

14
25



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

Falla de Calderas por Termofluencia Acelerada por Oxidación de la Superficie Interna de la Tubería.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

TESIS MANCOMUNADA

PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A N

GUERRERO TORRES HECTOR FRANCISCO
ROSAS VELAZQUEZ ROBERTO





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.

I N D I C E

I N T R O D U C C I O N

CAPITULO I

TERMOFLUENCIA

1.1	TERMOFLUENCIA	1
1.1.1	TERMOFLUENCIA MODIFICADA	6
1.2	ENSAYOS DE TERMOFLUENCIA Y TENSION HASTA LA RUPTURA	9
1.2.1	ENSAYO DE TERMOFLUENCIA	9
1.2.2	TENSION HASTA LA RUPTURA	11
1.3	CARACTERISTICAS DE LA TERMOFLUENCIA	12
1.3.1	ENERGIA DE ACTIVACION PARA LA TERMOFLUENCIA DE ESTADO ESTACIONARIO	12
1.3.2	CAMBIOS MICROESTRUCTURALES	14
1.3.3	FRACTURA A TEMPERATURAS ELEVADAS	15
1.4	MECANISMOS DE TERMOFLUENCIA DEL ESTADO ESTACIONARIO	19
1.4.1	DESPLAZAMIENTO DE DISLOCACIONES	19
1.4.2	DISLOCACION DE TERMOFLUENCIA	20
1.4.3	DIFUSION DE TERMOFLUENCIA	22

CAPITULO II

APLICACION PRACTICA DE LOS DATOS DE TERMOFLUENCIA

2.1	MAPAS DE MECANISMOS DE DEFORMACION	25
2.2	PREDICCIÓN DE PROPIEDADES EN PERIODOS LARGOS	26
2.3	ALEACIONES PARA ALTA TEMPERATURA	30

CAPITULO III

INCREMENTO DE TERMOFLUENCIA PROVOCADA POR OXIDACION

3.1	OXIDACION DE LA TUBERIA	35
3.1.1	OXIDACION DE LA SUPERFICIE INTERNA	35
3.1.2	OXIDACION DE LA SUPERFICIE EXTERNA	37
3.2	EFECTO DE LOS OXIDOS	37
3.2.1	ESTIMACION DEL INCREMENTO DE TEMPERATURA PROVOCADA POR OXIDOS	38
3.2.2.	APLICACION PRACTICA DE LA ESTIMACION	42
3.2.3	GRAFICAS DE LAS ESTIMACIONES	45

CAPITULO IV

PREVENCION DE TERMOFLUENCIA PROVOCADA POR OXIDACION

4.1	APROXIMACION PARA DETERMINAR EL ESPESOR DE CAPA DE OXIDOS COMO UNA FUNCION DEL TIEMPO Y EL PARAMETRO LARSON-MILLER	48
4.2	ESTIMACION PARA DETERMINAR EL ESPESOR DE CAPA DE OXIDOS COMO UNA FUNCION DE TEMPERATURA Y TIEMPO	50
4.2.1	INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS DE LA ESTIMACION	55
4.2.2	DOS ALTERNATIVAS PARA PROLONGAR LA VIDA DE LA TUBERIA	56

CAPITULO V

ESTUDIO METALURGICO A TUBOS DE CALDERA

5.1	PREPARACION DE LA MUESTRA Y METALOGRAFIA	59
-----	--	----

5.2	INFORMACION RECIBIDA	61
5.3	DESARROLLO DEL ESTUDIO	62
5.3.1	DESCRIPCION DE LAS MUESTRAS	62
5.3.2	OBSERVACION MACROSCOPICA	63
5.3.3	OBSERVACION MICROSCOPICA	67
5.3.4	ANALISIS Y PRUEBAS	72
	1º ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO	73
	2º PRUEBA DE RESISTENCIA A LA TRACCION	73
	3º PRUEBA DE DUREZA	74
	4º ANALISIS POR FLUORESCENCIA Y DIFRACCION DE RAYOS X	74
5.4	CONCLUSION DEL ESTUDIO METALURGICO	75
5.4.1	COMENTARIOS A LOS RESULTADOS	75
5.4.2	CAUSA DE FALLA DE LA TUBERIA	78

CAPITULO VI

APLICACION DE ESTIMACIONES Y ESTADISTICAS DE FALLA EN CALDERAS

6.1	ESTIMACION DEL ESFUERZO Y LA TEMPERATURA QUE PROVOCARON LA FRACTURA	80
6.2	ESTADISTICAS DE FALLAS EN CALDERAS	87

CAPITULO VII

CONCLUSIONES GENERALES

7.1	COMENTARIOS	90
-----	-------------	----

7.2	CONCLUSIONES	91
7.3	RECOMENDACIONES	92
	BIBLIOGRAFIA	94

I N T R O D U C C I O N

En el interior de una caldera en servicio existen condiciones especiales que pueden llegar a provocar fallas prematuras a través del tiempo. Estas fallas cubren una gran cantidad de diversos temas: corrosión, soldadura, defectos de fabricación, cambios microestructurales y decarburación por mencionar algunos. Más, sin embargo, se encontró en los registros del Departamento de Evaluación y Análisis de Falla del Instituto Mexicano del Petróleo, que el caso más común y desconcertante de fallas en calderas, se efectúa por el mecanismo de termofluencia acelerada por oxidación de la superficie interna de las zonas de transferencia de calor. Este mecanismo provoca incremento gradual de temperatura y esfuerzo aún cuando se esté operando bajo las condiciones especificadas en el diseño.

Las calderas fallan principalmente en su tubería, debido a la abundancia de ésta en su diseño y a las condiciones de servicio extremas a que se le somete. La tubería de exposición directa al fuego se encuentra en el medio ambiente más severo. En este caso se encuentran los generadores de vapor, los supercalentadores y recalentadores. La vida media que se espera en estos componentes es de 15 años ó más. Sin embargo, algunos solo duran la mitad y en ocasiones mucho menos debido principalmente al mecanismo de falla por termofluencia acelerada por una capa de óxidos.

Las fallas de los generadores de vapor, generalmente son causadas

por un sobrecalentamiento rápido y a menudo una falla súbita a temperaturas de aproximadamente 760°C. No sucede así con las fallas a temperaturas bajas y tiempos largos como ocurre generalmente con los recalentadores y principalmente con los supercalentadores, donde se desarrolla el mecanismo propuesto de termofluencia. En este mecanismo hay aspectos que no se han aclarado completamente, por lo que se requiere de un estudio más profundo que determine las condiciones que impidan la formación excesiva de una capa de óxidos en la superficie interna, ya que estos óxidos reducen la vida de la tubería por oxidación y corrosión, disminución del espesor de pared, incremento continuo de temperatura en la tubería, degradación microestructural y finalmente la falla por fractura.

Esta tesis tiene como objetivo demostrar la influencia de la oxidación de la superficie interna en el mecanismo de falla por termofluencia, así como plantear soluciones prácticas para que este fenómeno no se presente. Para tales propósitos se muestran los diferentes mecanismos en que se desarrolla la termofluencia, se trata de cuantificar los efectos provocados por la oxidación, se recopilan de la literatura especializada los avances en este campo y finalmente se confrontan los datos obtenidos para aportar alguna solución en este problema que esta causando serios problemas en la industria.

Por último, se utilizan los resultados de la confrontación de datos en un estudio metalúrgico realizado a dos secciones de tubería de caldera, tanto para encontrar el origen de las fracturas que presentan como para determinar las condiciones de operación que las provocaron.

CAPITULO I

TERMOFLUENCIA

1.1 TERMOFLUENCIA

Un metal sujeto a carga a temperatura elevada fluye lentamente y experimenta un aumento de longitud en función del tiempo. A este fenómeno de deformación plástica continua se le conoce con el nombre de termofluencia, y es un mecanismo de falla que reduce considerablemente la vida útil de las diferentes aleaciones empleadas en calderas.

La termofluencia es posible a todas las temperaturas sobre el cero absoluto, sin embargo, como depende de la activación térmica, se incrementa considerablemente con el aumento de temperatura. Es conveniente aclarar que la termofluencia se efectúa por la exposición del material a temperaturas comprendidas dentro de un intervalo que se encuentra muy por abajo de las que se consideran metalúrgicamente para estructuras sobrecalentadas. En general, la termofluencia ocurre a una temperatura significativamente inferior a la temperatura de recristalización de los metales o aleaciones, a una temperatura en que los átomos son lo suficientemente móviles para reacomodar su estructura en función del tiempo, (1).

Antiguamente se propuso que para que un metal o aleación dada se encontrara a temperatura elevada; debería encontrarse alrededor de la mitad de su temperatura absoluta de fusión. Actualmente la temperatura a la cual la termofluencia supera las propiedades mecánicas, esta liga

da a la resistencia a la cedencia y no se relaciona directamente con la temperatura de fusión; por consiguiente la "temperatura elevada" se determina individualmente para cada metal o aleación según su comportamiento básico. El comportamiento a temperatura elevada comienza aproximadamente a 370°C para aceros de baja aleación, 540°C para aleaciones austeníticas base hierro y 650°C para aleaciones base níquel y base cobalto empleadas a temperaturas altas. Cabe hacer notar, que el rango en que se utilizan estas aleaciones en calderas se encuentra generalmente muy por encima de las temperaturas descritas, es decir, trabajan dentro del comportamiento a "temperatura elevada" y por tanto, el material es susceptible a fallar por termofluencia, (1).

En forma muy general, la termofluencia puede definirse como un fenómeno de flujo plástico que con el paso del tiempo, experimentan los metales al estar sometidos a cargas o esfuerzos constantes a "temperaturas elevadas", y aunque este fenómeno no ha sido totalmente explicado, sabemos que los metales se deforman debido a la formación y movimiento de las dislocaciones, y por tal razón se está en posibilidad de afirmar que la termofluencia es fundamentalmente un fenómeno de tipo dislocacional. Pero al considerar las dislocaciones como la causa de termofluencia deberán tenerse también en cuenta otros defectos cristalinos como son las vacancias y con ellas los límites de grano al actuar como formadores y colectores de defectos, (2).

El movimiento de los defectos es promovido, en gran parte, por el calor y los esfuerzos, lo que a nivel macroscópico se manifiesta en for

ma de un aumento considerable en la termofluencia. Se ha intentado establecer la relación entre la velocidad mínima de deformación, la temperatura y los esfuerzos por medio de varias fórmulas, una de ellas que satisface los resultados experimentales para los aceros al carbono es:

$$\ln \frac{E}{\dot{V}} = -K \frac{Q}{RT}$$

donde:

E = Velocidad mínima de deformación a la temperatura absoluta T.

\dot{V} = Esfuerzo.

Q = Energía de activación (del orden de 90 000 cal/átomo - gramo).

K = Constante.

R = Constante universal de los gases.

El efecto de estas variables se hace evidente mediante la observación de las curvas que se obtienen de las pruebas de termofluencia a carga constante.

La forma idealizada de una de estas curvas se muestra en la figura 1.1 ésta ayudará a entender el fenómeno como mecanismo de falla.

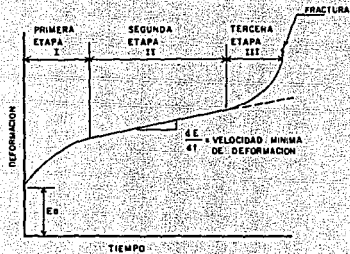


Figura 1.1 Curva Típica de Termofluencia, (2).

Esta curva puede dividirse en tres etapas que representan un comportamiento diferente derivado de las reacciones que tienen lugar en el material. La pendiente representa la velocidad de deformación, (2).

En la terminología Británica consideran la deformación inicial instantánea como una primera etapa, por lo que con esta nomenclatura la curva de termofluencia tiene cuatro etapas. Esta región de deformación inicial bajo carga E_0 , generalmente se ignora cuando se grafica la curva de termofluencia, y únicamente se presenta la deformación plástica dependiente del tiempo que sigue a la deformación inicial. Sin embargo, aunque este procedimiento es aceptable para propósitos de investigación o enseñanza, la deformación inicial puede ser una fracción significativa en la deformación total y no se omite en estudios de diseño, ni en un análisis de falla, (1).

La primera etapa de termofluencia se inicia después de la deformación prácticamente instantánea, al aplicar la carga, se caracteriza por

una tendencia a la disminución de la velocidad de deformación (disminución de la pendiente en la gráfica), lo cual indica el hecho de que las alteraciones estructurales, que ocurren en el metal según se deforma, actúan para retardar los procesos de flujo. Estos cambios ocurren primordialmente en el número tipo y disposición de dislocaciones. En resumen, el endurecimiento debido a la deformación decrece la velocidad de flujo. Para poder entender el fenómeno de termofluencia, es necesario señalar que, simultáneamente con la tendencia natural del metal a endurecer durante la deformación, pueden ocurrir reacciones de ablandamiento que tenderán a oponerse o a nulificar el endurecimiento. Ejemplos de los procesos de ablandamiento típicos son recuperación y recristalización, (2,3).

La segunda etapa de termofluencia es una condición de equilibrio entre el endurecimiento por deformación y la recuperación. Esta etapa se caracteriza por una velocidad de termofluencia prácticamente constante, conocida como velocidad mínima de termofluencia. En los ensayos efectuados a las aleaciones resistentes a temperaturas elevadas, la segunda etapa ocupa la mayor porción de tiempo, y la velocidad mínima de termofluencia es motivo de largos trabajos de investigación y estudios de ingeniería, debido a que se relaciona empíricamente para determinar la vida útil de los metales o aleaciones a temperatura alta bajo diferentes condiciones de operación, (1,3).

La tercera etapa de termofluencia se inicia cuando aumenta progresivamente la velocidad de deformación, y termina cuando este aumento provoca la fractura del material. El incremento rápido de la deforma-

ción, puede ser el resultado de procesos de ablandamiento como recuperación y recristalización bajo carga, los cuales predominan sobre el endurecimiento por deformación. En servicio o en pruebas de termofluencia, la tercera etapa puede acelerarse por una reducción del área de sección transversal causando fractura en un cuello localizado. Los efectos del medio ambiente tales como oxidación también reducen la sección transversal, y por tanto incrementan la velocidad de la tercera etapa, (1,3).

El mecanismo propuesto para las dos primeras etapas comprende sucesivamente el endurecimiento producido por la formación de las dislocaciones, movimiento de éstas en los planos de deslizamiento, aparición de la deformación en los granos, a lo largo de sus límites y, finalmente, el rompimiento de esos granos para dar lugar a subgranos por la difusión de las dislocaciones, lo que equivale a un reblandecimiento. En la primera etapa predomina la formación de las dislocaciones, mientras que en la segunda hay un equilibrio entre la formación y su anulación.

Cuando los granos y subgranos se deslizan a lo largo de sus límites debido a la elevada densidad de dislocaciones, se inicia la tercera etapa, (2).

Las fallas por termofluencia están asociadas a las dos últimas etapas.

