

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

TESIS

Influencia del Fenómeno de Carburización
de Aceros Inoxidables en su
Microestructura y en su Comportamiento
de Corrosión a Alta Temperatura.

ADALBERTO TERAN SARABIA

Ingeniero Químico Metalúrgico

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

AÑO 1988



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 está 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

INDICE

CAPITULO 1. INTRODUCCION.	6
CAPITULO 2. ANTECEDENTES.	12
CAPITULO 3. EXPERIMENTACION.	29
3.1 EQUIPO UTILIZADO.	29
3.1.1 MUELAS LINDBERG.	29
3.1.2 BALANZA ANALITICA SAUTER.	29
3.1.3 MAQUINA CORTADORA "ISOMET" BUEHLER.	29
3.1.4 MAQUINA CORTADORA "DISCOTOM" STRUERS.	30
3.1.5 PRENSA PARA MONTAJE DE PROJETAS BUEHLER.	30
3.1.6 DESBASTADORA "KNUTH-KOTOR" STRUERS.	31
3.1.7 PULIDORA "DAP" STRUERS.	31
3.1.8 ELECTROPULIDOR "ELECTROPOL" STRUERS.	31
3.1.9 MICROSCOPIO METALOGRAFICO VERSAMET.	31
3.1.10 MICRODUREMETRO "M" SHIMADZU.	32
3.1.11 MICROMETRO HITUTOYO.	32
3.1.12 DETERMINADOR ELEMENTAL DE CARBON Y AZUFRE LECO.	33
3.1.13 ELECTROPULIDOR DE MUESTRAS DE M.E.T. STRUERS.	33
3.1.14 MICROSCOPIO ELECTRONICO DE TRANSMISION "JEM-200CX".	33
3.2 PREPARACION DE MUESTRAS Y AGENTES CARBURIZANTES.	34
3.2.1 PREPARACION DE MUESTRAS PARA ENSAYOS CARBURIZACION-OXIDACION.	34
3.2.2 PREPARACION DE AGENTES CARBURIZANTES.	35
3.3 CARBURIZACION.	36
3.3.1 TRATAMIENTO DE CARBURIZACION.	36

3.3.2	CARBURIZACION PARA ENSAYO DE CICLADO TERMICO.	39
3.3.3	CARBURIZACION CON DIFERENTES AGENTES CARBURIZANTES.	39
3.3.4	DETERMINACION DE GANANCIA EN PESO POR CARBURIZACION.	39
3.4	OXIDACION.	40
3.4.1	OXIDACION ISOTERMICA.	40
3.4.2	CINETICA DE OXIDACION.	41
3.4.3	OXIDACION CON CICLADO TERMICO.	41
3.5	PREPARACION METALOGRAFICA.	41
3.6	PREPARACION DE MUESTRAS PARA H.E.T.	42
	CAPITULO 4. RESULTADOS.	44
4.1	CARBURIZACION.	44
4.1.1	RESISTENCIA A CARBURIZACION.	44
4.1.2	ANALISIS ELEMENTAL DE CARBON.	50
4.1.3	PENETRACION DE CARBON Y PERFILES DE MICRODUREZA.	50
4.1.4	CATALIZADORES.	53
4.2.	RELACION OXIDACION-CARBURIZACION.	57
4.2.1	OXIDACION ISOTERMICA.	57
4.2.2	CINETICA DE OXIDACION.	62
4.2.3	OXIDACION CON CICLADO TERMICO.	63
4.3	MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION.	66
4.3.1	ACERO INOXIDABLE 304H.	67
4.3.2	ACERO INOXIDABLE 310.	69
4.3.3	ACERO INOXIDABLE 316H.	73
4.3.4	ACERO INOXIDABLE 321H.	75
	CAPITULO 5. DISCUSION DE RESULTADOS.	78
5.1	CARBURIZACION.	78
5.1.1	RESISTENCIA A CARBURIZACION.	78

5.1.2 ANALISIS ELEMENTAL DE CARBÓN.	79
5.1.3 PENETRACION DE CARBÓN Y PERFILES DE MICRODUREZA.	79
5.1.4 CATALIZADORES.	81
5.2 RELACION OXIDACION-CARBURIZACION.	83
5.2.1 OXIDACION ISOTERMICA.	83
5.2.2 CINETICA DE OXIDACION.	86
5.2.3 OXIDACION CON CICLADO TERMICO.	86
5.3 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION.	88
CAPITULO 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.	91
CONCLUSIONES.	91
RECOMENDACIONES.	93
REFERENCIAS.	95

LISTA DE TABLAS

TABLA 3.1	COMPOSICION QUIMICA DE LOS ACEROS INOXIDABLES.	35
TABLA 3.2	COMPOSICION DE LOS AGENTES CARBURIZANTES.	36
TABLA 4.1	CARBON ABSORBIDO POR UNIDAD DE AREA TRANSVERSAL (mg/cm ²) POR LOS ACEROS INOXIDABLES CARBURIZADOS A 1000°C DURANTE 2, 4 Y 10 HORAS.	50
TABLA 4.2	PENETRACION DE CARBON (μ) EN CADA ACERO SOMETIDO A CARBURIZACION A 1000°C DURANTE 2, 4 Y HORAS.	51
TABLA 4.3	LONGITUD DE LAS DIFERENTES CAPAS (μ) DE LOS DISTINTOS CARBUROS PRECIPITADOS EN LOS ACEROS 310 Y 321H CARBURIZADOS 10 HORAS A 1000°C.	52
TABLA 4.4	RESULTADOS DE LA CARBURIZACION DEL ACERO 304H REALIZADA A 650°C DURANTE 1000 HORAS CON LOS SIETE AGENTES CARBURIZANTES DE LA TABLA 3.2.	54
TABLA 4.5	CINETICA DE OXIDACION A 650°C EN AIRE ESTATICO DE LOS ACEROS CARBURIZADOS 10 HORAS A 1000°C.	62

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1	PERDIDA EQUIVALENTE DE DISPONIBILIDAD DE LOS COMPONENTES DE CENTRALES TERMoeLECTRICAS.	8
FIGURA 2.1	PERFIL DE MICRODUREZA DE 3 TUBOS DE CENTRALES TERMoeLECTRICAS CARBURIZADOS.	13
FIGURA 2.2	METALOGRAFIA DE LOS 3 TUBOS DE CENTRALES TERMoeLECTRICAS CARBURIZADOS.	14
FIGURA 2.3	ACERCAMIENTO POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO DE UN TUBO DE SOBREALENTADOR CARBURIZADO.	15
FIGURA 2.4	ARREGLO CRISTALINO DE CRISTALES DE HIERRO CON ESTRUCTURA BCC Y FCC.	19
FIGURA 2.5	MECANISMO DE TRANSPORTE Y REACCION DE CO CO ₂ A TRAVES DE LA COSTRA Y EN LOS POROS DE OXIDO	23
FIGURA 3.1	DIAGRAMA T.T.T. DEL ACERO INOXIDABLE 321	39
FIGURA 4.1	APARIENCIA DE LAS MUESTRAS CARBURIZADAS A 1000°C DURANTE 10 HORAS.	44
FIGURA 4.2	APARIENCIA DE LAS MUESTRAS DEL ACERO SA213-TP347H CARBURIZADAS A 1000°C.	45
FIGURA 4.3	GANANCIA EN PESO POR CARBURIZACION DE LOS ACEROS INOXIDABLES CARBURIZADOS A) 2, B) 4, Y C) 10 HORAS A 1000°C.	46
FIGURA 4.4	METALOGRAFIA DE LOS ACEROS INOXIDABLES a) 304H, b) 310, c) 316H, d) 321H Y e) 347H SIN CARBURIZACION (1) Y CARBURIZADOS A 1000°C DURANTE 2, 4 Y 10 HORAS (2) (3) (4).	47
FIGURA 4.5	METALOGRAFIA EN BAJA MAGNIFICACION DE LOS ACEROS INOXIDABLES A) 304H, B) 310, C) 316H, D) 321H, CARBURIZADOS 10 HORAS Y E) 347H CARBURIZADO 1) 2 HORAS, 2) 4 HRS. Y 3) 10 HORAS A 1000°C.	49
FIGURA 4.6	PERFIL DE MICRODUREZA DE LOS ACEROS INOXIDABLES CARBURIZADOS A 1000°C DURANTE DOS HORAS.	51

FIGURA 4.7	PERFIL DE MICRODUREZA DE LOS ACEROS INOXIDABLES 310 Y 321H CARBURIZADOS A 1000°C DURANTE 10 HORAS.	52
FIGURA 4.8	METALOGRAFIA Y PERFIL DE MICRODUREZA DEL ACERO INOXIDABLE 304H CARBURIZADO 10 HORAS 1000°C.	53
FIGURA 4.9	GANANCIA EN PESO POR CARBURIZACION DEL ACERO 304H REALIZADA A 650°C DURANTE 1000 HORAS CON LOS AGENTES CARBURIZANTES DE LA TABLA 3.2.	55
FIGURA 4.10	CARACTERIZACION METALOGRAFICA DE LA PENETRACION DE CARBON CON CADA AGENTE CARBURIZANTE DE LA TABLA 3.2.	56
FIGURA 4.11	GANANCIA EN PESO POR OXIDACION EN AIRE ESTADICO A 650°C DE LOS ACEROS INOXIDABLES NO CARBURIZADOS	57
FIGURA 4.12	GANANCIA EN PESO POR CARBURIZACION Y OXIDACION DE CADA PROBETA DE LOS DIFERENTES ACEROS CARBURIZADOS 2, 4, 10 HORAS A 1000°C.	58
FIGURA 4.13	CORRELACION ENTRE LA GANANCIA EN PESO POR OXIDACION Y LA CANTIDAD DE CARBON ABSORBIDO PARA CADA TIEMPO DE CARBURIZACION.	59
FIGURA 4.14	MORFOLOGIA DE LOS PRODUCTOS DE OXIDACION DE LOS ACEROS PARA CADA TIEMPO DE CARBURIZACION.	60
FIGURA 4.15	ACERCAMIENTO DE LOS PRODUCTOS DE OXIDACION DEL ACERO 304H CARBURIZADO 4 HORAS.	61
FIGURA 4.16	COMPARACION ENTRE LA GANANCIA EN PESO POR OXIDACION ISOTERMICA Y CON CICLADO TERMICO DE ACEROS NO CARBURIZADOS.	63
FIGURA 4.17	EFEECTO DEL CICLADO TERMICO SOBRE LA OXIDACION DE LOS ACEROS INOXIDABLES CARBURIZADO.	64
FIGURA 4.18	CORRELACION ENTRE LA GANANCIA EN PESO TOTAL Y LA CANTIDAD DE CARBONO ABSORBIDO POR LOS ACEROS INOXIDABLES OXIDADOS CON CICLADO TERMICO.	65
FIGURA 4.19	DOCUMENTACION POR M.E.T. DEL ESTADO DE PRECIPITACION DEL ACERO SA213-TP304H SIN TRATAMIENTO DE CARBURIZACION.	68
FIGURA 4.20	DOCUMENTACION POR M.E.T. DEL ESTADO DE PRECIPITACION DEL ACERO SA213-TP310 SIN TRATAMIENTO DE CARBURIZACION.	70

FIGURA 4.21	DOCUMENTACION POR M.E.T. DEL ESTADO DE PRECIPITACION DEL ACERO S4213-TP210 CARRURIZADO 2 HORAS A 1000°C.	73
FIGURA 4.22	DOCUMENTACION POR M.E.T. DEL ESTADO DE PRECIPITACION DEL ACERO S4213-TP316H SIN TRATAMIENTO DE CARRURIZACION.	74
FIGURA 4.23	DOCUMENTACION POR M.E.T. DEL ESTADO DE PRECIPITACION DEL ACERO S4213-TP321H SIN TRATAMIENTO DE CARRURIZACION.	76
FIGURA 4.34	CARACTERIZACION POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION DE UNA HACLA DEL ACERO 321H NO CARRURIZADO.	77
FIGURA 5.1	COMPARACION DE LA RESISTENCIA A LA OXIDACION DE LOS ACEROS INOXIDABLES CARRURIZADOS Y NO CARRURIZADOS.	85

CAPITULO 1

INTRODUCCION

Las unidades generadoras de vapor que utilizan carbón, gas o aceite residual de petróleo como combustible, son los sistemas utilizados en mayor proporción en nuestro país para producir electricidad. La capacidad instalada de este tipo de unidades puede ser desde unos cuantos hasta cientos de megawatts. Actualmente, con el fin de lograr una mayor eficiencia energética del sistema agua vapor que redituaria en una mayor generación de energía eléctrica para satisfacer la cada vez mayor demanda de este suministro, la tendencia que existe es la de instalar generadores de vapor de mayor capacidad. Esto implica que será de mayor importancia aún evitar las salidas forzadas de las unidades, ya que es difícil sustituir una unidad de gran capacidad con alguna de emergencia que pueda cumplir con los requerimientos de la demanda de energía eléctrica que en ese momento se tenga. Por esta razón, y además por el alto costo que representa el paro de estas unidades, es indispensable conocer el tipo de falla que provoca la salida de operación de la unidad, así como la cause que la originó y las condiciones bajo las cuales se presenta.

Entre las acciones tomadas, tendientes a incrementar la disponibilidad de las unidades, y aunadas a las medidas de coordinación y control de energía, muchos países realizan estadísticas sobre las fallas que ocurren en sus Centrales Termoeléctricas (CTEs), para determinar cuáles son los equipos responsables de la indisponibilidad de sus unidades.

Un resultado común (1,2,3) que han arrojado los sistemas de información a partir de los cuales se generaron las estadísticas mencionadas, es que una de las causas principales de indisponibilidad, es la falla de tubos de caldera (fig 1.1); donde la falla de los tubos evaporadores es la causa de mayor índice de indisponibilidad seguida de la falla de los tubos de la zona de alta temperatura constituida por el sobrecalentador y el recalentador. Los tubos de la zona de alta temperatura están sometidos durante su operación a las más extremas condiciones de esfuerzos, temperatura y medio ambiente corrosivo; consecuentemente, los materiales empleados en estas tuberías son aleaciones con buenas propiedades mecánicas a temperaturas elevadas y con una excelente resistencia a la oxidación. Generalmente se usan varias aleaciones en la construcción del sobrecalentador: aceros de baja aleación, tales como el acero al carbono-molibdeno, que se utiliza en la sección de entrada, y los llamados aceros de bajo y medio cromo usados hacia la salida del sobrecalentador; estos aceros son ferríticos y la función del Cr y Mo es la de formar carburos que resisten el ablandamiento a alta temperatura con lo cual se mejora la resistencia a la fluencia de estos aceros. Pero no es recomendable emplear estas

aleaciones por arriba de los 550°C por su tendencia a desarrollar altas velocidades de oxidación y a que los carburos se vuelven inestables.

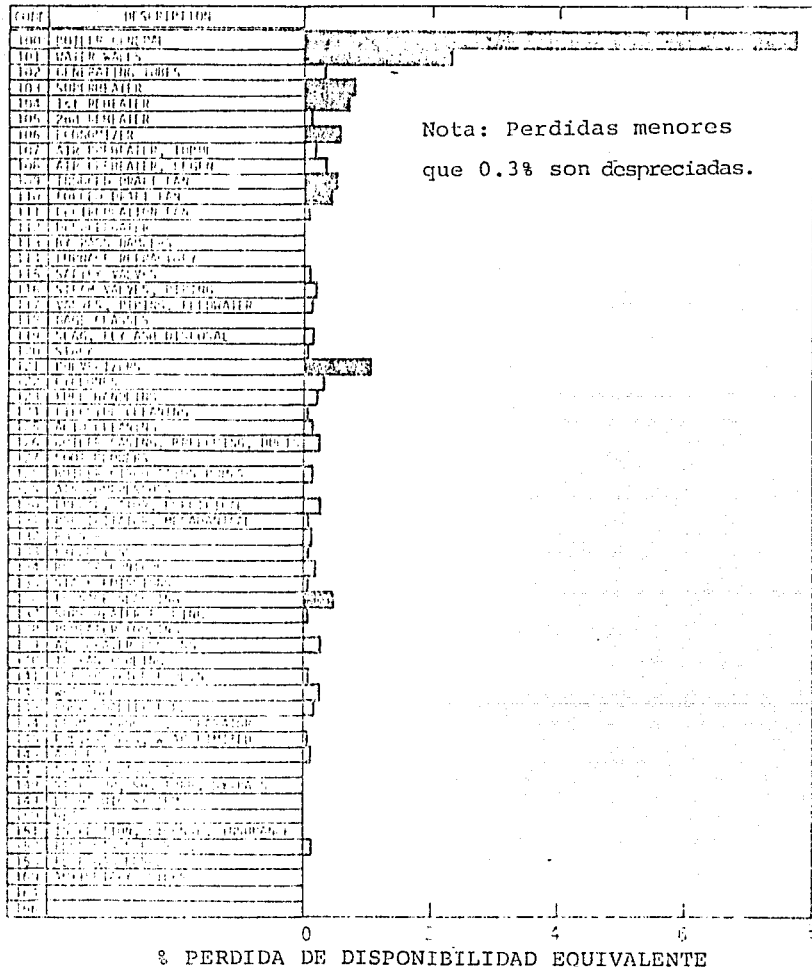


FIGURA 1.1 Perdida equivalente de disponibilidad de los componentes de centrales nucleares 1300MW.

Es por lo que para unidades modernas de mayor capacidad (>300MW) donde se requiere que la temperatura de operación de estas partes sea mayor de 600°C (ya que la eficiencia térmica de un generador de vapor está determinada por la máxima temperatura que se alcanza en el sobrecalentador) fue necesario utilizar materiales con mayor resistencia a la oxidación y mejores propiedades mecánicas, tales como los aceros inoxidables austeníticos cuyas propiedades permiten emplearlos hasta temperaturas de 650°C y presiones entre 12.5 y 27.5 MPa.

Las tuberías de los sobrecalentadores y recalentadores se diseñan de tal forma que la deformación máxima no exceda el 1% después de 100,000 horas de operación y aunque con este criterio sería de esperar que la vida útil de los tubos excediera las 300,000 horas, esto no ocurre debido a fallas prematuras ocasionadas por razones como: temperaturas de operación superiores a las de diseño, o sobreesfuerzos producidos por el adelgazamiento producido por la corrosión de la pared del lado del flujo de los gases de combustión.

La corrosión del lado de los gases consiste esencialmente en la oxidación de los aceros acelerada por la presencia de ciertos componentes en la atmósfera que circunda los tubos, principalmente, por los depósitos formados sobre la superficie de los tubos, los cuales están constituidos tanto por productos de corrosión del metal como por compuestos formados durante la combustión a partir de las cenizas del combustible. Estas cenizas son ricas en compuestos de Na, V y S, que al combinarse

entre sí dan lugar a la formación de especies de alto potencial corrosivo para el acero: la corrosión reduce continuamente el espesor de la pared de los tubos elevando así los esfuerzos a los que están sometidos. En profundos y difundidos estudios (4,5,6,7) de los problemas de corrosión a alta temperatura en los generadores de vapor de las CTEs se proponen los mecanismos de formación de compuestos de Na, V, Fe y S que han sido identificados como las principales especies responsables del aceleramiento de la corrosión.

Si bien la oxidación y la corrosión por depósitos son las causas reconocidas como las más importantes, no deben descartarse los efectos que puedan tener otros como: el tipo de ataque interno conocido como "green rot" causado por el alternamiento de condiciones oxidantes y carburizantes así como el ataque por sulfuros o el efecto que puedan tener los aditivos sobre estos procesos (8).

Se han documentado recientemente en calderas mexicanas (9) procesos de corrosión acelerados por un fenómeno de carburización en aceros inoxidable austeníticos que han conducido a la falla prematura de los tubos. Este fenómeno de carburización que consiste en la penetración de carbón en el acero en forma superficial lo cual provoca un aumento de microdureza por la precipitación de carburos, fue comprobada mediante la obtención de perfiles de concentración de carbón y de microdureza así como con estudios por Microscopía Electrónica de la estructura del material.

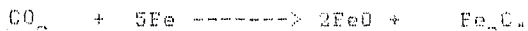
El presente trabajo de investigación tiene como objetivos establecer si existe alguna relación entre las especies químicas involucradas en el proceso de corrosión a alta temperatura con los mecanismos de carburización de aceros inoxidables en generadores de vapor así como el efecto que puede tener sobre las características microestructurales del acero y, por consiguiente sobre su resistencia a la oxidación a alta temperatura.

