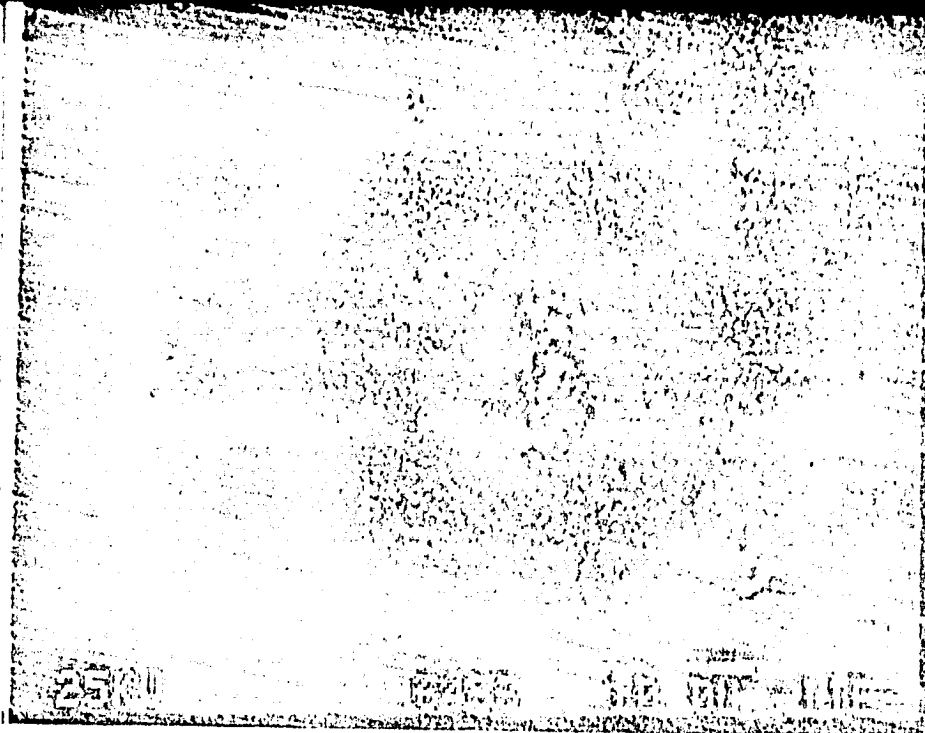
Fotografía No.32 Capa de óxido porosa con abombamientos esporádicos aún sobre la capa porosa. Muestra de acero 213T11 a 640 grados C $pO_2 = 0.05$



Fotografía No.33 Vista general de la fina capa de óxido del acero 333 a 640 grados C; $pO_2 = 0.05$ Nótese los pequeños abombamientos



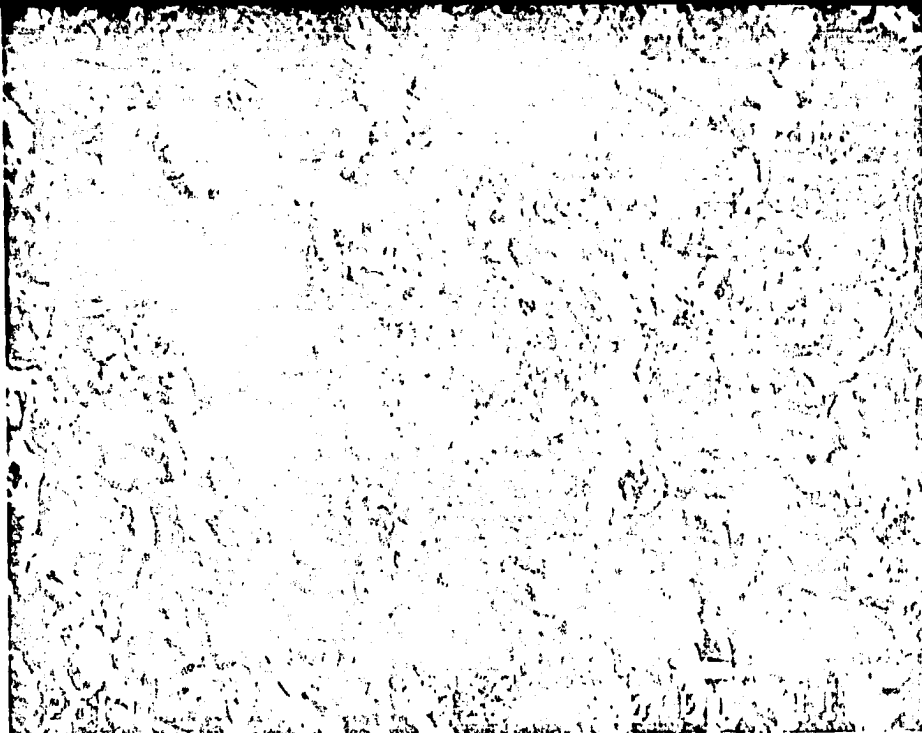
Fotografía No.34 Capa de óxido que creció a lo largo de la dirección del desbastado en esta muestra de acero 310 oxidada a 640 grados C y $pO_2 = 0.05$



Fotografía No.35 Numerosos abombamientos en una capa relativamente poco porosa de una muestra de acero 446 oxidada a 640 grados C y $pO_2 = 0.05$



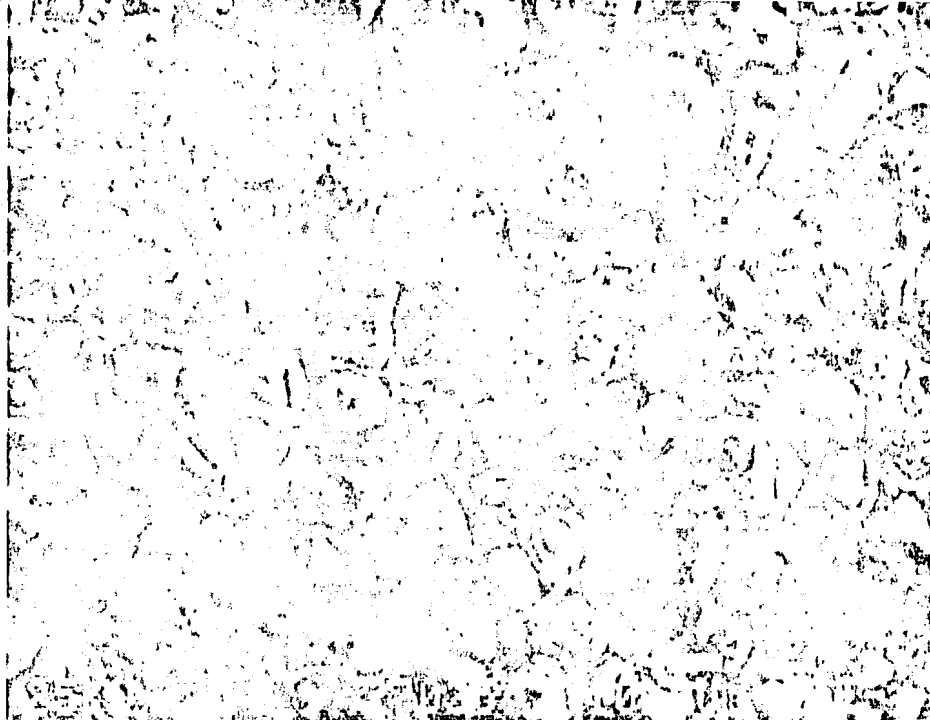
Fotografía No.36 Orilla de una muestra similar de acero 446 a 640 grados C, $pO_2 = 0.05$ que muestra la capa principal de óxido fracturada, además de los pequeños abombamientos ya señalados



Fotografía No.37 Vista de la cara de óxido del acero 213T11 oxidada a 700 grados C; $pO_2 = 0.05$ Nótese los tipos diferentes de morfología y el espesor de la cara

