

00582

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

1
20

FACULTAD DE QUIMICA

**INVESTIGACION SOBRE
CORROSION, CARBURIZACION Y RUPTURA DE
TUBOS DE ACERO INOXIDABLE EN
GENERADORES DE VAPOR**

TESIS

realizada por

DAVID LOPEZ LOPEZ

para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

en la Especialidad de INGENIERIA QUÍMICA

Asesorado por el DR. LORENZO MARTINEZ GOMEZ

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

México, D.F., Octubre de 1994



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.

A MIS PADRES

A MI HERMANO JOSE LUIS

A ADRIANA

A ZITZI ERENDIRA

A DAVID JOSE

A RUTH QUETZALLI

AGRADECIMIENTOS

Este Doctorado fue realizado en el marco del Programa de Doctorados por Investigación que realiza el Departamento de Postgrado de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México en colaboración con el Instituto de Investigaciones Eléctricas. Considero que la colaboración establecida entre ambas instituciones ha sido una excelente oportunidad para profundizar en un tema tecnológico de origen y de interés para el IIE, que ha proporcionado resultados prácticos con interesantes derivaciones científicas. Agradezco al Dr. Enrique Bazúa Rueda y al Dr. Alejandro Pisanty Baruch de la UNAM, así como al Dr. Pablo Mulás del Pozo del IIE por que hicieron posible esta fructífera colaboración.

Los resultados presentados en esta tesis fueron obtenidos en el Instituto de Investigaciones Eléctricas a través de la realización de los proyectos de infraestructura 3186 y 5090 en el tema de carburización de tubos de caldera. Agradezco al Instituto de Investigaciones Eléctricas el financiamiento otorgado para la realización de este trabajo, en particular debo agradecer al Dr. Pablo Mulás del Pozo, al Dr. Ramón Bolado Estándia y al M.F. Mauricio Calva Valderrabano el que por su visión hayan considerado importante el tema y hayan aprobado y apoyado su ejecución.

Gracias al apoyo financiero, tanto del IIE como de otras instituciones, fue posible difundir los resultados de estos estudios en foros internacionales de reconocido prestigio (UMIST, Manchester, 1992, Corrosion'93, Nueva Orleans, 1993, Corrosion'94, Baltimore, 1994). Agradezco el apoyo del Programa de Corrosión del Golfo de México, quién cubrió los pasajes de avión a estos eventos, y al CONACYT, quién apoyó con el 30 % del costo de la asistencia a Corrosion'94.

Agradezco de forma muy especial, al Dr. Lorenzo Martínez Gómez el haber depositado su confianza en mí, el haberme brindado su experimentada y atinada asesoría, el haberme transmitido una parte de su valiosa experiencia y, el haberme conseguido apoyo a través del Programa de Corrosión del Golfo de México, permitiendo la difusión del tema a nivel internacional.

Agradezco profundamente a mi esposa, colega y amiga su muy valiosa colaboración en la discusión y revisión crítica de los resultados, en el análisis con la Microsonda y a su valioso tiempo revisando, corrigiendo y sugiriendo en los reportes generados y particularmente en esta tesis.

Agradezco la valiosa colaboración de las Centrales Termoeléctricas José Aceves Pozos en Mazatlán y Villa de Reyes en San Luis Potosí de la Comisión Federal de Electricidad. Esta colaboración permitió profundizar en dos casos de estudio, obteniendo valiosa información. En particular agradezco el apoyo de los ingenieros Carlos Urías y Raúl Elizondo y, de manera especial agradezco la valiosa y entusiasta colaboración del Ing. Modesto Castro Inzunza.

Al Dr. Abraham Velazco Télles por sus valiosos comentarios y la información proporcionada sobre las posibles causas de ablandamiento de aceros inoxidables

A Don Miguel Shorr, Editor de Corrosion Reviews, le agradezco su interés, valiosas observaciones y por su invitación a publicar un artículo de revisión en este tema.

Agradezco a mis sinodales el tiempo dedicado para la cuidadosa revisión de esta tesis.

Agradezco a los técnicos Carlos Limón Rivera y Gilberto Jiménez Nares su apoyo en la preparación del material fotográfico.

Agradezco a todos mis colegas que han colaborado con su apoyo, comentarios y buenos deseos. Particularmente quiero destacar la colaboración de Adalberto Terán Sarabia, Gonzalo Verde Peña y Cecilio Mojica Calderón.

INVESTIGACION SOBRE CORROSION, CARBURIZACION Y RUPTURA DE TUBOS DE ACERO INOXIDABLE EN GENERADORES DE VAPOR

INDICE

RESUMEN	i
LISTA DE FIGURAS	ii
CAPITULO I: INTRODUCCION	1
CAPITULO II: TECNICAS ANALITICAS E INSTRUMENTACION	5
II.1 Análisis Químico Elemental	5
II.2 Estudios Metalográficos y de Microdureza	5
II.3 Estudios por Microsonda	6
II.4 Estudios por Microscopía Electrónica de Transmisión	6
II.5 Desprendimiento de las costras de óxido	6
II.6 Estudios de Difracción de Rayos x	6
II.7 Detección de Ferromagnetismo	7
CAPITULO III: CASOS DE ESTUDIO	9
III.1 Aceros de Alta Temperatura Antes de ser Expuestos a Operación en Calderas	11
III.2 Caso I: Carburización en un Banco Convectivo	13
III.2.1 Análisis Macroscópico	20
III.2.2 Evidencia de Carburización	20
III.2.3 Fisuramiento del Oxido, Presencia de Partículas Carbonosas y Corrosión Intergranular	24
III.2.4 Condiciones Operativas y Carburización	29
III.2.5 Mecanismo de Carburización	33
III.3 Caso II: Carburización en un Banco Radiante	33
III.3.1 Análisis Macroscópico	33
III.3.2 Evidencia de Carburización	37
III.3.3 Altos Flujos Térmicos	43
III.3.4 Atmosferas Reductoras, Fases Fundidas, Sulfidación y Corrosión Intergranular	43
III.3.5 Condiciones Operativas, Patrón de Adelgazamiento, Carburización-Sulfidación	49
III.4 Aspectos Sobresalientes Derivados de los Casos de Carburización Documentados	53
III.4.1 Alta Frecuencia de Casos de Carburización	53
III.4.2 Dificultad de Identificar la Carburización	56
III.4.3 Ablandamiento de Matriz y de Límites de Grano Carburizados	57
III.4.4 Perfil de Desgaste de Tubos Carburizados	59
III.4.5 Apariencia de las Fallas.	59
III.5 Estudio del Ferromagnetismo Detectado en Tubos Carburizados	60