1.1.1 TERMOFLUENCIA MODIFICADA

Bajo ciertas condiciones, algunos metales no exhiben las tres etapas de extensión plástica, puede ocurrir que no se presente la primera

etapa o en un caso extremo que se presentará inmediatamente termofluencia terciaria al aplicar la carga. La curva de termofluencia bien definida en sus tres etapas solo se encontrará en determinados materiales - y bajo ciertas condiciones de tensión y temperatura. La figura 1.2 muestra el efecto de la variación de la tensión aplicada a temperatura constante, y en la figura 1.3 se observa una familia de curvas a la misma tensión y diversas temperaturas. Cuanto más alta es la tensión o temperatura, mayor es la velocidad de fluencia, (1,3).

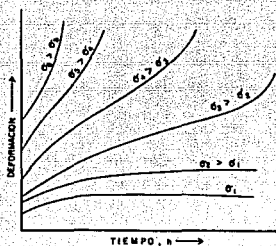


Figura 1.2 Representación esquemática del efecto del esfuerzo en las curvas de fluencia lenta a temperatura constante, (3).

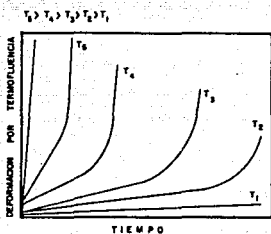


Figura 1.3 Representación esquemática del efecto de la temperatura en las curvas de fluencia lenta a esfuerzo constante, (3).

1.2 ENSAYOS DE TERMOFLUENCIA Y TENSION HASTA LA RUPTURA

Los ensayos para medir la resistencia mecánica a temperatura elevada se eligen de acuerdo al tiempo en servicio de los materiales. Por esta razón, un ensayo de tracción de corto tiempo a temperatura elevada, puede proporcionar información útil sobre el comportamiento de un objeto cuya duración o vida en servicio sea pequeña, por ejemplo, la ojiva de un misil o el motor de un cohete balístico, pero esta información no es aplicable para predecir el comportamiento en servicio de una tubería de vapor que exige una duración de 100 000 hr en servicio, (1,4).

Los ensayos utilizados para medir la resistencia mecánica a temperatura elevada son:

Termofluencia (creep test); es una prueba de tracción a temperatura y carga constantes, durante la cual se mide la deformación en función del tiempo.

Tensión hasta la ruptura (stress-rupture test); es análogo al ensayo de termofluencia, con la única diferencia de que se prolonga hasta que se produce el fallo. Se emplean cargas más elevadas y, en consecuencia las velocidades de fluencia son mayores.

1.2.1 ENSAYO DE TERMOFLUENCIA

Estos ensayos a carga constante dan generalmente curvas que contienen, en diversos grados, las tres etapas descritas anteriormente en la curva ideal de termofluencia. El parámetro más importante que se deduce de estas curvas de fluencia lenta, y que se utiliza para fines de di

seño, es la velocidad mínima de fluencia en diferentes condiciones de esfuerzo y temperatura. La velocidad de termofluencia mínima no es constante en un período largo. La figura 1.4 muestra la variación de velocidad de deformación con el tiempo en una prueba de termofluencia a carga constante llevada hasta la fractura, (4).

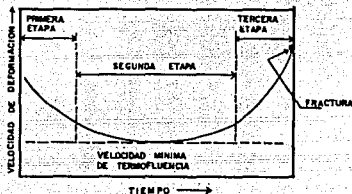


Figura 1.4 Relación de velocidad de deformación o velocidad de termofluencia, y tiempo durante una prueba de termofluencia.

Como puede observarse la velocidad mínima de deformación se alcanza en la segunda etapa de termofluencia. Dentro de esta zona se encuentran los materiales resistentes a la termofluencia con una velocidad mínima de deformación casi constante, de tal manera, que se puede relacionar empíricamente la vida útil de las diferentes aleaciones.

Para fines de diseño se requiere conocer el esfuerzo máximo que produce una determinada velocidad mínima de termofluencia en ciertas condiciones de temperatura, (1.4).

Desde un punto de vista de la termofluencia se utilizan dos criterios para caracterizar los materiales; el primero se emplea para los materiales de los motores de reacción y el segundo es más conveniente para materiales de turbinas de vapor, calderas y equipos similares, estos criterios son los siguientes: (4)

- 1) El esfuerzo que produce una velocidad de fluencia correspondiente a un alargamiento del 0.0001% en cada hora (0.0001%/hr ó 1%/10 000 hr) y
- 2) El esfuerzo en que la velocidad de fluencia alcanza un 0.00001% de alargamiento en cada hora - (0.00001%/hr ó 1%/100 000hr).

1.2.2. TENSION HASTA LA RUPTURA

Este ensayo es análogo al de termofluencia solo que se prolonga hasta que se produce el fallo, se emplean cargas mayores y la duración de los ensayos se concluye usualmente en un período de 1 000 hr. Es particularmente adecuado para determinar la resistencia mecánica relativa de materiales nuevos.

Si el ensayo es de duración adecuada se acostumbra medir el alargamiento como función del tiempo para encontrar la velocidad mínima de fluencia. Los resultados de tensión y tiempo de ruptura son graficados en escala logarítmica doble como se muestra en la figura 1.5.

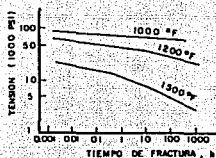


Figura 1.5 Gráfica típica del ensayo tensión a la ruptura.

Al unir los puntos de cada ensayo para un material dado generalmente se dan líneas rectas unidas. Estas uniones (cambios de pendiente) se deben a modificaciones sufridas por el material como son: paso de fractura transgranular a intergranular, oxidación, recristalización y crecimiento de grano u otros cambios estructurales tales como la globulización, grafitización o formación de fase sigma, (4).

1.3 CARACTERÍSTICAS DE LA TERMOFLUENCIA

1.3.1 ENERGÍA DE ACTIVACIÓN PARA LA TERMOFLUENCIA DE ESTADO ESTACIONARIO (SEGUNDA ETAPA DE TERMOFLUENCIA)

La suposición más simple es ver la velocidad de termofluencia (E^0_s) expresada como una ecuación del tipo de Arrhenius.

$$E^0_s = A e^{-Q/RT}$$

donde:

Q = La energía de activación para el proceso de velocidad controlada.

A = Constante que depende de la frecuencia de vibración de la unidad de flujo, el cambio de entropía y de la estructura del material.

T = Temperatura absoluta.

R = Constante universal de los gases: $R = KN$.

K = Constante de Boltzman.

N = Número de Avogadro.

Al graficar $1/T$ contra $\log E^0$ s, se obtiene una serie de rectas paralelas de pendiente $Q/2.3R$. Cada recta corresponde a un nivel de esfuerzo.

En las pruebas de termofluencia a diferentes temperaturas se emplean frecuentemente estas rectas para medir la energía de activación en la termofluencia, mas el intervalo de temperatura debe ser lo suficientemente pequeño para que el mecanismo de termofluencia propuesto no cambie y de tal manera obtenemos:

$$A = E_1^0 e^{Q/RT_1} = E_2^0 e^{Q/RT_2}$$

$$Q = \frac{R \ln (E_1^0/E_2^0)}{(1/T_2 - 1/T_1)} = \begin{array}{l} \text{Energía de Activación para} \\ \text{la Termofluencia de Estado} \\ \text{Estacionario.} \end{array}$$

Para metales puros la energía de activación para la termofluencia a temperaturas elevadas es igual a la energía de activación para autodifusión, y ésta es la suma de las energías para la formación y movimientos de vacancias, (4).

1.3.2 CAMBIOS MICROESTRUCTURALES

Al seleccionar materiales para trabajar a temperatura elevada, se trata de encontrar aleaciones que presenten un estado termodinámico estable, tanto en su microestructura como en sus propiedades mecánicas a las condiciones de operación requeridas. Cualquier cambio de fase, precipitación o crecimiento de grano deben ser previstos durante el tiempo de servicio. Por esta razón se toman en cuenta el tamaño de grano, la temperatura de fusión, naturaleza de los elementos de aleación, historia metalúrgica, etc., sin embargo, a pesar de que se trata de prevenir estos cambios, ocurren en muchas ocasiones inevitablemente, (1,2).

Los factores temperatura y tiempo influyen sobre la estructura metalográfica de los aceros al carbono provocando en ella cambios que tienen lugar mediante un proceso continuo de desintegración de la estructura ferrita-perlita hasta llegar al estado esferoidal de los carburos de hierro, (2).

En los aceros inoxidable se desarrollan extensas cadenas de carburos de cromo precipitados y/o fase sigma (ésta es un compuesto intermetálico frágil de hierro y cromo), (11).

La esferoidización tiene un efecto muy sensible sobre las propiedades mecánicas de los aceros, primero haciéndolos más dúctiles y posteriormente cuando los carburos se depositan en los límites de grano, les imparten cierta fragilidad, (2).

En los aceros inoxidables austeníticos, además de la esferoidización de carburos, se genera ataque intergranular en medio ambiente corrosivo (sensitización). Este mecanismo lo causa la deficiencia de cromo provocada por su precipitación en carburos Cr_3C en los límites de grano, (11).

La forma descrita en que se comporta la estructura obedece a la tendencia del sistema por alcanzar un estado de menor energía libre, (2).

Los cambios microestructurales son más rápidos cuanto mayores sean las energías: libre del sistema y de activación suministrada. En la práctica esta energía libre de activación se consigue en los aceros al carbono cuando se alcanzan temperaturas de aproximadamente $600^{\circ}C$, sin embargo se ha demostrado experimentalmente y posteriormente comprobado en servicio, que la esferoidización puede producirse a temperaturas tan bajas como $400^{\circ}C$ a condición de que el tiempo se prolongue lo suficiente, (2). Lo mismo sucede con los aceros inoxidables austeníticos, en tiempos cortos la esferoidización ocurre con temperaturas de aproximadamente $650^{\circ}C$, más puede producirse a temperaturas de $400^{\circ}C$ en largos períodos de exposición, (11).

1.3.3 FRACTURA A TEMPERATURAS ELEVADAS

Los metales sufren una transición de fractura transgranular a intergranular al aumentar la temperatura.

La fractura transgranular se produce cuando los granos son más

débiles que sus límites, mientras que para la fractura intergranular los límites de grano son de mayor debilidad, (3).

Jeffries (3,4), introduce el concepto de Temperatura equicohesiva en la cual, los granos y los límites de grano tienen la misma resistencia. De tal manera que establece los límites entre la fractura transgranular e intergranular figura 1.6.

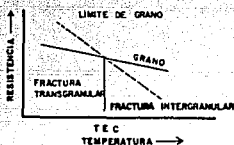


Figura 1.6 Temperatura equicohesiva.

La temperatura equicohesiva disminuye al reducir la velocidad de deformación, por lo que el tipo de fractura depende tanto de la temperatura como de la velocidad de deformación, (3,4).

Un material de grano grande tendrá más resistencia por encima de la temperatura equicohesiva que uno de grano fino. Por debajo de dicha temperatura sucederá lo contrario.

Se han propuesto muchos modelos de fractura en los límites de grano, pero ninguno puede explicar todos los detalles del tiempo de fractura.

Básicamente se pueden clasificar los procesos de fractura por termofluencia como:

- Fractura transgranular
- Fractura intergranular
- Ruptura a alta temperatura

Fractura transgranular

Es similar a la fractura dúctil a bajas temperaturas, involucra la nucleación de poros en inclusiones o segundas fases en la matriz con subsecuente crecimiento hasta que coalescen resultando la fractura, (4.5).

Fractura Intergranular

Se efectúa con la formación de dos tipos de poros: tipo cuña y tipo redondo.

Tipo cuña: predominan en tiempos cortos y tensiones elevadas. Estas condiciones provocan el deslizamiento de los límites de grano, con grietas en los puntos triples que se forman cuando coinciden tres límites de grano. Ver figura 1.7.

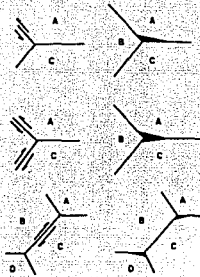


Figura 1.7 Esquemas de formación de grietas intergranulares como consecuencia del deslizamiento de los límites de grano, (3,4).

Tipo redondo: se caracteriza por la formación de huecos en los límites de grano. Estos huecos se forman por la coalescencia y difusión de vacancias. Este tipo de poro predomina en tiempos largos y tensiones bajas, (4).

Ruptura a alta temperatura.

Ocurre cuando el material es inestable y forma una estricción en un punto, esto requiere que la nucleación de poros sea suprimida y por lo tanto la coalescencia de éstos. Este tipo de ruptura dúctil se observa cuando hay recristalización dinámica (alta recuperación), (4).

Macroscópicamente la fractura de termofluencia puede ser dúctil o

frágil. La fractura frágil es intergranular y ocurre con elongaciones pequeñas o sin ellas. La fractura dúctil es transgranular y es acompañada típicamente por elongación distinguible y formación de cuello, (4).

1.4 MECANISMOS DE TERMOFLUENCIA DEL ESTADO ESTACIONARIO (SEGUNDA ETAPA DE TERMOFLUENCIA)

Al hacer una revisión bibliográfica de los mecanismos de termofluencia, se encuentra que hasta la fecha se han desarrollado un gran número de teorías y modelos concernientes a este tema, por lo que los principales mecanismos de termofluencia pueden ser agrupados de la siguiente manera:

- Deslizamiento de dislocaciones
- Dislocación de termofluencia
- Difusión de termofluencia

Cabe hacer notar que hasta nuestros días ningún mecanismo o modelo explica en su totalidad el fenómeno de termofluencia, (12).

1.4.1 DESLIZAMIENTO DE DISLOCACIONES

Este mecanismo ocurre por activación térmica a altos esfuerzos $\sigma/G > 10^{-2}$ (esfuerzo aplicado/módulo de corte). Involucra el movimiento de dislocaciones a lo largo de planos de deslizamiento y el vencimiento de barreras tales como precipitados, solutos atómicos y otras dislocaciones, (4).

1.4.2 DISLOCACION DE TERMOFLUENCIA

Ocurre cuando hay deslizamiento de dislocaciones por difusión de vacancias. La base de las diversas teorías se funda en el trabajo de Orowan y Bailey (4) en el que establecen que la velocidad de termofluencia de estado estacionario ($\dot{\epsilon}^0$) es un balance entre el endurecimiento por deformación $h = \delta\sigma/\gamma\epsilon$ y la velocidad de recuperación térmica por ajuste y aniquilación de dislocaciones $r = -\delta\sigma/\delta t$. El balance que se cumple es:

$$\dot{\epsilon}^0 = \frac{r}{h} = - \frac{\delta\sigma/\delta t}{\delta\sigma/\delta\epsilon}$$

Guttus (4) da buenas aproximaciones con experimentos, se basa en un modelo de esfuerzos y movimientos de dislocaciones ayudados por difusión:

$$\dot{\epsilon}^0 = \frac{16}{RT} \frac{C_j D_v G b}{\left(\frac{\sigma}{G}\right)^3}$$

donde:

- C_j = Concentración de Jogs
- D_v = Coeficiente de autodifusión
- G = Módulo de corte
- b = Vector de Burgers de las dislocaciones
- σ = Esfuerzo aplicado
- K = Constante de Boltzmann
- T = Temperatura absoluta

Weertman (4) supone que el trepado de las dislocaciones es el proceso que controla la velocidad de termofluencia, este modelo predice nuevamente una ecuación para la velocidad en la cual el esfuerzo es elevado a la tercera potencia; sin embargo, los experimentos presentan que el exponente varia de tres hasta ocho con un valor comunmente de cinco para un gran número de metales.