Los resultados obtenidos a través de la experimentación que fue realizada son una aportación al conocimiento de los mecanismos responsables de la carburización-corrosión de aceros inoxidables austeníticos en atmósferas de gases de combustión.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

Existe poca literatura que trate el problema de carburización en Centrales Termoeléctricas, sólo se tiene referencia de cuatro casos reportados: En 1961 en E. U. (10) se detectaron superficies carburizadas de tubos de zonas que reportaban una corrosión muy alta y propusieron que la carburización ocurría en los sitios de aceleración de la corrosión en fase líquida como resultado de la reacción:



Rahmel en 1963 (11) reportó carburización de tubos de acero de alta aleación en calderas alemanas. Harada (12) en 1972 también reportó un caso de carburización asociada con sulfidación en un tubo de acero AISI321 que operó 20000 horas en un generador de vapor. En 1984 en Suecia (13) se reportó un análisis de falla de un tubo de acero SA213-TP347 de la zona de alta temperatura de un generador de vapor donde detectaron la presencia de una capa de sulfuros en la interfase metal-depósito, aunque no indican haber realizado ningún análisis para la determinación de carburización; por la evidencia que presentan sus resultados, muy similares a los aquí reportados, se presume de la existencia de

una capa de carburización en dicho tubo.

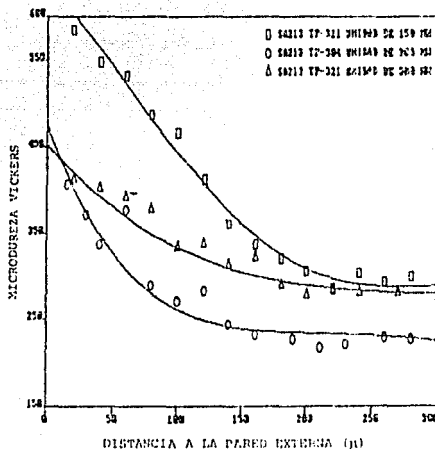


FIGURA 2.1 (14).

En México no sólo se ha detectado el fenómeno de carburización de 1981 (9) ya que en estudios preliminares a este trabajo (14) se analizaron tubos del tipo SA213-TP321H que fueron parte de sobrecalentadores de caldera con diseños diferentes que fallaron durante su operación y de un tubo del material SA213-TP304H que estuvo en operación en una zona de un banco de tubos de recalentador que experimentó altas velocidades de corrosión. En la figura 2.1 (14) se muestran perfiles de microdureza de los 3 tubos en la zona inmediata a la superficie del lado de los gases de combustión. Como puede apreciarse, existe un aumento considerable de la microdureza al aproximarse a la orilla del tubo del lado de los gases, esto se debe a la precipitación de carburos que tiene lugar cuando el carbón penetra en el acero. Este precipitación se puede evidenciar con el ataque selectivo de carburos que se presenta en la figura 2.2 (14), en ella se

muestra el ataque electroquímico metalográfico con ácido oxálico de los tres aceros. En la figura 2.2 (14) se aprecian fotografías de microscopía electrónica de barrido del acero SA213-TP301H de la unidad de 150 MW, donde puede apreciarse como las huellas de microdureza disminuyen en tamaño al acercarse a la orilla del lado de los gases y un acercamiento en el que se alcanzan a apreciar los carburos en el interior de los granos.

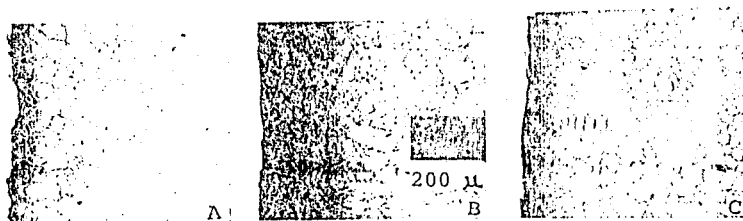


FIGURA 2.2 (14).

Es generalmente aceptado que la resistencia a la corrosión a alta temperatura de los aceros ferríticos o austeníticos con alto contenido de cromo depende de la formación de una delgada costra protectora de un óxido rico en cromo consistente en Cr_2O_3 o en una espinela que contiene pequeñas cantidades de Fe, Mn y Ni, o ambas (15). Si bien, las aleaciones que contienen Cr tienen una resistencia satisfactoria a la corrosión a alta temperatura, esta cualidad puede ser seriamente debilitada si trabaja en atmósferas carburizantes, por ejemplo, donde hay una

combustión incompleta de combustible carbonáceo, aunque termodinámicamente es improbable que la carburización exista excepto a presiones parciales de oxígeno bajas (16). Rahael (17) en su estudio termodinámico y cinético de la conversión de Cr_2O_3 a carburos de cromo, determinó que esta conversión puede llevarse a cabo si existe un alto contenido de carbono a altas temperaturas y altas presiones parciales de CO. De tal forma que, si la atmósfera es lo suficientemente carburizante, el carbono difundirá dentro del metal produciendo la precipitación de carburos de cromo, la cual empobrecerá en cromo los alrededores de la matriz produciendo una zona en la que disminuye notablemente la resistencia a la corrosión debido a que, al existir un pequeño cambio en la cantidad de un elemento aleante (en este caso Cr) se modifica la estructura de la capa protectora de óxido (18).

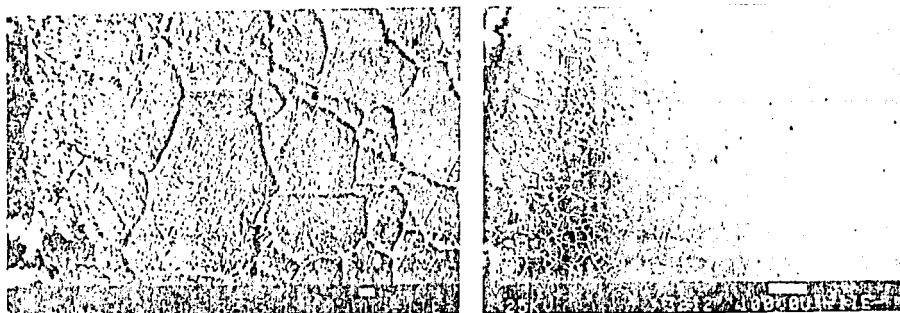


FIGURA 2.3 (14)

Los efectos degradantes de la carburización dependen de la

localización, composición y morfología de los carburos formados en cada tipo de aleación. Se ha reportado (16) que elementos de menor aleación pueden ejercer una influencia positiva sobre la susceptibilidad a carburizarse, en particular el Si (1.5-2%), W, Ti o tierras raras. Además, debido a que el transporte de carbón a través de las costras continuas de óxidos de cromo es muy bajo, se ha encontrado que un tratamiento de preoxidación previo ha resultado ser efectivo para disminuir el ataque por carburización. Sin embargo, existe evidencia de que el proceso puede ser más complejo, ya que interviene el problema de la estabilidad de la costra protectora. Alexander et al. (19) reportaron que, en consecuencia general, los aceros austeníticos tienen un mayor adelgazamiento por corrosión en comparación con aceros ferríticos que contienen una cantidad similar de cromo. En pruebas que se realizaron en sobrecalentadores, los especímenes austeníticos presentaron una costra negra delgada muy poco adherente que tendía a desprenderse sola, mientras que la examinación visual de los especímenes ferríticos reportó que tenían una costra externa gruesa muy adherente. De tal forma que los depósitos remanentes sobre los aceros austeníticos son significativamente más delgados que los de los especímenes ferríticos. El óxido se desprende de los aceros austeníticos bajo condiciones de ciclado térmico que pueden presentarse en una caldera (ya que existen grandes variaciones en la temperatura del metal) como resultado de la diferencia que existe entre los coeficientes de expansión térmica del acero y de su costra desarrollada.

Hirks reporta (20) el fenómeno de altas velocidades de corrosión asociado a desdoblamiento y carburización simultánea en aceros inoxidables en atmósfera de CO_2 . Smith (21) detectó que en atmósferas de CO_2-CO los aceros AISI 316 y 347 expuestos 20,000 horas a temperaturas entre 550 y 650°C, en ocasiones no desarrollan costras protectoras, y cuando esto ocurre se observa una extensa carburización del acero.

Este comportamiento de los aceros pone en manifiesto dos aspectos muy importantes:

- 1.- No es necesario que el contenido de cromo sea muy elevado para tener el desarrollo de buenas costras protectoras.
- 2.- La costra que se desarrolle debe ser estable si se desea un buen comportamiento frente a la corrosión.

Tal vez uno de los parámetros que podría ser importante y por lo cual el fenómeno de carburización se puede estar presentando sea la falta de estabilidad de las costras producidas por los aceros inoxidables austeníticos.

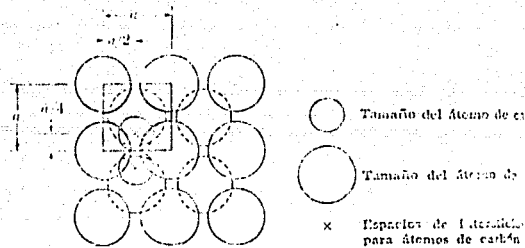
Entre los estudios publicados respecto al efecto de la carburización sobre las propiedades mecánicas destacan los siguientes:

Schneess y Grabke (22) realizaron un estudio de las propiedades de materiales austeníticos carburizados en el rango de 900 a 1100°C y encontraron que entre mayor sea el grado de carburización, los materiales tienden a presentar una mayor

cantidad de fractura frágil y una disminución en las propiedades tensiles tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas, así como una disminución de su resistencia al impacto. También reportaron que la carburización produce cambios en la conductividad térmica y en las propiedades magnéticas. Ramnarayanan y Petrovic (23) realizaron carburización en paquete a 950 y 1050°C en especímenes de acero austenítico 304-20Ni para llevar a cabo ensayos de termofluencia y encontraron que las probetas con un alto grado de carburización tienen un tiempo de ruptura drásticamente menor y muestran una menor resistencia a la termofluencia. Por otro lado Neumtemascher et al (24) en un estudio similar de un material austenítico estabilizado con 1% de Nb carburizado a 1000°C, no determinaron deterioro sustancial de las propiedades de termofluencia, por lo que proponen que la adición de Nb es muy favorable para las propiedades de termofluencia después de la carburización.

Por otra parte (25), un parámetro muy importante que si bien no explica el mecanismo de carburización, si nos permite entender por qué se presenta el fenómeno de carburización en los materiales austeníticos y no en los ferríticos, es la mayor solubilidad de carbón que tiene la austenita (máximo 2%) en contra de la prácticamente nula solubilidad de carbón en ferrita. Esto se debe, como se aprecia en la figura 2.4, a que la estructura cristalina de la austenita (cúbica centrada en las caras FCC) presenta gran cantidad de huecos en su estructura del tamaño del átomo de carbono, mientras que la estructura cristalina de la ferrita (cúbica centrada en el cuerpo BCC)

presenta huecos que no son del tamaño del átomo de carbono por lo que no se pueden establecer tan fácilmente en esta estructura como en la austenítica, de tal forma que los materiales austeníticos pueden absorber mayor cantidad de carbón por unidad de volumen.



Solución de carbón en ferrita de cuerpos cúbicos. La mayor abertura en el cristal de hierro BCC, es aproximadamente un tercio que el tamaño de carbono. Por lo tanto, la solubilidad del carbón en ferrita, es muy baja.

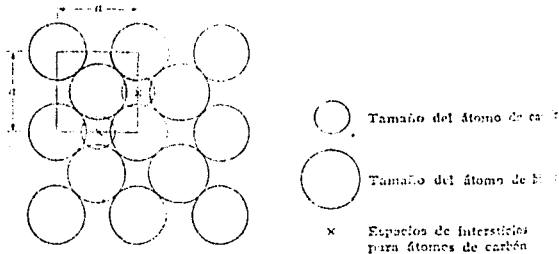


FIG. 2.4 Solución de carbón en austenita FCC. La mayor abertura en el cristal de este hierro, es casi el tamaño del átomo de carbono. Por lo que puede disolverse hasta el 2% (9 átomos por ciento) [(100) plano]

Hasta el momento, sólo se ha presentado la evidencia que se tiene del fenómeno de carburización así como sus efectos sobre la

resistencia a la corrosión y las propiedades mecánicas y se ha hablado de algunos de los parámetros que podrían favorecer la aparición de este fenómeno; pero en la actualidad, no se conocen a ciencia cierta los mecanismos por medio de los cuales se lleva a cabo el fenómeno de carburización en los tubos de acero inoxidable austenítico empleados en los generadores de vapor. De tal forma que es necesario tomar en cuenta todos los aspectos relacionados con el fenómeno de carburización para comprender bajo que condiciones se presenta a fin de tomar medidas que contribuyan a evitar o por lo menos a disminuir este problema.

La primera interrogante que se tiene que resolver es: si el fenómeno de carburización ocurre bajo condiciones no usuales de operación o en condiciones normales de operación. Esto implicaría que el fenómeno se presenta en periodos de operación cortos o largos.

Es evidente que el carbón involucrado en la carburización proviene del combustible que se quema; de los productos de la combustión hay 3 posibles promotores de la carburización en los generadores de vapor:

- 1.- Partículas de carbón que se depositan en la superficie externa de los tubos.

- 2.- Monóxido de carbono que se forma en las primeras etapas de la combustión.

3.- Dióxido de carbono que es un producto final de la combustión.

Las partículas de carbón y el monóxido de carbono se generan principalmente como resultado de la combustión incompleta del combustible. Harada (12) reportó en su análisis de falla del tubo reportado como carburizado, que los depósitos de ese tubo contenían una concentración de carbono por arriba del 1% de carbón. En México (26), se han encontrado depósitos que han sido recolectados de los tubos de la zona de alta temperatura de los CTEs con valores típicos en la concentración de carbón de 0.1% en peso, siendo el máximo encontrado 0.35% en peso (27).

La concentración de partículas carbonosas, así como su contenido de carbón y su morfología están estrictamente ligados a varios factores como:

a) La composición del combustible ya que ciertas estructuras hidrocarbonadas como la de los asfálténicos y polar aromáticos presentan una mayor tendencia a producirlas.

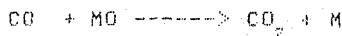
b) El diámetro medio de las gotas producidas por los atomizadores.

c) El exceso de aire en la combustión.

Por otra parte, el monóxido de carbono en condiciones normales de operación se encuentra en concentraciones menores a 150 ppm ya que termodinámicamente la oxidación de CO a CO_2 se realiza con muy bajas concentraciones de oxígeno (menos de 0.5%).

Sin embargo, la cinética de la reacción depende de la temperatura y de las condiciones de mezclado. Esto es, para que la oxidación del CO sea completa antes de que los gases abandonen la región fuertemente activa de la flama, se requiere de un excelente mezclado aire-combustible; pero si existe un funcionamiento anormal de los quemadores que se puede presentar por el paulatino deterioro de las toberas de aire o de los estabilizadores de flama, no existirá una adecuada mezcla aire-combustible, produciéndose en los gases de combustión una coexistencia de altas concentraciones de CO con elevadas concentraciones de oxígeno.

La presencia de monóxido de carbono puede ser de significativa importancia, ya que es indiscutible que la manera más directa de producir carbono libre de enlaces, que es el carbón que se difunde dentro del metal (incrementar el potencial de carbono), es la descomposición del CO que se presenta a altas temperaturas. Adicionalmente, la presencia de altas concentraciones de CO_2 en los gases de combustión, puede dar lugar a que ocurran reacciones en los poros de la costra de óxido como:



o bien,



que incrementen el potencial de carbono en la superficie del metal por medio de las reacciones siguientes:



donde CA es el carbón libre de enlaces.

Esto se ilustra en la figura 2.5 (28).

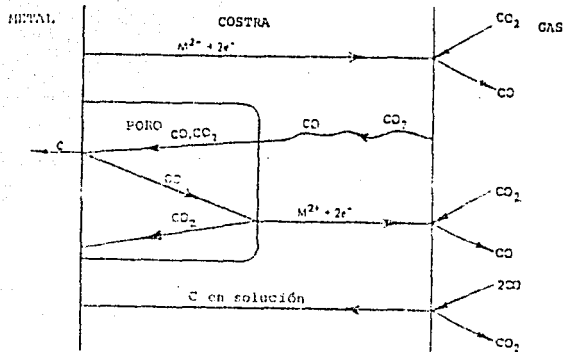


FIGURA 2.5 Mecanismo de transporte y reacción de CO y CO₂ a través de la costra y en los poros del óxido.

Ahora Bien, en un generador de vapor aunque se presente la combinación de los tres promotores de la carburización, no se esperaría que se desarrollara la carburización de los materiales si se considera que la temperatura máxima del metal en las tuberías de los generadores de vapor oscila en los 600°C; sin embargo, el fenómeno se ha presentado y en gran proporción, por lo que se presume que para que la carburización se presente a esa temperatura, el potencial de carbono debe incrementarse en una

muy notable proporción, y esto se puede deber a un incremento considerable de la temperatura o bien a algún mecanismo catalítico que se presente en los depósitos de los tubos.

Bradbury et al. (8) propusieron que el potencial de carbón puede ser incrementado por la presencia de alguna sustancia catalizadora y como ejemplo menciona al plomo. Harada (12) reportó que en análisis químicos de los depósitos recolectados de los tubos que fallaron por carburización detectaron que los constituyentes solubles en agua eran alcalinos y que contenían carbonatos, por lo que propuso que el alcali (Na_2O) liberado de la reacción de formación de sulfuros reaccionaba con el CO_2 presente en los gases de combustión para formar carbonato de sodio, el cual es un conocido catalizador industrial de la carburización; sin embargo, como se mencionó anteriormente, la concentración de carbón en los depósitos de caldera es muy baja y la temperatura de operación de estos aceros es aproximadamente 200°C menor a la temperatura que usualmente se tiene en carburizaciones industriales (850°C mínimo), por lo que es necesario realizar experimentación que demuestre la factibilidad de este mecanismo.

Por otra parte, para obtener una estimación formal de la degradación del material resultado de la carburización durante la vida de servicio de los componentes, es necesario predecir la magnitud de los procesos de difusión y precipitación durante la carburización.

Con este propósito ya se han desarrollado modelos matemáticos que describen la difusión del carbono en aleaciones empleadas a altas temperaturas y su reacción química con los componentes de la aleación que promueven la precipitación de carburos.

Goldstein y Koren (29) en 1978 y Wada (30) en 1980 aplicaron técnicas de diferencias finitas a la carburización de aceros de baja aleación, tomando en cuenta en primera instancia parámetros del proceso como temperatura, tiempo, contenido de carbón superficial y el coeficiente de difusión que varía durante el proceso y segundo, simulando la influencia de adiciones de aleantes ternarios durante el proceso de carburización.

Los parámetros investigados en estos estudios no incluyen la interacción entre la difusión y la precipitación de carburos; por lo que Bongartz et al (31) en 1980 desarrollaron un modelo de diferencias finitas donde involucraron parámetros como:

- Influencia del contenido de carbono sobre la difusividad.
- Solubilidad de 2 diferentes tipos de carburos.
- Cambio de la solubilidad de carbón con el desarrollo de la precipitación de carburos.
- Cambio de la concentración superficial de carbón
- Cambio del flujo de carbón a través de la superficie.
- La fácil conversión geométrica de los datos de los especímenes de prueba cilíndricos a componentes estructurales, en particular paredes de tubo, los cuales.

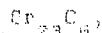
son tratados como cuasiplano.

En 1983 Farkas y Ohla (32) desarrollaron un modelo de diferencias finitas para el cálculo de perfiles de carburización de aleaciones empleadas a alta temperatura; este método toma en cuenta el efecto que tienen los elementos de aleación sustitucionales que se oxidan preferentemente sobre el fenómeno de difusión, esto puede ser importante en el caso de procesos de carburización de aleaciones preoxidadas o también cuando se presenten alternadamente fenómenos de oxidación y carburización. En los cálculos de este modelo se pueden involucrar las reacciones de precipitación de 3 diferentes carburos cuantificando el producto de solubilidad de cada reacción y removiendo del proceso de difusión la cantidad de carbón que reacciona en cada caso. Este modelo puede establecer 2 condiciones límite correspondiendo a la presencia o ausencia de costra protectora. Según Farkas y Ohla este método puede predecir los niveles máximos de profundidad de cada carburo para diferentes aleaciones y condiciones variantes. En el caso de ausencia de costra protectora, las predicciones del modelo pueden ser comparadas a los perfiles de carburización reportados por pruebas de carburización en paquete.