III.6 Caracterización de los Depósitos Formados en Tubos Carburizados	63
III.7 Comportamiento Comparativo de Corrosión-Carburización por Depósitos de Aceros Ferríticos y Austeníticos	71
CAPITULO IV: DISCUSION GENERAL DE RESULTADOS	73
IV.1 Mecanismos de Carburización en Calderas	73
IV.1.1 Atmósferas Típicas en una Caldera	73
IV.1.2 Mecanismos para la Generación de Altas Concentraciones de CO en la Vecindad del Tubo	74
IV.2 ¿Es México un Caso Especial?	75
IV.3 Efecto de la Composición del Combustible	76
IV.4 Quemadores de Baja Producción de Oxidos de Nitrógeno	78
IV.5 Frecuentes Cambios de Carga	78
IV.6 Altas Temperaturas en los Tubos y Fluctuaciones Térmicas	79
IV.6.1 Carburización y Altas Temperaturas	79
IV.6.2 Causas de las Altas Temperaturas y Fluctuaciones Térmicas	80
CAPITULO V: ALTERNATIVAS PARA COMBATIR EL PROBLEMA DE CARBURIZACIÓN-CORROSIÓN	82
V.1 Disminución en la Emisión de Partículas Parcialmente Quemadas	82
V.1.1.Mantener el Sistema de Combustión en Óptimas Condiciones	82
V.1.2.Aumento en el Exceso de Aire de Combustión	83
V.1.3. Uso de Combustibles con Menores Cantidades de Asfaltenos y Azufre	83
V.1.4.Mejorar los Controles de Combustión, para Controlar la Combustión Durante Cambios de Carga	83
V.2 Disminución de Ciclados Térmicos y Temperaturas de Operación de los Materiales.	84
V.3 Uso de Otros Materiales o Recubrimientos más Resistentes a Carburización	85
V.3.1 Aceros con Buena Adherencia de Óxido	86
V.3.2 Aceros con Alto Contenido de Cromo	87
V.3.3 Tubos Coextruídos	88
V.3.4 Recubrimientos Metálicos	89
V.3.5 Recubrimientos por Difusión	89
V.3.6 Materiales para Combatir la Ocurrencia de Carburización-Corrosión en Calderas	90
V.4 Nuevas Oportunidades de Investigación	91
V.4.1 Continuación con el Estudio del Fenómeno de Carburización.	91
V.4.2 Minimización de Altas Temperaturas	92
V.4.3 Optimización de las Variaciones de Carga	92
V.4.4 Generación de Partículas Parcialmente Quemadas y Longitud de Flama	93
CAPITULO VI: CONCLUSIONES	94
REFERENCIAS	96

RESUMEN

Se presentan los resultados de una investigación en el tema de carburización y su relación con altas velocidades de corrosión y falla de tubos de acero austenítico inoxidable que operan en la zona de alta temperatura de generadores de vapor. Dicha investigación incluyó estudios metalográficos, de microdureza, de microscopía electrónica con microanálisis y de detección de ferromagnetismo de tubos retirados de operación por falla (ruptura) o por haber presentado altas velocidades de corrosión. Entre los resultados mas sobresalientes destacan:

* Contrario a lo esperado por la experiencia internacional reportada, se detectó la presencia del proceso de carburización en todos los casos analizados y se proponen dos mecanismos de transporte de carbono a la superficie del tubo que explican el porque es posible la carburización de tubos en calderas.

* Se determinaron los principales factores operacionales que favorecen la carburización de los tubos y se encontró una explicación del desgaste no usual de tubos en términos de un mecanismo de desgaste asociado a carburización por la generación de partículas parcialmente quemadas en inestabilidades en la combustión.

*Se detectó un efecto no reportado de transformación ferromagnética en los aceros austeníticos carburizados y se encontró la explicación a la misma.

*Se detectó un inesperado proceso de ablandamiento en algunos tubos carburizados. Dicho ablandamiento provoca un ocultamiento del proceso de carburización y demuestra que no es válido suponer que es suficiente el uso de técnicas metalográficas y de microdureza para detectar la carburización como es aceptado a nivel internacional.

Adicionalmente se analizan los factores implicados en la alta frecuencia de casos de carburización en tubos de sobrecalentador y recalentador en calderas mexicanas y se pone de relieve, entre otros factores, cómo el alto contenido de asfaltenos de los combustóleos mexicanos favorece la carburización de los tubos.

Finalmente se proponen diversas líneas de investigación que pueden dar continuidad a estos estudios.

LISTA DE FIGURAS

	Pagina
Figura 1. Esquema de la balanza magnética construída.	8
Figura 2. Apariencia macroscópica de 7 tubos fallados y carburizados.	10
Figura 3. Microestructura del acero 304H observada en la microsonda que muestra el estado sensibilizado de este acero.	12
Figura 4. Microestructuras de los aceros 321H (arriba) y 347H vistas en el metaloscopio en probetas preparadas en sección longitudinal (234 x). Puede apreciarse un alargamiento de inclusiones.	14
Figura 5. Espectro de rayos x, mapeo de titanio e imagen de electrones secundarios de una inclusión de TiC.	15
Figura 6. Espectro de rayos x, mapeo de titanio e imagen de electrones secundarios de una inclusión del tipo Ti(C,N,S) con bajo contenido de azufre.	16
Figura 7. Espectro de rayos x, mapeos de titanio y azufre e imagen de electrones secundarios de una inclusión del tipo Ti(C,N,S) con alto contenido de azufre.	17
Figura 8. Espectro de rayos x, mapeo de niobio e imagen de electrones secundarios de una inclusión de NbC.	18
Figura 9. Espectro de rayos x, imagen de electrones secundarios y mapeos de calcio, aluminio y silicio en una inclusión con estos elementos (probablemente aluminosilicato de calcio).	19
Figura 10. Ubicación en el banco de tubos de la muestra de tubo analizada (tubo 10).	21
Figura 11. Comparación de los perfiles de desgaste observado en el tubo 10 y esperado por corrosión a alta temperatura, el espesor nominal del tubo es 7.9 mm y el diametro externo de 5.1 cm.	22
Figura 12 Perfiles de microdureza y carbono en el tubo 10.	23
Figura 13. Carburos del tipo M23C6 observados en el microscopio electrónico de transmisión. Imagen en campo claro y patrón de difracción en el eje de zona [211]. Muestra obtenida de la zona carburizada del tubo 10.	25