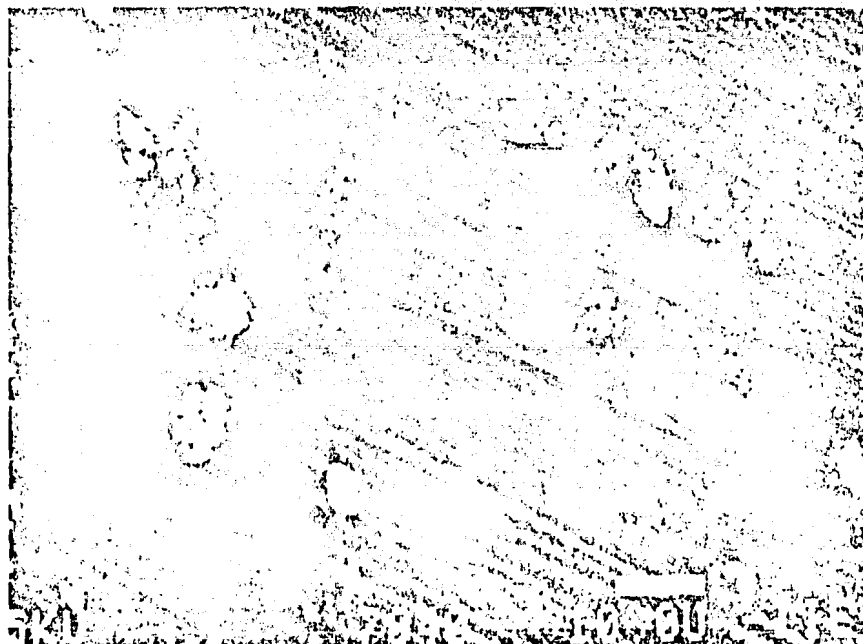


Fotografía No.38 Muestra de acero 213T11 oxidada a 700 grados C y $pO_2 = 0.05$ Obsérvense los abombamientos formados bajo la capa porosa y los crecimientos amorfos



Fotografía No.39 Formas irregulares en esta capa de óxido de una muestra de acero 213T11 oxidada a 700 grados C.

P02 = 0.05 Nótese el gran espesor de la capa



Fotografía No.40 Whiskers arenas apreciables en toda la superficie de la muestra, en regiones donde se han formado núcleos de una nueva capa. Acero 310 a 700 grados C

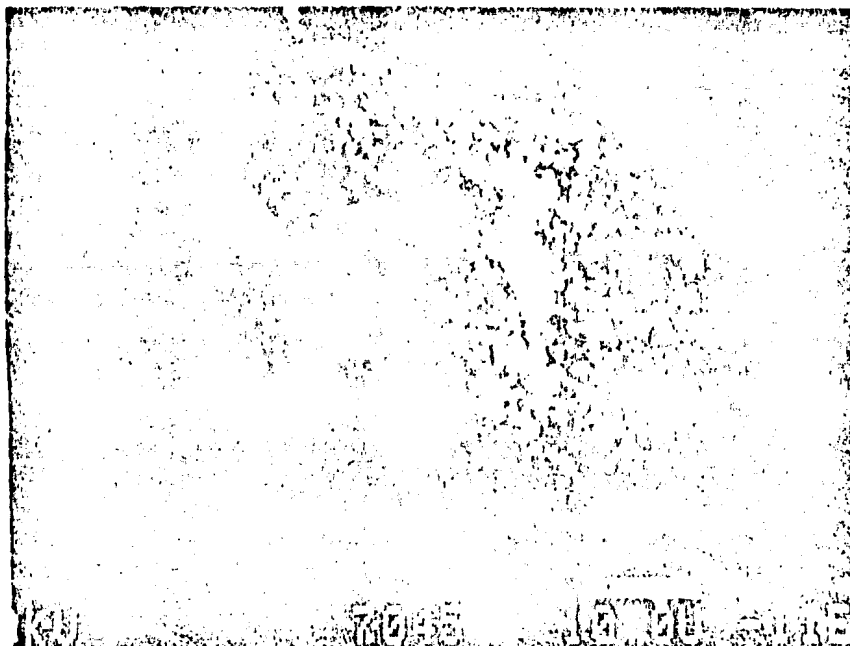
P02 = 0.05



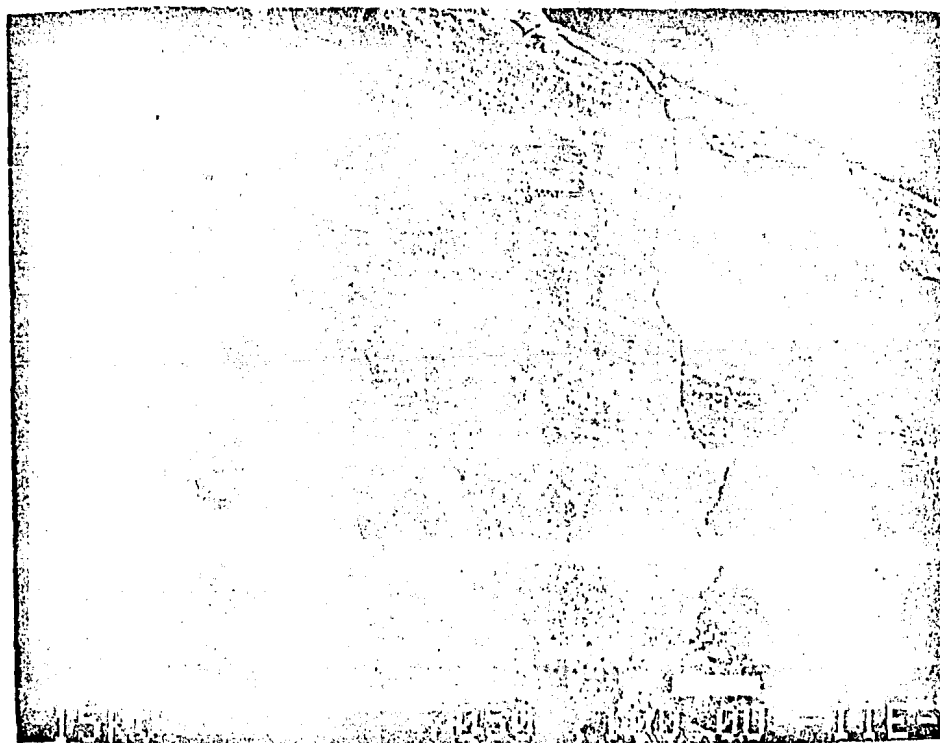
Fotografía No.41 Mapeo de rayos X correspondiente a Cr en la zona mostrada en la foto 40



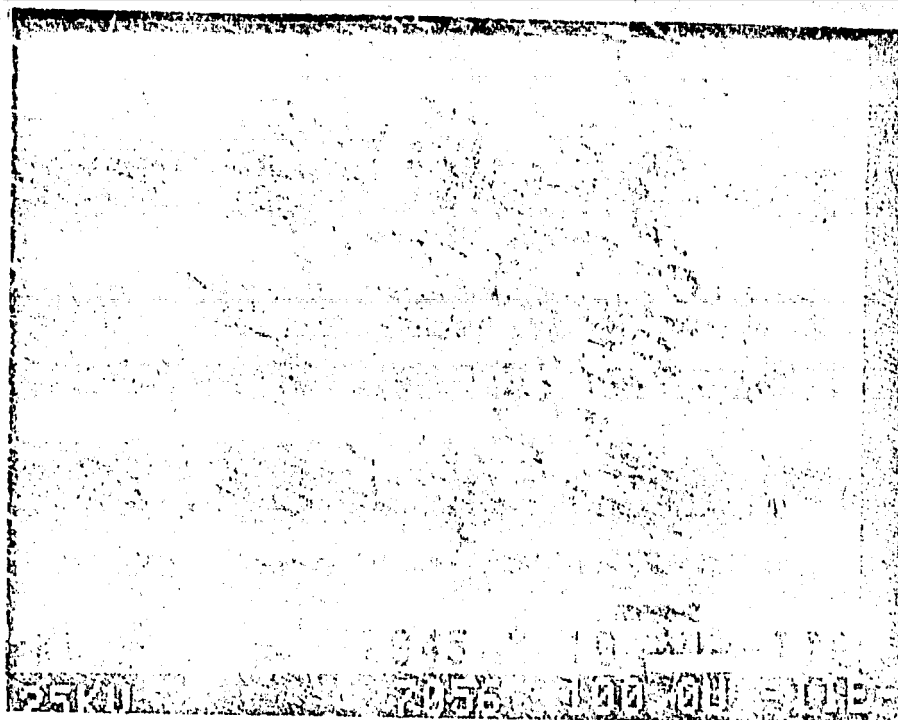
Fotografía No.42 Mapeo de Si de la misma zona de la foto 40



Fotografía No.43 Crecimiento aglomerado de pequeñas partículas de óxido del acero 446 oxidado a 700 grados C, y $pO_2 = 0.05$