En 1986 Bongartz et al (33) aplicaron su modelo de diferencias finitas en el cálculo de la difusión de carbón y precipitación simultánea de tres diferentes carburos.



y



a 850°C en

aleaciones resistentes a altas temperaturas (Ni10Cr y Ni25Cr). Los datos termodinámicos y cinéticos así como los productos de solubilidad de los tres diferentes carburos en cuestión y el coeficiente de difusión del carbón en la aleación a 950°C fueron difíciles de obtener ya que los valores publicados en la literatura presentan una amplia dispersión, por lo que todos los datos usados en su estudio fueron directamente obtenidos de la medición de los perfiles de concentración de carbono que se obtuvieron de los tratamientos de carburización. Los resultados obtenidos por el modelo fueron confirmados por metalografía y la identificación de los carburos por difracción de rayos X. La aplicación de este modelo en aleaciones con pequeñas cantidades de elementos formadores de carburos como Mo y W que precipitan en forma del carburo M_6C o bien Nb y Ti que precipitan como MC tuvieron éxito sólo hasta cierto punto.

En 1986 y 1987 Sockel et al. (34,35) publicaron un modelo computacional basado en diferencias finitas del proceso de carburización con precipitación simultánea de carburos que comprobaron por medio de la cinética de carburización de las aleaciones Ni10Cr y Ni25Cr a 850 y 950°C con ayuda de métodos termogravimétricos. Los resultados del cálculo concordaron satisfactoriamente con los resultados obtenidos metalográficamente tales como: la determinación de la fracción en volumen de precipitadas, el progreso de la precipitación de carburos, la concentración remanente de Cr en la matriz y el peso ganado por unidad de área.

Por todo lo anteriormente expuesto, es claro que existe una infinidad de factores que deben de tomarse en cuenta para determinar algún(los) mecanismo(s) que explique(n) como ocurre la carburización de este tipo de aceros en estos sistemas, así como encontrar una relación directa entre la carburización y la oxidación en un sistema tan complejo.

Sin embargo, los conceptos que se han expuesto permiten definir el tipo de trabajo que debe realizarse para tener un mejor entendimiento del proceso de carburización de aceros en generadores de vapor. Para tratar de elucidar los mecanismos por los cuales ocurre este fenómeno fue necesario realizar investigación sobre:

- La cuantificación del potencial catalítico del proceso de carburización de algunos constituyentes de los depósitos.

- La cuantificación del efecto de carburización sobre la resistencia a la oxidación de los aceros bajo diferentes condiciones (tiempo, temperatura, ciclo térmico, etc).

Debe señalarse que esta experimentación es el primer intento en la búsqueda de los mecanismos responsables de la carburización de aceros en medio ambiente de gases de combustión de centrales termoeléctricas.

CAPITULO 3

EXPERIMENTACION

3.1 EQUIPO UTILIZADO.

3.1.1 MUFLAS LINDBERG

Se emplearon para los diferentes ensayos cuatro muflas tipo caja con intervalo de operación de 100 a 1100°C y cuyo controlador electrónico de temperatura tiene integrado un termopar de chromel-alumel. Con el objeto de verificar la temperatura real de la mufla se instaló otro termopar que se conectó a un voltímetro para realizar lecturas periódicas de temperatura.

3.1.2 BALANZA ANALITICA SAUTER

Todas las determinaciones gravimétricas se realizaron en esta balanza que tiene una sensibilidad de diezmilésimas de gramo en un rango de 0.005 g a 200 g.

3.1.3 MAQUINA CORTADORA 'ISOMET' BUEHLEK

Se empleó principalmente para la preparación de muestras para el M.E.T. ya que realiza cortes de precisión y la deformación de las piezas cortadas es mínima. Consta de un disco

diamantado cuya velocidad puede ser variable en un rango de 200 a 250 r.p.m. Con el micrómetro de precisión integrado se pueden obtener probetas de las dimensiones requeridas.

3.1.4 MÁQUINA CORTADORA 'DISCOTOM' STRUERS.

Es la típica máquina cortadora metalográfica que emplea discos de carburo de silicio de un diámetro máximo de 235 mm y que utiliza un refrigerante recirculado para evitar un calentamiento excesivo de la pieza cortada. Las dimensiones de las piezas por cortar no pueden exceder de 60 mm de diámetro y 80 mm de altura.

3.1.5 PRENSA PARA MONTAJE DE PROBETAS BUEHLER.

Para facilitar el manejo de las muestras en su preparación metalográfica, se encapsulan en resina fenólica (baquelita) por medio de un molde cilíndrico que se somete a una presión de 3000 psi y a una temperatura aproximada de 150°C, la cual se obtiene por medio de una resistencia que se coloca alrededor del molde con objeto de sinterizar la resina; todo esto dura aproximadamente 10 minutos y después que la muestra se enfría se expulsa por medio del dispositivo de la prensa.

3.1.6 DEBASTADORA 'KNUTH-ROTOR' STRUERS.

Es una máquina que consta de discos horizontales giratorios de un diámetro de 230 mm en los que se colocan lijas de carburo de silicio de los grados 120, 220, 320, 400, 600 y 1200 y por medio de aros metálicos de presión se fijan para que queden planas y no se deformen, como refrigerante se emplea agua y los discos giran a una velocidad de 2800 r.p.m.

3.1.7 PULIDORA 'DAP' STRUERS.

Es un maquina 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 acabado de espejo a las muestras, manual o automáticamente.

3.1.8 ELECTROPULIDOR 'ELECTROPOL' STRUERS.

En el que se puede efectuar pulido electrolítico o bien, para realizar ataque metalográfico electrolítico, tiene integrado un regulador de corriente y voltaje así como un controlador de tiempo.

3.1.9 MICROSCOPIO METALOGRAFICO VERSAMET.

Consta de un sistema de iluminación de lámpara de halógeno con intensidad variable, a fin de seleccionar la intensidad de la luz requerida para la observación o registro fotográfico.

Su revólver quintuple permite la rotación de los objetivos sin desenfoque de la imagen, la magnificación de los objetivos es de 5X, 10X, 20X, 40X y 80X. Su tubo binocular contiene dos oculares de campo amplio. El sistema óptico contiene un amplificador de 1.5X, de tal forma que la magnificación total será el producto de las magnificaciones del ocular por el objetivo por 1.5.

El microscopio está adaptado para una cámara de 35 mm con un exposímetro calibrado para un rango de película ASA 6 a 200.

3.1.10 MICRODUREMETRO "M" SHIMADZU.

En este equipo se pueden realizar la medición de microdureza Vickers o Knoop, ya que se cuenta con los indentadores de diamante piramidal de base cuadrada para medición de microdureza Vickers y de diamante rómbico para medición de dureza Knoop. Puede trabajar con una carga automática de 15, 25, 50, 100, 200, 300, 500 y 1000 g en períodos de 5, 10, 15, 30 y 45 segundos. La magnificación que tiene es de 100X para observación y 400X para medición y calibración.

3.1.11 MICROMETRO MITUTOYO.

Se utilizó para la medición precisa de las dimensiones de las probetas. Tiene una precisión de 0.005 cm.

3.1.12 DETERMINADOR ELEMENTAL DE CARBON Y AZUFRE LECO CS-244.

Se empleó para las determinaciones del carbón absorbido por los aceros inoxidable y consta de un horno de inducción modelo 516000.

3.1.13 ELECTROPULIDOR DE MUESTRAS DE M.E.T. 'TENUPOL' STRUERS.

Consta de un sistema de doble jet de flujo regulable y una fuente de corriente directa que proporciona un voltaje de 0 a 120 volt y una corriente de hasta 10 Amp en rangos de 10, 100 mAmp, 1 y 10 Amp, además tiene acondicionado un sistema de alarma por fotocelda que permite la obtención de muestras metálicas con una amplia superficie de observación.

3.1.14 MICROSCOPIO ELECTRONICO DE TRANSMISION 'JEM-200CX' JEOL.

El Microscopio Electrónico de Transmisión (M.E.T.) que fue empleado, está equipado con una fuente de alto voltaje que proporciona un potencial de aceleración de 200 KV que permiten:

- Obtener resoluciones del orden de Angstroms, debido a que la longitud de onda de los electrones a ese potencial es aproximadamente 0.025 Angstrom (100,000 veces más pequeña que la luz visible).

- Amplificar la imagen (en pantalla) hasta 450,000 aumentos, que nos permite observar fases internas, defectos de los materiales, características internas en general, y en algunos casos resolución de redes.

En base al fenómeno de difracción de electrones que se presenta cuando el haz de electrones atraviesa estructuras cristalinas, se pueden realizar estudios cristalográficos que permiten la caracterización de fases cristalinas por medio de la obtención de datos como: distancias interplanares, parámetros de red, ángulos entre planos y/o estructuras cristalinas.

El M.E.T. cuenta con un portamuestras que permite girar la muestra con respecto a un plano en dos direcciones perpendiculares con capacidad de inclinación de ± 30 grados.

3.2 PREPARACION DE MUESTRAS Y AGENTES CARBURIZANTES.

3.2.1 PREPARACION DE MUESTRAS PARA ENSAYOS CARBURIZACION-OXIDACION.

De secciones longitudinales que fueron cortadas y rectificadas de tubos comerciales sin costura de los aceros inoxidable norma SA213 grados TP304H, TP310, TP316H, TP321H y TP347H cuya composición se muestra en la tabla (3.1), se cortaron en el Discotom paralelepípedos rectangulares con dimensiones finales aproximadas de 1.5 X 1.0 X 0.3 centímetros, a las cuales se les hizo una pequeña perforación para poderlas suspender en la prueba de oxidación. Cada probeta se desbastó en lijas de carburo de silicio de grado 120, 220, 400 y 600 para eliminar la zona deformada por el corte y rectificado, así como para obtener un acabado superficial uniforme.

TABLA 3.1 Composición química de los aceros inoxidable.

% PESO

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ti	Nb	Fe
SA213-TP304H	0.08	0.50	1.73	0.026	0.003	10.13	18.47	--	--	--	Balance
SA213-TP310	0.034	0.53	0.76	0.024	0.005	20.72	25.47	0.25	--	--	Balance
SA213-TP316H	0.07	0.48	1.51	0.025	0.001	12.85	16.45	2.11	--	--	Balance
SA213-TP321H	0.08	0.64	1.53	0.023	0.0012	10.84	17.28	--	0.46	--	Balance
SA213-TP347H	0.08	0.49	1.50	0.024	0.004	12.30	19.45	--	--	0.71	Balance

3.2.2 PREPARACION DE AGENTES CARBURIZANTES.

La preparación de las diferentes mezclas carburizantes se realizó con carbon vegetal, Na_2CO_3 , BaCO_3 , V_2O_5 y Na_2SO_4 grados reactivos. Se mezclaron los constituyentes en la proporción determinada, se trituraron y se clasificaron en malla 16 para asegurar que el tamaño de partícula fuera uniforme y que la mezcla fuese lo más homogénea posible. La composición de las mezclas utilizadas se presentan en la tabla 3.2. Se seleccionó la relación de composición 60% en peso C + 40% en peso de catalizador como la mezcla principal empleada en el estudio por estar en el intervalo de composición reportado como el más empleado a nivel industrial (36,37,38), y además porque en pruebas preliminares se realizaron carburizaciones con agentes

carburiizantes cuyas composiciones fueron: 100% C, 80% C + 20% Na_2CO_3 y 60% C + 40% Na_2CO_3 ; donde se observó metalográficamente que la penetración fue más uniforme con la relación 60-40.

AGENTE CARBURIZANTE	COMPOSICION (% en peso)
A	60% C + 40% BaCO_3
B	60% C + 40% Na_2SO_4
C	60% C + 40% V_2O_5
D	60% C + 40% HgO
E	60% C + 31.960% V_2O_5 + 8.040% Na_2SO_4
F	60% C + 33.472% V_2O_5 + 6.528% Na_2SO_4
G	60% C + 40% de un depósito de la zona de alta temperatura de una caldera de una Central Termoelectrica (0.06 C, 6.80 S, 26.20 V, 12.40 Na, 1.80 Ni, 3.00 Fe, 1.10 Ca, 0.94 Hg, 30.10 SO_4)

TABLA 3.2 Composición de los agentes carburizantes.

3.3 CARBURIZACION.

3.3.1 TRATAMIENTO DE CARBURIZACION.

Las carburizaciones se realizaron en paquete de acero inoxidable colocando las probetas junto con la mezcla carburizante cuidando de dejar un espacio entre probetas de 1.5 centímetros. Las muestras fueron previamente medidas con el

micrómetro, lavadas y desengrasadas con acetona y pesadas en la balanza analítica. En el caso de las probetas que se sometieron a oxidación isotérmica después del tratamiento de carburización (en la mezcla 60% C + 40% Na_2CO_3) el procedimiento fue por triplicado, para cada acero y cada condición de carburización variando el tiempo de carburización a 1000°C en 2hrs, 4hrs y 10hrs; inmediatamente después, se disminuyó la temperatura a 600°C permaneciendo en ésta durante 300hrs.

Con el objeto de realizar cinética de oxidación de los aceros carburizados se carburizaron 4 probetas de cada acero durante 10 horas con el mismo agente carburizante.

Debido a que en pruebas realizadas previamente a 600°C durante 60 y 200 horas la penetración fue poco considerable, y teniendo en cuenta que el proceso de difusión es un fenómeno térmicamente activado en forma exponencial, las carburizaciones se realizaron a una temperatura mayor a la que trabajan los tubos de la zona de alta temperatura de los generadores de vapor con el objeto de obtener una gran penetración de carbón en los materiales para que en un tiempo razonable, se obtuvieran las condiciones de estudio establecidas:

- 1.- Asegurar que la velocidad de oxidación determinada en los ensayos de oxidación fuese efectivamente del material carburizado.
- 2.- Que la penetración de carbón en peso fuese un parámetro medible, de tal forma que se pudiera determinar la resistencia a

carburizarse de cada material.

3.- Realizar la caracterización por M.E.T. de los diferentes estados de precipitación de carburos a diferentes actividades de carbón en los aceros.

Con respecto al tratamiento de carburización, la selección se basó en el diagrama T.T.T. (TIEMPO, TEMPERATURA, TRANSFORMACION) de los aceros inoxidables 18Cr8Ni (39,40,41) que se presenta en la figura (3.1), y con el interés de que los datos obtenidos en este estudio fuesen lo más aplicable posible a las temperaturas de operación de la zona de alta temperatura de los generadores de vapor de las CTEs por lo que:

1.- Se seleccionó la temperatura de 1000°C como la de carburización por ser una temperatura lo suficientemente alta para asegurar una gran penetración de carbón en los aceros y además porque a esa temperatura existe una gran solubilidad de carbón en austenita y no existe posibilidad de precipitación de fases a esa temperatura, como se puede ver en la figura (3.1).

2.- El tratamiento a 600°C durante 200hrs se realizó para provocar la precipitación de las fases típicas a esa temperatura.

3.- Para evitar cruzar las líneas de transformación que provocarían la precipitación de gran cantidad de fase sigma en el enfriamiento de 1000°C a 600°C, el tiempo del tratamiento a 1000°C no debería exceder de 15hrs. por lo que se eligieron los tiempos de 2, 4 y 10 horas.

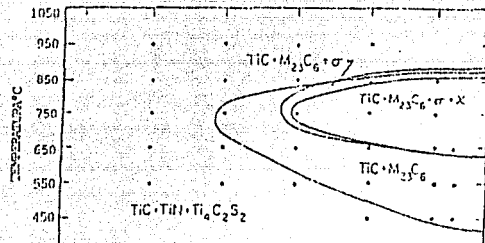


FIGURA 3.1 Diagrama T-TTT del acero inoxidable 321 con 0.06% C, 17% Cr, 14% Ni, 3.5% Mo, 0.3% Nb y 0.4% Mn. Con tratamiento de solución de 1 hora a 1200°C.

3.3.2 CARBURIZACION PARA ENSAYO DE CICLADO TERMICO.

Se carburizaron probetas de los aceros SA213-TP grados 304H, 310, 316H, 321H y 347H a 1000°C por 10 horas por cuadruplicado en la mezcla 60% C + 40% Na_2CO_3 .

3.3.3 CARBURIZACION CON DIFERENTES AGENTES CARBURIZANTES

Se carburizaron probetas del acero SA213-TP304H a 650°C durante 1000 horas por duplicado para cada uno de los diferentes agentes carburizantes de la tabla (3.2), a fin de evaluar el grado catalítico de carburización de los constituyentes principales de los depósitos de caldera.

3.3.4 DETERMINACION DE GANANCIA EN PESO POR CARBURIZACION.

Una vez carburizadas las muestras, se procedió a desprenderles manualmente la mezcla carburizante adherida a ellas y posteriormente se limpiaron con acetona en un equipo ultrasónico; ya limpias y secas se pesaron nuevamente para determinar su ganancia en peso durante el proceso de carburización y de esta forma evaluar la resistencia a carburizarse de cada material.

3.4 OXIDACION.

3.4.1 OXIDACION ISOTERMICA.

Para la realización de los ensayos de oxidación se prepararon "blancos" que fueron sometidas al mismo tratamiento de carburización, esto es, muestras de cada tipo de acero se colocaron fuera del paquete y fueron sometidos a 1000°C durante 10hrs y a 600°C durante 200hrs. Después de este tratamiento fueron desbastadas hasta la eliminación completa de la costra de óxido formada y se les dió la forma para determinar correctamente su área superficial. Esto se hizo con la finalidad de que el tratamiento térmico no influyera en la comparación de resultados de oxidación entre las muestras carburizadas y las no carburizadas.

El ensayo de oxidación se realizó a 650°C durante 500hrs en aire estático y para ello las probetas se suspendieron en alambres de 80Ni20Cr. Una vez finalizado el ensayo nuevamente se pesaron las probetas a fin de determinar la ganancia en peso y de esta manera su velocidad de oxidación.

3.4.2 CINÉTICA DE OXIDACIÓN.

Las 4 probetas de cada acero se oxidaron prácticamente bajo las mismas condiciones del ensayo anterior modificando únicamente el tiempo de oxidación de cada una; seleccionándose los tiempos de 125, 250, 375 y 500 horas.

3.4.3 OXIDACIÓN CON CICLADO TÉRMICO.

Este ensayo se realizó en crisoles, se examinaron 6 muestras de cada acero: 4 carburizadas de las cuales 3 se ciclaron térmicamente y una permaneció sin ciclar y 2 no carburizadas, una se cicló y la otra se oxidó isotérmicamente. La oxidación se realizó a 650°C en aire estático, los ciclados térmicos consistieron en llevar las muestras a temperatura ambiente cada 72 horas hasta totalizar la duración del ensayo 612 horas.

3.5 PREPARACIÓN METALOGRAFICA.

Con una sección de las probetas carburizadas se realizó un estudio metalográfico que consistió en: encapsular las muestras en baquelita, desbastarlas en lijas de carburo de silicio de diferentes grados (120, 220, 320, 400, 600 y 1200) y pulirlas a

espejo con alumina fina de 0.05 micras para su posterior ataque electroquímico en solución de ácido oxálico al 10% a un voltaje de 6 V durante 30 segundos para revelar carburos en forma selectiva (42,43,44).

3.6 PREPARACION DE MUESTRAS PARA M.E.T.

La preparación de muestras para el M.E.T. es de capital importancia, ya que de ello depende la información que de él se pueda obtener. Las características más importantes que deben tener las muestras, para poder ser observadas en este microscopio son básicamente las siguientes:

- Deben ser suficientemente delgadas, para poder ser atravesadas por los electrones (en el caso de los metales, el máximo espesor es del orden de 2500 Angstrom).
- Deben ser lo suficientemente conductoras para evitar que la muestra se cargue electrostáticamente.
- Deben ser lo suficientemente estables a las condiciones que están sometidas durante la observación: alto vacío (10^{-7} torr) y a la radiación de los electrones.

En el caso de los metales la producción de muestras delgadas es comúnmente el problema más importante.