Figura 14. Imagen de electrones retrodispersados y mapeo de carbono sobre la costra de óxido del tubo 10. Se aprecia la presencia de partículas carbonosas sobre el óxido.	26
Figura 15. Detalle de la costra fisurada de óxido en imágenes de electrones secundarios, retrodispersados y rayos x correspondientes a carbono. Puede apreciarse la presencia de una partícula carbonosa y la distribución preferencial del carbono en las fisuras.	27
Figura 16. Imagen de electrones retrodispersados y mapeo de carbono mostrando la presencia de carbono en los límites de grano.	28
Figura 17. Imagen de electrones secundarios en una zona con la capa de óxido desprendida que muestra claramente el proceso de corrosión intergranular.	28
Figura 18. Imágenes de electrones secundarios mostrando un grado creciente de avance (de arriba a abajo) en el proceso de corrosión intergranular.	30
Figura 19. Cambios usuales de carga durante operación.	32
Figura 20. Mecanismo propuesto para explicar el desgaste no usual de los tubos.	34
Figura 21. Corte longitudinal esquemático de la caldera de 350 MW donde se ilustra la posición del sobrecalentador secundario (SH-2) donde se presentó el problema de altas velocidades de corrosión.	35
Figura 22. Detalle del banco de tubos del sobrecalentador secundario indicando el lugar de donde se tomó la porción de tubo que se analizó.	36
Figura 23. Patrón de desgaste presentado por el tubo 11.	38
Figura 24. Metalografías obtenidas del tubo 11 en la orilla externa de la zona más delgada (arriba) y la más gruesa (100 x).	39
Figura 25. Perfiles de microdureza y carbono en la parte delgada del tubo 11.	40
Figura 26. Perfiles de microdureza y carbono en la parte gruesa del tubo 11.	41
Figura 27. Perfiles de microdureza en las orillas externas del tubo 1 en las zonas más gruesa y la más delgada y perfil de carbono en la zona más delgada.	42
Figura 28. Microestructura en la parte media de la pared del tubo 11 en la zona delgada (arriba) y en la parte gruesa (500 x).	44

Figura 29. Micrográficas tomadas en el metaloscopio de las costras de óxido del lado vapor en la zona más delgada (arriba) y en la zona más gruesa (200x).	45
Figura 30. Imagen de electrones secundarios de la orilla externa de la pared más delgada y mapeos de O, Cr, S, Ni, C y Fe.	46
Figura 31. Frente de corrosión en la orilla externa de la pared delgada en imágenes de electrones retrodispersados y mapeos de C, Cr, S, Fe y Ni.	48
Figura 32. Vista frontal de la superficie externa en la pared gruesa en imágenes de electrones retrodispersados y secundarios así como mapeos de C, S y Na.	50
Figura 33. Frente de corrosión intergranular en la orilla externa de la pared gruesa en imágenes de electrones secundarios y mapeos de C, Cr, S, Fe y Ni.	51
Figura 34. Perfiles de microdureza obtenidos de 5 tubos fallados de acero AISI 321H.	54
Figura 35. Perfiles de microdureza obtenidos de 3 tubos de acero AISI 304H.	55
Figura 36. Perfil de microdureza en la orilla externa del tubo 5.	58
Figura 37. Perfiles de microdureza en el tubo 3 mostrando grandes fluctuaciones de microdureza cercano a la orilla interna del lado de vapor.	61
Figura 38. Perfiles de microdureza y carbono cercano a la orilla interna del tubo 10.	62
Figura 39. Diagrama de transformación magnética de aleaciones hierro-cromo-níquel. Se incluyó con un asterisco la posición en el diagrama de un acero inoxidable (18% Cr, 8% Ni) y se indica con una flecha la transformación que debe tener lugar para que ocurra la transformación ferromagnética.	64
Figura 40. Espectro de rayos x obtenido del depósito completo del tubo 3.	67
Figura 41. Espectro de rayos x obtenido del depósito completo del tubo 5.	68
Figura 42. Espectro de rayos x obtenido de una zona pequeña del depósito del tubo 3.	69
Figura 43. Espectro de rayos x obtenido de una zona pequeña del depósito del tubo 5.	70

CAPITULO I

INTRODUCCION

Los materiales de los tubos de los generadores de vapor están sujetos a condiciones particularmente agresivas, producto de una combinación de altos esfuerzos, altas temperaturas y medio ambiente corrosivo. Por el interior de la tubería el vapor de agua es transportado a temperaturas hasta de 540°C y a presiones muy elevadas, del orden de 150 atmósferas para calderas de capacidad cercana a los 150 MW, y del orden de 200 atmósferas para calderas de 350 MW. Por el exterior, los tubos están expuestos a los productos de la combustión del combustible, el cual en el caso de México es principalmente aceite residual de petróleo (combustóleo). Las zonas más propensas a degradación son las que tienen mayor temperatura de metal y generalmente se localizan en donde el vapor alcanza su temperatura más alta antes de ser dirigido a la turbina. Es en estas zonas donde se lleva a cabo el sobrecalentamiento y recalentamiento del vapor. La temperatura máxima de metal depende de la magnitud de los flujos térmicos. En diseños de caldera conservadores (flujos térmicos bajos o moderados) la temperatura de metal no rebasa los 580°C, mientras que en diseños donde los flujos térmicos son muy elevados la temperatura de metal puede ser superior a los 600°C, y bajo estas condiciones los aceros ferríticos de baja aleación tales como el SA213-T11 (1.25 Cr 1Mo) y el SA213-T22 (2.25Cr 1Mo) no tienen propiedades mecánicas apropiadas y se requiere el uso de aceros inoxidable los cuales tienen mejores propiedades mecánicas. La falla de tubos en esta zona de alta temperatura de generadores de vapor, ocupa el segundo lugar de importancia en causa de indisponibilidad de las unidades después de la falla de tubos evaporadores⁽¹⁾.

Además de las pérdidas ocasionadas por dejar de producir energía y por los costos derivados de la reparación, la indisponibilidad de una unidad generadora puede provocar serios problemas de suministro de energía con repercusiones económicas a la industria. Por tal motivo, es de suma importancia evitar la falla de elementos de caldera, tema que desde hace algunas décadas ha sido abordado por numerosos autores⁽²⁾.

Entre las principales causas de falla en la zona de alta temperatura, se encuentra la corrosión acelerada que desarrollan los materiales de los tubos debido a la acción corrosiva de las especies que se depositan sobre su superficie externa, las cuales provienen de las cenizas producidas por el quemado del combustóleo. La corrosión reduce continuamente el espesor de la pared de los tubos elevando continuamente los esfuerzos a los que están sometidos, hasta llegar al límite de no poder soportar la presión ejercida por el vapor que transporta, ocurriendo la ruptura del tubo.

El tema de altas velocidades de corrosión es complejo y motivo de estudio en cada caso particular. Sin embargo, en términos generales se sabe que está ligado a la formación de especies que, a las temperaturas de operación de estos materiales, alcanzan su punto de fusión y permiten un aceleramiento de los procesos difusionales involucrados en la disolución de los materiales de los tubos. En el caso del quemado de combustóleo, las especies corrosivas están constituidas por algunas combinaciones específicas de sodio, vanadio y azufre, que a su vez están asociadas principalmente a la cantidad y a las proporciones que estos elementos tienen entre sí en el combustible.