Así, para fracciones de temperatura absoluta de fusión arriba de 0.5 y esfuerzos menores de $\tau/G > 10^{-3}$, la velocidad de termofluencia de estado estacionario es descrita por una ley de potencia:

$$\dot{\epsilon}^0 = \frac{A \cdot D_v \cdot G \cdot b}{KT} \left(\frac{\tau}{G} \right)^n$$

donde:

A y n son constantes del material.

A esfuerzos con $\tau/G > 10^{-3}$ las leyes de potencia dejan de funcionar y en su lugar operan las ecuaciones de Sellars-Tagart o Wu-Sherby, (4,5,6).

Ecuación de Sellars-Tagart

$$\dot{\epsilon}^0 = A (\text{Sen } h \cdot \tau)^{n'} e^{-Q/RT}$$

donde:

A, ω y n' son constantes determinadas experimentalmente.

Q = Energía de activación

R = Constante universal de los gases

h = Endurecimiento por deformación

Ecuación de Wu-Sherby

$$\dot{\epsilon}^0 = \frac{Ad}{n \cdot b^2} \left(\text{Sen } h \cdot \frac{\sigma}{E} \right)^n$$

donde:

d = Diámetro del grano

E = Módulo de Young

En $\sigma = \left(\frac{\dot{\epsilon}}{E} \right)^{-1/n}$ es el punto donde deja de funcionar esta ley, (4,5,6).

1.4.3 DIFUSION DE TERMOFLUENCIA

Involucra el flujo de vacancias e intersticios a través de un cristal bajo la influencia del esfuerzo aplicado. Ocurre a temperaturas altas y esfuerzos relativamente bajos $\sigma/G < 10^{-4}$. Esta categoría incluye la termofluencia Nabarro-Herring y la Coble, (4).

Termofluencia Nabarro-Herring (4,6)

Proponen que los procesos de termofluencia son controlados por difusión atómica, de tal manera que hay un flujo de vacancias de los límites de grano que experimentan esfuerzo tensil hacia aquellos que sufren esfuerzo compresivo.

Simultáneamente al flujo de vacancias hay un correspondiente flujo de átomos en la dirección opuesta y esta conducta trae como consecuencia la elongación del grano.

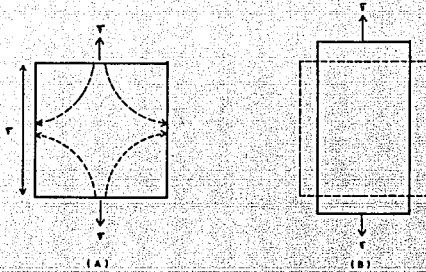


Figura 1.8 Representación esquemática de la termofluencia Nabarro-Herring: (a) flujo de vacancias de la cara de tensión a la cara longitudinal (b) termofluencia provocada por flujo de vacancias.

La ecuación que representa este fenómeno es:

$$E^0 = \frac{14 \cdot \tau \cdot b^3 \cdot D_v}{KT \cdot d^2}$$

donde:

d es el diámetro del grano

Dv es el coeficiente de difusión

Termofluencia Coble (4,6)

En este mecanismo predomina la difusión de fronteras de grano. Se

efectúa en presencia de esfuerzos bajos y fracciones de la temperatura absoluta de fusión de 0.5 a 0.6, la ecuación es:

$$\dot{\epsilon}^0 = \frac{50 \sigma^4 D_{gb}}{KT d^3}$$

D_{gb} = Coeficiente de difusión de frontera de grano.

El mecanismo de deslizamiento de frontera de grano no contribuye significativamente en la termofluencia de estado estacionario, sin embargo es importante en la iniciación de la fractura intergranular, (4).

Frecuentemente puede operar más de un mecanismo al mismo tiempo, (3).

Si los mecanismos actúan en paralelo, esto es, independientemente uno de otro, entonces la velocidad de termofluencia neta es igual a la suma de velocidades de cada mecanismo, de tal manera que:

$$\dot{\epsilon}^0_t = \sum_i \dot{\epsilon}_i^0$$

Si los mecanismos actúan en serie, de manera que el primer mecanismo debe operar antes de que sea posible que funcione el segundo, entonces la velocidad de termofluencia neta se obtendrá de la siguiente forma:

$$\frac{1}{\dot{\epsilon}^0_t} = \sum_i \left(\frac{1}{\dot{\epsilon}_i^0} \right)$$

CAPITULO II

APLICACION PRACTICA DE LOS DATOS DE TERMOFLUENCIA

2.1 MAPAS DE MECANISMOS DE DEFORMACION

Los mapas de mecanismos de termofluencia son un camino práctico de ilustrar y utilizar las ecuaciones de los mecanismos de deformación, y son de gran ayuda en decisiones que involucren diseño y selección de aleaciones, (4).

Ashby y sus colaboradores desarrollaron estos mapas en función de temperatura y esfuerzo con el fin de mostrar el mecanismo predominante para diferentes condiciones de operación. Cabe aclarar que todos los mecanismos operan en mayor o menor grado, figura 2.1.

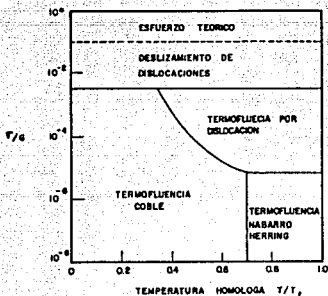


Figura 2.1 Mapa de mecanismos de deformación según Ashby. Donde: T es la temperatura de trabajo y T_f es la temperatura de fusión, (4,6).

Las diversas regiones del mapa indican el mecanismo de deformación predominante, y las líneas divisorias representan la combinación de temperaturas y esfuerzos donde las velocidades de deformación son iguales para dos mecanismos, finalmente la región superior muestra la resistencia teórica en la cual se dan las condiciones donde se produce un deslizamiento perfecto (dislocación libre), (4,6).

Cuando se cuenta con los mapas de las diferentes aleaciones, se puede seleccionar el material apropiado que soporte las condiciones requeridas de temperatura y esfuerzo. Esto se logra prediciendo la velocidad de temofluencia con la ecuación que gobierne en las condiciones deseadas, (4,6). Sin embargo, estos mapas no se han desarrollado lo suficiente en las aleaciones empleadas a temperatura elevada. Otra desventaja que presentan es que son hechos para un metal de determinado tamaño de grano, es decir, se requieren tantos mapas como tamaños de grano contenga una misma aleación.

2.2 PREDICCIÓN DE PROPIEDADES EN PERIODOS LARGOS

Los conocimientos sobre la resistencia mecánica de los metales a alta temperatura no han progresado lo suficiente como para que se puedan predecir con confianza los datos necesarios para el diseño a partir de bases teóricas. De tal manera que las tensiones de diseño se seleccionan de los datos experimentales existentes. Estos datos son coleccionados y publicados por el ASTM y los fabricantes de aleaciones para alta temperatura, (4).

El problema de no encontrar información experimental de datos de

termofluencia y esfuerzo de ruptura para tiempos largos, donde se requiere, por ejemplo, encontrar el esfuerzo de termofluencia del 1% de deformación en 100 000 hr (11.4 años), se resuelve con la extrapolación gráfica y los parámetros tiempo-temperatura, (4).

Las extrapolaciones de termofluencia para tiempos largos son confiables únicamente cuando no ocurren cambios estructurales en la región de extrapolación; ya que dichos cambios modifican la pendiente de la curva.

Generalmente los cambios estructurales ocurren en tiempos cortos a temperatura elevada. Una forma de verificar si existen estos cambios o no, es examinar la gráfica logarítmica de vida de ruptura contra esfuerzo a una temperatura de algunos cientos de grados arriba de la temperatura requerida. Si no se dan los cambios, puede darse por buena la extrapolación rectilínea, (5).

Los parámetros tiempo-temperatura son la alternativa más utilizada para predecir el comportamiento en fluencia lenta o ruptura en tiempos largos, (6).

De los diversos métodos paramétricos no existe un procedimiento estandarizado o universal; por lo cual se revisa únicamente el método más utilizado, éste es el parámetro Larson-Miller, (11).

Parámetro Larson-Miller, (5,7).

Es la relación más utilizada, es simple y se aplica a un gran número de materiales monofásicos o endurecidos por dispersión.

Este parámetro se relaciona con el tiempo y la temperatura con la ecuación siguiente:

$$P = T (C + \log t) \quad (2.1)$$

donde:

P es el parámetro Larson-Miller.

T es la temperatura absoluta en grados Rankine ($^{\circ}\text{F} + 460$).

t es el tiempo de ruptura en horas.

C es la constante Larson-Miller.

Para la mayoría de las aleaciones la constante C varía de 15 hasta 25 dependiendo del material, frecuentemente asume el valor de 20, (7).

La tabla 2.1 ilustra como con la ayuda de la ecuación (2.1) se puede disminuir el tiempo de las pruebas de termofluencia a cambio de un incremento en las temperaturas de prueba. Es necesario que no haya cambios de la microestructura, (5).

Tabla 2.1 Disminución del tiempo en base al parámetro Larson-Miller, C = 20, (5.6).

CONDICIONES DE OPERACION	CONDICIONES DE PRUEBA LARSON-MILLER
10 000 hr a 1 000 ^o F (538 ^o C)	13 hr a 1 200 ^o F (649 ^o C)
1 000 hr a 1 200 ^o F (649 ^o C)	12 hr a 1 350 ^o F (732 ^o C)
1 000 hr a 1 350 ^o F (732 ^o C)	17 hr a 1 500 ^o F (816 ^o C)

Ahora si la tensión de ruptura se grafica como una función del parámetro T (20 + log t) para obtener parejas de temperatura y tiempo, se puede obtener una curva maestra sin considerar la temperatura de prueba. La figura 2.2 muestra una de estas curvas en una aleación 2.25%

romo-1% molibdeno de uso común a temperaturas elevadas, (7).

Con las curvas anteriores se puede juzgar si un cambio en las condiciones de operación alteran considerablemente las expectativas de vida del material. Por ejemplo, cuando se requiere aplicar un esfuerzo de 8 000 psi a la aleación anterior, de la figura 2.2 se obtiene un valor de 38 000 para $T (20 + \log t)$. Entonces alguna combinación de temperatura y tiempo están dados en este valor del parámetro P de Larson - Miller que provocarán la ruptura. A 566°C ($1\ 050^{\circ}\text{F}$) la ruptura se presentará por alrededor de 146 000 hr pero a 660°C ($1\ 220^{\circ}\text{F}$) la ruptura puede ocurrir en solamente 400 hr.

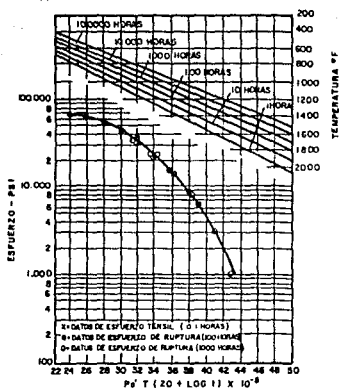


Figura 2.2 Curva maestra Larson-Miller para un acero de especificación SA 213-T22, (7).

Una curva como esta es un buen camino para resumir las características comparativas de esfuerzo-ruptura de los materiales empleados a temperatura elevada.

No todos los materiales empleados a altas temperaturas concuerdan con el parámetro Larson-Miller y por tal razón se han desarrollado toda una variedad de parámetros tiempo-temperatura. En total hay alrededor de 30 parámetros y a pesar de que es posible que se cometan errores empleando métodos paramétricos, se considera que su empleo da mejores resultados que la simple extrapolación gráfica, (5).

2.3 ALEACIONES PARA ALTA TEMPERATURA

Los metales comerciales de más éxito son aleaciones, pues se ha encontrado que, como regla, éstas tienen mejores propiedades mecánicas a temperatura elevada que los metales puros, (3).

En lo esencial, el desarrollo de estas aleaciones ha sido el resultado de una investigación empírica concienzuda y más tarde fue cuando se comprendieron los principios en que se basó tal desarrollo, (5).

En general la resistencia a la termofluencia es superior en metales con puntos de fusión altos, ya que la velocidad de auto difusión es baja en estos metales, (4).

El problema de desarrollar aleaciones resistentes a la termofluencia es básicamente doble; ya que se deberá incrementar la resistencia al flujo tanto de los granos como de los límites de éstos, mientras se reducen los efectos de recuperación y de ablandamiento.

En el rango de temperaturas donde se utiliza la mayoría de aleaciones comerciales, puede considerarse que la deformación plástica es controlada por el movimiento de dislocaciones en el interior de los granos.

La mayoría de los métodos conocidos de endurecimiento de los cristales son por tanto aplicables a las aleaciones resistentes a la termofluencia, (3), estas incluyen:

- Endurecimiento por solución-sólida.
- Endurecimiento por precipitación.
- Endurecimiento por trabajo en frío.

Con lo que respecta a los esfuerzos y temperaturas máximas permitidas para un material dado, la Sociedad Americana de Ingenieros Mecánicos ASME (The American Society of Mechanical Engineers) Código para calderas y recipientes a presión, establece los requisitos mínimos de diseño en sus diferentes partes y componentes. De éste Código se toman algunas de las aleaciones empleadas en calderas. Los esfuerzos máximos permitidos a una temperatura particular se muestran en la Tabla 2.2 y la composición química de estos materiales se encuentra en la Tabla 2.3.