El procedimiento para obtener las muestras para efectuar el estudio de Microscopía Electrónica de Transmisión fue el siguiente: en la cortadora de precisión se obtuvieron láminas delgadas que fueron adelgazadas con lijas de carburo de silicio

hasta un espesor aproximado de 200 micras. para obtener posteriormente discos de 3mm de diámetro que fueron adelgazados mediante pulido electrolítico, utilizando un sistema de doble jet marca Struers, empleando como electrolito una mezcla de 30% HNO_3 + 70% Metanol enfriado con hielo seco hasta una temperatura de -30°C .

CAPITULO 4.

RESULTADOS

4.1 CARBURIZACION

4.1.1 RESISTENCIA A CARBURIZACION

En la figura 4.1 se presenta el aspecto de muestras de los cinco aceros carburizados a 1000°C durante 10 horas, donde se puede apreciar una notable degradación del acero SA213-TP347H.

CARBURIZACION 1000°C 10HRS.

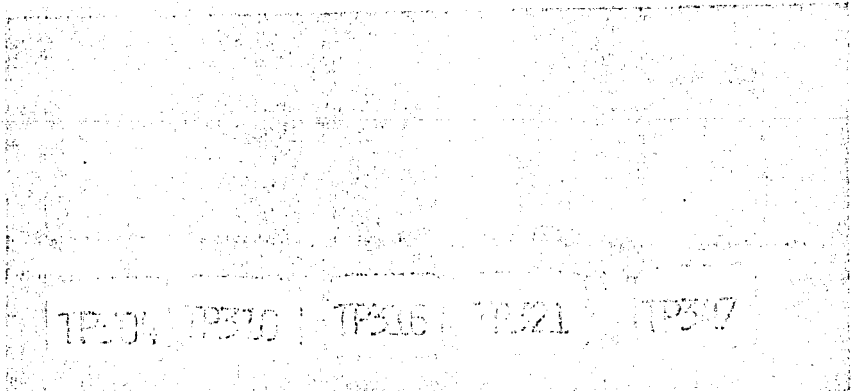


FIGURA 4.1

En la figura 4.2 se presenta la comparación de las muestras del acero SA213-TP347H carburizado 2, 4 y 10 horas a 1000°C con el objeto de observar el efecto del tiempo de carburización en la degradación de este acero; en las muestras carburizadas 4 horas se detectó preferentemente en las aristas el inicio de esta degradación.

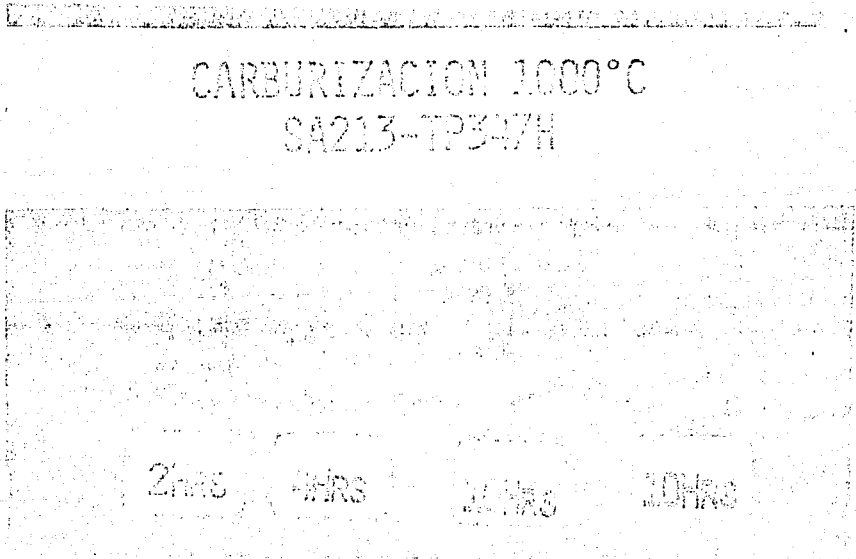


FIGURA 4.2

En la figura 4.3 se presentan los resultados de ganancia en peso (mg/cm^2) promedio por carburización de cada material, sometida a diferentes tiempos de carburizado: a) 2 horas, b) 4 horas y c) 10 horas.

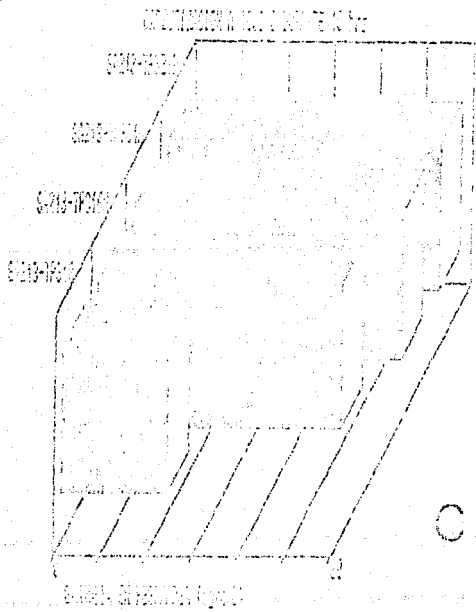
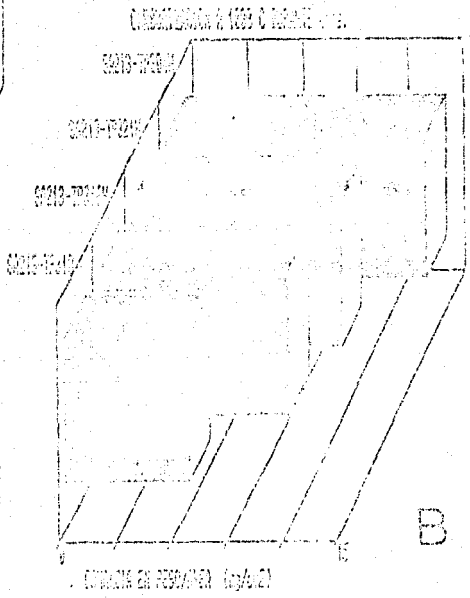
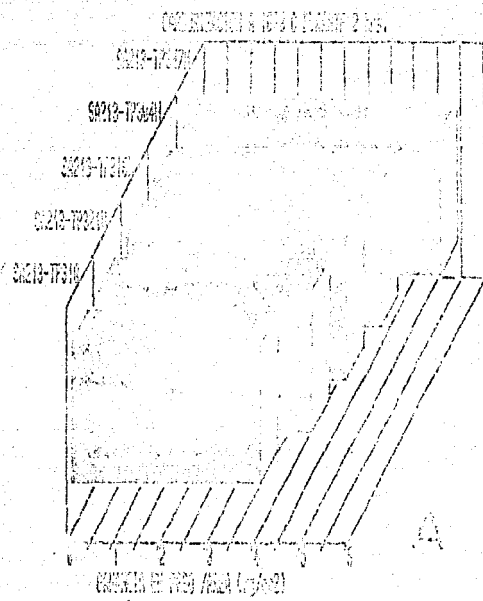


FIGURA 4.3

La caracterización metalográfica de los aceros a) 304H b) 310 c) 316H d) 321H y e) 347H carburizados se presenta en la figura 4.4. En cada grupo correspondiente a un acero específico se incluye (1) la estructura metalográfica del acero sin carburizar pero sometido (fuera del paquete de carburización) al mismo tratamiento térmico de los carburizados, y en (2, 3 y 4) se muestra la microestructura de los aceros carburizados durante 2, 4 y 10 horas respectivamente.

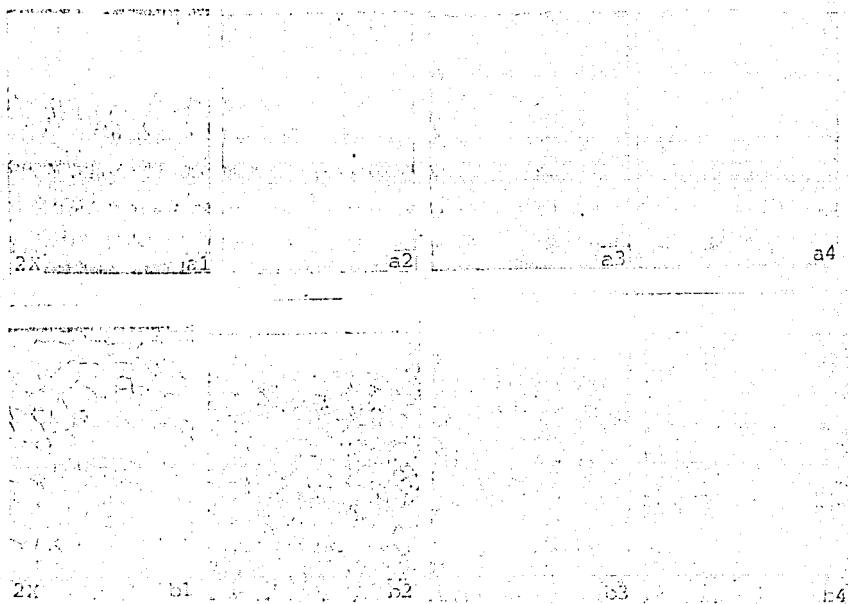


FIGURA 4.4 METALOGRAFIA DE LOS ACEROS INOXIDABLES a) 304H, b) 310 SIN CARBURIZAR (1) Y CARBURIZADOS 2,4 Y 10 HORAS A 1000°C (2)(3)(4).

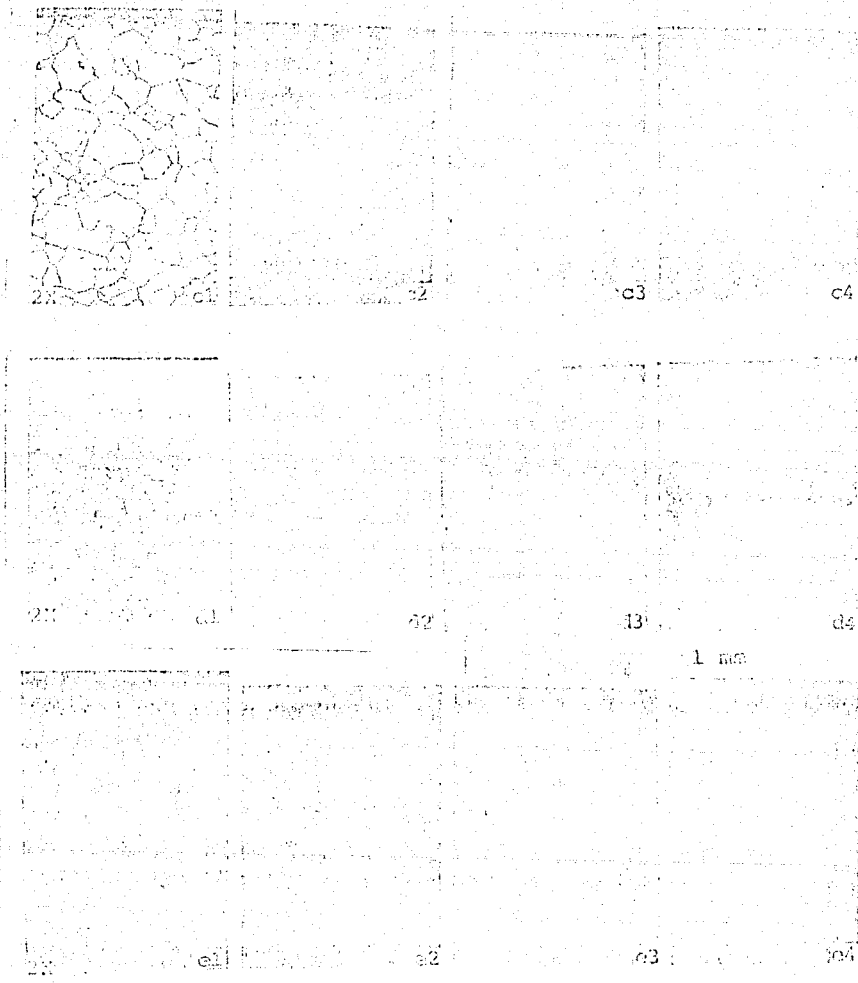


FIGURA 4.4 (cont) METALOGRAFIA DE LOS ACEROS INOXIDABLES 316H, 321H Y 347H SIN CARBURIZAR (1) Y CARBURIZADOS 2,4 Y 10 HORAS A 1000°C (2)(3)(4).

En la figura 4.5 se presenta a bajos aumentos la metalografía de los aceros A) 304H, B) 310, C) 316H, D) 321H carburizados 10 horas a 1000°C y E) 347H carburizados a 1000°C durante 1) 2 horas, 2) 4 horas y 3) 10 horas, donde se puede apreciar más claramente la magnitud de la penetración del carbón en las muestras, así como las distintas zonas de los diferentes carburos precipitados.

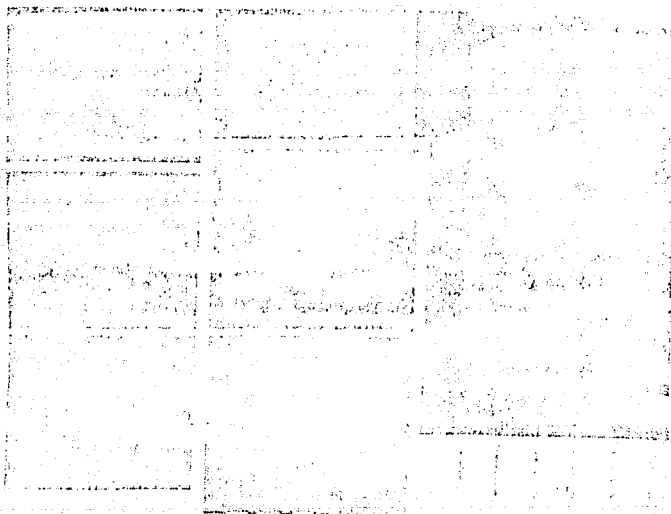


FIGURA 4.5 METALOGRAFIA EN BAJA MAGNIFICACION DE LOS ACEROS INOXIDABLES A) 304H, B) 310, C) 316H, D) 321H CARBURIZADOS 10 HORAS Y E) 347H CARBURIZADO 1) 2hrs, 2) 4hrs y 3) 10hrs a 1000°C.

4.1.2 ANALISIS ELEMENTAL DE CARBON

En la tabla 4.1 se presentan los resultados provenientes del análisis elemental de carbón relacionandos con el área transversal o de flujo de carbón hacia el acero para cada tiempo de carburización a 1000°C.

	TIEMPO DE CARBURIZACION		
	2 HORAS	4 HORAS	10 HORAS
SA213-TP 304H	9.2	9.9	19.2
SA213-TP 310	4.8	5.4	9.6
SA213-TP 316H	8.7	12.9	19.4
SA213-TP 321H	5.2	9.4	22.1
SA213-TP 347H	11.6	13.7	24.8

TABLA 4.1 CARBON ABSORBIDO POR UNIDAD DE AREA TRANSVERSAL (mg/cm²) POR LOS ACEROS INOXIDABLES CARBURIZADOS A 1000°C DURANTE 2, 4 Y 10 HORAS.

4.1.3 PENETRACION DE CARBON Y PERFILES DE MICRODUREZA

En la tabla 4.2 se presentan los datos de penetración de carbón para cada material en cada uno de los tiempos de carburización: las mediciones se realizaron en el metaloscopio con ayuda de la escala ocular que fue calibrada con un micrómetro.

	TIEMPO DE CARBURIZACION		
	2 HORAS	4 HORAS	10 HORAS
SA213-TP 304H	221	540	1120
SA213-TP 310	138	290	654
SA213-TP 316H	185	519	1237
SA213-TP 321H	172	532	1165
SA213-TP 347H	207	1063	IRREGULAR

TABLA 4.2 PENETRACION DE CARBON (u) EN LOS ACEROS SOMETIDOS A CARBURIZACION A 1000°C DURANTE 2, 4 Y 10 HORAS.

En la figura 4.6 se presentan los perfiles de microdureza de los cinco aceros carburizados durante 2 horas a 1000°C.

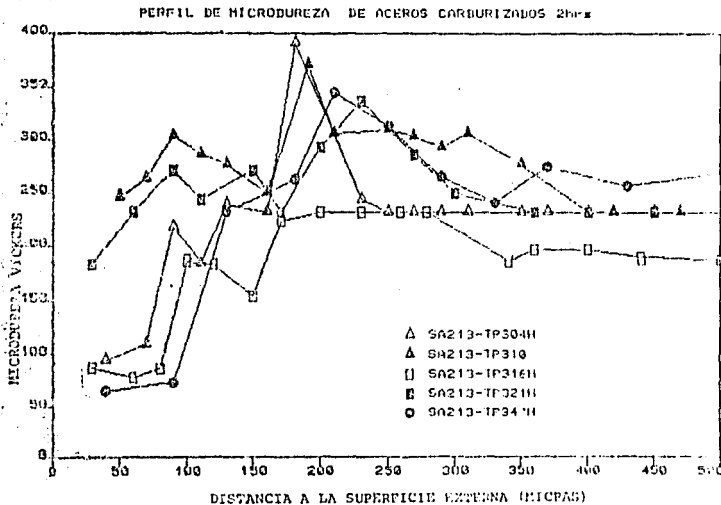


FIGURA 4.6 PERFIL DE MICRODUREZA DE LOS ACEROS INOXIDABLES CARBURIZADOS A 1000°C DURANTE 2 HORAS.

Con el fin de observar la relación entre la microdureza con la formación de los diferentes carburos en la tabla 4.3 se presentan para los aceros 310 y 321H las longitudes de las capas de los diferentes carburos que se formaron durante el tratamiento de carburización de 10 horas a 1000°C y 200 horas a 600°C, en la figura 4.7 se muestran los perfiles de microdureza de estos aceros.

	ACERO INOXIDABLE SA213-TP	
	310	321H
1era Capa	0 - 110	0 - 190
2da Capa	110 - 520	190 - 770
3era Capa	520 - 670	770 - 1110

TABLA 4.3 LONGITUD DE LAS DIFERENTES CAPAS (μ) DISTINTOS TIPOS DE CARBURS PRECIPITADOS EN LOS ACEROS 310 Y 321H CARBURIZADOS 10 HORAS A 1000°C.

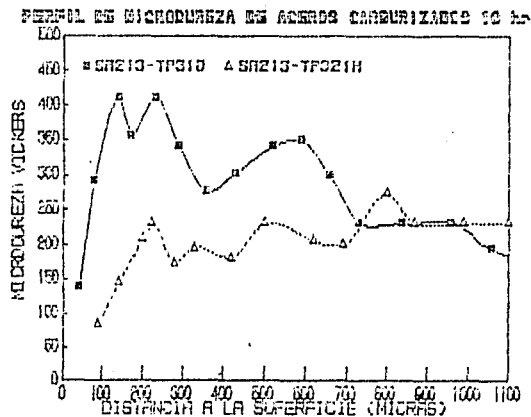


FIGURA 4.7 PERÍL DE MICRODUREZA DE LOS ACEROS INOXIDABLES CARBURIZADOS A 1000°C DURANTE 10 HORAS.

En la figura 4.8 se presenta la metalografía del acero 304H carburizado 10 horas a 1000°C, se puede apreciar las marcas del perfil de microdureza vickers realizado.

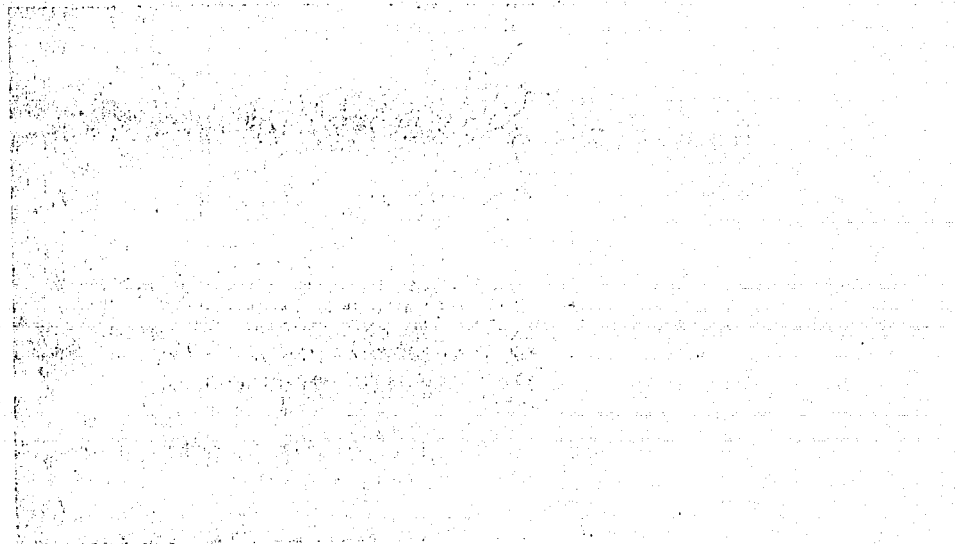


FIGURA 4.8

4.1.4 CATALIZADORES

En la tabla 4.4 se presentan los resultados obtenidos en la carburización del acero SA213-TP304H a 650°C por los diferentes agentes carburizantes descritos en la tabla 2.2.