La carburización es un proceso que acelera el desgaste de los tubos de acero inoxidable de la caldera y que consiste en la difusión de carbono de la superficie externa al interior de la pared del tubo. En el caso de atmósferas de gases de combustión, el carbono proviene del combustible que se quema, forma parte de los gases de combustión como CO_2 , CO y partículas parcialmente quemadas (cenósferas y hollín), las cuales se depositan junto con las cenizas sobre la superficie externa de los tubos. El carbono difunde a través de los depósitos y posteriormente difunde al interior del acero, donde forma carburos de cromo en la zona subyacente a la superficie y tiene como consecuencia dos efectos indeseables en el acero. Por un lado, se produce un aumento en la velocidad de corrosión de los tubos como consecuencia de la precipitación de carburos de cromo que a su vez provocan un empobrecimiento de cromo (sensibilización) preferencial en los límites de grano del acero, ya que son los lugares de mayor difusividad para el carbono. Por otro lado, el acero se vuelve más susceptible a la fractura, debido a que la carburización no es uniforme sino concentrada en la vecindad de la superficie externa del tubo, de tal modo que la carburización provoca un cambio en los coeficientes de expansión térmica lo cual da origen a esfuerzos entre las dos zonas, lo cual a su vez puede dar origen a una fractura; el riesgo de fractura será mayor si hay un cambio brusco en la temperatura.

Hasta hace algunos años, la carburización de tubos de aceros inoxidables en calderas fue muy poco reportada. De acuerdo con una extensa revisión bibliográfica realizada como parte del presente estudio, hasta antes de 1986 sólo se detectaron dos casos, ambos en tubos de acero AISI 321H. Uno de ellos en calderas que utilizaban carbón en Estados Unidos en 1960⁽³⁾, y el otro caso fue detectado en Japón en 1971^(4,5), en una caldera que quemaba combustóleo. Desde 1986 hasta la fecha ha aumentado el número de casos reportados de carburización, particularmente de Japón⁽⁶⁻⁹⁾, aún cuando también se ha reportado como un problema importante en Inglaterra⁽¹⁰⁾, Italia⁽¹¹⁾ y Alemania⁽¹²⁾.

En México, el estudio del tema de carburización en calderas se inició en 1981, a raíz de un análisis de la falla ocurrida a dos tubos de sobrecalentador de la unidad 2 de la Central Termoeléctrica (CTE) ubicada en Tula, Hgo.⁽¹³⁾, y de la profundización en el estudio a través de técnicas de Microscopía Electrónica^(14,15). En aquel entonces, el problema se consideró como un evento aislado, ya que era la primera vez que se reportaba en México; a nivel mundial, solo

se había detectado el caso reportado en Japón^(4,5) y no se consideraba como un evento comúnmente asociado al mecanismo de corrosión en calderas en la zona de alta temperatura. Posteriormente se analizaron otros tres tubos de acero inoxidable: 2 de la unidad 2 de la CTE de Salamanca que habían fallado en operación y otro de la Unidad 3 de la CTE de Mazatlán, el cual perteneció a un banco de tubos que había presentado altas velocidades de corrosión. Los análisis realizados mostraron que todos los tubos presentaron el mismo fenómeno de carburización; en base a esta información, en 1987 se llevaron a cabo una serie de experimentos que arrojaron algunos resultados interesantes⁽¹⁶⁻¹⁹⁾ sobre la existencia de agentes catalizadores de carburización en los depósitos formados sobre la superficie externa de los tubos de la zona de alta temperatura de la caldera y sobre el comportamiento de oxidación en aire estático de aceros muy carburizados bajo condiciones isotérmicas y bajo condiciones de ciclado térmico.

El tema de carburización en calderas es, a nivel mundial, poco comprendido. Una de las causas debe ser la complejidad de los problemas de caldera. De acuerdo a como lo establecen Yanko et al⁽²⁰⁾ (textual) *"con el fin de estar en posibilidad de suprimir el daño a la tubería, es necesario tener para cada caso un conocimiento preciso del proceso de corrosión. Sin embargo la investigación de la cinética de corrosión y sus mecanismos es un tema muy complejo que requiere como regla un largo período de tiempo y la atención de un gran número de especialistas de diversas disciplinas y el uso de métodos de estudio precisos"*. Flatley et al⁽¹⁰⁾ reconocen que hay importantes preguntas sin resolver como por ejemplo *¿las fases fundidas favorecen la carburización del sustrato?*. Es debido a este desconocimiento del problema, que en la CEGB de Inglaterra se adopta el criterio pragmático de utilizar materiales coextruidos costosos (sección V.3.3), considerando que con lo que se conoce actualmente del problema es el mejor método desde un punto de vista costo-efectividad, sin embargo reconocen que una mejor comprensión de los mecanismos globales permitiría tener opciones operacionales alternativas para controlar este problema de corrosión del lado de los gases con beneficio económico⁽¹⁰⁾. En Japón se considera que la mejor alternativa para combatir el problema es sustituir materiales por tubos coextruidos o por otros materiales con la característica de tener contenidos de cromo superiores al 20%⁽⁷⁾.

Dado lo poco que se conoce de carburización en calderas, este tema presenta muchas oportunidades de investigación que pueden dar lugar a valiosas aportaciones para el entendimiento de este fenómeno. Al inicio de este proyecto de doctorado se consideró realizar algunas pruebas de oxidación en atmósferas reductoras controladas de CO₂/CO, simulando condiciones similares a las de caldera y considerando el acelerar las pruebas aumentando un poco la temperatura y el contenido de CO. Sin embargo se encontró en la literatura que de acuerdo a los estudios realizados por Hales⁽²¹⁾, Manning et al⁽²²⁾ y Smith et al⁽²³⁻²⁶⁾, a temperaturas de hasta 650°C, en una atmósfera de CO₂ - 2%CO, se requirieron tiempos muy largos, del orden de las 15,000 horas, para observar la carburización del acero y, aún así, en algunas ocasiones no se apreció claramente la carburización del acero⁽²³⁾. Estos resultados nos mostraron que era necesario realizar un replanteamiento de la experimentación inicialmente programada, ya que,

si se quiere experimentar con niveles de CO representativos de los que se tienen típicamente en las calderas (del orden de cientos de ppm máximo), es seguro que no se presentará la carburización en tiempos razonables de experimentación (<1000 horas). Esta información nos revela que la ocurrencia de carburización en calderas está asociada con determinadas condiciones que no son las que se esperarían típicamente en una caldera, por ello se consideró muy importante el documentar a fondo casos de carburización-corrosión que permitieran extraer información de las condiciones que propician la carburización de los aceros en calderas. Con el desarrollo de este proyecto de doctorado se concluye, entre otras cosas, que para experimentar en atmósfera controlada es necesario considerar concentraciones de CO cercanas a 5% o que se considere la generación de partículas parcialmente quemadas y las fluctuaciones de temperatura porque son ingredientes usuales en caldera que están controlando la velocidad de carburización de los tubos.