T A B L A 2.2

ESFUERZO PERMISIBLE (psi) CODIGO ASME (B)

32

A S M E ESPECIFICACION	PARA TEMPERATURA DEL METAL QUE NO EXCEDA DE										
	400°F (204°C)	500°F (260°C)	600°F (316°C)	700°F (371°C)	800°F (427°C)	900°F (482°C)	950°F (510°C)	1000°F (538°C)	1050°F (566°C)	1100°F (593°C)	1200°F (649°C)
SA-178A	11,800	11,800	11,800	11,500	7,700	(4,300)	2,600	(1,300)			
SA-192	11,800	11,800	11,800	11,500	9,000	(5,000)	3,000	(1,500)			
SA-210-A1	15,000	15,000	15,000	14,400	10,800	(5,000)	3,000	(1,500)			
SA-178-C	15,000	15,000	15,000	14,400	9,200	(4,300)	2,600	(1,300)			
SA-106-B	15,000	15,000	15,000	14,400	10,800	(5,000)	3,000	(1,500)			
SA-515-70	17,500	17,500	17,500	16,600	12,000	(5,000)	3,000	(1,500)			
SA-516-70	17,500	17,500	17,500	16,600	12,000						
SA-209-T1	13,800	13,800	13,800	13,800	13,700	12,700	8,200	(4,800)			
SA-213-T11	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000	13,100	11,000	6,600	4,100	3,000	(1,200)
SA-213-T22	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000	13,100	11,000	7,800	5,800	4,200	(1,600)
SA-213-TP304H	13,000	12,200	11,400	11,100	10,600	10,200	10,000	9,800	7,700	8,900	6,100
SA-213-TP321H	17,100	17,100	16,400	15,800	15,500	15,300	15,200	14,000	6,900	9,100	5,400
SA-213-TP347H	15,500	14,900	14,700	14,700	14,700	14,700	14,600	14,400	10,500	9,100	4,400
SA-213-TP316H	13,400	12,500	11,800	11,300	11,000	10,800	10,700	10,600	10,450	10,300	7,400
SA-240-304	13,000	12,200	11,400	11,100	10,600	10,200	10,000	9,800	9,500	8,900	6,100
SA-240-321	12,900	12,000	11,400	11,000	10,800	10,600	10,600	10,400	8,300	6,900	3,600
SA-240-347	15,500	14,900	14,700	14,700	14,700	14,700	14,600	14,000	12,100	9,100	4,400
SA-240-316	13,400	12,500	11,800	11,300	11,000	15,600	15,400	15,300	14,500	12,400	7,400

T A B L A 2.3

METALES USADOS EN CALDERAS (9)

FORMA DEL PRODUCTO	ESPECIFICACION ASME	ESFUERZO DE TENSION MINIMO (psi)	ESFUERZO DE CEDENCIA MINIMO (psi)	CARBONO (MIN-MAX)	MANGANESO (MIN-MAX)	SILICIO (MIN-MAX)	NIQUEL (MIN-MAX)	CROMO (MIN-MAX)	MOLIBDENO (MIN-MAX)	OTROS
Tubos	SA-178A			0.06-0.18	0.27-0.63					
	SA-192	(47,000)	(26,000)	0.06-0.18	0.27-0.63	0.25				
	SA-210A1	60,000	37,000	0.27	0.93	0.10				
	SA-178C	60,000	37,000	0.35	0.80					
	SA-106B	60,000	35,000	0.30	0.29-1.06	0.10				
Placa	SA-515-70	70,000-90,000	38,000	0.35	0.90	0.15-0.30				
	SA-516-70	70,000-90,000	38,000	0.31	0.85-1.20	0.15-0.30				
Tubos	SA-209-T1	55,000	38,000	0.10-0.20	0.30-0.80	0.10-0.50			0.44-0.65	
	SA-213-T11	60,000	30,000	0.15	0.30-0.60	0.50-1.00		1.00-1.50	0.44-0.65	
	SA-213-T22	60,000	30,000	0.15	0.30-0.60	0.50		1.90-2.60	0.87-1.13	
	SA-213-TP304H	75,000	30,000	0.04-0.10	2.00	0.75	8.00-11.00	18.00-20.00		
	SA-213-TP321H	75,000	30,000	0.04-0.10	2.00	0.75	9.00-13.00	17.00-20.00		Ti 0.8 Max Ta 1.4 Max
Placa	SA-213-TP347H	75,000	30,000	0.04-0.10	2.00	0.75	9.00-13.00	17.00-20.00		
	SA-213-TP316H	75,000	30,000	0.04-0.10	2.00	0.75	11.00-14.00	16.00-18.00	2.00-3.00	
	SA-240-304	75,000	30,000	0.08	2.00	1.00	8.00-10.50	18.00-20.00		
	SA-240-321	75,000	30,000	0.08	2.00	1.00	9.00-12.00	17.00-19.00		Ti 0.7 Max Ta+Cb1.10 Max
	SA-240-347	75,000	30,000	0.08	2.00	1.00	9.00-13.00	17.00-19.00		
	SA-240-316	75,000	30,000	0.08	2.00	1.00	10.00-14.00	16.00-18.00	2.00-3.00	

Finalmente se muestra una gráfica basada en resultados experimentales a las condiciones de termofluencia.

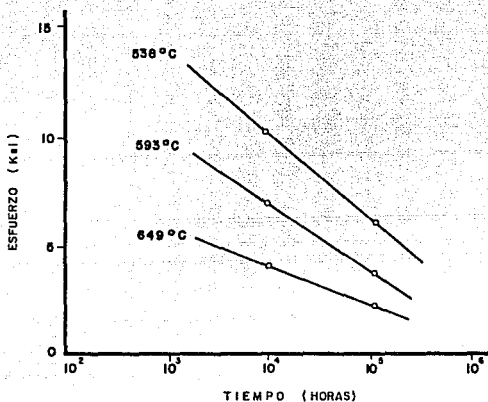


Figura 2.3 Esfuerzo para producir una deformación por termofluencia del 1% a 538, 593 y 649°C (1 000, 1 100 y 1 200°F) en función del tiempo para un acero de especificación SA 213-T11, (10).

CAPITULO III

INCREMENTO DE TERMOFLUENCIA PROVOCADA POR OXIDACION

En una caldera el componente principal de falla es la tubería, debido a la abundancia en su diseño y a las condiciones de servicio extremas a que se le somete.

3.1 OXIDACION DE LA TUBERIA

La reacción que más se presenta durante la operación de calderas, es la oxidación de las superficies interna y externa de la tubería. Esta oxidación forma capas de depósitos de corrosión que disminuyen el flujo de calor, y provocan pérdida de la eficiencia térmica. Estudios realizados (11), han demostrado que la resistencia al flujo de calor causada por depósitos internos, provoca un mecanismo de aumento progresivo de temperatura y esfuerzo en el metal del tubo. Este mecanismo es el principal factor que incrementa del fenómeno de termofluencia en las calderas del territorio Nacional bajo condiciones de operación aparentemente normales.

3.1.1 OXIDACION DE LA SUPERFICIE INTERNA

En el interior de la tubería, ocurre la reacción entre el vapor de agua y el acero para formar magnetita (Fe_3O_4) e hidrógeno de acuerdo a la reacción química siguiente:



Todas las aleaciones ferríticas tenderán a formar una capa de magnetita en el interior de los tubos. La velocidad a la cual esta capa de óxido (X) se incrementa con el tiempo (t) es parabólica, es decir, X es directamente proporcional a \sqrt{t} . Esto se debe a que cuando el material es expuesto al vapor, se forma una capa delgada casi inmediatamente, pero al aumentar ésta disminuye su crecimiento con el tiempo. La velocidad de oxidación se incrementa con la temperatura, es decir, una temperatura alta favorece la reacción, como se muestra en la figura 3.1.

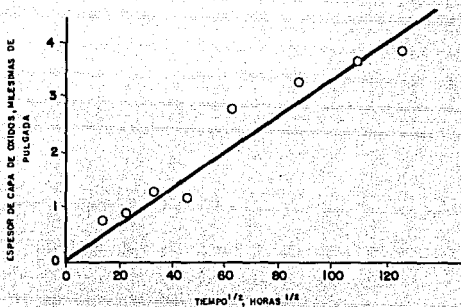


Figura 3.1 Gráfica del espesor de la película de magnetita contra la raíz cuadrada del tiempo, para la oxidación de aceros de bajo Cr-Mo en vapor a 593°C (1100°F) y tiempos superiores a 16 000 hr, (11).

Tanto los óxidos de la superficie interna como externa disminuyen la transferencia de calor, más estudios realizados han demostrado que únicamente los depósitos internos elevan la temperatura del metal del tubo bajo condiciones normales de operación, (11). Esto se debe a que la conductividad térmica de la magnetita es de alrededor del 2% comparada con la del acero, y por lo tanto actúa como una capa de aislante térmico que frena el paso del calor. Este efecto retiene el calor en el metal del tubo y por tanto eleva su temperatura. Esto tiene como resultado un sobrecalentamiento en el material que acelera la oxidación e incrementa la temperatura progresivamente, hasta que la disminución del espesor de pared de la tubería es tal, que no puede soportar la presión de operación y falla por fluencia del material hasta producir la fractura, (11).

3.1.2 OXIDACION DE LA SUPERFICIE EXTERNA

La oxidación del hierro es la reacción más obvia, sobre todo en el lado de calentamiento en presencia de oxígeno. A las temperaturas de operación de una caldera son estables tres formas de óxido de hierro: wüstita (FeO), magnetita (Fe_3O_4) y hematita (Fe_2O_3). La formación de estos óxidos depende de la temperatura y composición de oxígeno, (11).

3.2 EFECTOS DE LOS OXIDOS

En las secciones anteriores se ha comentado que las capas de óxidos disminuyen la transferencia de calor, más únicamente los óxidos de la superficie interna incrementan la temperatura del metal del tubo. En esta sección se pretende estimar este aumento en la temperatura.

3.2.1 ESTIMACION DEL INCREMENTO DE TEMPERATURA PROVOCADA POR OXIDOS

En las secciones anteriores se ha comentado que una capa de depósitos de corrosión, disminuye la transferencia de calor, más únicamente los depósitos internos incrementan la temperatura del metal del tubo. En esta sección se pretende cuantear aproximadamente este aumento en la temperatura. La figura 3.1 muestra los perfiles de temperatura que se forman en el espesor de pared de la tubería de calentamiento.

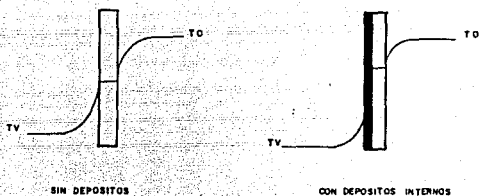


Figura 3.1 Representación esquemática del perfil de temperatura.

Donde:

To = Temperatura de calentamiento

Tv = Temperatura del vapor

■ = Capa de óxido

□ = Espesor de pared metálica

En la representación esquemática del perfil de temperaturas, puede observarse cualitativamente la elevación de la temperatura provocada por la baja conductividad térmica de los depósitos formados.

Se puede hacer un cálculo para estimar el incremento de la temperatura en el metal del tubo en función de los óxidos formados sobre la superficie interior. A continuación se da un análisis de flujo de calor para un estado estacionario, (11).

Las literales usadas en este análisis son:

Q = Flujo de calor, Btu/hr

U_o = Coeficiente de transferencia de calor total, Btu/hr-ft²-°F

A_o = Area superficial en el diámetro externo, ft²

T_o = Temperatura de calentamiento exterior, °F

T_3 = Temperatura en el metal del tubo en el diámetro exterior, °F

T_2 = Temperatura de equilibrio entre el metal y los óxidos internos, °F

T_1 = Temperatura de los óxidos en el diámetro interno, °F

T_v = Temperatura media del vapor, °F

r_3 = Radio externo del metal del tubo, ft

r_2 = Radio interno del metal del tubo, ft

r_1 = Radio interno de óxidos del tubo, ft

h_i = Coeficiente de transferencia de calor en el vapor
Btu/hr-ft² - °F

h_o = Coeficiente de transferencia de calor en el gas de calentamiento
Btu/hr - ft² - °F

k_1 = Conductividad térmica de la capa de óxidos, Btu/hr-ft - °F

k_2 = Conductividad térmica del metal del tubo, Btu/hr-ft - °F

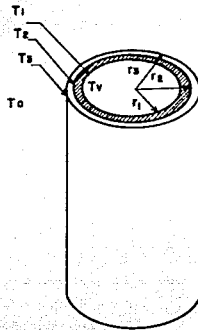


Figura 3.2 Representación esquemática de un tubo con capa de óxidos internos.

El flujo de calor Q en dirección radial para una unidad de longitud esta dada por:

$$Q = U_o A_o (T_o - T_v) \quad (3.1)$$

donde:

$$U_o = \frac{1}{\frac{r_3}{r_1 h_1} + \frac{r_3 \ln(r_2/r_1)}{k_1} + \frac{r_3 \ln(r_3/r_2)}{k_2} + \frac{1}{h_o}} \quad (3.2)$$

Los denominadores de la ecuación (3.2) son los términos resistivos en la transferencia de calor para cada uno de los componentes térmicos, y estos son:

$$\frac{r_3}{r_1 h_1} = \text{Resistencia de la película de vapor}$$

$$\frac{r_3 \ln(r_2/r_1)}{k_1} = \text{Resistencia de la capa de óxido.}$$

$$\frac{r_3 \ln(r_3/r_2)}{k_2} = \text{Resistencia en el metal del tubo.}$$

$$\frac{1}{h_o} = \text{Resistencia de la película en el lado del calentamiento.}$$

La ecuación (3.1) puede ser escrita como:

$$\frac{Q}{A_o} = \frac{T_o - T_v}{\frac{r_3}{r_1 h_i} + \frac{r_3 \ln(r_2/r_1)}{k_1} + \frac{r_3 \ln(r_3/r_2)}{k_2} + \frac{1}{h_o}} \quad (3.3)$$

La ecuación (3.3) se puede separar para cada componente como una cantidad de calor que fluye a través de cada capa resistiva, y esta cantidad resulta ser la misma para todos.

$$\frac{Q}{A_o} = \frac{T_1 - T_v}{\frac{r_3}{r_1 h_i}}, \quad \text{Caída de temperatura a través de la película de vapor.} \quad (3.4)$$

$$\frac{Q}{A_o} = \frac{T_2 - T_1}{\frac{r_3 \ln(r_2/r_1)}{k_1}}, \quad \text{Caída de temperatura a través de la capa de óxido.} \quad (3.5)$$

$$\frac{Q}{A_o} = \frac{T_3 - T_2}{\frac{r_3 \ln(r_3/r_2)}{k_2}}, \quad \text{Caída de temperatura a través del metal del tubo.} \quad (3.6)$$

$$\frac{Q}{A_o} = \frac{T_o - T_3}{\frac{1}{h_o}} \quad , \quad \text{Caída de temperatura en el lado del gas de calentamiento.} \quad (3.7)$$

3.2.2 APLICACION PRACTICA DE LA ESTIMACION

Para calcular aproximadamente la temperatura en la superficie exterior T_3 , como un resultado de la formación de la capa de óxidos en la superficie interna, se calcula primero h_o de la ecuación (3.2) dando los valores a los parámetros r_1 , r_3 , U_o , h_i y K_2 (ver la tabla 3.1) para las condiciones de diseño o iniciales, esto es, cuando no existen óxidos internos y $r_1 = r_2$. Usando este valor de h_o y los valores de d_i seño de Q/A_o y T_o , se calculan los valores iniciales de T_v de la ecuación (3.3) y T_3 de la ecuación (3.7).

Tabla 3.1 (11)

Economizador	1 000 h_i Btu/hr-ft ²	5-7 U_o Btu/hr-ft ²
Calentamiento de Agua	4 000-8 000 h_i Btu/hr-ft ²	20-22 U_o Btu/hr-ft ²
Recalentadores	300-400 h_i Btu/hr-ft ²	11-17 U_o Btu/hr-ft ²
Supercalentadores	200-500 h_i Btu/hr-ft ²	11-18 U_o Btu/hr-ft ²
Conductividad Térmica	590°C (1 100°F)	
Acero al Carbono (SA-210-A1)		23.0 Btu/hr-ft-°F
SA-209-T1		21.7 Btu/hr-ft-°F
SA-213-T11		17.5 Btu/hr-ft-°F
SA-213-T22		16.7 Btu/hr-ft-°F
SA-213-TP321		14.0 Btu/hr-ft-°F
Capa de Óxido de Hierro (Fe O ₄)		0.342 Btu/hr-ft-°F

La adición de la capa de óxidos altera el flujo de calor Q/A ; para calcular los efectos de esta capa se toman los radios correspondientes en la ecuación (3.3).

El cálculo final de T_3 es un procedimiento de dos pasos. Se utiliza ho del cálculo anterior y los valores apropiados de los otros términos en el denominador de la ecuación (3.3).