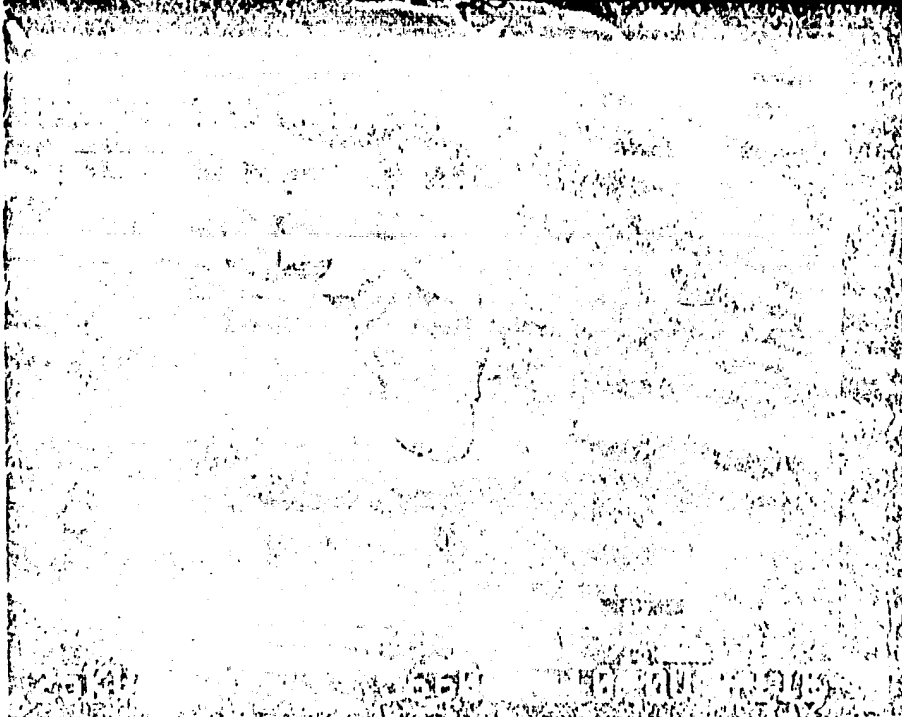
Fotografía No.44 Costra separada por ruptura y abombamientos. Notese la topografía de la costra. Muestra de acero 446 oxidada a 700 grados C, $pO_2 = 0.05$



Fotografía No.45 Notable fragmentación de una extensa zona de la costra en muestra de acero 330 oxidada a 700 grados C, $pO_2 = 0.05$ Notese la costra formada despues, de óxido



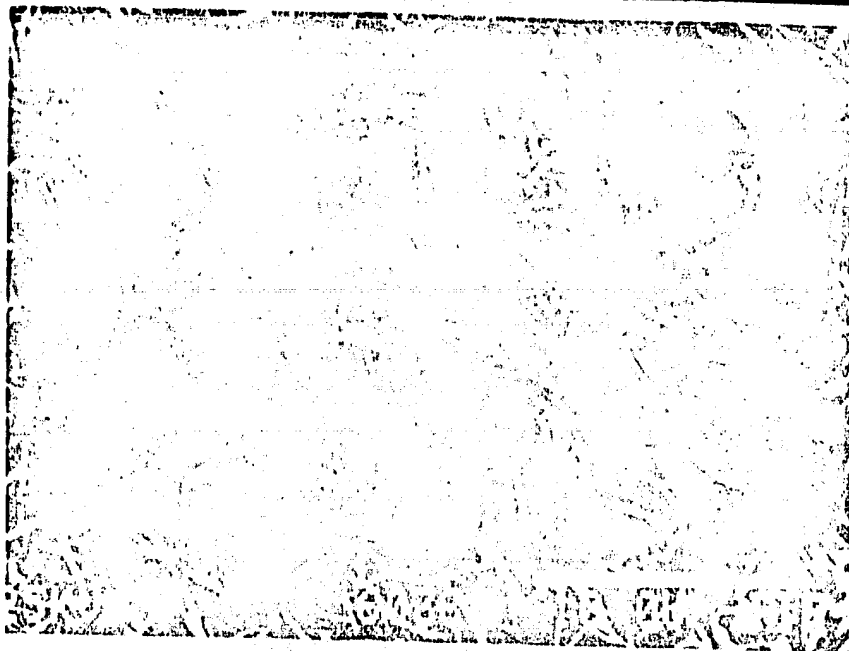
Fotografía No.46 Zona de la costra fragmentada, muestra de acero 330 oxidada a 700 grados C, $pO_2 = 0.05$ Nótese la costra porosa que se encuentra debajo de los fragmentos



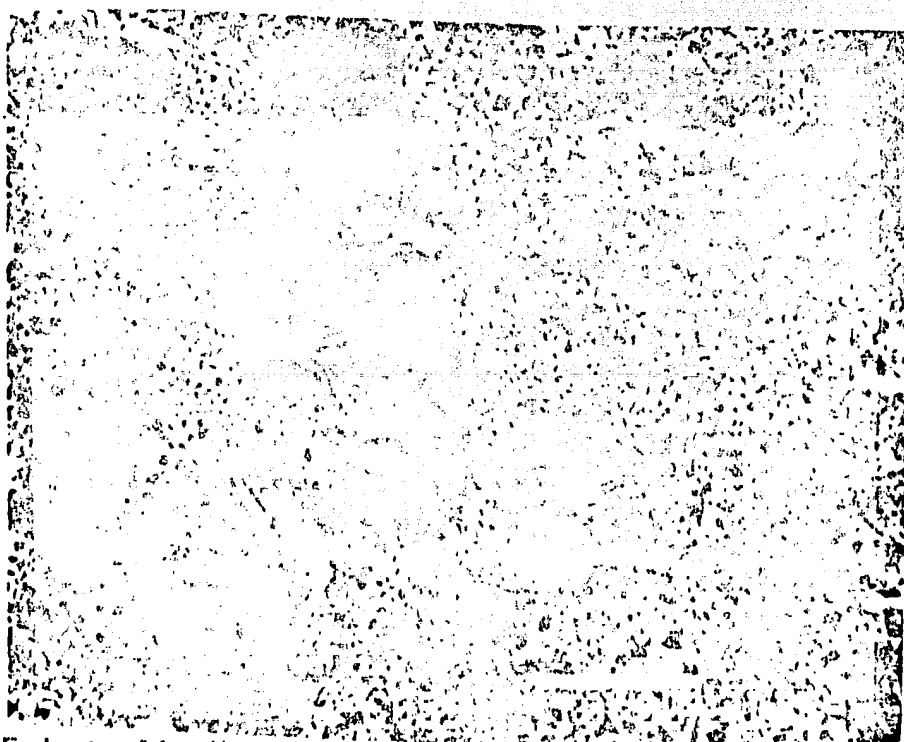
Fotografía No.47 Abombamiento múltiple reventado, mostrando así las diferentes caras de óxido de esta muestra de 213T11 oxidada a 560 grados C $pO_2 = 0.05$ y $pSO_2 = 0.002$ Note el crecimiento selectivo de whiskers



Fotografía No.48 Como puede apreciarse en esta foto la oxidación es mucho más severa cerca del borde y en ciertos casos escasa hacia el centro. Acero 213T11 oxidado a 600 grados C; $pO_2 = 0.05$; $pSO_2 = 0.002$