RESULTADOS DE LA CARBURIZACIÓN DEL ACERO 304 H REALIZADA A 650°C DURANTE 1000 HORAS POR DIFERENTES AGENTES CARBURIZANTES

AGENTE CARBURIZANTE	DIMENSIONES DE LA PROBETA (mm)	PESO INICIAL PI DE LA PROBETA (gr)	PESO FINAL PF DE LA PROBETA (gr)	AP-PF-PI (mg)	AREA INICIAL DE LA PROBETA (cm ²)	AP/A (mg/cm ²)	PENETRACION MAXIMA (micras)	OBSERVACIONES
A	15.05x10.05x3.65	4.4595	4.4504	30.9	4.65735	65.4		Superficie rugosa No se observó ataque
A	13.40x10.05x3.70	3.9103	3.9629	-24.1	4.42570	65.4	300	Sup. rugosa, pérdida de peso debido a ataque
B	15.35x10.50x3.75	4.5102	4.5111	-5.1	5.16223	-1.0	80	
B	13.50x10.00x3.75	5.2054	5.2700	-7.4	5.56250	-1.3		
C	15.05x 9.95x3.55	4.5335	4.5157	+2.1	4.99595	40.4		Superficie uniforme
C	14.85x 9.90x3.75	4.4110	4.4120	+1.0	4.79765	10.2	150	No se observa ataque
D	13.75x 9.95x3.60	3.9321	3.9479	+15.6	4.44965	13.5	100	Sup. muy rugosa
D	15.65x 9.95x3.65	4.5774	4.5963	+10.9	4.90315	11.0		Penetración en caso regular
E	16.10x10.05x3.55	4.5989	4.6450	+55.3	5.07110	+10.9		Sup. muy rugosa, zona de mayor penetración
E	14.30x10.00x3.60	4.0543	4.1420	+77.0	4.63630	+16.0	320	Ataque atacado.
F	14.15x 9.75x3.75	4.1629	4.1962	+20.3	4.55175	16.2	270	Sup. muy rugosa, de mayor penetración está atacada
F	16.10x 9.90x3.60	4.5660	4.6003	+33.5	5.02840	16.7		
G	15.65x10.05x3.65	4.6191	4.6606	+41.5	5.02175	18.3		Sup. muy rugosa
G	13.95x 9.95x3.75	4.1764	4.2110	+37.6	4.53315	18.3	250	Penetración irregular

TABLA 4.4 RESULTADOS DE LA CARBURIZACIÓN DEL ACERO 304H REALIZADA A 650°C DURANTE 1000 HORAS CON LOS DIFERENTES AGENTES CARBURIZANTES DE LA TABLA 3.2.

La ganancia en peso por carburización obtenida en cada agente carburizante se presenta en la figura 4.9. La caracterización metalográfica de la penetración de carbón con cada agente carburizante se presenta en la figura 4.10.

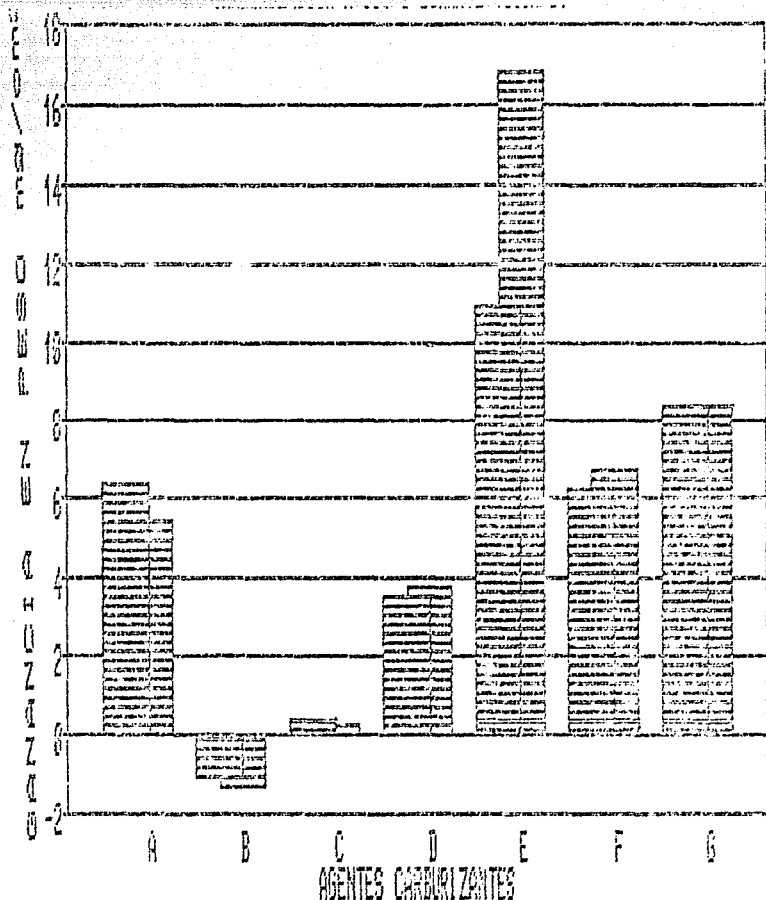


FIGURA 4.9 GANANCIA EN PESO POR CARBURIZACION DEL ACEPO 304H REALIZADA A 650°C DURANTE 1000 HORAS CON LOS AGENTES CARBURIZANTES DE LA TABLA 3.2.

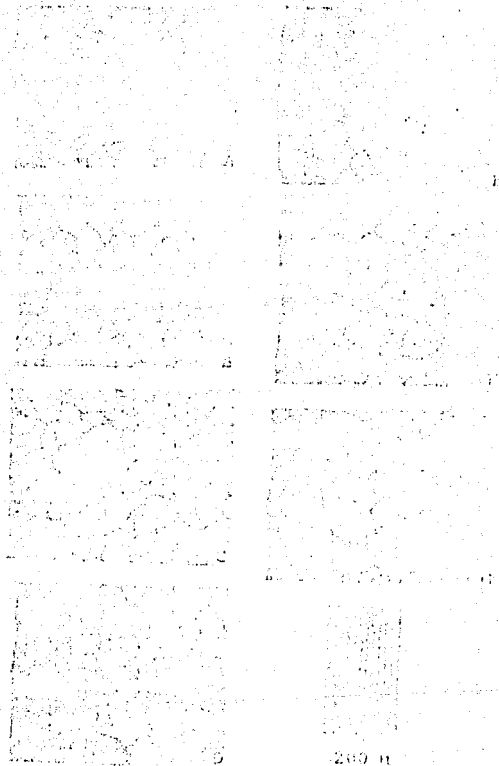


FIGURA 4.10 CARACTERIZACION METALOGRAFICA DE LA PENETRACION DE CARBON CON CADA AGENTE CARBURIZANTE DE LA TABLA 3.2.

4.2 RELACION OXIDACION-CARBURIZACION

4.2.1 OXIDACION ISOTERMICA

En la figura 4.11 se presenta la ganancia en peso en aire estático a 650°C durante 500 horas de los aceros inoxidable no carburizados sometidos a un tratamiento térmico previo similar al de carburización.

OXIDACION 500hrs. 650 C. SIN CARBURIZAR.

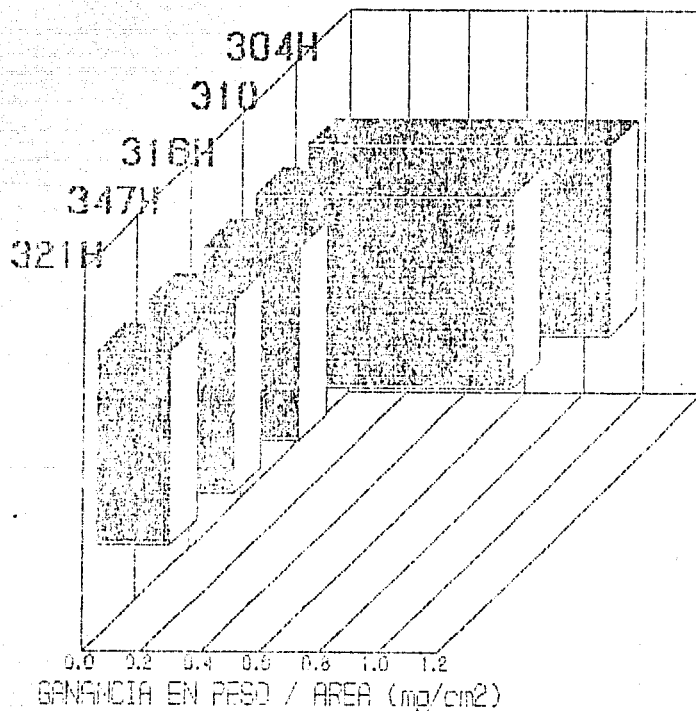


FIGURA 4.11 GANANCIA EN PESO POR OXIDACION EN AIRE ESTATICO A 650°C DE LOS ACEROS INOXIDABLES NO CARBURIZADOS.

Con el objeto de ilustrar el efecto de la carburización sobre la oxidación en aire estático, se presentan para diferentes tiempos de carburización a 1000°C. en los gráficos de la figura 4.12, la ganancia en peso por carburización de cada probeta, así como la oxidación resultante en cada una de ellas.

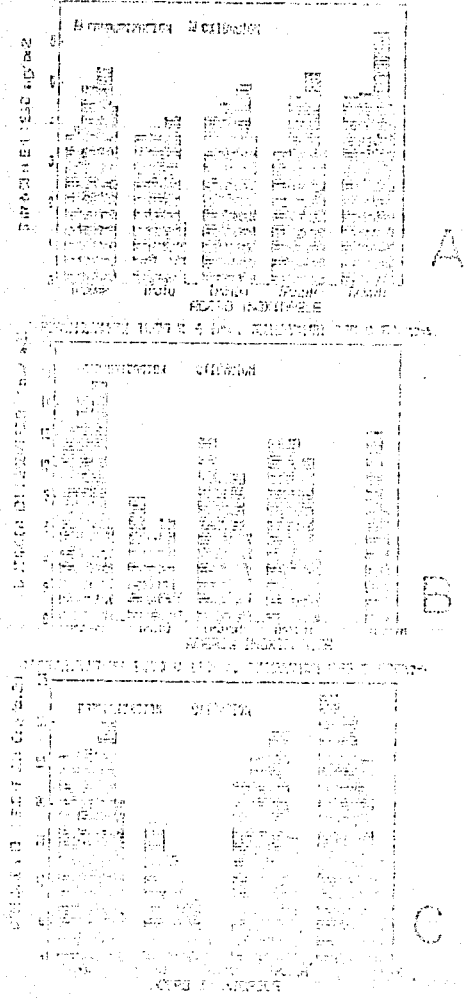


FIGURA 4.12

En la figura 4.13 b,c y d se presenta la correlación encontrada entre la ganancia en peso por oxidación y la cantidad de carbón absorbido por los aceros para cada tiempo de carburización; en a) se muestra la superposición de las tres.

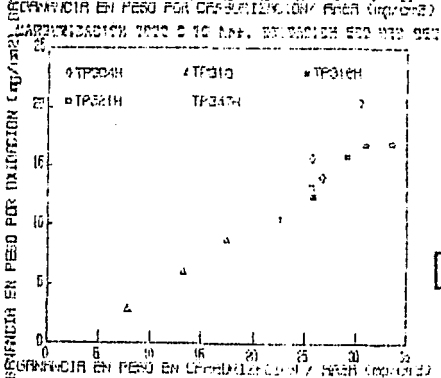
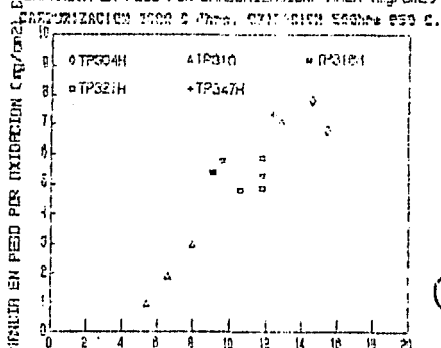
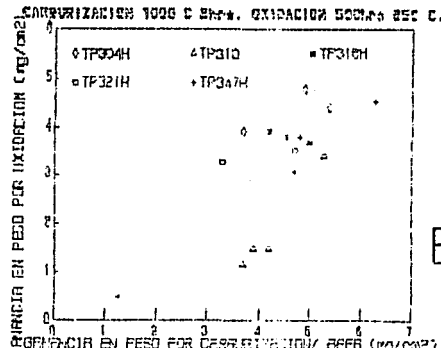
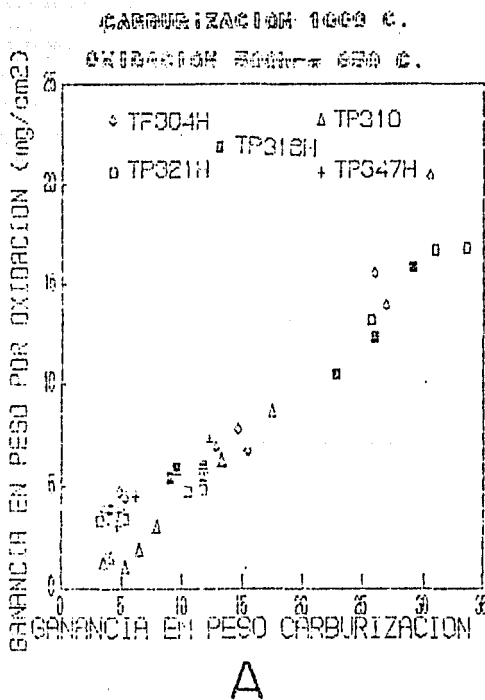


FIGURA 4.13

En la figura 4.14 se observan los productos de la oxidación de las muestras carburizadas de cada material sometidos a los diferentes tiempos de carburizado. Se observa un notable incremento en cantidad de los diferentes productos de oxidación de los aceros A) 304H, B) 310, C) 316H Y D) 321H al aumentar el tiempo de carburización 1) 2 horas, 2) 4 horas y 3) 10 horas.

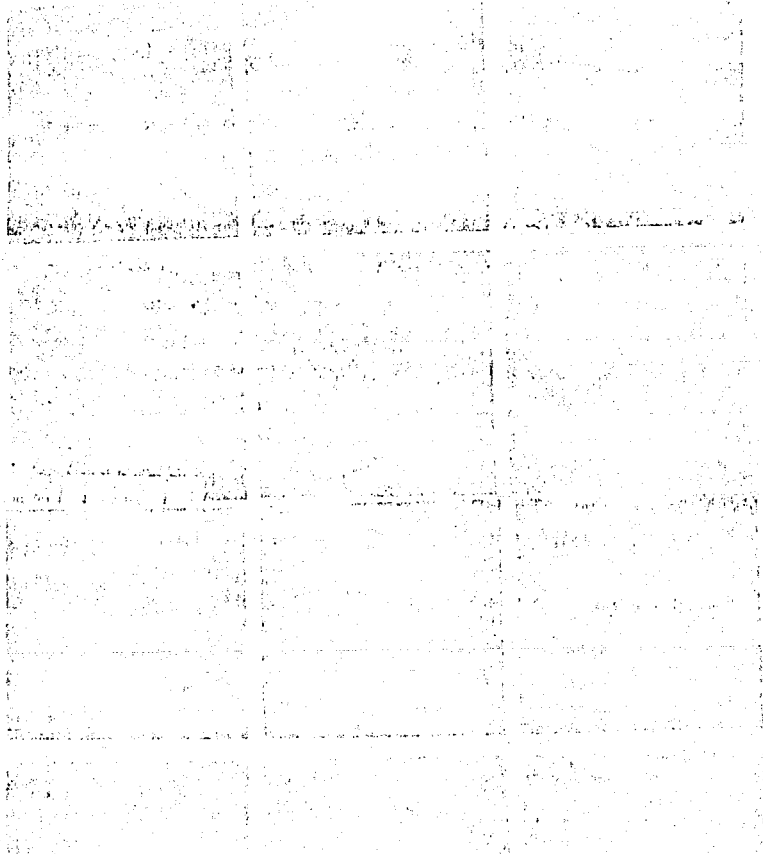


FIGURA 4.14

En la figura 4.15 se presenta un acercamiento de los productos de oxidación del acero 304H carburizado 4 horas.



FIGURA 4.15.

4.2.2 CINETICA DE OXIDACION

En la tabla 4.5 se presentan los resultados de ganancia en peso de las muestras que fueron sometidas a oxidación en aire estático a 650°C a diferentes tiempos y que previamente fueron carburizadas durante 10 horas a 1000°C.

CINETICA DE LA OXIDACION DE ACIROS CARBURIZADOS
OXIDACION EN AIRE ESTATICO A 650°C

Acero	Tiempo de Oxidación	Ganancia en peso por Carburización (mg/cm ²)	Ganancia en peso por Oxidación (mg/cm ²)	Ganancia total en peso (Carburización + Oxidación) (mg/cm ²)
304	125	32.7	13.2	45.9
304	125	31.4	15.3	46.7
304	250	29.1	15.4	44.5
304	500	30.6	20.5	51.2
316	125	27.3	11.7	38.9
316	250	26.7	11.3	38.0
316	375	27.6	12.2	39.8
316	500	29.2	15.9	45.0
321	250	29.0	13.5	42.5
321	375	30.1	14.3	44.4
321	375	28.0	12.2	40.2
321	500	25.8	13.2	38.9
310	125	8.9	2.7	11.6
310	250	14.0	5.6	19.6
310	375	7.7	2.5	10.2
310	500	7.9	2.9	10.8

TABLA 4.5

4.2.3 OXIDACION CON CICLADO TERMICO

En la figura 4.16 se presentan los resultados de oxidación isotérmica y con ciclado térmico de las probetas no carburizadas.