Se considera que h_i es constante para este cálculo, y usando los valores de diseño T_o y T_v , se encuentra un flujo de calor Q/A_o más pequeño. Finalmente con la ecuación (3.7), se calcula T_3 de este valor de Q/A_o menor.

Para aclarar los cálculos de flujo de calor del análisis anterior se aplican a un tubo del recalentador de una caldera. Después de un largo período de operación, la superficie interna de este tubo contenía una capa de óxidos de 0.019 pulgadas (0.483 mm) en el lado de calentamiento. La pérdida de material provocada por la oxidación de esta zona corresponde a un 15% del espesor de pared original, (11).

El tubo es de 1 3/4 pulgadas (44.45 mm) de diámetro externo con 0.15 pulgadas (3.81 mm) de espesor de pared y las condiciones de operación en el diseño del recalentador son las siguientes:

$$Q/A_o = 7\ 300 \text{ Btu/hr-ft}^2$$

$$T_o = 810^\circ\text{C} \text{ (1 485}^\circ\text{F)}$$

$$U_o = 15 \text{ Btu/hr-ft}^2$$

$$h_i = 300 \text{ Btu/hr-ft}^2$$

$$k_1 = 0.342 \text{ Btu/hr-ft-}^{\circ}\text{F}$$

$$k_2 = 16.7 \text{ Btu/hr-ft-}^{\circ}\text{F}$$

Con estos datos y la ecuación (3.2), se encuentra que h_o es de 16.2 Btu/hr-ft² y de la ecuación (3.7) se encuentra que T_3 es de 555°C (1 034°F). De la ecuación (3.3) se calcula T_v que resulta ser de 537°C (998°F).

Para calcular los efectos de la capa de óxidos en la superficie interna, se consideran constante h_i , h_o y que la formación de una mitad de la capa de óxidos ocurre a expensas del metal del tubo y la otra mitad por disminución del radio interno, entonces:

$$r_3 = 0.875 \text{ Pulg. (0.0729 ft, 22.23 mm)}$$

$$r_2 = 0.735 \text{ Pulg. (0.0613 ft, 18.67 mm)}$$

$$r_1 = 0.716 \text{ Pulg. (0.0597 ft, 18.19 mm)}$$

Con la ecuación (3.3) se encuentra un flujo de calor Q/A_o más pequeño de 6 740 Btu/hr-ft². La temperatura nueva T_3 , más alta, se obtiene de la ecuación (3.7) y esta resulta ser de 575°C (1 068°F) ó 20°C (34°F) mayor a la temperatura de diseño. Los valores obtenidos de estos cálculos se muestran a continuación:

TABLA 3.2 (11)

EFFECTO DE LA CAPA DE OXIDOS INTERNOS

	SIN CAPA DE OXIDOS	CON UNA CAPA DE 0.483 mm DE OXIDOS INTERNOS
Q/A_o	7 300 Btu/hr-ft ²	6 740 Btu/hr-ft ²
T_3	555°C (1 034°F)	575°C (1 068°F)
ΔT_3	0	20°C (34°F)

El cálculo no es muy preciso, pero muestra los efectos de la capa de óxidos sobre la temperatura del tubo, (11).

De los cálculos y deducciones que se aplican a esta muestra hacen evidentes los puntos siguientes:

- 1º Los óxidos internos incrementan la temperatura del tubo alrededor de 20°C (34°F).
- 2º El espesor de pared del tubo disminuye por oxidación 15%, y por lo tanto el esfuerzo se incrementa en la pared del tubo con menor material.

3.2.3 GRAFICAS DE LAS ESTIMACIONES

Repetiendo el cálculo para diferentes espesores de capa de óxido se obtiene la siguiente gráfica:

(Ver Página 46)

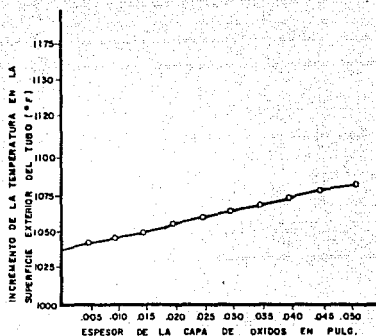


Figura 3.3 Aumento de la temperatura en el metal del tubo en función de los depósitos internos para las condiciones de estudio del recalentador, (11).

Con los cálculos aproximados del estudio anterior, se pueden formar gráficas para diferentes entradas de calor a la tubería. Estas gráficas pueden mostrar el crecimiento del incremento de temperatura causado por los óxidos internos, es decir, únicamente se observará la temperatura de sobrecalentamiento por encima de la temperatura de diseño. De esta manera puede observarse el aumento de temperatura conforme aumenta la capa de óxido interno para diferentes entradas de calor.

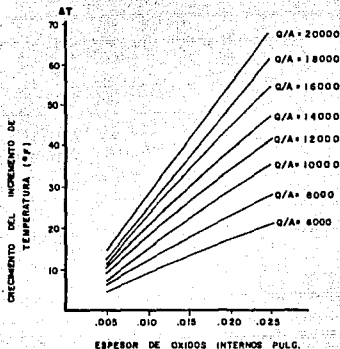


Figura 3.4 Crecimiento del incremento de temperatura ΔT , en el metal del tubo contra el espesor de la capa de óxidos internos, para tubería de recalentadores y supercalentadores de vapor en acero de baja aleación de cromo-molibdeno, (11).

En esta figura puede observarse que un pequeño depósito interno aumenta progresivamente temperatura y corrosión, formando un mecanismo que incrementa el esfuerzo en las zonas de menor espesor de pared, y de esta manera, una capa de depósitos internos es capaz de elevar temperatura y esfuerzo bajo condiciones aparentemente normales de operación.

CAPITULO IV

PREVENCIÓN DE TERMOFLUENCIA PROVOCADA POR OXIDACION

Como se ha discutido anteriormente, la capa de óxidos internos actúa como un aislante térmico durante la transferencia de calor, y por esta razón incrementa la temperatura del metal del tubo. Como la temperatura del metal incrementa, también aumenta la formación de la capa interna de óxido. Como el espesor de la capa aumenta, también lo hace la temperatura del metal del tubo, y el ciclo continúa progresivamente.

4.1 APROXIMACION PARA DETERMINAR EL ESPESOR DE CAPA DE OXIDOS COMO UNA FUNCION DEL TIEMPO Y EL PARAMETRO LARSON-MILLER

Se puede estimar el tiempo de las fallas prematuras en función del espesor de la capa de óxidos, I.M. Rehn y colaboradores (12) relacionaron el espesor de la capa de óxidos encontrada en tubos de vapor a temperaturas de operación de las calderas con el parámetro de Larson-Miller. Los valores encontrados se muestran en la figura 4.1.

Los datos de la figura 4.1 se aproximan por la ecuación:

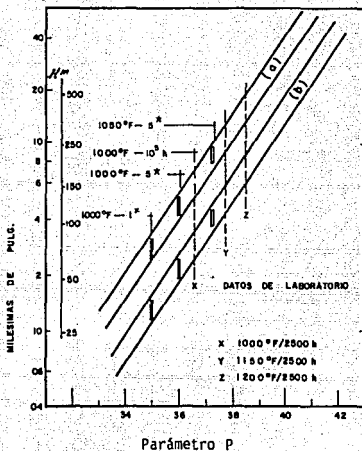
$$\log X = 0.00022P - 7.25 \quad (4.1)$$

Donde X es el espesor de la capa de óxidos en milésimas de pulgada y P es el parámetro de Larson-Miller:

$$P = T (20 + \log t) \quad (4.2)$$

T es la temperatura absoluta de grados Rankin ($^{\circ}\text{F} + 460$) y t es el tiempo de fractura en horas.

OBSERVACION DE VARIOS AÑOS DE EXPOSICION
EN ACEROS DE 1 A 3% DE CROMO



$$P = T(^{\circ}R) (20 + \log t \text{ (horas)}) \times 10^3$$

Figura 4.1 Relación entre la oxidación en el lado del vapor y el parámetro Larson-Miller, (12).

- a) Espesor de óxidos internos.
- b) Penetración.

* Número de años de exposición.

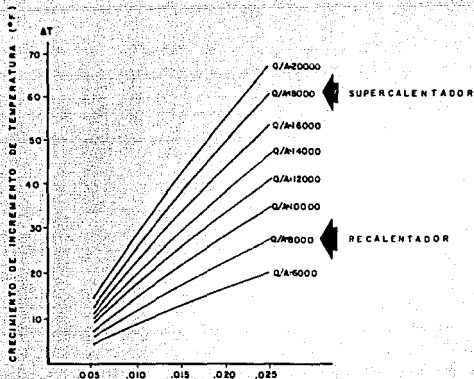
En las ecuaciones (4.1) y (4.2) puede observarse que el tiempo de falla del material, es función de la temperatura y del espesor de capa de óxidos internos.

Sin embargo, estos datos publicados en la literatura sobre el efecto que tiene la formación de una capa interna de óxido, son para una temperatura en el metal del tubo constante, y como se ha discutido, la temperatura incrementa conforme aumenta esta capa. Se puede hacer una estimación para determinar el espesor de la capa de óxidos como una función de temperatura y tiempo. Con el fin de hacer esta estimación se usan los datos de I.M. Rehn (12) y los datos de la figura 3.4.

4.2 ESTIMACION PARA DETERMINAR EL ESPESOR DE LA CAPA DE OXIDOS COMO UNA FUNCION DE TEMPERATURA Y TIEMPO

En esta sección se propone por los sustentantes de esta tesis, una mayor aproximación en base a la literatura especializada, para determinar el incremento de la temperatura inicial conforme aumenta el espesor de la capa de óxidos internos. Para este cálculo se toman datos existentes de aleaciones de bajo cromo-molibdeno.

Utilizando geometría analítica en la figura 3.4 se puede encontrar una relación que muestre el incremento de temperatura en el metal del tubo, como una función del espesor de la capa de óxidos para las condiciones más comunes en supercalentadores y recalentadores.



Espesor de óxidos en el diámetro interno (Pulg.)

Figura 3.4 Gráfica que muestra el aumento de temperatura en el metal del tubo (ΔT) provocado por una capa de óxidos internos. (Gráfica del Capítulo 3).

En esta figura se puede observar una relación lineal para las diferentes entradas de calor a la tubería. Utilizando la ecuación de la línea recta se puede aproximar el incremento en la temperatura del metal, ΔT , para las condiciones de operación con formación de capa de óxidos con las ecuaciones siguientes:

1) Para un supercalentador típico, $Q/A = 18\,000 \text{ Btu/hr-ft}^2$,

por:

$$\Delta T = 2.4 X \quad (4.3a)$$

2) Para un recalentador típico, $Q/A = 8\ 000\ \text{Btu/hr-ft}^2$,
por:

$$\Delta T = 1.1 X \quad (4.3b)$$

Con estas ecuaciones, los datos aportados por I.M. Rehn y un proceso iterativo, se puede calcular el espesor de la capa de óxidos conforme incrementa la temperatura y el tiempo.

A partir de los datos aportados por I.M. Rehn y la figura 3.4 se encuentran las ecuaciones siguientes:

$$\log X = 0.00022P - 7.25 \quad (4.1 a)$$

$$P = T(20 + \log t) \quad (4.1 b)$$

$$\Delta T = 2.4 X \quad (4.2 a)$$

$$\Delta T = 1.1 X \quad (4.2 b)$$

Donde:

X = Espesor de capa de óxidos, milésimas de pulg.

P = Parámetro de Larson-Miller

T = Temperatura absoluta, $^{\circ}\text{R}$ ($^{\circ}\text{F} + 460$)

t = Tiempo, horas

ΔT = Incremento en la temperatura del metal, $^{\circ}\text{F}$

Con estas ecuaciones y un proceso iterativo, se puede estimar el espesor de la capa de óxidos en un incremento continuo de temperatura y tiempo. Los cálculos se efectúan en intervalos de tiempo de 1 000 horas, durante los cuales se considera la temperatura constante.

Secuencia de cálculos

En el primer cálculo se utiliza la ecuación (4.1) para encontrar el espesor de la capa de óxido X_1 , formada en un tiempo de 1 000 horas por la temperatura de diseño T_0 .

$$\log X = 0.00022P - 7.25 \quad (4.1 a)$$

$$P = T (20 + \log t) \quad (4.1 b)$$

Finalmente se determina el incremento de temperatura, ΔT , provocado por la formación de X_1 por la ecuación (4.2).

$$\Delta T = 2.4 X \quad (4.2 a)$$

$$\Delta T = 1.1 X \quad (4.2 b)$$

Este ΔT se suma a T_0 para dar el nuevo valor de temperatura T_1 .

Para calcular el aumento de espesor de la capa de óxidos internos por el incremento del tiempo de 1 000 a 2 000 horas, se usa la temperatura mayor T_1 y la ecuación (4.1) para encontrar X . Este incremento de la formación de la capa de óxidos X de 1 000 a 2 000 horas se suma a X_1 , para dar X_2 . De X_2 y la ecuación (4.2) se encuentra un nuevo ΔT que se suma a T_1 para dar una temperatura más alta T_2 . El proceso de cálculo se repite por encima de 100 000 horas (11.4 años), los datos de esta iteración se van graficando y los resultados se muestran en la figura 4.2.

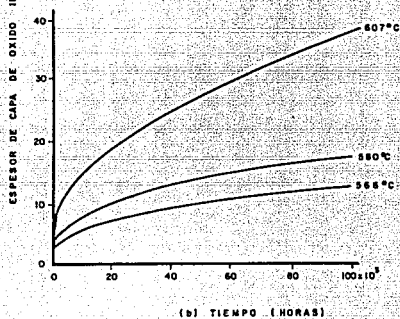
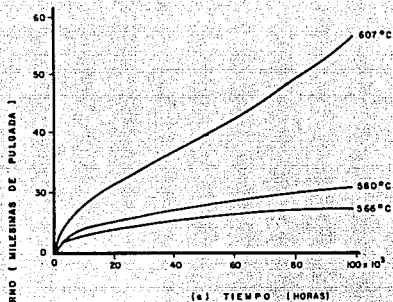


Figura 4.2 Aumento del espesor de la capa de óxidos en un incremento continuo de temperatura y tiempo, para las temperaturas de diseño o arranque de 566, 580 y 607°C (1 050, 1 075 y 1 125°F) en las condiciones más comunes de (a) supercalentadores (b) recalentadores.

4.2.1 INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS DE LA ESTIMACION

En la figura 4.2 se puede observar que para todas las condiciones, excepto para el ejemplo del supercalentador con una temperatura de arranque de 607°C (1125°F), las curvas tienen la forma general de una parábola, esto se debe a que con el incremento del espesor de la capa de óxidos se dificulta su crecimiento, por esta razón en cada intervalo de tiempo de 1 000 horas hay una disminución en el aumento de ésta, así los óxidos formados en la superficie del metal representan una capa protectora al medio ambiente.

Lo extraordinario de la curva de ejemplo con una temperatura de diseño de 607°C (1125°F), es que muestra una resistencia a la corrosión pobre cuando la capa de óxido aumenta la temperatura del metal del sobrecalentador por los alrededores de 635°C (1175°F). Cuando el tubo alcanza este valor, el crecimiento del espesor de la capa de óxidos llega a ser tan grande, que causa un aumento intenso en la temperatura del metal.