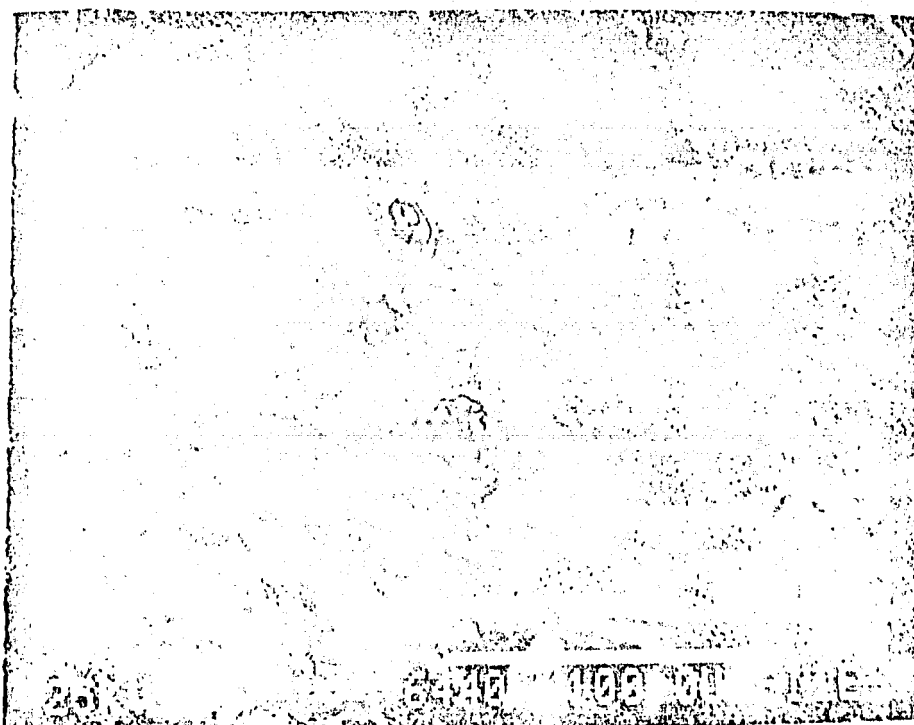
Fotografía No.49 Muestra de acero 213T11 oxidada a 600 grados C y $pO_2 = 0.05$, $pSO_2 = 0.002$ Note la abundancia de whiskers



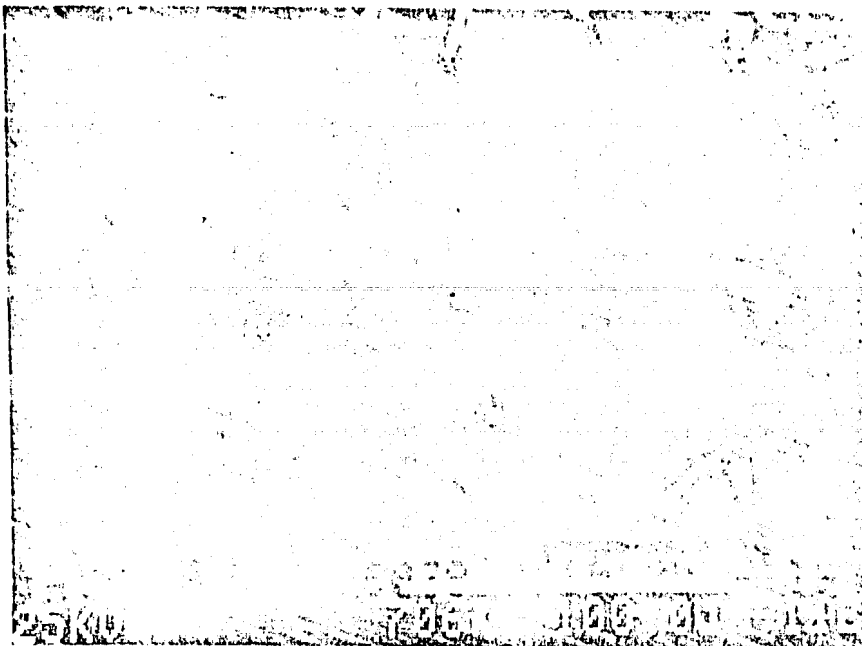
Fotografía No.50 Acercamiento de un poro de gran tamaño donde crecieron whiskers sobre la costra porosa Muestra de acero 213T11 oxidada a 600 grados C; $pO_2=0.05$ y $pSO_2=0.002$



Fotografía No.51 Abombamientos y poros en una muestra de 213T11 oxidado a 640 grados C $pO_2=0.05$, $pSO_2=0.002$



Fotografía No.52 Otra vista de una costra de óxido porosa con algunos abombamientos reventados los cuales muestran crecimientos de óxidos amorfos, probablemente posteriores a la ruptura. Muestra de acero 330 oxidada a 640 grados C y $pO_2 = 0.05$, $pSO_2 = 0.002$



Fotografía No.53 Fragmentación de la capa superior de óxido y apreciación de algunos poros en la capa inferior mucho menos frágil Muestra de acero 330 oxidada a 700 grados C y $pO_2 = 0.05$ + $pSO_2 = 0.002$



Fotografía No.54 Orilla de una muestra de acero 330 oxidada a 700 grados C y $pO_2 = 0.5$, $pSO_2 = 0.002$ Donde se aprecia la capa superior semifragmentada y la capa más interna con gran número de poros



Fotografía No.55 Acercamiento de una muestra de acero de 213T11 oxidada a 700 grados C, $p_{O_2} = 0.05$, $p_{SO_2} = 0.002$ donde se puede ver una capa de óxido muy porosa fisurada y zonas casi infectadas en esa capa

IV.3)

Cinética

En la tabla I se presentan los resultados del acero 213T11 de cambio de peso por unidad de área para cada una de las atmósferas oxidantes y temperaturas de prueba efectiva. Los datos (en ms/cm²) que se presentan corresponden a la ganancia total de peso.

TABLA I GANANCIA EN PESO POR UNIDAD DE AREA

Temperatura grados C	520	560	600	640	700
2 % de Oxigeno	0.459	0.506	0.622	0.703	1.935
5 % de Oxigeno	0.671	0.801	1.676	2.892	11.529
5 % de O ₂ + 0.23 % de SO ₂		0.711	0.747	1.095	2.035

En las figuras de la 1 a la 3 se muestran las gráficas cinéticas de las pruebas hechas con el acero 213711 a las 5 temperaturas de prueba.

Es interesante notar que en las tres atmósferas, a 700 grados C la cinética se dispare, en tanto que entre 520 y 540 grados C no hay gran diferencia respecto a la cinética en peso, como tampoco la hay entre 600 y 640 grados C.

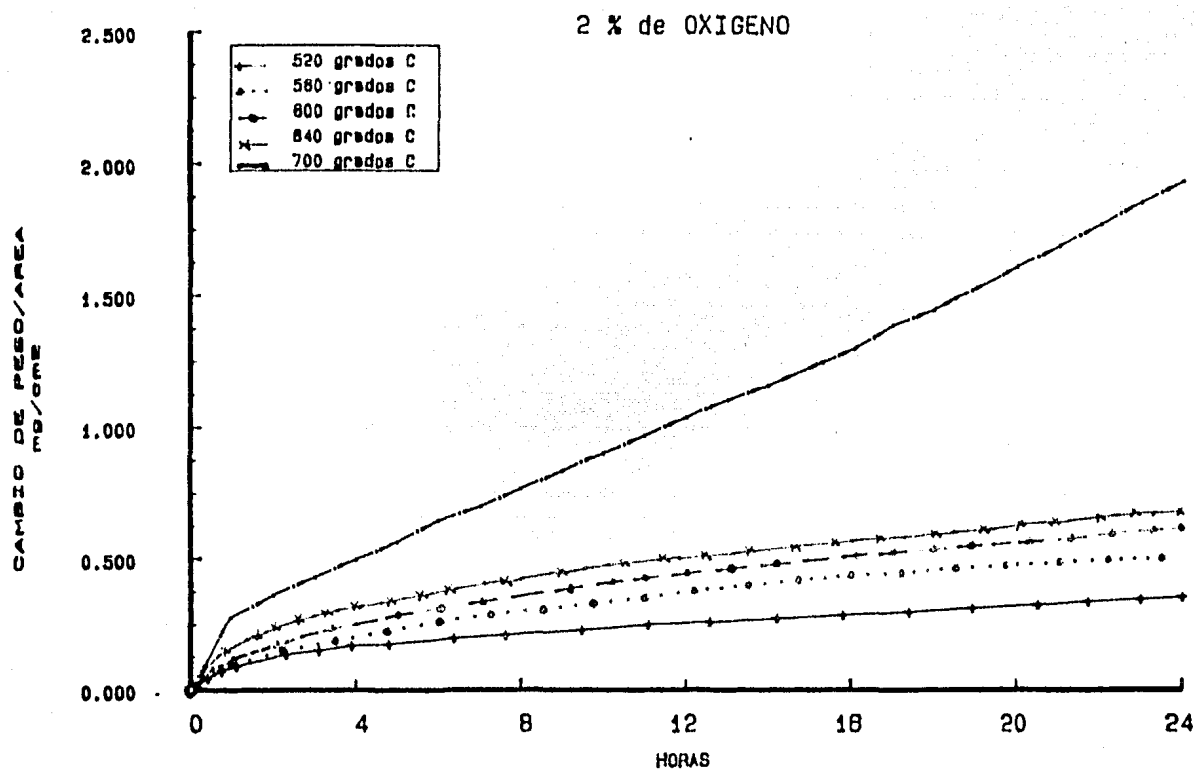


Figura No. 1. Velocidad de oxidación del acero 213T11 en atmósfera del 2 % de O₂ en Ar