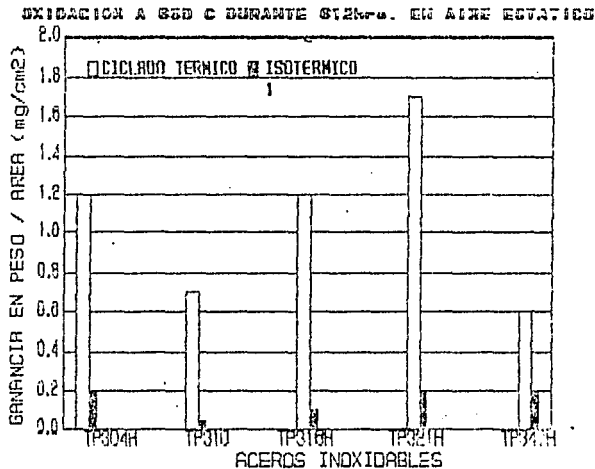
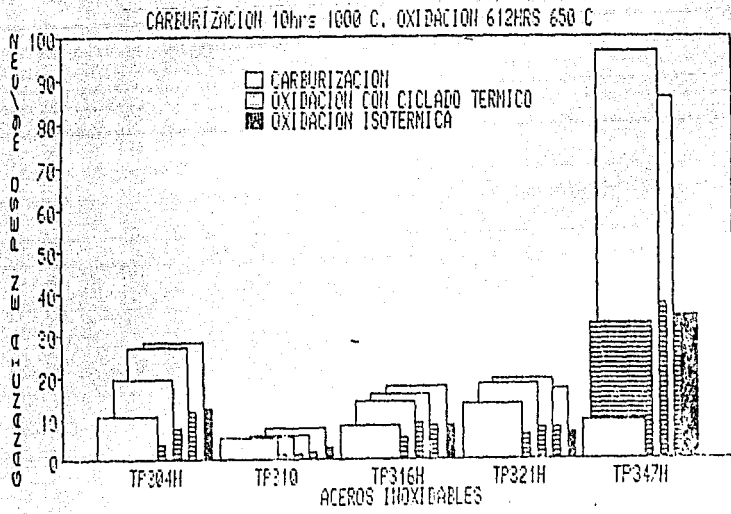
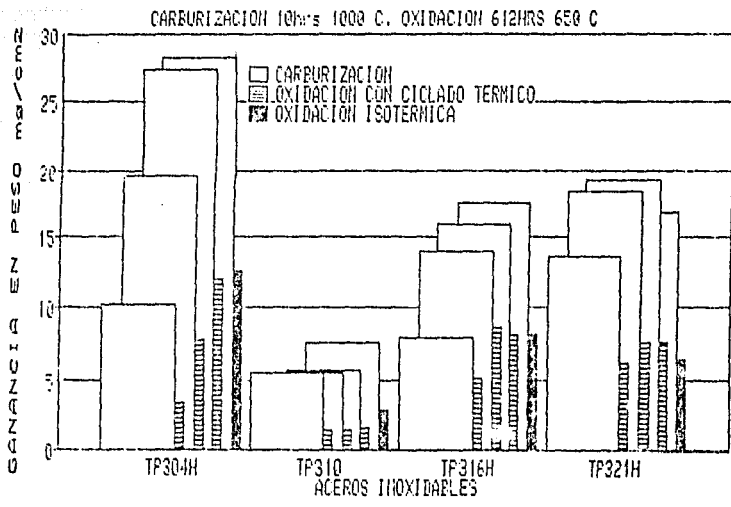


FIGURA 4.16

En la figura 4.17a) se indica la cantidad de oxidación presentada por los cinco aceros tanto para condiciones isotérmicas como bajo condiciones de ciclado térmico, además se indica la cantidad de peso ganado en la carburización previa de cada muestra; en b) se presentan únicamente los resultados de los aceros 304H, 310, 316H y 321H a fin de visualizar mejor las diferencias entre estos aceros ya que la escala es menor. Por último en los gráficos de la figura 4.18 se muestra la correlación entre la ganancia en peso total y la cantidad de carbón absorbida por los aceros inoxidables oxidados con ciclado térmico.

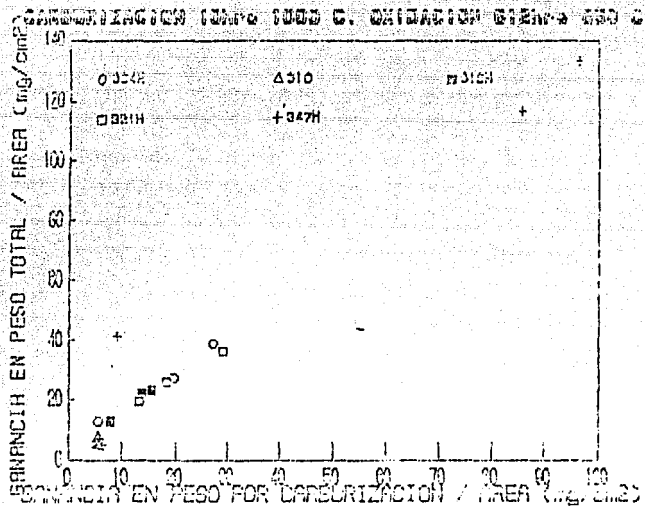


A

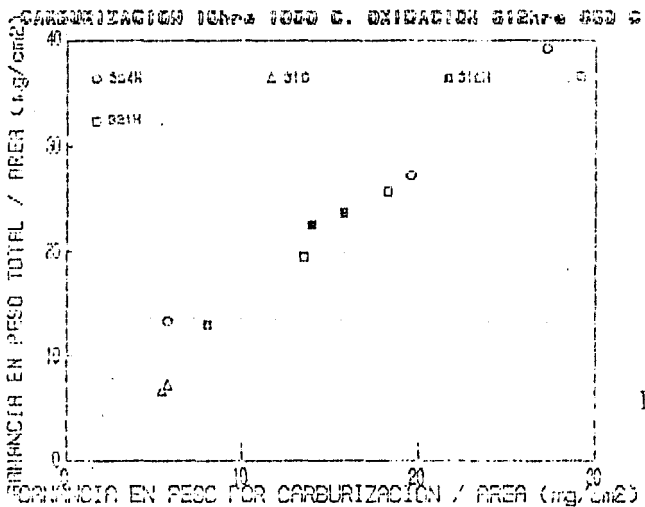


B

FIGURA 4.17 EFECTO DEL CICLADO TECNICO SOBRE LA OXIDACION DE LOS ACEROS INOXIDABLES CARBURIZADOS.



A



B

FIGURA 4.18 CORRELACION ENTRE LA GANANCIA EN PESO TOTAL Y LA CANTIDAD DE CARBON ABSORBIDO POR LOS ACEROS INOXIDABLES OXIDADOS CON CICLADO TERMICO.

4.3 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION

En esta sección se presentan los resultados obtenidos del estudio de algunos de los aceros carburizados y no carburizados. La nomenclatura utilizada en las micrografías indica el tipo de imagen mostrada, a continuación se describe su significado:

CC: Técnica de Campo Claro que consiste en la formación de imágenes utilizando el haz de electrones transmitido a través de la muestra.

CO: Técnica de Campo Oscuro que consiste en la formación de imagen utilizando algún haz difractado por alguna fase cristalina de la muestra.

PD: Patrón de Difracción de electrones.

EZ: Eje de Zona del patrón de difracción

Además, en las micrografías aparecen las denominaciones a_1, \dots, a_n ; b_1, \dots, b_n , las cuales etiquetan cada micrografía dentro de una figura. La magnificación se ha indicado con una línea negra en fondo blanco, cuya longitud corresponde al equivalente que según se exprese después de la palabra escala, aparece en la figura.

4.4.1 ACERO INOXIDABLE 304H

NO CARBURIZADO

En la figura 4.19 se presenta la documentación del estado de precipitación de este acero sin carburizar: en términos generales se observó únicamente la precipitación de carburos $M_{23}C_6$ de estructura cúbica centrada en las caras (grupo espacial $Fm\bar{3}m$) orientados cubo a cubo con la matriz. El parámetro de red medido fue aproximadamente de: $a = 10.8 \pm 0.1 \text{ \AA}$

En las fotografías al...a4 se presentan imágenes del aspecto general de este tipo de carburos en límites de grano y a5) es un patrón típico de estos carburos con reflexiones de la matriz. En b) se muestra un aspecto general de precipitación en falla de apilamiento. En las figuras c1) y c2) se presentan las imágenes de campo claro y campo oscuro de una partícula aislada $M_{23}C_6$ en el interior de grano y c3) es un patrón de difracción de esta partícula; c4) es la imagen de campo claro de otra partícula aislada y en c5) se presenta un patrón de difracción de esta partícula, donde los puntos más intensos corresponden a la matriz austenítica. En d) se muestran las imágenes de campo claro y campo oscuro de una dispersión fina de estos mismos carburos.

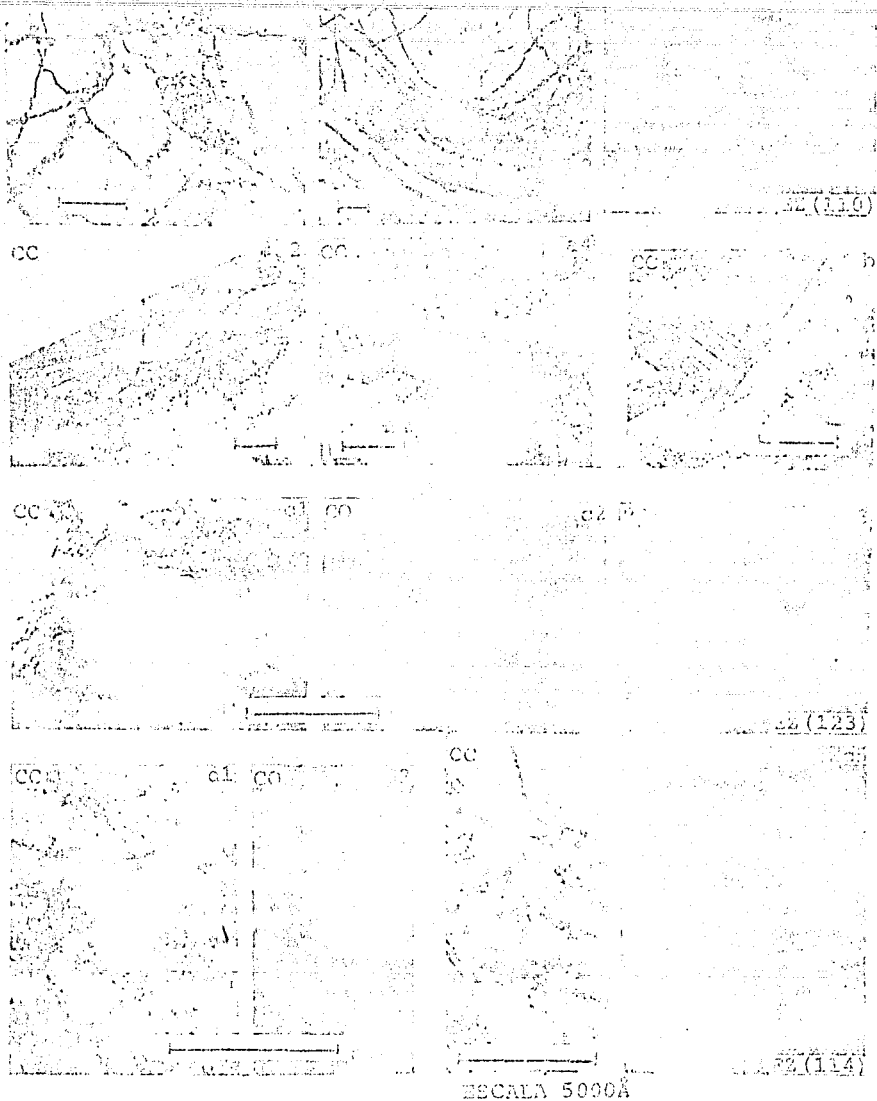


FIGURA 4.19 DOCUMENTACION POR M.E.T. DEL ESTADO DE PRECIPITACION DEL ACERO SA213-TP304H SIN TRATAMIENTO DE CARBURIZACION. a) y b) ASPECTO GENERAL DE CARBUROS $M_{23}C_6$ EN LIMITES DE GRANO. c) PARTICULAS AISLADAS DE $M_{23}C_6$. d) SE PRESENTA UNA DISPERSION FINA DE CARBUROS DE $M_{23}C_6$.

4.4.2 ACERO INOXIDABLE 310

NO CARBURIZADO

En la figura 4.20 se presenta la documentación del estado de precipitación de este acero sin carburizar. Se observó únicamente la presencia del carburo $M_{23}C_6$ con diferentes morfologías. El parámetro de red medido de este carburo en este acero fue de aproximadamente: $a = 10.8 \pm 0.09 \text{ \AA}$.

En la fotografía a) se puede observar la unión de tres límites de grano y la precipitación de $M_{23}C_6$ tanto en ellos como en el interior. En b1) se presenta un aspecto general, b2) es un acercamiento de una zona de b1) donde se observa la unión de varios límites de grano y en b3) se observa el patrón de difracción de $M_{23}C_6$ en límite de grano. En c) se presenta un aspecto general en el interior de grano. En d1) y d2) se presenta la precipitación de $M_{23}C_6$ en los alrededores de los límites de grano y se puede observar la presencia de precipitados con forma alargada. d3) es la imagen de campo oscuro de d2) y se observa que uno de los granos no está difractando. En e) se presenta la caracterización de los carburos $M_{23}C_6$ alargados; e1) y e2) son imágenes de campo claro y campo oscuro de los mismos, e3) es un patrón de difracción de los carburos $M_{23}C_6$ de forma alargada.

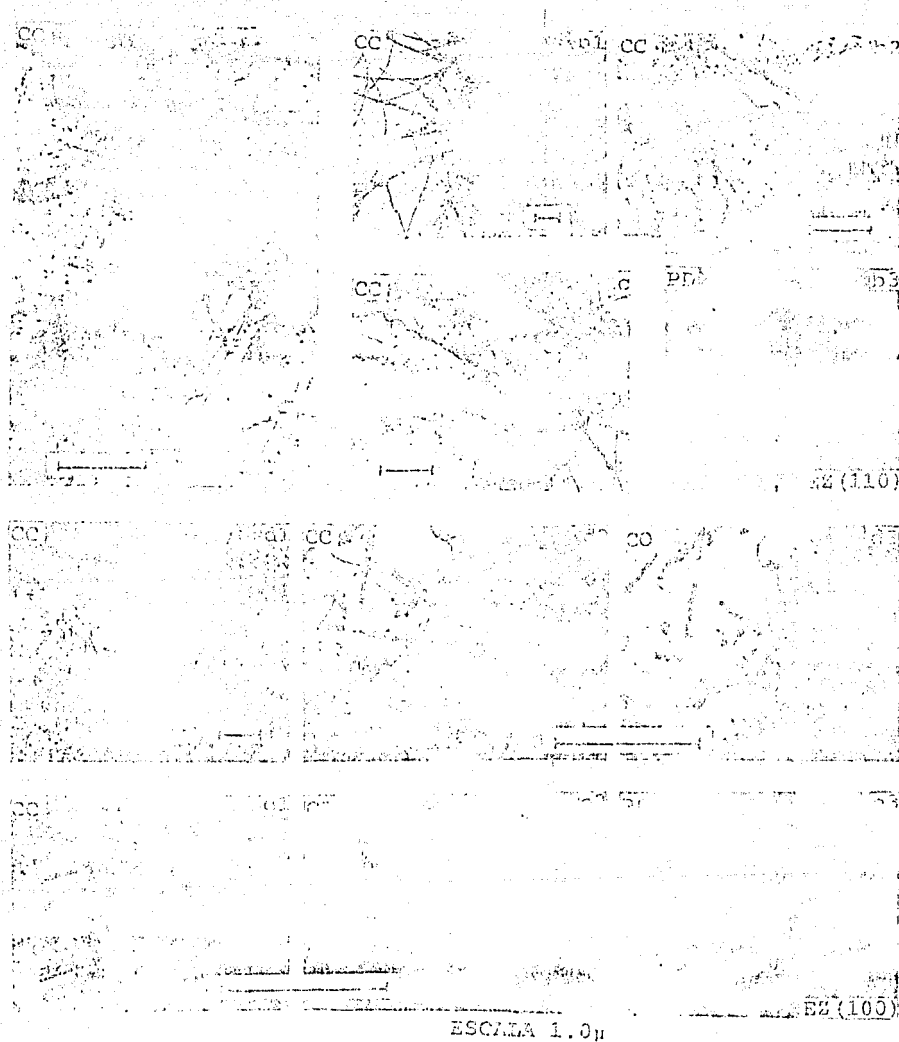


FIGURA 4.20 DOCUMENTACION POR M.E.T. DEL ESTADO DE PRECIPITACION DEL ACERO SA213-IP310 SIN TRATAMIENTO DE CARBURIZACION. a), b) y c) ASPECTO GENERAL DE LOS CARBUROS DEL TIPO $M_{23}C_6$ d) Y e) SE APRECIAN CARBUROS DEL TIPO $M_{23}C_6$ DE FORMA ALARGADA.

CARBURIZADO 2 HORAS A 1000°C

En la documentación del estado de precipitación del acero 310 carburizado 2 horas que se presenta en la figura 4.21 se observaron únicamente carburos $M_{23}C_6$ de diferentes morfologías y tamaños. En este caso el parámetro de red medido del carburo $M_{23}C_6$ fue: $a = 10.8 \pm 0.11 \text{ \AA}$.

En a1) se presenta la imagen de campo claro de un aspecto general del estado de precipitación; a2) es la imagen de campo oscuro de a1 y se observan líneas que se asemejan a líneas de esfuerzo entre los precipitados. b1) y b2) son las imágenes de campo claro y campo oscuro de un precipitado $M_{23}C_6$ aislado con un arreglo periódico de dislocaciones a su alrededor. En c1) y c2) se presenta la imagen de campo claro de otro carburo $M_{23}C_6$ aislado y su patrón de difracción. En d1, d2 y d3 se presentan imágenes de carburos $M_{23}C_6$ de gran tamaño.

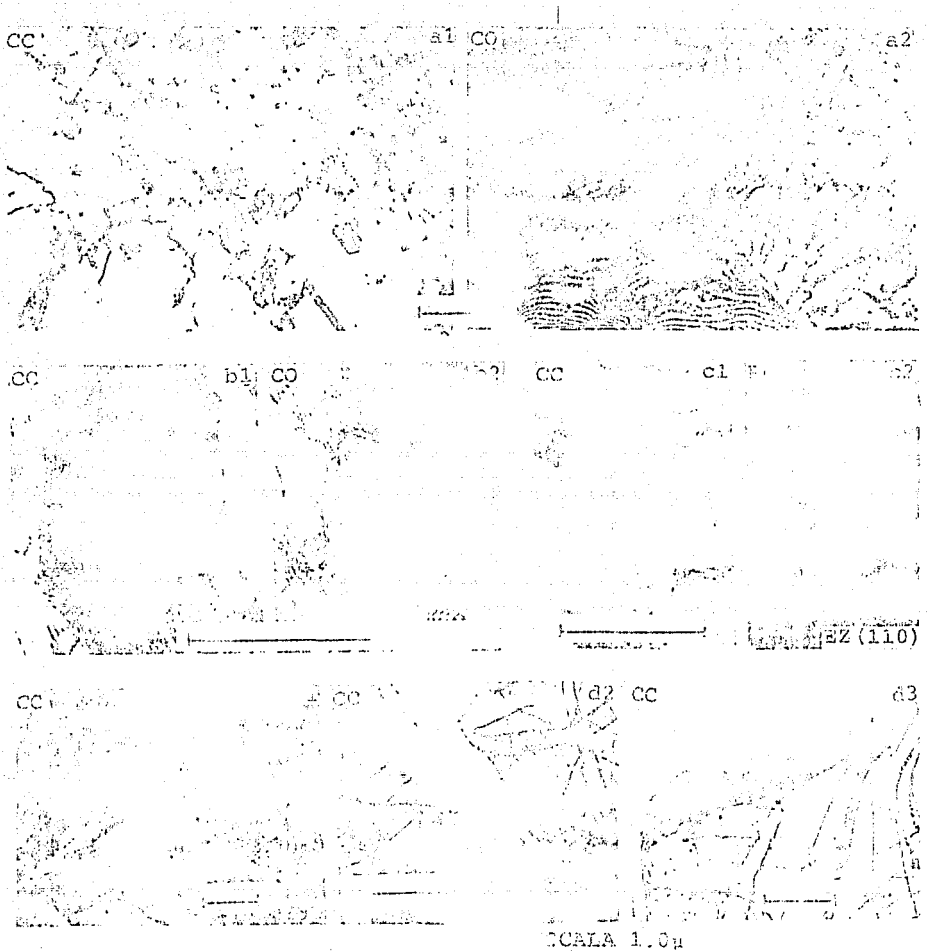


FIGURA 4.21 DOCUMENTACION POR M.E.T. DEL ESTADO DE PRECIPITACION DEL ACERO SA213-TP310 CARBURIZADO 3 HORAS A 1000°C. a) ASPECTO GENERAL MOSTRANDO CARBUROS DEL TIPO $M_{23}C_6$ b),c) y d) DETALLE DE ALGUNOS CARBUROS DEL TIPO $M_{23}C_6$.

4.4.3 ACERO INOXIDABLE 316H

NO CARBURIZADO

En la figura 4.22 se presenta la documentación del estado de precipitación de este acero sin carburizar. Se observaron solamente carburos $M_{23}C_6$ con distintas morfologías en las diferentes zonas. El parámetro de red medido del carburo $M_{23}C_6$ fue en este caso: $a = 10.8 \pm 0.16 \text{ \AA}$.