Con base a la frecuencia de este tipo de fallas en supercalentadores y recalentadores, y el gran espesor de la capa de óxidos y/o depósitos encontrados, se puede inferir que la forma cualitativa de estas curvas es correcta. En los comienzos de los 70s, se observó que la gran mayoría de los paros en calderas eran ocasionados por fallas con estas características, y por tal razón, se bajó el límite de oxidación aceptable para las aleaciones de acero 2-1/4 Cr - 1 Mo especificación ASME SA 213 - T 22 (ASTM 213 grado T 22) de 607 a 580°C (1125 a 1075°F). Con esta baja en la temperatura máxima de opera

ción se obtuvo una gran mejoría en la resistencia a la oxidación y una considerable reducción de este tipo de fallas en los últimos años, (11).

4.2.2 DOS ALTERNATIVAS PARA PROLONGAR LA VIDA DE LA TUBERIA

A pesar de que se establece el límite de oxidación en la construcción de calderas, ocurre inevitablemente la formación de una capa de óxidos que en ocasiones contiene depósitos e incrustaciones. En el desarrollo de este estudio, se ha observado el efecto de la capa interna en el mecanismo de falla por termofluencia, y por esta razón es conveniente remover esta capa durante la vida normal de la tubería.

En las áreas de alta absorción de calor, una capa de incrustación al igual que una capa de óxidos causa sobrecalentamiento y deterioro de los tubos.

En particular, son los supercalentadores los más susceptibles al aumento de temperatura a consecuencia de la oxidación o la incrustación. No obstante que el vapor solamente contiene aproximadamente una parte por millón de sólidos, una unidad de 226 800 kg/hr (500 000 lb/hr) de vapor, tendrá una acumulación de 454 gr (1 lb) de adherencias cada dos horas en el supercalentador. La remoción ocasional de la capa de óxidos y del incrustamiento de residuos sedimentarios puede ser lograda (1) por limpieza mecánica, (2) por limpieza ultrasónica ó (3) por limpieza a base de productos químicos, (11).

La limpieza mediante productos químicos, ácidos o solventes inhibi

dores, reduce el tiempo de las paradas hasta en un 90% (comparada con la limpieza mecánica); una caldera de una capacidad de 226 800 kg/hr (500 000 lb/hr) de vapor, puede ser limpiada y puesta nuevamente en servicio en menos de 24 horas. Por esta razón se prefiere este método de limpieza sobre los dos anteriores.

A continuación se proponen dos alternativas para evitar la oxidación de la superficie interna de la tubería de calderas y en orden de importancia éstas son:

- 1º El diseño de supercalentadores y recalentadores debe ser de preferencia drenable para facilitar una limpieza química a intervalos regulares. Esta limpieza tendrá como resultado un control de la oxidación interna de la tubería con o sin incrustaciones, por tanto mantendrá la temperatura de los tubos bajo control, (11).
- 2º Se puede mejorar la resistencia a la oxidación si se reduce la temperatura máxima de operación, o se incrementa el uso de aleaciones mayores de Cr-Ni-Mo. Con estos cambios en la temperatura y el uso de aleaciones con más resistencia a la corrosión, se obtiene como beneficio inmediato bajar las velocidades de oxidación. Por ejemplo, si las condiciones de servicio requieren un acero al carbono sin aleantes especificación SA 210 AL, se puede cambiar por la aleación Inme

diata superior correspondiente a un acero de baja aleación como la especificación SA 213-T11, y de esta forma se cambia un material SA 213-T11 - por SA 213-T22, y aceros de baja aleación - - SA 213-T22 por aceros inoxidables SA 240-304 6-321 (ver tabla 2.3). Todos estos cambios son - más recomendables si la unidad tiene espectati--vas de servicio cíclico, (11).

CAPITULO V

ESTUDIO METALURGICO A TUBOS DE CALDERA

Este estudio metalúrgico se efectúa a dos tramos de tubería fallada perteneciente a la caldera CB-3 de la Refinería General Lázaro Cárdenas, ubicada en Minatitlán, Ver.

El objetivo del estudio es determinar las causas de falla de los tramos de tubería mencionada.

5.1 PREPARACION DE LA MUESTRA Y METALOGRAFIA

Con el fin de efectuar una observación metalográfica satisfactoria a tubos de caldera, se siguen una reglas en la preparación de la muestra. La zona de falla se remueve cuidadosamente de la unidad con cortes en frío. Los cortes se efectuan con un excedente de material de 30 centímetros en cada extremo. Si la muestra se corta con soplete de oxígeno acetileno, se agregan otros 30 centímetros a cada extremo, para que los desperdicios del corte no alteren algún depósito externo o interno. La información que debe acompañar a la muestra de tubo fallado es:

- 1.- Dirección del vapor o flujo del fluido.
- 2.- Lado del fuego (si no es obvio).
- 3.- Orientación (vertical, horizontal), arriba, abajo.
- 4.- Localización.
- 5.- Especificación del material.
- 6.- Diámetro y espesor de pared.

7.- Combustible de la caldera.

8.- Condiciones de operación.

9.- Tiempo de servicio.

La muestra se empaqueta cuidadosamente para proteger y preservar alguna capa de depósitos externos o internos. El análisis de los depósitos puede dar información para determinar la causa de la falla, especialmente fallas inducidas por corrosión. Es necesario examinar visualmente la falla del tubo para establecer el tipo de fractura. La representación puede ser por medio de fotografías, que muestren los aspectos más notables como adelgazamiento del espesor de pared, distorsión de algún género, corrosión, etc. Para la medición del diámetro externo y el espesor de pared, se utilizan calibradores y micrometros. El incremento medio del diámetro en una fractura se mide con un calibrador y una cinta métrica. El espesor de pared se mide en varios puntos alrededor del tubo. Se observan las condiciones generales como total de depósitos, color, cascarilla, abombamiento, uniones soldadas, etc.

Se toman muestras metalográficas de varios puntos de la falla, en el mismo plano de esta, a 180° ó lado opuesto a la fractura, en el lado de calentamiento, en un lugar alejado de la falla con características sanas y en algún otro punto que se considere importante. En el estudio de la matriz o metal base del tubo, se considera la diferencia de temperatura de un extremo a otro. La temperatura de supercalentadores y recalentadores es diferente antes y después del calentamiento del vapor. Esto se debe a que el vapor calienta al tubo en su paso,

es por esta razón que la temperatura es diferente en la parte baja de las piernas (soportes de los tubos) y en la parte alta, (11).

La preparación de la muestra se hace con mucho cuidado para mantener intacta alguna cascarilla o depósito. Si no hay cascarilla o depósito en la tubería, es típico de una falla violenta a alta temperatura. Las muestras para observación metalográfica se cortan cuidadosamente en frío para prevenir daños a la microestructura o a la capa de depósitos formados. La muestra se monta en un plástico termoendurecible y se prosigue con la preparación estandar, (11).

Para el ataque de los aceros ferríticos es común y satisfactorio el uso de nital, 3% de ácido nítrico en alcohol. La muestra se baña con este reactivo por unos segundos hasta clarificar los detalles de la microestructura. Para los aceros austeníticos se prefiere el ataque electrolítico con 10% de ácido oxálico en agua a 6 volts de corriente continua. Por lo general es suficiente con unos segundos de ataque. Para un macroataque, se puede usar la misma técnica, aumentando el tiempo a varios minutos, (11).

5.2 INFORMACION RECIBIDA

A través del personal de la Refinería y del oficio de solicitud de trabajo, se recibieron las condiciones de operación de diseño de la caldera, así como el tiempo de falla de la tubería. Los datos obtenidos se muestran a continuación:

Presión:	63 Kg/cm ² (900 lb/in ²)
Temperatura del Vapor:	525 ^o C (975 ^o F)

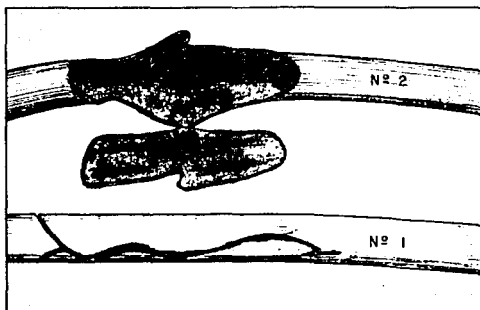
Tiempo de Vida esperado:	10 ⁵ horas (11.4 años)
Tiempo de Falla:	29 meses (20 880 horas)
Combustible:	Gas natural

Las fallas ocurrieron en el lado de calentamiento de la tubería ubicada en las piernas 4 y 5 del recalentador. La posición de los tubos es vertical con flujo ascendente de vapor. El material de la tubería es de acero SA 213-T11 (1 1/4 Cr - 1/2 Mo).

5.3 DESARROLLO DEL ESTUDIO

5.3.1 DESCRIPCION DE LAS MUESTRAS

Las piezas en estudio consisten en dos secciones de tubería de 70 centímetros de longitud, 3.0 pulgadas de diámetro externo y 7/32 pulgadas de espesor de pared. Las secciones se identifican como tubo N° 1 y tubo N° 2. El Croquis 1 muestra los tramos de tubo en las condiciones en que se recibieron.



CROQUIS 1

Características generales de la tubería fallada.

Cabe aclarar que las fracturas de diferente tamaño (tubo N° 1) y el desprendimiento de un fragmento de material (tubo N° 2), se encontraron en la "media caña" de la tubería de frente a la flama de calentamiento. La "media caña" opuesta da a la pared refractoria del hogar del recalentador.

5.3.2 OBSERVACION MACROSCOPICA

Es muy importante efectuar una observación visual detallada de las muestras ubicandolas como una aleación de acero, porque a partir de las características que presentan y las condiciones de trabajo, se pueden seleccionar las pruebas adecuadas que proporcionen la informa

ción necesaria para determinar las causas de falla.

A continuación se destacan los aspectos encontrados en los tramos de tubo:

- Todas las caras de fractura presentan características frágiles predominantes. Generalmente los aceros de baja aleación (como el material de los tubos) presentan adelgazamiento en un punto localizado antes de la fractura. En tubería, este efecto se manifiesta con disminución del espesor de pared hasta formar lo que se conoce como "caras con filo de cuchillo". Este adelgazamiento provocado por deformación y caras de fractura de aspecto fibroso dan una idea cualitativa de la ductilidad del material. En las muestras en estudio estas características típicas del material son poco marcadas.

- Otro aspecto que involucra la ductilidad, es la poca deformación plástica que presentan los tubos en las zonas de escape del vapor (debido a que un gas es muy compresible, cuando escapa gas o vapor por una fractura produce una expansión brusca. Este efecto provoca por lo general gran deformación plástica que se manifiesta por el aumento de diámetro en la fractura). Con lo que respecta a las características observadas en las superficies interna y externa, se pueden comentar los puntos siguientes;

- En las zonas consideradas sanas de ambas secciones de tubo, se encuentran las superficies en condiciones idénticas, por tal motivo, las observaciones siguientes se refieren a las dos muestras.

- Ambas superficies interna y externa contienen una capa de depósitos fuertemente adheridos de color rojo ladrillo (color óxido) homogéneo en toda la muestra.

- El mayor espesor de esta capa se encuentra sobre el lado de calentamiento ("media caña" de frente a la flama) y disminuye hasta casi desaparecer en el lado opuesto ("media caña" de frente a la pared).

- Es importante aclarar que a pesar de que existe una capa de aparentes depósitos de corrosión, no existen indicios visuales de ataque corrosivo (pérdida de material generalizada o localizada).

Con las observaciones efectuadas se encuentra que las condiciones de operación provocaron dos cambios en las características originales de la tubería; fragilidad en el material y depósitos sobre las superficies de calentamiento. Con el fin de aclarar el origen de estos cambios se considera necesario efectuar las pruebas y análisis siguientes;

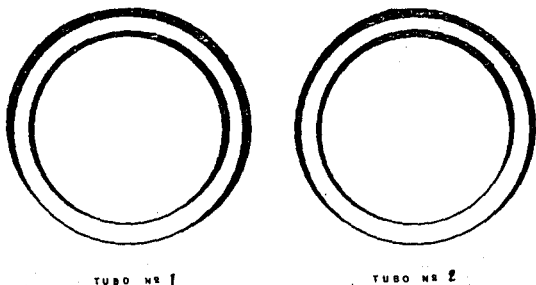
- Para determinar la fragilidad encontrada se requiere corroborar las propiedades químicas y mecánicas especificadas en el material de diseño, así como efectuar un análisis de la microestructura bajo el criterio de degradación ante el medio ambiente. Para este caso, la degradación del material se efectúa por su exposición prolongada a temperaturas medianamente altas.

- Con lo que respecta a la capa de depósitos encontrados, es necesario medir su espesor, observar la interfase con el metal y corroborar el espesor de pared de la tubería y finalmente determinar la composición química de esta capa. Todo esto con el objeto de encontrar

posibles daños provocados al material y conocer el origen de los depósitos.

Con el fin de determinar el espesor tanto de los depósitos como del espesor de pared de la tubería, se efectuó un corte transversal a 10 cm de la falla de ambas muestras. El Croquis 2 muestra las características observadas.

"MEDIAS CAÑAS" DE FRENTE A LA FLAMA DE CALENTAMIENTO



CROQUIS 2

Corte transversal a 10 cm de las fallas de las secciones de tubería.

En estos cortes se observó disminución del espesor de pared de ambas superficies interna y externa únicamente en el lado de calentamiento. En esta zona de menor material se encontraron las capas de depósitos más gruesos.

5.3.3 OBSERVACION MICROSCOPICA

Los aspectos más sobresalientes de la inspección microscópica se describen a continuación:

La medición cuidadosa del espesor de pared de la tubería y del espesor de la capa de depósitos por medio de objetivos graduados proporciona los siguientes valores;

- En ambas secciones de tubo se encontraron valores promedio iguales.

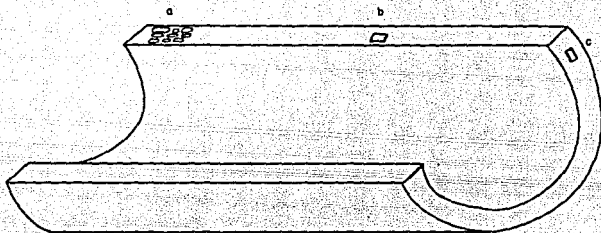
- El espesor de pared original de la tubería es de $7/32 = 0.21875$ pulgadas y los menores espesores detectados son de 0.179 pulgadas. Las muestras registran una pérdida del espesor de pared del 18%. Esta medición se realizó a 10 cm de las fallas.

- También el mayor espesor de la capa de depósitos se encuentra en las caras de calentamiento. En estas zonas se encontraron 0.02 pulgadas en la superficie interna y 0.02 pulgadas en la superficie externa.

En la interfase entre la capa de depósitos más gruesa y el material metálico, no se detecta alguna diferencia significativa con respecto a las zonas sanas.

Para poder evaluar los cambios en la microestructura después del tiempo de operación, se toma como patrón la microestructura normal de un tubo de acero al carbono de baja aleación de cromo-molibdeno, ésta se constituye de granos oscuros de perlita y granos claros de ferrita.

Estos granos por lo general se encuentran alargados longitudinalmente a la tubería por efecto del estirado del material durante el proceso de extruido o laminado. En el croquis siguiente se ilustra este efecto, así como se muestra la forma en que se toman las fotografías de la microestructura.