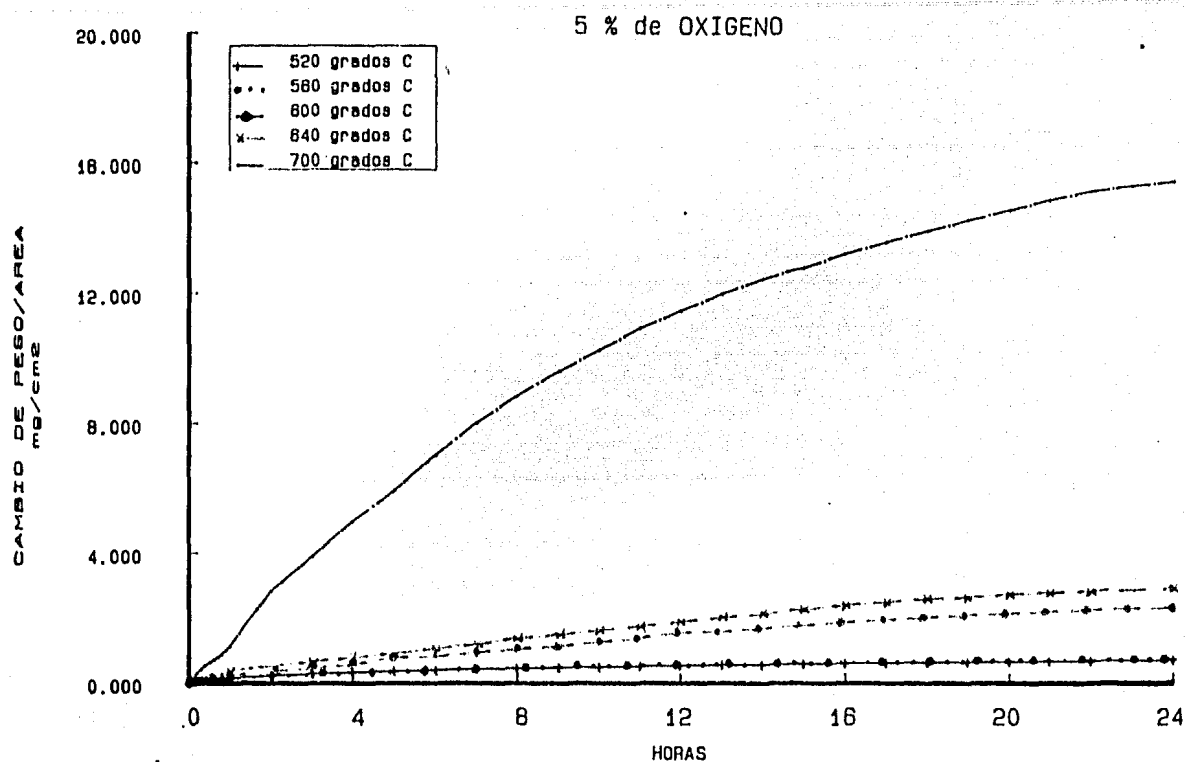


Figura No. 2. Velocidad de oxidación del acero 213T11 en atmósfera de 5 % de O₂ en Ar

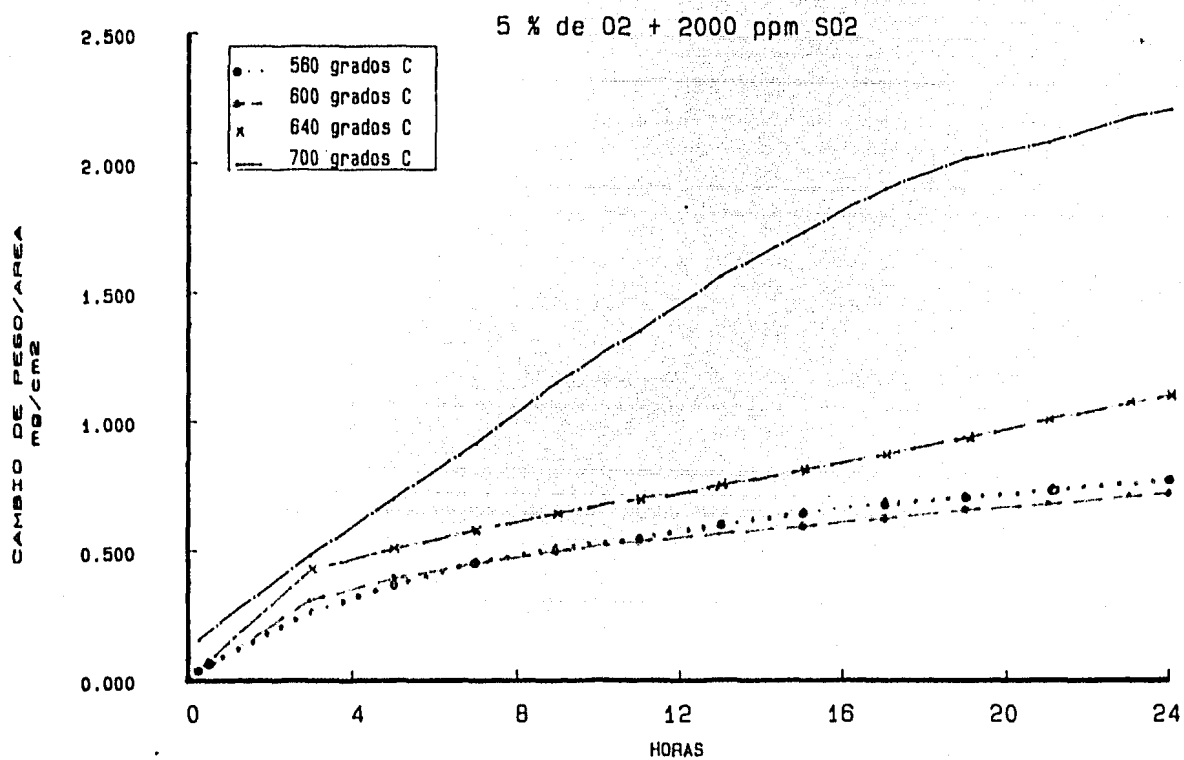


Figura No. 3. Velocidad de oxidación del acero 213T11 en atmósfera de 5 % de O₂ + 2000 ppm de SO₂

En las figuras de la 4 a la 8 se comparo el efecto de la atmosfera oxidante sobre la cinetica de oxidacion del acero T11 a cada una de las temperaturas probadas.

En estas graficas se observa que la atmosfera en la que el acero se oxida mucho más rapidamente es la que contiene 5 % de O_2 . Y cuando a esa atmosfera se agregan 2000 ppm de SO_2 esta velocidad se ve notablemente disminuida, al grado de ser casi similar a la velocidad que se presenta en el caso de la oxidacion en una atmosfera de 2 % de O_2 .