En la fotografía a1) se presenta un aspecto general de este material donde se puede observar una gran cantidad de precipitados en el límite de grano y a sus alrededores; a2) y a3) son las imágenes de campo claro y campo oscuro de un acercamiento de a1). En b1) se aprecia la unión de tres límites de grano. b2) es un acercamiento de b1) y se observan los $M_{23}C_6$ con diferentes morfologías y tamaños en los límites de grano y a sus alrededores; en b3) se presenta la precipitación de estos carburos en límite de grano y en el interior, y b4) es el patrón de difracción de la zona que se presenta en b3). En c1) y c2) se presentan las imágenes de campo claro y campo oscuro de carburos $M_{23}C_6$ de forma alargada y en c3) y c4) se observa un acercamiento de un $M_{23}C_6$ alargado en diferentes orientaciones junto a una falla de emparejamiento.

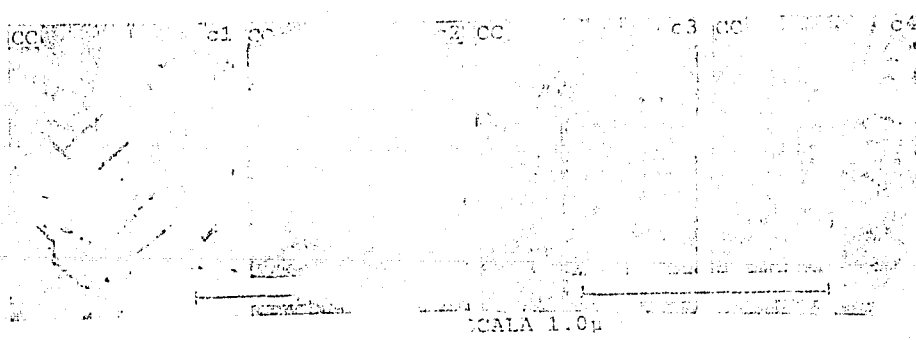
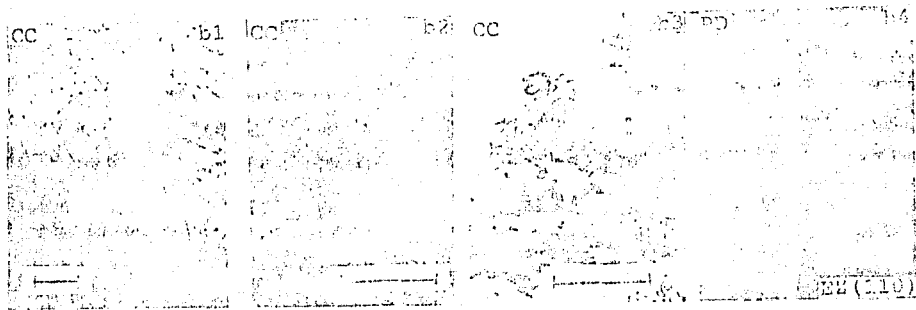
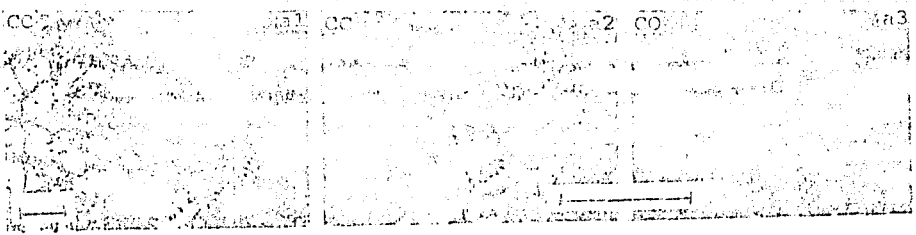


FIGURA 4.22 DOCUMENTACION POR M.E.T. DEL ESTADO DE PRECIPITACION DEL ACERO SA213-TP316H SIN TRATAMIENTO DE CARBURIZACION. a) y b) ASPECTO GENERAL DE CARBUROS $M_{23}C_6$ EN INTERIOR Y LIMITES DE GRANO. c) CARBUROS $M_{23}C_6$ DE FORMA ALARGADA.

4.4.4 ACERO INOXIDABLE 321H

NO CARBURIZADO

En la documentación del estado de precipitación de este acero sin carburizar que se presenta en la figura 4.23 se encontraron precipitados tanto del tipo $M_{23}C_6$ (ya descrito anteriormente) en límites de grano y carburos del tipo MC únicamente en el interior de los granos con estructura cúbica centrada en las caras (grupo espacial $Fm\bar{3}m$) que no estaban orientados cubo a cubo con la matriz. El parámetro de red medido de los carburos $M_{23}C_6$ fue: $a = 10.7 \pm 0.14$ Å, mientras que el parámetro medido de los carburos MC fue: $a = 4.4 \pm 0.03$ Å. En a1) y a2) se presentan las imágenes de campo claro y campo oscuro de un aspecto general del material, donde se puede apreciar una gran cantidad de dislocaciones presentes; a3) muestra el aspecto general de otra zona. En b1) y b2) se presentan diferentes límites de grano con carburos $M_{23}C_6$ cuyo patrón de difracción se presenta en b3). En c1...c4 se presentan respectivamente el campo claro y campo oscuro de dos carburos MC, c5 es otro MC, c6 y c7 son patrones de difracción de las partículas anteriores donde se aprecia que no existe una orientación cubo a cubo de estos precipitados con la matriz.

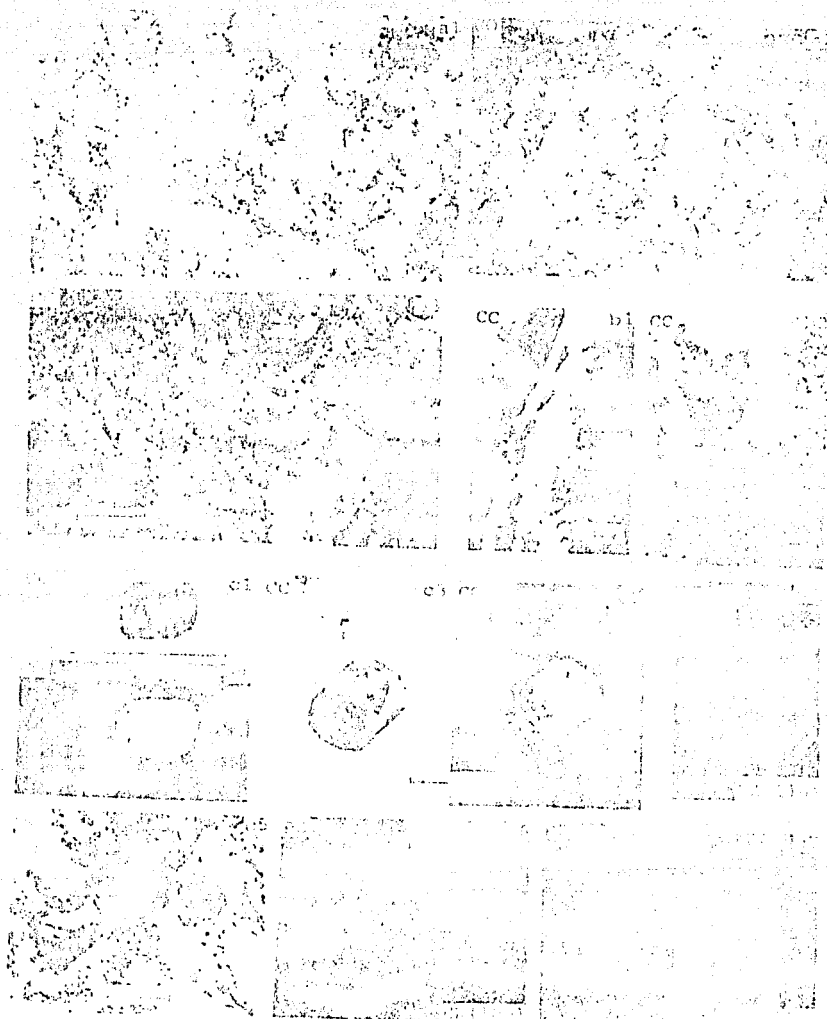


FIGURA 4.23 DOCUMENTACION POR M.E.T. DEL ESTADO DE PRECIPITACION DEL ACERO SA213-TP321H SIN TRATAMIENTO DE CARRURIZACION. a) ASPECTO GENERAL b) CARBUROS DEL TIPO $M_{23}C_6$ EN LIMITE DE GRANO. c) CARBUROS AISLADOS DEL TIPO MC.

En la figura 4.24 se presenta el aspecto general del material y se documenta una macula que se observó. En a2) se presenta la imagen de campo claro de la macula, a1) y a3) son las imágenes de campo oscuro con condiciones de difracción diferentes: a1) es el campo oscuro que se presenta con el haz difractado de la banda y a3) es el campo oscuro que se presenta con el haz difractado del resto del material; en a4) se presenta el patrón de difracción que presentaba el resto del material mientras que el patrón que se presenta en a5) incluye las reflexiones de la banda.

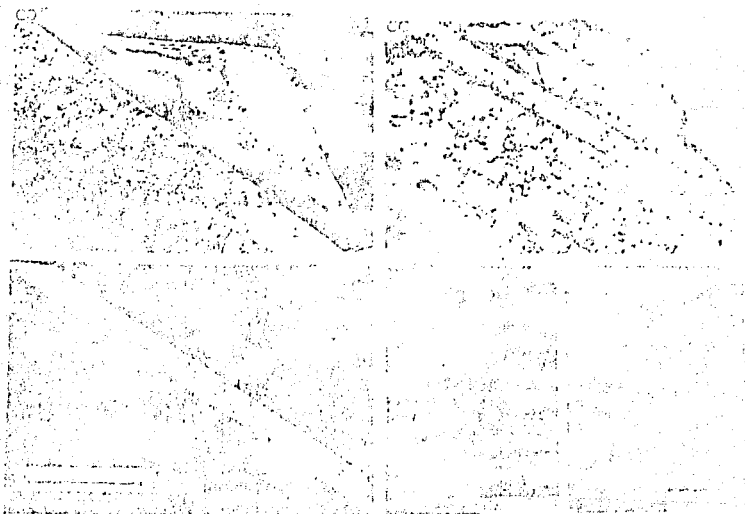


FIGURA 4.24

DISCUSION DE RESULTADOS

5.1 CARRURIZACION

5.1.1 RESISTENCIA A CARRURIZACION

En la figura 4.1, se comparan los aceros carburizados 10 horas a 1000°C. En ella se observa el ataque experimentado por el acero 347H por el fenómeno "metal dusting" que consiste en la degradación del material por una severa carburización que provoca la grafitización del material (44). En la secuencia de las muestras del acero 347H se observa en la muestra carburizada 4 horas un inicio de este ataque. Respecto a la razón del desarrollo de este fenómeno sólo en este acero no es muy clara, y tomando en cuenta que la composición de este acero está dentro de las especificaciones y que los otros aceros carburizados bajo las mismas condiciones son muy similares, es de suponerse que el elemento estabilizador de este acero (Nb) ya sea por propias características o por la cantidad en que se encuentra presente, modifique la estructura del material de tal forma que: aumente la solubilidad del carbón en la matriz o que aumente sustancialmente el proceso de difusión del carbón en el acero o ambos parámetros.

En la figura 4.2 se observa claramente la mayor resistencia a la carburización del acero 310 (30Cr20Ni) con respecto a la exhibida por los otros aceros del tipo 18-8, entre los cuales a excepción del 347H las diferencias son pequeñas. El comportamiento del acero 310 puede estar relacionado con su mayor contenido de cromo, el cual es el elemento clave, ya que participa en un mecanismo formador de películas de óxido que protegen al acero de la penetración masiva de carbón (15).

En la figura 4.5 se aprecia que la penetración de carbón y la extensión de cada capa de los distintos carburos son muy uniformes.

5.1.2 ANALISIS ELEMENTAL DE CARBON

Los resultados del análisis de carbón de las muestras carburizadas (tabla 4.1) coinciden en su tendencia con los resultados de la ganancia en peso de carbón de las muestras (figura 4.3).

5.1.3 PENETRACION DE CARBON Y PERFILES DE MICRODUREZA

Si se comparan los resultados de la figura 4.3c con las tablas 4.1 y 4.2 se observa que los resultados coinciden en su tendencia, esto es, a fin de comparar la resistencia a la carburización de este tipo de materiales se puede emplear alguna de las determinaciones utilizadas en este estudio.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Por otra parte, con las mediciones que se realizaron al respecto, se comprobó en forma contundente la relación que existe entre la microdureza del material con la cantidad de carbón absorbido durante la carburización. En términos generales los perfiles de microdureza determinados no reproducen los perfiles de microdureza de los tubos de caldera carburizados (figura 2.1), debido a que la carburización se realizó a 1000°C, lo que provocó la precipitación de carburos que sólo se presentan a muy altas actividades de carbón como M_3C_2 y M_7C_3 . Sin embargo en estas muestras carburizadas a 1000°C el perfil de microdureza en la zona de precipitación de $M_{23}C_6$ es semejante en su tendencia a los que se presentaron en los tubos de caldera, aún cuando la máxima dureza alcanzada es mucho menor a la que se ha determinado en los tubos de caldera carburizados.

En las muestras carburizadas durante 2 horas a 1000°C la zona de carburos $M_{23}C_6$ fue la más extendida (como se puede apreciar en la figura 4.4), iniciándose aproximadamente a 150 μ de la brilla externa y como se puede observar en la figura 4.6 el perfil de microdureza aproximadamente a partir de 150 μ se asemeja mucho a los de las zonas carburizadas de los tubos de caldera (figura 1.2).

Si se observa la metalografía de los aceros carburizados durante 10 horas se aprecia que la zona carburizada está dividida en tres capas que, de acuerdo con lo reportado en la literatura (22,33,45), corresponden a los carburos M_3C_2 , M_7C_3 y $M_{23}C_6$ respectivamente de la pared externa

hacia el interior. En la tabla 4.3, se reporta la extensión de zona capa para los aceros 310 y 321H y si se compara esto con los perfiles de microdureza de la figura 4.7 se observa que donde existe una zona de transición entre capa y capa de carburos existe una sustancial modificación de microdureza, esto es atribuible tanto a la dureza en sí de cada carburo como a los cambios estructurales que sufre la matriz por la precipitación de cada tipo de carburo.

5.1.4 CATALIZADORES

En la tabla 4.4 y en la figura 4.9 se puede apreciar que, en algunos casos, los constituyentes de los depósitos en determinada estequiometría catalizan igual o en forma mayor la carburización que el mismo catalizador industrial; cabe resaltar que la prueba se realizó a una temperatura muy cercana a la temperatura de operación de los tubos del sobrecalentador y el hecho de que las mezclas de carbón con sulfato de sodio sólo y pentóxido de vanadio sólo, prácticamente no carburizaron las muestras, indica que existe un mecanismo catalítico entre el pentóxido de vanadio y el sulfato de sodio que acelera la carburización, por la probable formación de sustancias con un muy alto potencial corrosivo.

La pérdida de peso que se obtuvo con el agente carburizante que contiene Na_2SO_4 se debe a que el sulfato de sodio provocó una ligera corrosión al acero 304H, lo cual apantalla el efecto catalizador de carburización de este compuesto.

Por otra parte, el que la mezcla sintética F (que fue reportada como la más corrosiva para el acero 304W a 650°C)(46) sea la que perturba con el acero 304W indica que, junto con el poder catalítico que tenga la mezcla, la degradación del acero por el efecto corrosivo de la misma mezcla juega un importante papel como acelerador de la carburización.

Con respecto al óxido de magnesio, el cual es utilizado como aditivo del combustible de calderas que queman combustóleo con el propósito (entre otros) de modificar la adherencia de los depósitos formados en la zona de alta temperatura, debe notarse que aún cuando su efecto catalizador fue menor al del catalizador industrial, su magnitud es digna de tomarse en cuenta.

Si bien las mezclas empleadas contienen un muy alto porcentaje de carbón (60% en peso) porcentaje que está muy alejado del que se encuentra generalmente en los depósitos de caldera, hay que tomar en cuenta que bajo determinadas condiciones se pueden presentar sitios localizados donde existan microatmósferas con un alto contenido de carbón. Por otra parte, no se ha determinado el efecto de la presencia de gases como CO y CO₂ en la atmósfera y que también pudieran entrar en reacción con los depósitos de los tubos de caldera.

5.2 RELACION OXIDACION-CARBURIZACION

5.2.1 OXIDACION ISOTERMICA

En la figura 4.11 se observa el efecto estabilizador de los precipitadores de carburos como: Ti, Nb y Mo en los aceros 321, 347 y 316 respectivamente, ya que es significativa la diferencia en la velocidad de oxidación entre los aceros estabilizados y los no estabilizados (304 y 310); este efecto está relacionado con el fenómeno de sensibilización que se presentó en los aceros 304 y 310 al ser sometidos al tratamiento térmico similar al de carburización (10 horas a 1000°C y 300 horas a 600°C). La sensibilización consiste en la precipitación en los límites de grano del carbón que contiene el acero en forma de carburos $M_{23}C_6$ ricos en cromo, provocando un empobrecimiento de cromo en la matriz por lo que existe una menor protección de la capa de Cr_2O_3 en los límites de grano que se traduce en una mayor oxidación del material. Con la adición de elementos estabilizadores (que son fuertes formadores de carburos) se provoca la precipitación del carbón que contiene el acero en forma de carburos de los elementos estabilizadores como TiC, NbC o (MoFe)3C6 que permiten que el cromo permanezca en solución, de tal forma que no se crean zonas empobrecidas de cromo en donde la oxidación es mayor.

OXIDACION 500hrs. 650 C. EN AIRE ESTATICO

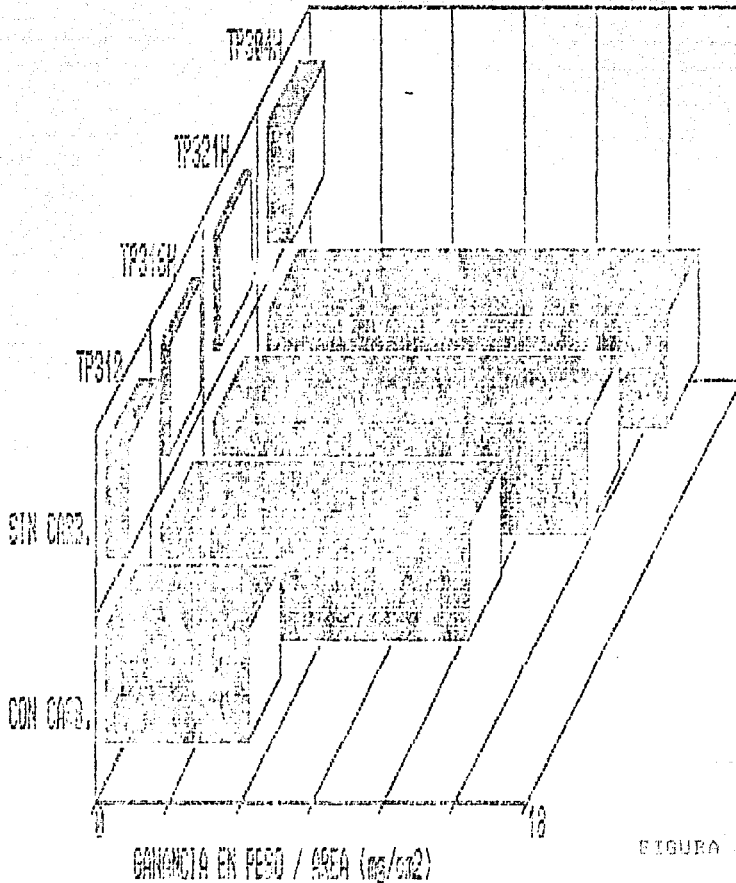


FIGURA 5.1.

En la figura 5.13 se aprecia la reproducibilidad de la prueba, así como el aumento de la ganancia en peso por oxidación a medida que aumenta la cantidad de carbón absorbido por la muestra; este hecho es un reflejo del empobrecimiento en cromo resultante de la

precipitación de carburos, ya que es conocido que estos aceros basan su resistencia a la oxidación en su concentración de cromo disponible para formar una capa de óxido rica en cromo que le confiera protección ante el medio ambiente oxidante. Esto se puede ver más claramente en la figura 5.1 en donde se comparan los resultados de la figura 4.11 y los promedios de la figura 4.12c. Así misma, se observa la diferencia tan significativa de casi dos órdenes de magnitud, entre la velocidad de oxidación de los materiales carburizados y los no carburizados.