C R O Q U I S 3

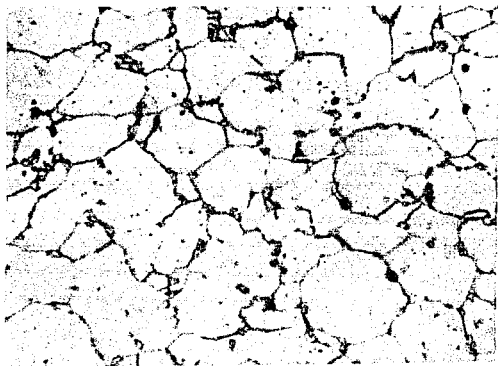
Representación esquemática en una "media caña" de:

- (a) Granos alargados por el proceso de fabricación.
- (b) Fotografía longitudinal del espesor de pared.
- (c) Fotografía transversal del espesor de pared.

Cuando se hace referencia a la ubicación de una observación microscópica, es la misma para las dos secciones de tubo. Al igual que en

las características macroscópicas se repiten las microestructuras para cada zona correspondiente.

En la fotografía "A" se muestra la microestructura de los tubos fallados en operación a 10 cm y 180° de la fractura (lado opuesto al calentamiento).

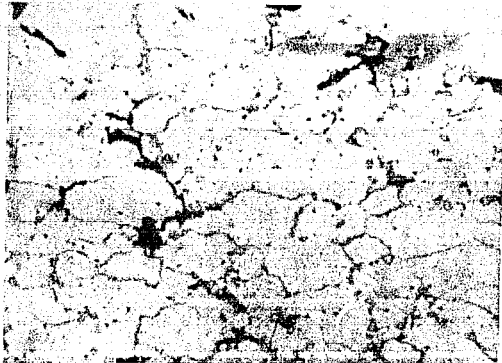


Fotografía "A" (500 X, Nital 3%), microestructura en una zona sana sobre un corte longitudinal (ver Croquis 3).

Los cambios más importantes efectuados en la estructura normal de este tipo de aleaciones de acero se destacan a continuación;

- Los granos alargados por el proceso de fabricación recristalizaron a granos equiaxiales.

- El grado de degradación de la perlita se ha desarrollado hasta la completa esferoidización de los carburos, los cuales precipitaron principalmente a lo largo de los límites de grano (carburos primarios) y posteriormente precipitaron en la matriz ferrítica (carburos secundarios).



Fotografía "B" (500 X, Nital 3%), microestructura a 20° de la fractura en un corte transversal (ver Croquis 3).

Como puede observarse, los cambios continúan en la microestructura conforme se aproxima a la zona de fractura. En la fotografía anterior es importante aunar a los puntos anteriores las características siguientes;

- De nuevo se encuentran granos alargados, pero ahora en sentido perpendicular al que se produce durante el proceso de manufactura.

- El esfuerzo que produjo la deformación anterior también provoca la separación de granos por sus límites. Nótese además la presencia de microporos en la microestructura.



Fotografía "C" (500 X, Nital 3%), microestructura adyacente a las fracturas en un corte transversal (ver Croquis 3).

En esta zona las condiciones de operación han provocado una severa degradación del material. Cabe aclarar que esta metalografía se ubica de frente a la flama de calentamiento, con la capa uniforme de depósitos internos y externos más gruesa, así como la zona con menor espesor de pared registrado en la tubería. A continuación se comentan algunos puntos que resultan del estudio de la fotografía anterior.

- Nótese como persiste la deformación de los granos en sentido inverso al de sus condiciones originales.

- En esta zona se observa como la separación de granos y la coalescencia de microporos han progresado hasta formar microfisuras y microagujeros.

Durante la observación microscópica se encuentra que conforme se aproxima a la zona de falla aumenta la degradación del material. En las zonas críticas de mayor degradación se observa como los esfuerzos provocados por la presión del vapor causaron deformación y separación de granos. Este efecto se manifiesta macroscópicamente como flujo del material en una tendencia al incremento del diámetro original de la tubería.

5.3.4 ANALISIS Y PRUEBAS

Con el objeto de determinar si el material utilizado en la tubería del recalentador cumple con los requisitos establecidos en el diseño, se efectuaron las pruebas químicas y mecánicas necesarias a las muestras. Estas pruebas se efectuaron en las "medias cañas" consideradas sanas ubicadas en el lado opuesto a las fracturas. La forma en que se prepara el material es la siguiente:

- Rebaba para efectuar análisis químico cuantitativo por vía húmeda.

- Probetas planas de tracción.

- Probetas para la toma de dureza.

Los depósitos se desprenden del lado de calentamiento de ambas muestras.

Los resultados obtenidos en laboratorio se comparan a continuación con la especificación de la norma correspondiente:

1º ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO

	TUBO Nº 1	TUBO Nº 2	SA 213-T11
C	0.08	0.08	0.15 Máx.
Mn	0.37	0.37	0.30 - 0.60
Si	0.43	0.44	0.50 - 1.00
P	0.012	0.013	0.04 Máx.
S	0.024	0.030	0.04 Máx.
Cr	0.98	0.93	1.00 - 1.50
Mo	0.42	0.41	0.44 - 0.65

2º PRUEBA DE RESISTENCIA A LA TRACCION

MUESTRA	RESISTENCIA A LA TRACCION (lb/in ²)	LIMITE ELASTICO (lb/in ²)	ALARGAMIENTO EN 2.0 in, %
TUBO Nº 1	76 760	56 800	35.0
TUBO Nº 2	76 000	53 200	33.0
SA 213 - T11	60 000 Mfn.	30 000 Mfn.	25.5 Mfn.

3º PRUEBA DE DUREZA

LOS VALORES PROMEDIOS SE REPORTAN EN UNIDADES DE DUREZA ROCKWELL B (HRB)

MUESTRA	DUREZA HRB
TUBO Nº 1	67
TUBO Nº 2	65
SA 213 - T11	85 Máx.

4º ANALISIS POR FLUORESCENCIA Y DIFRACCION DE RAYOS X

Con el propósito de encontrar la causa que provocó la formación de la capa de depósitos, se determina la composición química de estos. Los resultados del análisis se muestran a continuación:

	DEPOSITO INTERNO	DEPOSITO EXTERNO
Fluorescencia de Rayos X	Fe, Cr, Mn, Mo, Si,	Fe, Cr, Mn, Mo, V,
	V, Ni, Zn, Cu, S.	Ni, Zn, S.
	Huellas Ca, Cl, Al.	Huellas Ca, Cu, Si.
Difracción de Rayos X	Fe_3O_4 Magnetita	Fe_3O_4
	Fe_2O_3 Hematita	Fe_2O_3

Los elementos detectados por el análisis por fluorescencia de Rayos X se acomodan según la cantidad cualitativa presente en la mues

tra. Obsérvese como el análisis por Difracción de Rayos X solo detecta óxidos de hierro. Estos predominan en los depósitos hasta el grado de enmascarar la poca cantidad de compuestos formados por los demás elementos. Se infiere que los compuestos en menor cantidad se constituyen principalmente de óxidos.

5.4 CONCLUSION DEL ESTUDIO METALURGICO

5.4.1 COMENTARIOS A LOS RESULTADOS

Al analizar la información recibida, se encuentra que la tubería de la caldera cumple con las especificaciones establecidas por el Código ASME, (ver tabla 2.2).

La observación visual de las secciones de tubo fallados, revela disminución del espesor de pared a todo lo largo de las "medias cañas" de frente a la flama de calentamiento, así como la formación de una capa de depósitos internos y externos sobre esta zona. También se observa que las fracturas presentes contienen características más frágiles a lo normal, lo cual pone de manifiesto una pérdida considerable de la ductilidad del material.

Las fallas súbitas a alta temperatura presentan características dúctiles predominantes con disminución del espesor de pared únicamente en las caras de fractura. Estas fallas en algunas ocasiones se acompañan de capas delgadas de magnetita en la zona de falla (11).

Tanto la formación generalizada de los depósitos encontrados como la pérdida de material a todo lo largo de la cara de calentamiento de

la tubería, indican que la falla del material involucra un mecanismo más lento al anterior. Este mecanismo requiere para su desarrollo tiempos más largos a temperaturas menores de las temperaturas consideradas para estructuras sobrecalentadas.

En la observación microscópica se detectan cambios microestructurales que permiten aclarar las alteraciones en las propiedades mecánicas normales. La aparente fragilidad del acero se explica con el proceso continuo de desintegración de la estructura perlita-ferrita hasta llegar al estado esferoidal de los carburos. Con la pérdida de carbono la matriz se hace más dúctil, más la esferoidización y la precipitación de los carburos en los límites de grano imparten la fragilidad observada. La fragilidad adquirida de esta manera, explica la poca deformación en la zona de fractura, el ligero aumento en el diámetro del tubo y los bordes con espesor casi igual al original, (1 y 2).

Con lo que respecta a las fracturas, se observa que éstas se desarrollan en forma intergranular con la presencia de sus dos tipos de poros: tipo redondo y tipo cuña.

El tipo redondo predomina en la Fotografía "B": se caracteriza por la formación de huecos en los límites de grano. Estos huecos se forman por la difusión y coalescencia de vacancias en tiempos largos y tensiones bajas, (1.4).

El tipo cuña predomina en la Fotografía "C": se presenta cuando los esfuerzos aumentan en el menor espesor de pared de la tubería. Este efecto provoca el deslizamiento de los límites de grano hasta

formar microgrietas. El deslizamiento se efectúa en dos mecanismos: a partir de los huecos presentes o por la separación de los puntos triples que se forman cuando coinciden tres límites de grano, (1, 11).

Resulta obvio deducir de estas observaciones, que tanto la temperatura como los esfuerzos presentes en las zonas de fractura, se elevaron por encima de los requisitos especificados en el diseño. La temperatura fue lo suficientemente alta como para provocar cambios microestructurales y los esfuerzos aumentaron hasta causar pequeñas velocidades de deformación o flujo del material.

Generalmente cuando ocurre una falla en la tubería de una caldera, se apaga la flama de calentamiento y se deja escapar el vapor. Esto causa un enfriamiento rápido de la zona de fractura. Cuando la temperatura en el metal del tubo es mayor a la temperatura de transformación austenítica (aproximadamente 725⁰C en este tipo de aceros), los carburos precipitados se disuelven de nuevo en el metal y el enfriamiento provocado por la falla crea microestructuras constituidas de perlita o bainita. El hecho de no encontrar estas microestructuras indica que la temperatura fué menor a la temperatura de transformación austenítica, (1, 11).

Con lo que respecta a los resultados obtenidos de los análisis y pruebas, se puede decir que el material de la tubería cumple con las propiedades mecánicas requeridas por la especificación ASME 213 - 111, más no cumple con los requisitos de composición química.

En el análisis químico cuantitativo se detectaron pequeñas deficien

cias de cromo, molibdeno y silicio. Cabe aclarar que tanto el cromo como el molibdeno son elementos de aleación que emigran a la superficie por medio de difusión. Estos elementos en la superficie reaccionan con los gases del medio ambiente y pasan a formar parte de las capas de óxidos o depósitos existentes, (1,11). La difusión se favorece con el aumento de temperatura y los aspectos encontrados en la microestructura indican que ésta se encontraba por encima de sus condiciones de diseño, es decir, se infiere que la composición química de la tubería cumplió con lo especificado al empezar la operación de la caldera.

El análisis de los depósitos por fluorescencia y difracción de Rayos X, confirma la presencia de los elementos faltantes en el metal del tubo, así como indican que la capa encontrada en ambas superficies interna y externa esta constituida básicamente de óxidos de hierro.

Como se ha discutido en los capítulos anteriores, una capa de óxido o depósitos sobre la superficie interna de la tubería, es capaz de incrementar tanto la temperatura como la pérdida de material del metal bajo condiciones aparentemente normales de operación. Este mecanismo degrada progresivamente la microestructura y eleva los esfuerzos en las zonas de menor espesor de pared hasta provocar la fractura por deformación o flujo paulatino de material, (1,11).

5.4.2 CAUSA DE FALLA DE LA TUBERIA

Con base a las observaciones efectuadas, resultados obtenidos y estudios realizados, se concluye que la falla de la tubería del recalén

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

tador de la caldera CB-3, fué provocada por el mecanismo de termofluencia (CREEP) acelerado por los efectos de oxidación de la tubería.

CAPITULO VI

APLICACION DE ESTIMACIONES Y ESTADISTICAS DE FALLAS EN CALDERAS

6.1 ESTIMACION DEL ESFUERZO Y LA TEMPERATURA QUE PROVOCARON LA FRACTURA

Los resultados obtenidos durante el desarrollo del estudio metalúrgico indican, que tanto la temperatura como el esfuerzo se incrementaron en la cara de calentamiento de la tubería por encima de las condiciones iniciales de la caldera.

Con el fin de estimar las condiciones que provocaron la falla se emplean los cálculos para conocer el incremento de temperatura producido por la capa de óxidos del Capítulo III, las figuras 2.3 y 4.2.

El análisis de los depósitos determinó que éstos están constituidos por óxidos de hierro. Estos óxidos en ambas superficies bajan la eficiencia térmica de la caldera, pero únicamente la capa interna incrementa la temperatura del metal del tubo. Para conocer este aumento de la temperatura en los tubos fallados, se hace uso del análisis de flujo de calor del Capítulo III.

Datos para el cálculo

Presión de Operación	63 Kg/cm ² (900 lb/in ²)
Temperatura del vapor Tv:	525°C (975°F)
Tiempo de Operación:	29 meses (20 880 Hrs)
Material del tubo:	SA 213 - T11
Diámetro externo:	3.0 Pulg.

Espesor de Pared:	7/32 Pulg.
Capa de Oxidos Internos:	0.02 Pulg.
Capa de Oxidos Externos:	0.02 Pulg.

De la Tabla 2.1 se obtienen los parámetros siguientes:

$$\begin{aligned}
 h_i &= 350 \text{ Btu/hr-ft}^2 \\
 U_o &= 15 \text{ Btu/hr-ft}^2 \\
 Q/A_o &= 8\,000 \text{ Btu/hr-ft}^2 \\
 K_1 &= 0.342 \text{ Btu/hr-ft-}^\circ\text{F} \\
 K_2 &= 17.5 \text{ Btu/hr-ft-}^\circ\text{F}
 \end{aligned}$$

Con el procedimiento aproximado desarrollado en el Capítulo III se obtienen los valores siguientes:

	SIN DEPOSITOS	CON 0.02 PULG. DE OXIDOS INTERNOS
Q/A_o	8 000 Btu/hr-ft ²	7 372 Btu/hr-ft ²
T_3	544°C (1 010°F)	565°C (1 049°F)
ΔT_3	0	21°C (39°F)

De estos cálculos y deducciones son evidentes dos cosas:

- 1 Los óxidos internos incrementan la temperatura del metal del tubo por alrededor de 21°C (39°F).
- 2 El espesor de pared del tubo se reduce por oxidación de ambas superficies en la cara de calenta

miento 18% (según los cálculos efectuados en la observación microscópica), y por consecuencia el esfuerzo en esta zona de menor material se incrementa. En esta estimación se supone un aumento del esfuerzo de diseño del mismo porcentaje registrado por pérdida de material.