Para la realización de este trabajo se consideró el análisis a fondo de varios casos de carburización en caldera y se profundizó en algunos de los resultados que derivaron de dichos estudios.

Dada la escasa información que existe a nivel mundial del fenómeno de carburización en caldera, estos estudios permitieron obtener valiosa información asociada tanto con los mecanismos de carburización en calderas como de las consecuencias que este proceso tiene en el interior de los materiales⁽²⁷⁻³¹⁾.

CAPITULO II

TECNICAS ANALITICAS E INSTRUMENTACION

La realización del presente trabajo involucró el análisis de tubos de acero inoxidable, la mayoría de ellos expuestos a los gases de combustión producidos en el quemado de aceite residual de petróleo (combustóleo). Algunos de los tubos fueron extraídos de la caldera para su análisis por mostrar una velocidad de corrosión muy elevada mientras que en otros casos, los tubos fueron extraídos después de haber fallado. Adicionalmente se realizó un estudio de las características de los depósitos formados sobre tubos carburizados y un estudio de las causas de una transformación ferromagnética detectada en tubos carburizados. Los tubos fueron seccionados, preparados y analizados utilizando las diversas técnicas que se indican a continuación.

II.1 Análisis Químico Elemental

Los estudios de análisis químico elemental fueron realizados a los depósitos de tubos carburizados y también a algunos tubos carburizados. Este análisis fue realizado en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer 5000, con excepción de Carbono y Azufre que fueron determinados mediante un Analizador Elemental LECO con horno de inducción modelo CS244.

II.2 Estudios Metalográficos y de Microdureza.

Estos estudios fueron llevados a cabo para el análisis de aceros carburizados de caldera y para el análisis de materiales nuevos. El pulido de las muestras fue realizado por preparación convencional de probetas previamente cortadas y encapsuladas en baquelita utilizando lijas de carburo de silicio de grados crecientes de 120 hasta 1200 en la etapa de desbastado y finalmente fueron pulidas con alúmina de hasta 1 micra. Algunas mediciones de microdureza fueron realizadas en estas muestras pulidas a espejo y otras fueron realizadas después de que fueron preparadas metalográficamente por medio de ataque electrolítico con ácido oxálico al 10% y con un voltaje de 6 volts.

Para los estudios de microdureza se utilizaron cargas desde 25 gr. hasta 200 gr., utilizando preferentemente cargas ligeras para evitar un tamaño de huella muy grande que no permitiese realizar mediciones cercanas entre sí.

El equipo de microdureza utilizado es un microdurómetro con punta de diamante Shimadzu tipo M75288.

II.3 Estudios por Microsonda.

Los estudios por microsonda se utilizaron para el análisis de materiales tanto nuevos como carburizados así como para el estudio de los depósitos en tubos carburizados. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss modelo DSM960 equipado con un espectrómetro dispersivo de energía KeveX Delta IV y un espectrómetro dispersivo de longitud de onda Microspec WDX-3PC. El análisis de carbono fue realizado utilizando el espectrómetro dispersivo de longitud de onda. En el caso del tubo de la caldera de 158 MW el análisis se realizó de manera cualitativa (cuentas/segundo) mientras que para el caso del tubo de la caldera de San Luis Potosí el análisis se realizó cuantitativamente obteniendo previamente una curva de calibración utilizando varios estándares de aceros con diversos contenidos de carbono.

II.4 Estudios por Microscopía Electrónica de Transmisión.

Para el análisis de las fases formadas en el tubo carburizado de la caldera de 158 MW, se utilizó un microscopio electrónico de transmisión JEOL 200CX operado con un voltaje de aceleración de 200 KV. La preparación de las muestras se realizó utilizando un equipo STRUERS de pulido electrolítico de doble chorro. El electrolito utilizado fue Nital al 30% a una temperatura aproximada de -15°C.

II.5 Desprendimiento de las costras de óxido.

Para el estudio de la transformación ferromagnética producida por carburización fue necesario el desprendimiento de las costras de óxido, la cual se realizó utilizando una solución de citrato de amonio al 15 % a una temperatura de 70°C, acelerado mecánicamente con lijas de carburo de silicio por la parte externa del tubo y con una carda por la parte interna.

II.6 Estudios de Difracción de Rayos x.

Para el estudio de las especies químicas mayoritarias presentes en los depósitos formados sobre tubos carburizados se utilizó un difractor de rayos x marca Siemens utilizando radiación Cu K-alfa.

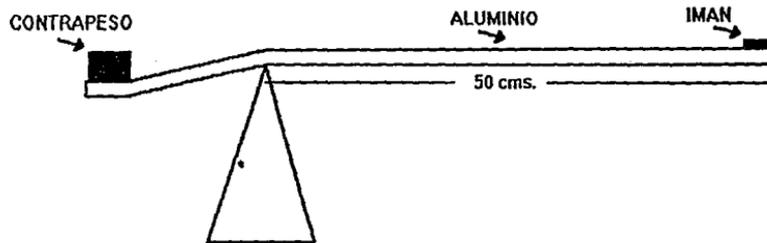
Este equipo también fue utilizado para tratar de detectar carburos producidos por carburización como una forma de confirmar la presencia de este fenómeno en los materiales, el análisis se realizó por difracción de rayos x rasantes en los tubos carburizados. Sin embargo, dada la similitud de la red atómica del carburo con la red atómica de la matriz austenítica, no fue posible diferenciar las reflexiones provenientes de los carburos de las de la matriz, por lo que se concluyó que no es útil este método para detectar la presencia de carburización en aceros austeníticos. Es importante comentar este resultado, aún cuando no

fue exitoso, con el fin de que otros investigadores en el futuro se enteren de las dificultades del método.

II.7 Detección de Ferromagnetismo

La magnitud de la fuerza de atracción por un imán sobre la zona carburizada era muy pequeña, por lo que con el fin de incrementar la sensibilidad para detectar zonas ferromagnéticas se diseñó una balanza magnética para aumentar la sensibilidad de detección, en la Figura 1 se muestra el esquema de la balanza magnética construída.

Cabe señalar que dicha balanza no da una estimación cuantitativa, sin embargo lo único que se buscaba era detectar si había o no ferromagnetismo en la muestra y, para ello esta balanza resultó apropiada.