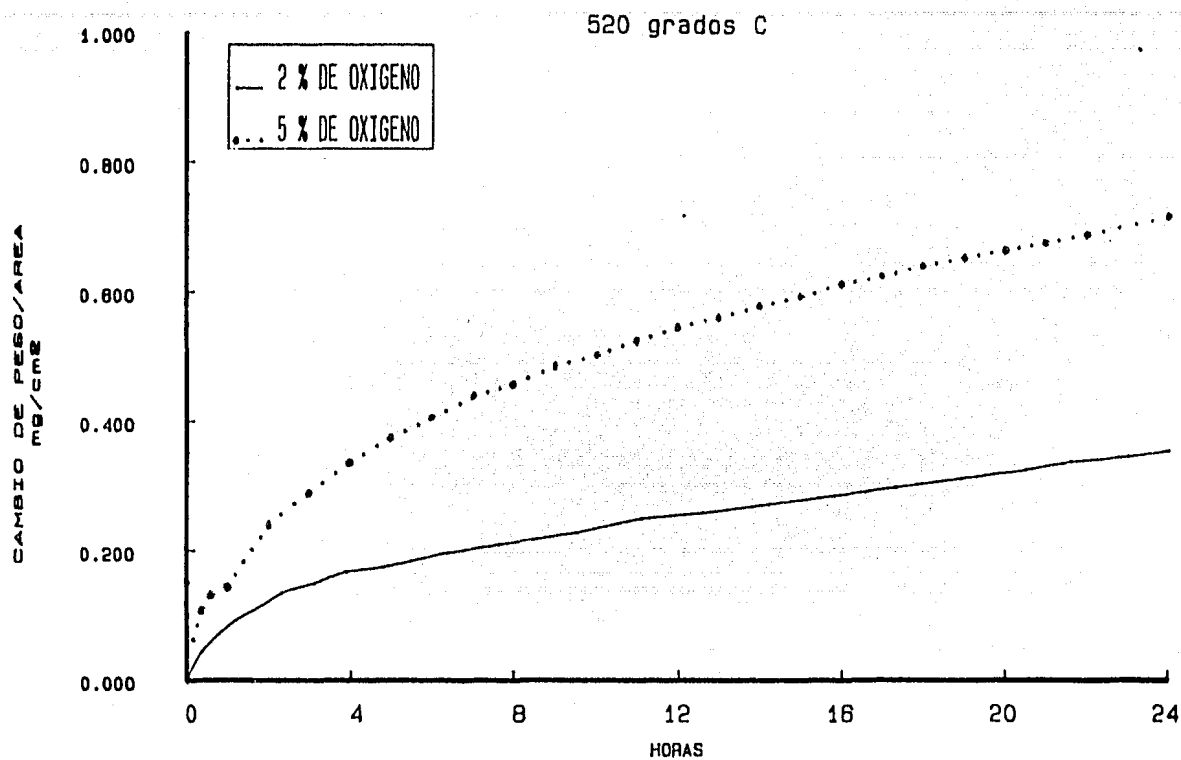


Figura No. 4. Velocidad de oxidación del acero 213T11 para las atmósferas de 2 % y 5 % de O₂ a 520 grados C

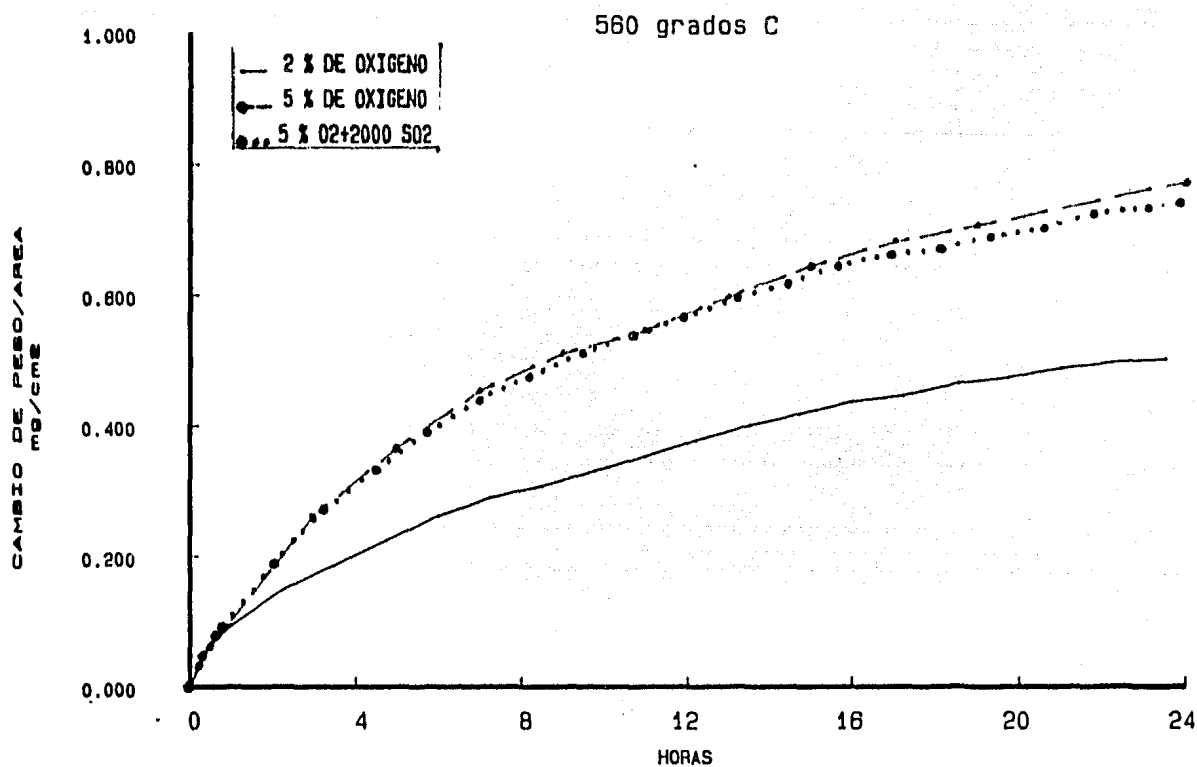


Figura No. 5. Velocidad de oxidación del acero 213T11 para las atmósferas de 2 % y 5 % de O₂ y de 5 % de O₂ + 2000 ppm de SO₂ a 560 grados C

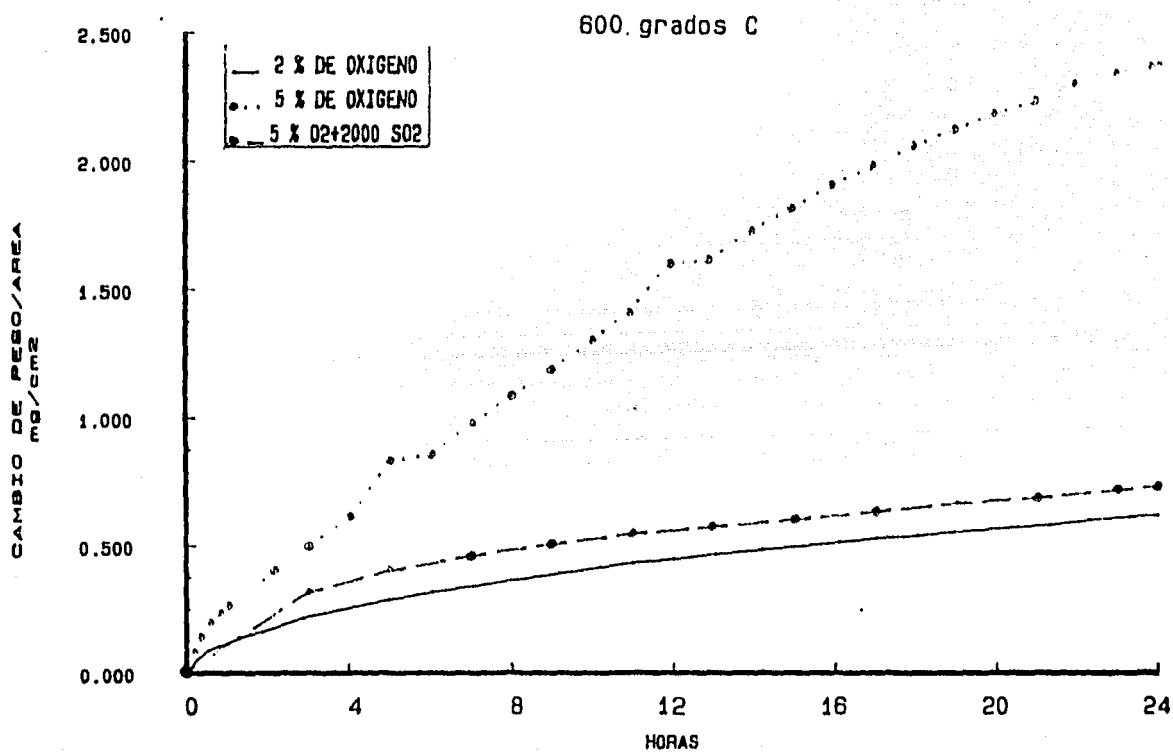


Figura No. 6. Velocidad de oxidación del acero 213T11 para las 3 atmósferas de prueba a 600 grados C