Los esfuerzos especificados para tubería de caldera no deben causar deformaciones por termofluencia mayor del 1% en tiempos de 100 000 horas (11.4 años). Sin embargo, la deformación por termofluencia ocurre en tiempos cortos debido a la presencia de esfuerzos o temperaturas por encima del diseño. Estos esfuerzos y temperaturas se obtienen en función del tiempo para la aleación de acero en estudio de la figura 2.3 del Capítulo II. Posteriormente se muestra esta figura con los resultados de las estimaciones.

La tubería se diseña para producir vapor a 525°C (975°F) con una temperatura aproximada en el metal del tubo de 544°C ($1\ 011^{\circ}\text{F}$). En la figura 2.3 (a) se observa que para esta temperatura y un tiempo de 10^5 horas (11.4 años) se requiere de un esfuerzo máximo de $5\ 720\ \text{lb/in}^2$ ($402\ \text{kg/cm}^2$).

Los cálculos efectuados con una capa de óxidos internos de 0.02 pulgadas, proponen un incremento en la temperatura de 21°C (39°F) y un esfuerzo de 18% mayor en las zonas de menor espesor de pared, es decir, 565°C ($1\ 050^{\circ}\text{F}$) y $6\ 760\ \text{lb/in}^2$ ($475\ \text{kg/cm}^2$), con estas condiciones de operación se obtiene de 2.3 (b) un tiempo de 27 800 horas, para que la deformación por termofluencia se desarrolle catastróficamente.

También se puede estimar la temperatura requerida para formar el espesor de la capa de óxidos encontrada en el tiempo de falla de la tubería. Esta estimación se efectúa con la ayuda de la figura 4.2 (b) propuesta en el Capítulo IV (posteriormente se muestra esta figura con el resultado de la estimación). Con esta figura se observa que para que se forme una capa de óxidos internos de 0.02 pulgadas en un tiempo de 29 meses (20 880 horas) se necesita una temperatura de 607°C (1 125°F) ó 63°C (114°F) por encima de la temperatura de arranque de la caldera. Ahora el esfuerzo requerido para producir la falla a esta temperatura se puede calcular nuevamente con la figura 2.3. Las flechas identificadas como (c) muestran el esfuerzo de 5 000 psi (373 kg/cm²).

A continuación se muestran las figuras con los resultados de las estimaciones.

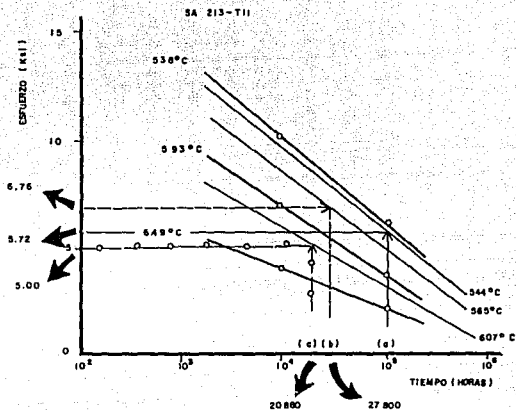
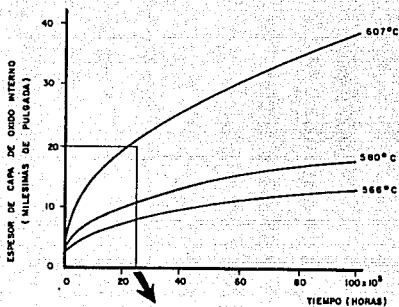


Figura 2.3 Esfuerzo para producir deformación por termofluencia del 1% en función de temperatura y tiempo para:

(a) Las condiciones de diseño (100 000 horas, 544°C y se obtiene el esfuerzo de 5 720 psi).

(b) La alteración de las condiciones de diseño por causa de la oxidación de la tubería (6 760 psi, 565°C y se encuentra un tiempo de falla de 27 800 horas).

(c) Utilizando la temperatura necesaria para formar el espesor de la capa de óxidos encontrada en el tiempo de falla de la tubería (20 880 horas, 607°C y se obtiene el esfuerzo de 5 000 psi).



20 880

Figura 4.2 (b) Espesor de óxidos internos en función de temperatura y tiempo.

Obsérvese que la temperatura necesaria para formar una capa de 0.02 pulg., en un tiempo de 20 880 horas es de alrededor de 607°C (1 125°F).

A continuación se comparan las condiciones estimadas con las condiciones de diseño.

CONDICIONES (VER FIGURA 2.3)	TEMPERATURA	ESFUERZOS MÁXIMOS	TIEMPO PARA CAUSAR 1% DE TERMOFLUENCIA
(a) Diseño	544°C	5 720 psi	100 000 h
(b) Su alteración por oxidación	565°C	6 760 psi	27 800 h
(c) A partir de las condiciones de falla	607°C	5 300 psi	20 880 h

Como puede observarse en los tiempos necesarios para que la termo fluencia se desarrolle catastróficamente, el tiempo estimado a partir de la alteración de las condiciones de diseño, se acerca bastante al tiempo de falla real. Esta estimación es confiable únicamente si la temperatura de operación se mantuvo constante y esto no sucede en la práctica. Generalmente cuando se detecta vapor más frío debido a la pérdida de eficiencia térmica (en este estudio por causa de la oxidación de la tubería) el personal aumenta la salida del combustible hasta obtener la temperatura del vapor requerida, es decir, se infiere que la temperatura de operación fue mayor a la de diseño. Por lo anterior se determina que tanto la temperatura como los esfuerzos presentes en la operación de la caldera, son los calculados a partir de las condiciones de falla.

La confiabilidad de la estimación se considera aceptable por los puntos siguientes:

- En los resultados obtenidos del estudio de flujo de calor se emplean los esfuerzos máximos permisibles y esto no es real. Es más factible que al aumentar la temperatura se incremente la presión del vapor y por tanto los esfuerzos en la tubería.

- Tanto el estudio metalúrgico como los resultados obtenidos a partir de las condiciones de falla, establecen que el esfuerzo y principalmente la temperatura se elevaron muy por encima de las condiciones de diseño.

- Las gráficas utilizadas en las estimaciones están basadas en valores experimentales. Estos valores se obtienen de la exposición del material a las condiciones en que se desarrolla el mecanismo de termofluencia.

En la mayoría de los casos los óxidos se encuentran mezclados con depósitos o incrustaciones. Este efecto aleja las estimaciones de la idealidad; sin embargo, si se hacen los ajustes necesarios en la conductividad térmica de los depósitos, los resultados serán satisfactorios.

6.2 ESTADÍSTICAS DE FALLA EN CALDERAS

Por más de 10 años el Departamento de Evaluación y Análisis de Fallas del Instituto Mexicano del Petróleo ha realizado estudios metalúrgicos a componentes deteriorados. Con lo que respecta a calderas, se toman los casos registrados en los años de 1984 a 1989, en este período se efectuaron 50 estudios a diferentes componentes fallados en operación. Las tablas siguientes muestran en porcentajes: los mecanismos involucrados, los lugares donde se desarrollaron y el material que afectaron.

Fallas mecánicas	70% con 35 casos
Fallas por corrosión	30% con 15 casos

Los diferentes tipos de fallas mecánicas son:

Termofluencia	42.9%
Sobrecalentamiento	31.4%
Fallas de soldadura	5.7%
Por coeficiente de expansión térmica	2.9%
Otros	17.1%

Con el nombre de "otros" se denomina a las fallas provocadas por: reparaciones de mala calidad, material equivocado, defectos de fabricación y material que no cumple con los requisitos especificados por la norma.

Los diferentes tipos de fallas por corrosión son:

Fragilización caústica	26.6%
Por agua de alimentación mal tratada	20.0%
Por cenizas de combustóleo	13.3%
Corrosión intergranular	13.3%
Picadura por Oxígeno	6.7%
Corrosión bajo esfuerzo	6.7%
Corrosión por flama oxidante	6.7%
Daño por Hidrógeno	6.7%

Algunas fallas involucran simultáneamente varios mecanismos. En este caso la falla correspondiente solo se registra en el mecanismo predominante.

Fallas por localización:

Recalentador	28.1%
Supercalentador	18.7%
Techo	18.7%
Economizadores	12.5%
Generador de vapor	9.4%
Tubería de calentamiento de agua	6.6%
Piso	3.0%
Otros (reformador primario)	3.0%

Fallas por material:

Acero al carbón	(SA 178 A, SA 210, etc.)	36.8%
Acero al carbón + 1/2 Mo	(SA 209 T 1)	5.3%
1 1/4 Cr - 1/2 Mo	(SA 213 T 11)	7.9%
2 1/4 Cr - 1 Mo	(SA 213 T 22)	2.6%
5 Cr - 1/2 Mo	(SA 335 Gr P5)	15.8%
Acero inoxidable	(SA 213, 304, 321H, etc.)	23.7%
Otros	(No ferrosos)	7.9%

Las tablas anteriores pueden tener una distorsión inherente de los datos, debido a que las estadísticas se basan en las muestras sujetas a estudio. Cuando las fallas no se reportan, éstas por supuesto, no se registran. Por esta razón las estadísticas solo indican los análisis de fallas efectuados por el Instituto Mexicano del Petróleo, y puede ser que no representen el resto de los problemas industriales.

CAPITULO VII

CONCLUSIONES GENERALES

7.1 COMENTARIOS

Es un hecho que dentro de los factores que provocan sobrecalentamiento gradual de la tubería de calderas, la oxidación de la superficie interna ocupa un lugar muy importante. Este incremento progresivo de temperatura junto con la disminución del espesor de pared causado por la oxidación de las superficies tanto interna como externa, han aumentado considerablemente las fallas por termofluencia hasta el grado de convertirlas en el principal problema de las calderas de territorio nacional.

Con lo que respecta a las especificaciones establecidas para calderas y envases a presión, el Código de la Sociedad Americana de Ingenieros Mecánicos ASME (The American Society of Mechanical Engineers), establece los requisitos mínimos de diseño y gobierna la fuerza de presión en sus diferentes partes y componentes. Para propósitos de diseño el Código ha fijado los esfuerzos máximos a una temperatura particular sin considerar el tamaño de la caldera y para la termofluencia específica:

El esfuerzo para provocar el 1% de termofluencia en 100 000 horas ó dos tercios del esfuerzo medio para producir la ruptura en 100 000 horas ó cuatro quintos del esfuerzo mínimo de ruptura en 100 000 horas.

Sin embargo, mientras que el Código puede establecer el ajuste de

los esfuerzos de diseño, es el límite de oxidación el que generalmente fija la temperatura a usar para una aleación dada. Es por esta razón que es de gran interés estimar con mayor exactitud las temperaturas óptimas de operación que no permitan la oxidación excesiva de la tubería.

7.2 CONCLUSIONES

En los objetivos planteados al principio de este trabajo, se pretende demostrar que la oxidación de la superficie interna de la tubería de calderas influye en el mecanismo de falla por termofluencia. También se trata de encontrar soluciones prácticas para que este fenómeno no se presente.

Las estimaciones desarrolladas en los capítulos de esta tesis a partir de un estado estacionario de flujo de calor, dan una aproximación confiable que permite evaluar el sobrecalentamiento que se efectúa conforme aumenta el espesor de la capa de óxidos. En el Capítulo I se menciona que la termofluencia es posible a todas las temperaturas sobre el cero absoluto, sin embargo, como depende de la activación térmica, se incrementa considerablemente con el aumento de temperatura. Con lo anterior se demuestra que la oxidación de la superficie interna de la tubería de calderas acelera el mecanismo de falla por termofluencia.

Con lo que respecta a la búsqueda de soluciones prácticas para que este fenómeno no se presente, se encuentra que la unión de las estimaciones a partir de un estado estacionario de flujo de calor con

los resultados experimentales de la literatura especializada, permite la formación de gráficas que muestran el aumento gradual de la temperatura para diferentes temperaturas de arranque o iniciales. Con estas gráficas propuestas por los sustentantes de esta tesis, se puede ayudar a determinar las temperaturas máximas que no permitan la oxidación excesiva de la tubería con el paso del tiempo.

En términos generales se puede decir que los objetivos planteados se cumplieron.

7.3 RECOMENDACIONES

Con el fin de disminuir la principal causa de falla de las calderas del territorio nacional, se recomiendan los dos puntos siguientes:

- Incrementar las gráficas propuestas por los sustentantes. Los datos de la literatura especializada que fueron la base para formar la gráfica que muestra la oxidación de la superficie interna de la tubería en función de la temperatura y el tiempo de operación, son para aleaciones de acero de bajo cromo molibdeno. Por lo tanto, se deben incrementar estos datos a las aleaciones más utilizadas en el diseño de calderas. La aportación de esta información técnica puede ser tema de tesis de futuros trabajos.

- Por otra parte, es necesario adiestrar a los operadores de calderas. De tal manera que al notar una disminución paulatina de la temperatura del vapor, no incrementen la salida del combustible. Cuando baja la eficiencia térmica de la caldera, puede ser por oxidación

de la tubería y un aumento de la temperatura en estas condiciones tendrá fines catastróficos.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- ASM Metals Handbook, 9th ed., Vol. 11, "Failure Analysis and Prevention" ASM, Metals Park, OH, 1986. pp. 263-268.
- 2.- A. Acoltzi C., "Las Fallas por Sobrecalentamiento de Tubos de Caldera y sus Características Metalográficas", Revista del - Instituto Mexicano del Petróleo N° 255 Vol. V N° 1 año 1973 - Pág. 85-89.
- 3.- Robert E. Reed-Hill, "Principios de Metalurgia Física", Cía. Editorial Continental, S.A. de C.V., México, cuarta impresión 1986 Pág. 731-770.
- 4.- Dieter, G.E. Jr., "Mechanical Metallurgy", Mc. Graw Hill Co. Inc. U.S.A., third Edition 1986 pp. 432-470.
- 5.- Dieter, G.E. Jr., "Mechanical Metallurgy", Mc. Graw Hill Co. Inc. U.S.A., Second Edition 1976 pp. 335-369.
- 6.- Jain Lemay, "Principles of Mechanical Metallurgy", Eduard - Arnold Publisher, (1981) pp. 337-387.
- 7.- F.R. Larson and J. Miller, "A Time-Temperature Relationship for Rupture and Creep Stresses", Trans ASME, July 1952, pp. - 765-775.
- 8.- The ASME Boiler and Pressure Vessel Code Section 1. Power - Boiler, ASME, New York, 1989 pp. 174-197.
- 9.- The ASME Boiler and Pressure Vessel Code Section 11 Part A. Ferrous Materials, ASME, New York, 1989.

- 10.- W.F. Simmons and H.C. Cross, "Report on the Elevated Temperature Properties of Chromium-Molybdenum Steels", Special Technical Publication N^o 151, ASTM, Philadelphia, PA, 1953.
- 11.- French, David N., "Metallurgical Failures in Fossil Fired - Boilers", A. Wiley-Interscience Publication, 1983 by John Wiley & Sons, Inc. pp. 121-122, 143-177, 205-209.
- 12.- I.M. Rehn, W.R. Apblett, Jr., and J. Stringer, "Controlling Steamside Oxide Exfoliation in Utility Boiler Superheaters and Reheaters", Materials Performance, June 1981, pp. 27-31.