8

ESQUEMA DE LA BALANZA MAGNETICA CONSTRUIDA

Figura 1

CAPITULO III

CASOS DE ESTUDIO

Antes de iniciar la presente investigación, ya se había detectado la falla de tubería por carburización en 5 tramos de tubo provenientes de plantas termoeléctricas. En el transcurso de los estudios se documentaron otros 6 casos, 4 de ellos se encontraron en 1991 y correspondían a tubos fallados que el Departamento de Físicoquímica Aplicada del IIE había venido estudiando y reuniendo, los otros dos se consiguieron en 1992 y fueron elementos de bancos de la zona de alta temperatura los cuales presentaron altas velocidades de corrosión. Uno perteneció a una caldera de 158 MW (Central Termoeléctrica (CTE) de Mazatlán) y el otro a una caldera de 350 MW (CTE de San Luis Potosí).

En la Tabla I se muestran las principales características de los tubos que se han confirmado como carburizados y en la Figura 2 puede apreciarse la apariencia macroscópica de siete de los ocho tubos fallados que se indican con los números 1 al 7 en la Tabla I. El tubo 8 no se muestra en la Figura 2 porque estaba muy dañado debido a los cortes que se le habían realizado anteriormente para llevar a cabo el análisis de falla.

TABLA I

No.	MATERIAL/AISI/ CONDICION/ZONA	CTE/UNIDAD /CAPACIDAD	PARTICULARIDADES
1	321H/FALLADO/SOBRECALENTADOR	TULA/U2/300MW	FALLA CIRCUNFERENCIAL
2	321H/FALLADO/SOBRECALENTADOR	TULA/U2/300 MW	FALLA CIRCUNFERENCIAL
3	321H/FALLADO/SOBRECALENTADOR	SALAMANCA/U2/158 MW	FALLA CIRCUNFERENCIAL
4	321H/FALLADO/SOBRECALENTADOR	SALAMANCA/U2/158 MW	FALLA CIRCUNFERENCIAL
5	321H/FALLADO/SOBRECALENTADOR	V.MEXICO/U3/158 MW	FALLA CIRCUNFERENCIAL
6	321H/FALLADO/SOBRECALENTADOR	V.MEXICO/U1/150 MW	FALLA CIRCUNFERENCIAL
7	304H/FALLADO/RECALENTADOR	TULA/U2/300 MW	FALLA LONGITUDINAL
8	304H/FALLADO/NO-IDENTIFICADO	NO-IDENTIFICADO	FALLA LONGITUDINAL
9	304H/NO-FALLADO/RECALENTADOR	MAZATLAN/U3/300 MW	BANCO CAMBIADO POR ADELGAZAMIENTO
10	321H/NO-FALLADO/ SOBRECALENTADOR	MAZATLAN/U2/158 MW	BANCO CONVECTIVO, DESGASTE INUSUAL
11	347H/NO-FALLADO/ SOBRECALENTADOR	S.L. POTOSI/U2/350 MW	BANCO RADIANTE, DESGASTE CLASICO, EXCESIVO DESGASTE

Considerando la escasa información que hay de la ocurrencia de carburización en calderas, se consideró como un aspecto central en este trabajo el estudio de las características que presentan estos casos de carburización con el fin de tener información que nos permita saber los mecanismos involucrados en la ocurrencia de este fenómeno. Uno de los problemas a los que nos enfrentamos en la mayoría de los casos estudiados fué la

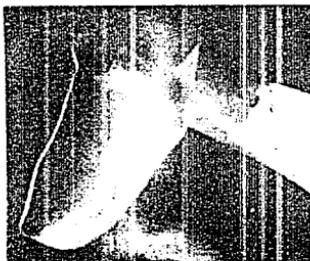
APARIENCIA MACROSCOPICA DE SIETE TUBOS FALLADOS Y CARBURIZADOS



TUBOS DE SOBRECALENTADOR
CALDERA DE 300 MW



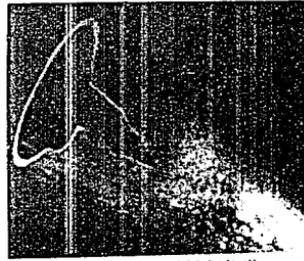
TUBOS DE SOBRECALENTADOR
CALDERA DE 158 MW



TUBO DE SOBRECALENTADOR
CALDERA DE 158 MW



TUBO DE SOBRECALENTADOR
CALDERA DE 150 MW



TUBO DE RECALENTADOR
CALDERA DE 300 MW

FIGURA 2.

falta de información importante relacionada con su historia de operación como, por ejemplo, la ubicación del tubo en el banco, orientación del mismo respecto del flujo de gases de combustión, condiciones y prácticas de operación, combustible utilizado etc.. Esta información es indispensable para poder realizar estudios a fondo. En la Tabla I se muestra la información relativa a los casos de tubos que se han detectado como carburizados. Los casos de los tubos 10 y 11 que se muestran en la Tabla I tienen la característica común de que son casos recientes en los cuales fue posible obtener información relativa a los factores operacionales o de diseño que están involucrados en la ocurrencia de carburización en calderas. Fue por ello que el estudio de estos dos casos, que presentaron particularidades muy diferentes, pudo ser realizado con mayor profundidad. El estudio a detalle de estos dos casos, así como el estudio de las características generales de los demás casos, permitió obtener información importante de las condiciones que favorecen la ocurrencia de este fenómeno en caldera, así como de los cambios metalúrgicos generados por la presencia de carburización en las aleaciones. Entre los cambios metalúrgicos detectados en los aceros carburizados destaca la presencia de una transformación ferromagnética que fue estudiada con mayor detalle.

A continuación se presentan los resultados de los diferentes estudios realizados en el siguiente orden: En la sección III.1 se muestran los resultados de la caracterización metalográfica realizada a los tubos proporcionados por un fabricante antes de ser operados en una caldera. El detalle del estudio a fondo realizado a los tubos 10 y 11 será presentado en las secciones III.2 y III.3 respectivamente. En la sección III.4 se presentarán las características generales de los demás casos mostrados en la Tabla I. En la secciones III.5 se presentarán los resultados del estudio de la transformación ferromagnética detectada en tubos carburizados. En la sección III.6 se presentarán los resultados de la caracterización de depósitos formados en tubos carburizados. Posteriormente se presenta y se analiza en la sección III.7 la experiencia tenida en una caldera donde se presentó el fenómeno de carburización y el uso del acero ferrítico T-22(214Cr,1Mo) dió mejores resultados ya que mostró una mejor resistencia a la corrosión que un acero austenítico.

III.1. Aceros de Alta Temperatura Antes de ser Expuestos a Operación en Calderas.