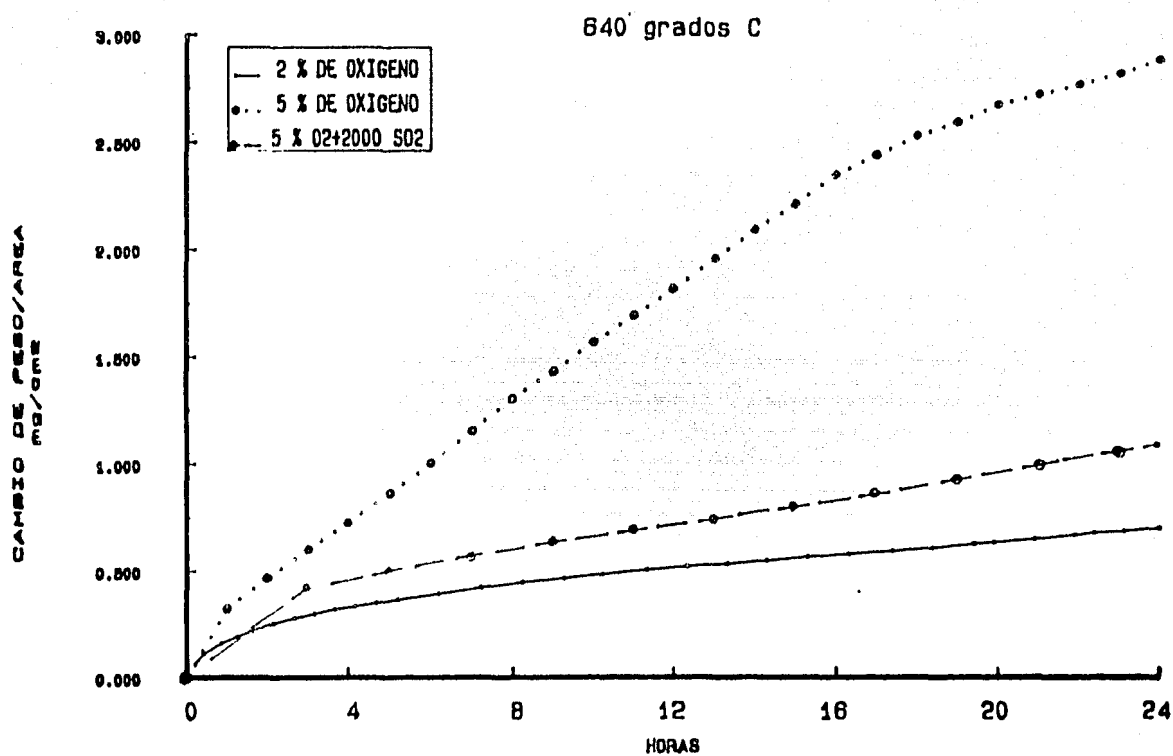


Figura No. 7. Velocidad de oxidación del acero 213T11 para las 3 atmósferas de prueba a 640 grados C

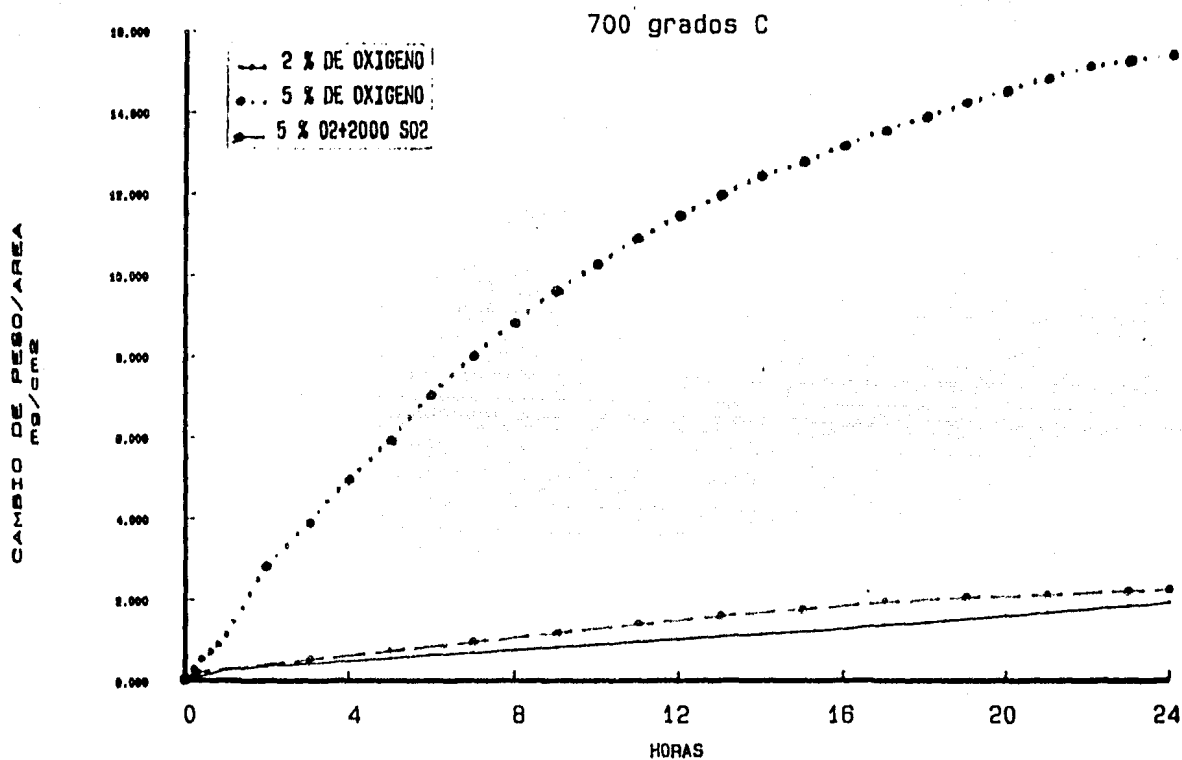


Figura No. 8. Velocidad de oxidación del acero 213T11 para las atmósferas 2 % y 5 % de O₂ y 5 % de O₂ + 2000 ppm de SO₂ a 700 grados C

Las siguientes cifras, las K_p , se obtuvieron por medio de datos obtenidos en la termobalanza y ajustados por mínimos cuadrados. De esa información podemos inferir que la velocidad de oxidación del acero 213T11 tiene un comportamiento parabólico fundamentalmente. Sin restarle importancia el hecho de que al principio (las primeras dos horas) se comporte linealmente. Para fines prácticos la velocidad de oxidación se considera parabólica.

TABLA II. - Constantes de Velocidad de reacción del acero SA 213T11 Oxidación en O_2 en el rango de temperaturas de 520 a 640 grados C.

		$K_p \times 10^{10}$ en $gr^2/cm^4 \text{ min}$			
		2 % de Oxígeno			
		520	560	600	640 grados C
0 a 60	min	0.57	1.5	2.83	4.33
60 a 300	min	0.72	2.0	2.83	4.33
300 a 1440	min	1.75	2.0	2.67	3.0

TABLA III. - Constantes de velocidad de reacción del acero

213T11 Oxidación en 5 % de Oxígeno.

		10 K _p * 10 gr ² /cm ⁴ min			
		520	560	600	640 grados C
0 a 60	min	5.73	1.70	26.2	39.83
60 a 300	min	4.03	5.98	17.0	22.33
300 a 1440	min	2.82	4.02	19.7	74.33

TABLA IV. -Constantes de velocidad de reacción del acero 213T11.

Oxidación en una mezcla de 5 % de O₂ + 2000 ppm de SO₂.

		10 K _p * 10 en gr ² /cm ⁴ min		
		560	600	640 grados C
0 a 60	min	1.67	5.33	13.67
60 a 300	min	4.33	5.33	7.83
300 a 1440	min	3.33	3.17	7.83

TABLA V.-Constantes de velocidad de reacción del acero 213T11.

Oxidación en O₂ y en una mezcla de O₂ y SO₂ a 700 grados C

		10		
		R _p x 10 ³ gr ² /cm ⁴ min		
		2 % de O ₂	5 % de O ₂	5 % de O ₂ + 2000 ppm de SO ₂
0 a 60	min	12.0	121.12	12.83
60 a 900	min	10.03	507.78	36.0
900 a 1440	min	30.50	1090.57	29.5

CAPITULO V

DISCUSION DE RESULTADOS

DISCUSION DE RESULTADOS

V.1) Resultados cinéticos de Ti1

V.1.1) Efecto de la temperatura sobre la cinética de oxidación.

Los resultados obtenidos muestran que en todas las atmósferas de prueba, la velocidad de oxidación es una función de la temperatura. Tal dependencia es casi lineal entre 520 y 640 grados C es decir todos los incrementos en las velocidades de oxidación son similares; sin embargo esta relación cambia entre 640 y 760 grados C; en donde este incremento es bastante más elevado. Se ha buscado extensivamente en la literatura la causa de este salto; empero a la fecha no se ha encontrado una razón congruente que justifique este comportamiento.