Se encontró que la relación entre la velocidad de oxidación y la cantidad de carbón absorbido por el material en términos generales es una función lineal (figura 4.13). Así mismo, en el gráfico 4.13a se puede comparar la oxidación entre los materiales que absorbieron una cantidad de carbón similar como los 18-8 carburizados 4 hrs y el acero 310 carburizado 10 horas; se aprecia que la cantidad de oxidación es similar, es decir, que este no se afecta por el mayor contenido de cromo y níquel, este hecho permite concluir que en la oxidación de materiales carburizados, un mayor contenido de cromo y níquel es importante para evitar la penetración masiva del carbón, pero una vez carburizado, el contenido de estos elementos aleantes en pruebas de oxidación no tiene efecto significativo.

En las fotografías de la figura 4.14 se observa para cada acero, que la cantidad, el tipo y la morfología de los productos de oxidación está relacionada con la cantidad de carbón absorbido; en las muestras más carburizadas (con mayor tiempo de

carburización) se aprecia la presencia de una gran cantidad de óxido de hierro (óxido color rojo). Esto se debe a que la precipitación de carburos (principalmente de cromo) ha dejado a la parte superficial del material prácticamente sin cromo, causando que la capa de óxido esté constituida básicamente por óxido de hierro.

3.2.3 CINÉTICA DE OXIDACION

En los resultados de la tabla 4.5, se observa que no existe una tendencia definida de la relación entre la velocidad de oxidación y el tiempo de oxidación de los aceros carburados, de tal forma que la cantidad de carbón absorbido es el parámetro que determina la velocidad de oxidación de estos aceros, esto es, un material que está más carburado que otro se oxidará en la misma cantidad en menos tiempo.

3.3.3 OXIDACION CON CICLADO TERMICO

Con respecto al efecto del ciclado térmico sobre la oxidación de estos aceros inoxidables austeníticos, es conveniente señalar el comportamiento típico de un acero no carburado que es sometido a ciclado térmico (figura 4.16). Puede observarse que el ciclado causa mayores velocidades de oxidación que las desarrolladas en condiciones isotérmicas, lo cual es muy evidente en esta figura ya que llega a observarse una diferencia de hasta un orden de magnitud en su ganancia en peso. Esto ocurre debido a que disminuye la acción protectora de las películas de óxido desarrolladas por el acero al presentarse la

fractura y, en condiciones severas de ciclo térmico, el desprendimiento parcial de la película de óxido como resultado de la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica del metal y el óxido (19).

En contraste con lo anterior, la oxidación de aceros carburizados no exhibe diferencias significativas entre la ganancia en peso de las probetas sometidas a ciclo térmico y las que fueron sometidas a temperatura constante. Este resultado indica que el mecanismo de oxidación de aceros carburizados involucra velocidades de oxidación tan altas que enmascaran los efectos normalmente inducidos por el ciclo térmico (comparando las figuras 4.16 y 4.17 puede notarse la diferencia en los órdenes de magnitud entre la ganancia en peso por oxidación de los aceros carburizados y la de los no carburizados).

En la figura 4.17a se observa que los aceros del tipo 18-8 muestran un comportamiento bastante similar, con la notable excepción del acero 347H, el cual llegó a un nivel de carburización tal, que se presentó el fenómeno de 'metal dusting' (18,44). En el grupo de barras correspondiente a los resultados de este acero, se advierte que las probetas 1 y 4 sufrieron una oxidación similar a las otras dos, pero la altura de la barra que indica la cantidad de carbón absorbido muestra que aparentemente no es consistente con la de las otras dos probetas. La explicación de esta discrepancia está en el fenómeno de 'metal dusting' que degrada al material en un grado tal que se desprende porciones del material de la probeta, de

modo que esta pérdida de peso se convierte, en este caso, en una ganancia en peso por carburización aparentemente menor.

En la figura 4.10 se aprecia la relación lineal existente entre la ganancia total (oxidación-carburización) y la cantidad de carbón absorbido por la muestra. En el gráfico 4.10a se observa que los resultados del acero 347H son muy diferentes a los de los demás aceros, así como una discrepancia en la reproducibilidad de los resultados de este material, lo cual se debe a que este material presentó en el proceso de carburización el fenómeno de "metal ductino" como ya se explicó anteriormente.

5.3 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION

El acero inoxidable 304H envejecido durante 300 horas a 500°C presentó únicamente precipitados $M_{23}C_6$ en diferentes formas (en límite de grano, como partículas aisladas y en una dispersión fina en el interior de los granos), esto concuerda con lo reportado en la literatura (47,48), donde el carburo $M_{23}C_6$ es la fase estable en los aceros 18Cr2Ni no estabilizados.

De la misma manera el acero 310 bajo el mismo tratamiento sólo presentó la precipitación del carburo $M_{23}C_6$ pero con la diferencia de que se encontró en una mucho mayor proporción probablemente por el mayor contenido de cromo que tiene esta aleación. También es de considerarse la presencia de carburos de forma alargada y que la distribución en el tamaño de los carburos

$M_{23}C_6$ es uniforme.

En el estudio del acero inoxidable 316 carburizado durante 2 horas a $1000^{\circ}C$ y envejecido posteriormente a $600^{\circ}C$ durante 200 horas se observaron también carburos $M_{23}C_6$ pero con la diferencia de una gran dispersión en el tamaño de los carburos, encontrándose carburos mayores de μ , ésto se debe al crecimiento de estos carburos y a la formación de nuevos carburos al existir un potencial de carbón mayor al efectuarse la carburización.

El acero inoxidable 316M envejecido 200 horas a $600^{\circ}C$ también presentó únicamente carburos del tipo $M_{23}C_6$ con la diferencia que se observaron una mayor cantidad de carburos de forma alargada en el interior de los granos; si bien, en este material es típico encontrar otras fases precipitadas como el carburo M_6C o las fases sigma, chi o Laves los resultados aquí obtenidos coinciden con lo reportado en el diagrama Tiempo-Temperatura-Precipitación que presenta J.K.L. Lai en sus múltiples estudios realizados a este acero (49,50,51), así como lo reportado por Slattery et al (52). Lai (19) encontró que la relación de orientación entre el carburo $M_{23}C_6$ con la austenita era $(110)M_{23}C_6 // (110)\gamma$, lo cual fue comprobado en este estudio.

En la literatura se reportó la formación de carburos del tipo MC como la fase estable en aceros estabilizados con Ti o Nb (53). Así cuando es posible la formación de carburos del tipo $M_{23}C_6$ ésta sólo se presenta debido a que la solubilidad

del cromo es mayor que la del titanio, siendo la fase $M_{23}C_6$ una fase metastable que se transforma a MC cuando existe una suficiente cantidad de Titanio para formarse (54). De esto se deduce que si se observaron carburos $M_{23}C_6$ en límites de grano del acero 321H envejecida durante 300 horas a $600^{\circ}C$ fue porque el tiempo de envejecimiento fue relativamente corto por lo que no ocurrió la transformación de $M_{23}C_6$ a MC. Otro factor digno de tomarse en cuenta es la observación de pequeños precipitados del tipo MC reportado por otros autores (9,55) como orientados cubo a cubo con la matriz, cuestión que no se presentó en este estudio, probablemente porque el tiempo de precipitación del material estudiado es significativamente menor al los materiales estudiados por estos autores.

CAPITULO 6

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este estudio permiten establecer para los aceros evaluados en las condiciones de carburización establecidas las siguientes conclusiones:

i) Los aceros carburizados desarrollan una velocidad de oxidación notablemente mayor a la de los no carburizados, la cual es una función lineal de la cantidad de carbón absorbida por el material, tanto en condiciones isotérmicas como bajo condiciones de ciclado térmico.

ii) El acero 310 (25Cr20Ni) presentó una mayor resistencia a la oxidación-carburización que los aceros del tipo 18-8, y de éstos, el acero 347H mostró una notablemente menor resistencia a la oxidación-carburización.

iii) Mientras que la velocidad de oxidación de los aceros no carburizados está relacionada con factores como el tiempo de oxidación, la temperatura y el ciclado térmico durante la oxidación, la oxidación de aceros (a una temperatura dada) que

han experimentado un proceso de carburización es gobernada por la cantidad de carbón que ha difundido a la matriz del acero más que por el tiempo de oxidación o el número de ciclos térmicos que se efectúen al material.

iv) Los constituyentes de los depósitos en determinada estequiometría actúan como catalizadores de la carburización. La mezcla más corrosiva para el acero inoxidable SA213-TP304H funciona como un muy eficaz carburizante.

v) Aún cuando sea probable la formación de carbonato de sodio en los depósitos de caldera y que éste actúe como catalizador en las mezclas de carbón con componentes de los depósitos, estos resultados indican que existen en los depósitos otros constituyentes que tienen un efecto catalítico mayor en la carburización de aceros inoxidables.

vi) Si bien este estudio está principalmente enfocado hacia el problema de carburización en generadores de vapor, los resultados y conocimientos obtenidos pueden ser extrapolados para entender los problemas de carburización que son reportados en otros procesos como son: pirólisis petroquímica, industria nuclear o industria de tratamientos térmicos.

RECOMENDACIONES

i) Realizar una documentación extensiva del fenómeno de carburización en tubos de caldera de CTEs. Esta documentación debe incluir la caracterización físico-química completa de los depósitos formados sobre la superficie externa de los tubos; determinar la zona de la caldera donde se localiza(n) el (los) tubo (s) dañados (posición exacta del tubo, temperatura de los gases y del metal y proporción de radiación en la zona). Toda esta información puede permitir encontrar correlaciones entre la ocurrencia del fenómeno de carburización y los diferentes parámetros operacionales y de diseño de la caldera.

ii) Estudios de carburización-oxidación-corrosión de diversos materiales a temperaturas de operación de caldera y bajo condiciones de corrosión similares a fin de determinar el efecto de diversos elementos aleantes ante este fenómeno o, en su caso, determinar qué aleaciones (que cumplan con las especificaciones de resistencia mecánica) son más resistentes a este tipo de ataque.

iii) Desarrollar un modelo matemático-computacional que considere las variables termodinámicas y cinéticas involucradas en el proceso de carburización a fin de obtener perfiles de carburización teóricos (a las temperaturas de operación en los generadores de vapor) que permitan determinar, junto con los resultados del análisis químico y metalográfico, bajo que condiciones de temperatura o potencial de carbón en la superficie

estuvieron expuestas las partes dañadas.

iv) Investigar la factibilidad de la determinación del fenómeno de carburización in situ por medio de pruebas no destructivas que detecten los cambios en las propiedades magnéticas que sufran las partes afectadas.

v) Estudiar más a fondo el efecto catalítico mostrado por el MgO (principal componente de los aditivos) ya que, aparentemente bajo condiciones reductoras puede afectar la resistencia a la corrosión de los aceros al promover su carburización.

REFERENCIAS

- 1.- N. Anson. Availability of fossil fired steam power plants. Special report EPRI Ep-422-SR.
- 2.- George L. Messer. Boiler tube failure reporting system and evaluation. EPRI report CS-3272, Dec (1983). Failure and inspection of fossil fired boiler tubes.
- 3.- J.H. Pohl, M.P. Heap y A.K. Mehta. The influence of coal quality on boiler availability due to fireside tube wastage. EPRI
- 4.- P.Elliott, G.C. Soltz. The mechanism of vanadium slag attack of Fe-23Cr in air in the range 540°C to 820°C. J. of Institute of Fuel. Feb. (1973) p.p. 77-87.
- 5.- N.S. Bornstein, M.A. Decrescente and H.A Roth. Corrosion (NACE), vol 23, no. 7, (1972) p.p. 264-268.
- 6.- G.W. Cunningham and A.S. Brasunas. Effects of contamination by vanadium and sodium compounds on air-corrosion of stainless steel. Corrosion, vol 12, no. 8, (1960) p.p.71A-72A.
- 7.- P.A. Alexander and Ruth A. Marsden. Corrosion of superheater materials by residual oil ash. International Conference on the Mechanism of Corrosion by Fuel Impurities. C.E.G.B. Marchwood, (1963) p.p. 542-555.
- 8.- Bradbury F.J., Mech E., Hancock P. and Lewis H. The corrosion of nickel-base material in gas-turbine and boiler atmospheres. Metallurgia, Jan. (1963) p.p. 3-14.
- 9.- López López David. Estudios de fenómenos de precipitación en aceros usando Microscopía Electrónica. Junio (1982). Tesis Facultad de Ciencias. UNAM.
- 10.- C. Cain Jr and W.Nelson. Corrosion of superheaters and reheaters of pulverized-coal-fired boiler, II. J. of Eng. for Power. October (1961) p.p. 468-474.
- 11.- Rahmel A. Journal of the Institute of Fuel, Vol. 36. (1963) p.p. 77.
- 12.- Harada Y. High temperature corrosion in heavy oil firing boilers. Proc. of the Fifth Int. Congress on Metallic Corrosion. NACE. (1972) p.p. 841-845.
- 13.- N. Bolt and J. van Liere. Fireside corrosion of stainless steel SA213TP347H tubes in reheaters and superheaters of oil-fired power generating units. Proc. 'Stainless steel 84'. September, (1984) p.p. 554-561.

- 14.- López David, A. Wong M. Carburización-Corrosión de aceros en generadores de vapor de Centrales Termoeléctricas. II Simposio Nacional de Estado Sólido, 5-8 Octubre de 1987. Cuernavaca, Morelos. Resumen en Notas de Física, Vol. 10, No. 3, (1987). Resultados Sesión de Posters.
- 15.- L.H. Toft and Ruth A. Marsden. Metallurgical aspects of the fireside corrosion of superheater tube materials. J. of the Institute of Fuel. (1962) p.p. 591-603.
- 16.- I.G.Wright. High temperature corrosion performance. Forms of corrosion. NACE Handbook p.p. 105-116.
- 17.- Rahmel A. and W.F. Chu. The conversion of chromium oxide to chromium carbide. Oxidation of Metals, vol 15, nos.3/4, (1981) p.p. 331-337.
- 18.- Poboril F. The properties of heat resistant austenitic manganese-chromium steels for superheater tubing. Neue Hutte, (1968) 13, p.p. 609-615.
- 19.- Alexander P.A., Marsden R.A., Nelson Allen J.M. and Stewart W.A. Operational trials of superheater steels in a C.E.G.B. oil-fired boiler. J. Institute of Fuel. Feb. (1964) p.p. 59-69.
- 20.- N. Birks. Corrosion mechanisms of metals and alloys in multicomponent oxidative environments. Proc. Symp. Properties of High Temperature Alloys. p.p. 215-261.
- 21.- Smith A.E. The detailed examination of two stainless steel specimens oxidised for 20,000 horas in high pressure CO₂/2% CO. Werkstoffe und Korrosion, 33, (1982) p.p. 77-82.
- 22.- Von A. Schanaas y H.J. Grabke. Changes in material properties of austenitic CrNiFe-alloys by carburization. Werkstoffe und Korrosion, 29, (1978) p.p. 635-644.
- 23.- Ramanarayanan y R. Petrovic-Luton. Carburization phenomena and their influence on the creep properties of an austenitic alloy. Corrosion (NACE), vol 37, no.12, December (1981) p.p. 712-721.
- 24.- J. Hemtenmacher, G. Sauthoff and H.J. Grabke. Effects of carburization of the creep behaviour of a FeNiCr-high temperature alloy. Werkstoffe und Korrosion, 35, (1984) p.p. 247-253.
- 25.- L.H. Van Vlack. Materiales para Ingeniería. Compañía Editorial Continental. 1977, p.p. 316.
- 26.- A. Wong M. Análisis de resultados de los estudios de corrosividad de los depósitos de ceniza del combustóleo sobre aceros comerciales. Informe IIE/12/2222/I 02/P Sep. (1987).

27.- A. Wong M. Comunicación privada. Instituto de Investigaciones Eléctricas.

28.- N. Birks and G.H.Meier. Introduction to high temperature oxidation of metals. p.p. 139-145.

29.- J.I. Goldstein and A.E.Moren. Diffusion modeling of the carburization process. Metallurgical Transactions, Vol. 9A, November (1978) p.p. 1515-1525.

30.- T. Wada. Diffusion modeling of carburization process. Metallurgical Transactions, Vol 11A, Jun (1980) p.p. 1076-1077.

31.- K. Bongartz, D.F. Lupton and H. Schuster. A model to predict carburization profiles in high temperature alloys. Metallurgical transactions, Vol 11A, november (1980) p.p. 1883-1893.

32.- D. Farkas and K. Ohls. Modeling of diffusion process during carburization of alloys. Oxidation of Metals, 19, Nos. 3/4, (1983) p.p. 99-115.

33.- K. Bongartz, R. Schulten, W.J. Quadackers y H. Nickel. A finite difference model describing carburization in high-temperature alloys. Corrosion (NACE), Vol. 42, No. 7 Jul, (1986) p.p. 390-397.

34.- W. Christl, H.J. Christ and H.G. Sockel. Carburization of high-temperature materials - part II. Experimental testing. Werkstoffe und Korrosion, 37, (1986) p.p. 437-443.

35.- W. Christl, H.J. Christ and H.G. Sockel. Carburization of High-Temperature Materials - Part I: Mathematical Model Description of the Penetration and Simultaneous Precipitation of Compound of the Diffusing Element. Werkstoffe und Korrosion, 37, Jul. (1986) p.p. 385-390.

36.- ASM Committee on gas carburizing. Carburizing and Carbonitriding. (1977) American Society for Metals.

37.- J. Apraiz Barreiro. Tratamiento térmico de los aceros. (1981. Ed. Oossai p.p. 321-331.

38.- Metals Handbook. American Society for Metals, Vol. 2, p.p. 90-118.

39.- A.S. Grot and J.E. Spruiell. Metallurgical Transactions vol 6A, (1975) p.p. 2023

40.- J.K.L. Lai. A review of precipitation behaviour in AISI type 316 stainless steel. Material Science and Engineering, 61, (1983). p.p. 101-109.

41.- Metals Handbook. American Society for Metals, Vol. 8, p.p.

90-105.

42.- Vander Voort. Metallography principles and practice.

43.- G. Petzow. Metallographic etching. American Society for Metals, (1976)

44.- K. F. Hochman and J.H. Burson III. The fundamentals of metal dusting Division of Refining. vol 46, (1966) p.p. 331-344.

45.- M.Small and E.Ruba. Calculation and evaluation of the Gibbs Energies of formation of Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , and Cr_23C_14 . Metallurgical Transactions vol 12A, Aug (1981) p.p. 1339-1396

46.- A. Wong M., L. Mariaca R. y A.Peraza G.. Corrosión a alta temperatura de aceros 2 1/4 Cr1Mo y 18Cr10Ni para mezclas $V_2O_5-Na_2SO_4$. Proc of the IX Inter-American Conference on Materials Technology Santiago de Chile, (1987) p.p. 339-343.

47.- H.H. Solomon and C. Lord. Influence of Strain During Cooling on the Sensitization of Type 304 Stainless Steel. Corrosion (NACE), 36, Aug, (1980)

48.- V.A. Biss and V.K. Sikka. Metallographic Study of Type 304 stainless steel Long Term Creep Rupture Specimen. Metallurgical Transactions A, 12A, Jul, (1981).

49.- J.K.L. Lai, D.J. Chastell and P.E.J. Flewitt. Precipitate Phases in Type 316 Austenitic Stainless Steel Resulting from Long-term High Temperature Service. Materials Science and Engineering, 49, (1981) p.p. 19-29.

50.- J.K.L. Lai. A Study of Precipitation in AISI Type 316 Stainless Steel. Material Science and Engineering, 58, (1983) p.p. 195-209.

51.- J.K.L. Lai. A Review of Precipitation Behaviour in AISI Type 316 Stainless Steel. Material Science and Engineering, 61, (1983) p.p. 101-109.

52.- G.F. Slattery, P. Oriordan, M.F. Lambert and S.M. Green. An Integrated Electron and Optical Metallographic Procedure for the Identification of Precipitate Phase in Type 316 Stainless Steel. Journal of Microscopy, 122, Pt 2, May (1981) p.p. 109-130.

53.- J. Bentley and J.M. Leitnaker. Stable Phases in Aged Type 321 Stainless Steel. The Metal Science of Stainless Steels, Ed. H W King. p.p. 70-91.

54.- K.C. Russell and H.I. Aaronson. Precipitation Processes in

Solids. Ed. The Metallurgical Society of AIME, (1977).

55.- T. Thorvaldson and G.L. Dunlop. Precipitation Reactions in Ti-Stabilized Austenitic Stainless Steel. Metal Science, November (1980).