El propósito de realizar este estudio fue el de obtener información sobre las condiciones metalográficas iniciales de los materiales, con el fin de utilizarlos como base de comparación en el estudio de aceros carburizados ya sea en caldera o en el laboratorio, para estudiar los cambios que se producen cuando los aceros están expuestos a altas temperaturas.

El estudio fue realizado a través de una caracterización metalográfica y por microsonda e incluyó a los aceros inoxidables AISI 304H, 347H, 321H y 310⁽³²⁾ fabricados y suministrados por Sumitomo. En la Tabla II se presentan las características observadas de estos aceros.

En la Figura 3 se muestra la microestructura del acero 304H, pueden apreciarse los carburos del tipo $M_{23}C_6$ que decoran el límite de grano y que ilustran el estado sensibilizado del acero.

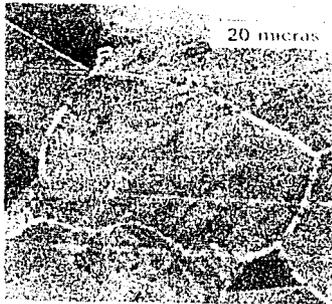


Figura 3. Microestructura del acero 304H observada en la microsonda que muestra el estado sensibilizado de este acero.

TABLA II

CARACTERISTICAS	304 H	321 H	347 H	310
TAMAÑO DE GRANO	45 MICRAS	35 MICRAS	22 MICRAS	47 MICRAS
SENSIBILIZACION	SI	NO	NO	NO
ALARGAMIENTO DE FASES EN LA DIRECCIÓN DE EXTRUSIÓN	NO	SI	SI	NO
CARACTERÍSTICAS DE LAS FASES DETECTADAS EN LA MICROSONDA	$M_{12}C_6$	TiC y dos tipos de (C,S,N) Ti con alto y bajo azufre	NbC	ALGUNAS INCLUSIONES CON Ca, Al y Si

En la Figura 4 se muestran las metalografías de los aceros 321H y 347H en probetas preparadas en sección longitudinal, en ellas puede apreciarse el alargamiento de inclusiones que presentaron estos aceros en la dirección de extrusión del tubo.

En las Figuras 5, 6 y 7 se ilustran los tres tipos de inclusiones encontradas en el acero 321H, se incluye el espectro de rayos x obtenido en dichas fases. Estas inclusiones son TiC y Ti(C,N,S) de bajo y alto azufre. En la Figura 8 se muestran las inclusiones de carburo de niobio típicas de el acero 347H con su espectro de rayos X. En la Figura 9 se muestra una inclusión con calcio, aluminio y silicio observada en el acero 310.

En cuanto a la sensibilización presentada por el acero 304H, cabe mencionar que este acero es muy susceptible a sensibilizarse aún bajo condiciones de enfriamiento rápido desde una temperatura muy alta donde los carburos están disueltos⁽³³⁾ y, de hecho, si este acero es producido en un estado no sensibilizado (enfriado con suficiente rapidez), a las temperaturas de operación de caldera en menos de 1 día el acero estaría sensibilizado⁽³³⁾.

En cuanto a las fases observadas en la microsonda, puede comentarse que éstas son las esperadas en estos aceros con excepción de las inclusiones con calcio, aluminio y silicio observadas en el acero 310, ya que este acero no contiene nominalmente estos elementos, por lo que se deduce que estas debieron producirse en la fabricación. Las inclusiones de óxido de aluminio se han observado en la fabricación de aceros inoxidables y pueden ser removidas con el uso de filtros en la colada⁽³⁴⁾.

III.2 Caso I: Carburización en un Banco Convectivo.

El caso que a continuación se describe es el correspondiente al tubo 10 que se muestra en la Tabla I; este tubo perteneció al banco del sobrecalentador de alta temperatura de una caldera Mitsubishi-Combustion Engineering con capacidad de 158 MW. El tubo analizado

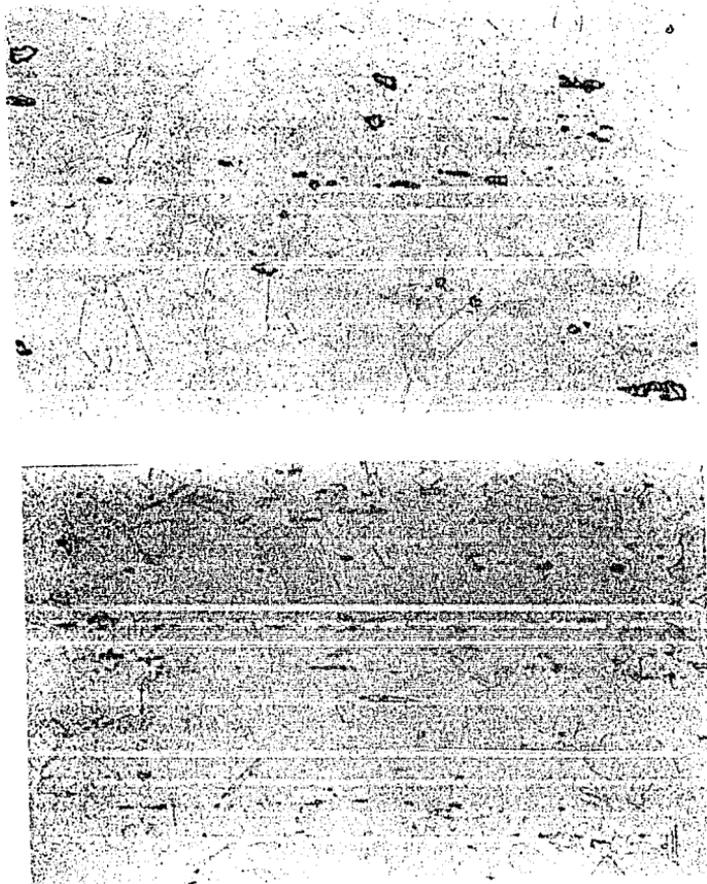


Figura 4. Microestructuras de los aceros 321H (arriba) y 347H vistas en el metaloscopio en probetas preparadas en sección longitudinal (234 x). Puede apreciarse un alargamiento de inclusiones.