V.1.2) Efectos de la atmósfera sobre la cinética de oxidación

En el caso de la atmósfera oxidante con 2% de O_2 , de 520 a 640 grados C la cinética muestra un comportamiento parabólico similar al encontrado en la oxidación en la atmósfera con 5% de O_2 ; esto es por supuesto con las debidas proporciones. Podemos

afirmar que a mayor concentración de SO_2 la cinética de oxidación es proporcionalmente mayor, excepto en el caso de 700 grados C. Evidente cuando se agregan 2000 ppm (partes por millón) de SO_2 a la mezcla con 3% de O_2 se nota que aún la diferencia en la cinética con atmósferas oxidantes de 2 y 5 % de O_2 queda minimizada; esto es el agregar SO_2 provoca una disminución en la cinética, bajo las condiciones estudiadas. En todos los casos, en las tres atmósferas, a 700 grados C se presentó un salto que hace aún más notoria la diferencia entre 3% de O_2 y las dos mezclas restantes: 2% de O_2 y 5% de O_2 + 2000 ppm de SO_2 .

V.2 Constantes de velocidad de reacción

En la gráfica de 520 grados C podemos observar que en las tres primeras horas de experimentación la pendiente de las curvas cinéticas es diferente. Esto se debe al efecto de la atmósfera; pero de 4 horas en adelante la pendiente es prácticamente la misma. En la gráfica de 560 grados C, las cosas son diferentes hasta las primeras 0.5 hrs las pendientes de las 3 atmósferas son las mismas; pero de las 0.5 hrs a 4 hrs las pendientes son

completamente diferentes. En las 6 hrs en adelante las 3 atmósferas tienen ya una pendiente de curva cinética similar. En la gráfica de 600 grados C se observa que de 0 a 3 hrs las curvas de las atmósferas de 5% de O_2 y de 5% de $O_2 + SO_2$ son iguales, lineales; pero a partir de 4 hrs la curva de 5% de $O_2 + SO_2$ sigue un comportamiento al de la curva de 2% de O_2 y la diferencia entre estas dos curvas y la curva de 5% de O_2 , se acentúa. Dicho de otra manera el efecto del SO_2 es bastante más notorio a 600 grados C. En la gráfica de 640 grados C los efectos son muy similares a los presentados en 600 grados C. Es necesario señalar que el comportamiento lineal de 5% de $O_2 + SO_2$ y 5% de O_2 desaparece en este caso, antes de las 3 hrs. Además las curvas de 2% de O_2 y 5% de $O_2 + SO_2$ se separan un poco. Por lo tanto el efecto del SO_2 disminuye. Por último en la gráfica de 700 grados C además del brinco observado debido a la temperatura, vemos que de nuevo a esta temperatura el efecto del SO_2 se ve incrementado, al grado de confundir durante las primeras 4 hrs las curvas de 5% de $O_2 + SO_2$ y 2% de O_2 . Para la curva de 5% de O_2 , el comportamiento lineal desaparece hasta las 8 hrs de

experimentación.

4.3

Morfología

En general se obtuvieron varias morfologías tales como
bisotas de azar, poliedros y porosidades. En algunos casos
conforme se incrementaba la temperatura de oxidación aumentaba el
número de ciertos cristales. Los óxidos fueron generalmente de
color gris parduzco, también se observó que en general conforme
la temperatura de experimentación era mayor, la capa de óxido era
evidentemente de mayor espesor. Es también interesante notar que
conforme se incrementa la temperatura, el tamaño de poros
aumenta, esto es, el tamaño y el número de poros aumenta. Los
abombamientos se presentan a partir de una temperatura de 600
grados C, a pesar de que algunas muestras oxidadas a una
temperatura menor de 600 grados C han presentado esta
característica, se puede hablar realmente de plasticidad a partir
de los 600 grados C. Podríamos decir que este fenómeno es debido
a una cierta cantidad de gas encerrado bajo la costra de óxido.
Podemos mencionar que el óxido pierde plasticidad a temperaturas

alias, va que los casos más frecuentes de ruptura se presentan a 700 grados C. Ahora bien, una explicación para estas rupturas podría ser la existencia de diferentes valores de coeficiente de expansión térmica de los óxidos formados, tales diferencias provocan la aparición de esfuerzos de tensión y la consecuente ruptura de la costra.

V.4 Caso de los Rolled Alloys.

De los resultados obtenidos podemos deducir lo siguiente:

- a) En las condiciones de experimentación dichos aceros y aleaciones mostraron una velocidad de oxidación tal que no fué posible detectarla con los aparatos del laboratorio
- b) Lo mismo podemos afirmar de los cambios de peso que se presentaron en estos aceros y aleaciones.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

1. El mecanismo mediante el cual se oxida el acero 213T11 depende de la temperatura.
2. La cinética de oxidación del acero 213T11 es, en las tres atmósferas probadas y a las temperaturas estudiadas parabólica.
3. La adición de 2000 ppm de SO₂ a una mezcla de O₂ y gas inerte inhibió, en este caso particular, el ataque por parte del O₂, a las temperaturas estudiadas.
4. Se comprobó la influencia de la geometría de las probetas, sobre la oxidación de las mismas.
5. Para emitir un Juicio sobre el uso o cambio de este acero en el sobrecalentador y recalentador es necesario completar este estudio incluyendo todas las opciones posibles y las recomendaciones efectuadas.

RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS POSTERIORES

En base a la experiencia obtenida a través del trabajo experimental realizado durante el desarrollo de este trabajo, en esta sección se señalan algunos estudios, que complementarían la caracterización de la oxidación de los aceros estudiados:

1. Determinar el efecto del SO_2 sobre la oxidación del acero A213T11 en el intervalo de temperaturas de 560 grados C a 700 grados C, utilizando como oxidante una mezcla de 5% de O_2 y diferentes concentraciones de SO_2 en el intervalo de 1000 a 2500 ppm (resto Arsén) con el fin de establecer si para cualquiera concentración dentro de este intervalo la cinética de oxidación disminuye (respecto a la obtenida en 5% de O_2) como se encontró para 2000 ppm de SO_2 .
2. Efectuar pruebas de oxidación del acero A213T11 en 2% y 5% de O_2 a temperaturas en el intervalo de 640 a 700 grados C para establecer si existe una temperatura crítica a la cual cambia el mecanismo de oxidación.

3. Los resultados obtenidos de la oxidación de los aceros RA310, RA330, RA333, RA446 mostraron que hasta 700 grados C el desempeño de éstos en las atmósferas estudiadas era excelente, por lo que se propone evaluar su resistencia a la oxidación zero a temperaturas entre 800 y 1150 grados C, ya que esta es la temperatura de metal de componentes del sobrecalentador y recalentador que no están refrigerados.
4. Estudiar la oxidación del acero A213T11 en mezcla de O₂, SO₂ y SO₃ en el intervalo de temperaturas de 560 a 700 grados C, para establecer el efecto del SO₃ sobre la oxidación del material. Se recomienda utilizar concentraciones de esta especie en el intervalo de 30 a 150 ppm.
5. Asimismo se recomienda realizar un estudio similar al aquí presentado, a otros materiales usados en tubería instalada en la zona de alta temperatura del generador de vapor, particularmente a aceros ferríticos como el A213T22 y A213T9.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1) Oxidation of metals. Karl Hauffe Plenum Press 1965
- 2) High temperature materials. Coatings and surface interactions. Editor: J.B. Newkirk T.T.F. Freund 1980 Switzerland.
- 3) Oxidation of metals and alloys. Papers presented at a seminar of the American Society for Metals. Oct 17, 18 1970. Wright and Bernard.
- 4) The corrosion of metals. Ulick R. Evans 1924
- 5) Diagnóstico de combustión de Plantas Termoeléctricas. Unidad 1. Tula Hgo IIE/F.E./F/80/08 Agosto 80.
- 6) Steam/Its generation and use. Babcock and Wilcox 1978.
- 7) Influencia del ciclado térmico sobre la oxidación en alta temperatura de un acero ferrítico. Alberto Brito L. Zacatepec Mor. 1981

8) Algunos aspectos de la oxidación en alta temperatura de
aceros inoxidables ferríticos. Silvia McGranda, Zacaterec.

Mar, 1981