4-Oct-1991 12:07:42

321H seccion transversal, tubo nuevo
Vert= 5000 counts Disp= 1
Quantex>
inclusion 7.5 micras

60 seg
0 secs

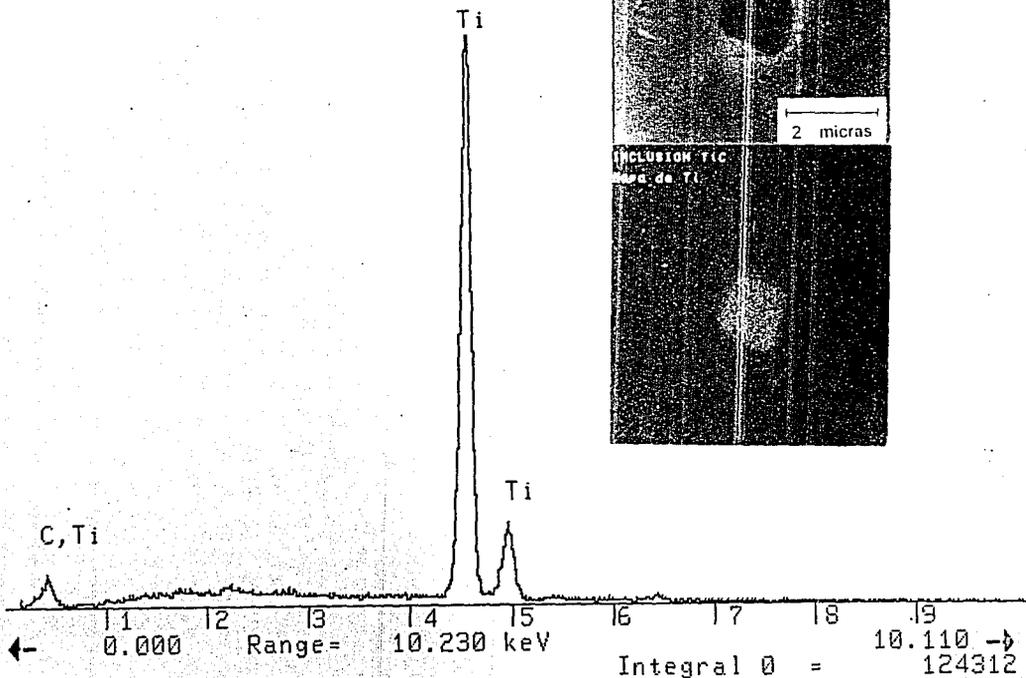


Figura 5. Espectro de rayos x, mapeo de titanio e imagen de electrones secundarios de una inclusion de TiC.

3-Oct-1991 18:29:14

321H SECCION TRANSVERSAL, TUBO NUEVO
Vert= 5000 counts Disp= 1

inclusiones



60 secs

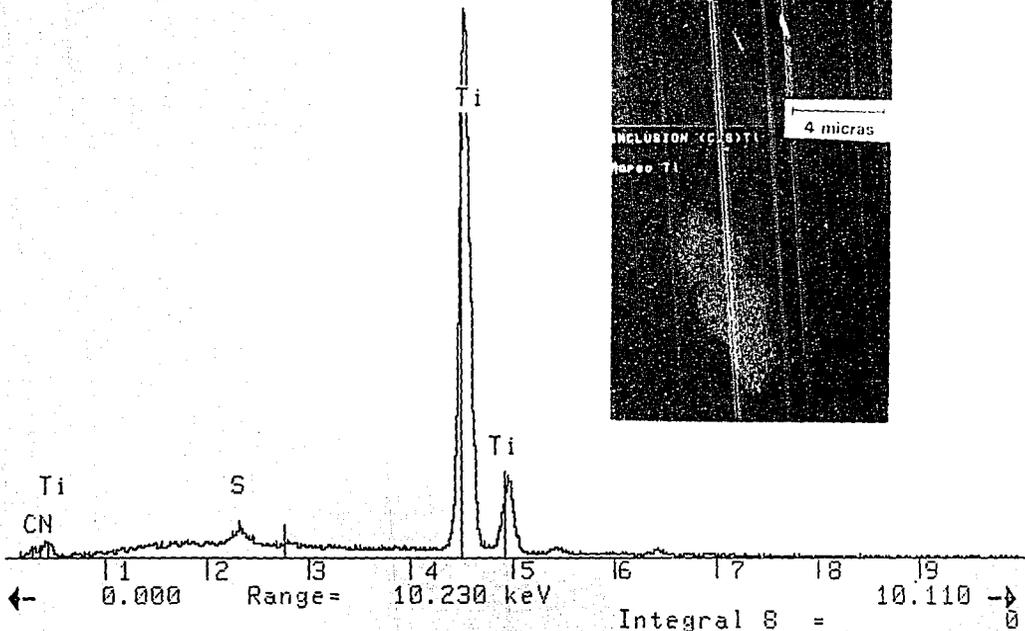


Figura 6. Espectro de rayos x, mapeo de titanio e imagen de electrones secundarios de una inclusion del tipo Ti(C,N,S) con bajo contenido de azufre.

2-Oct-1991 19:29:59

321H SECCION TRANSVERSAL, TUBO
Vert= 5000 counts Disp= 1
D321STN4
inclusion

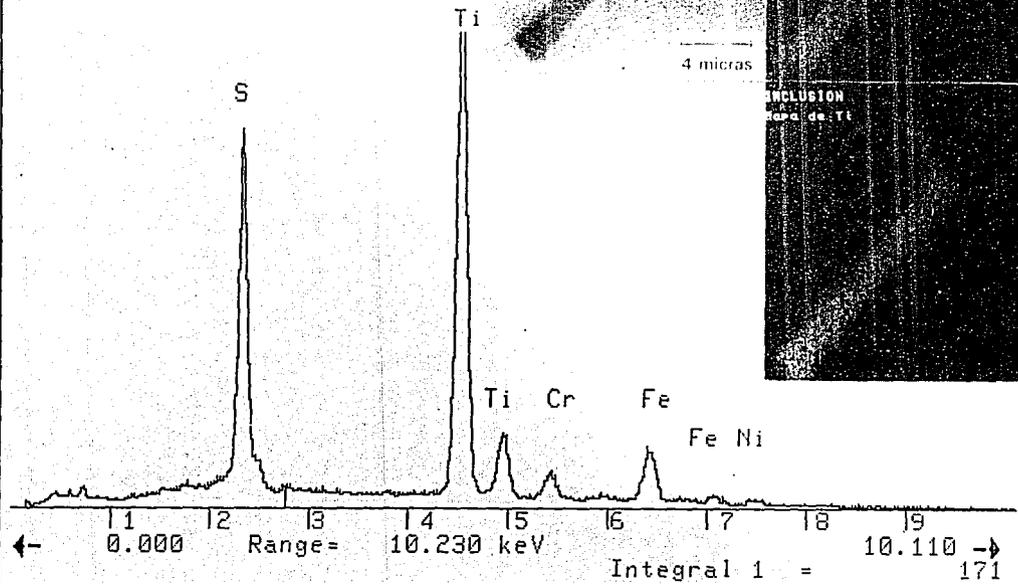


Figura 7. Espectro de rayos x, mapas de titanio y azufre e imagen de electrones secundarios de una inclusion del tipo Ti(C,N,S) con alto contenido de azufre.

15-Oct-1991 10:35:13

347H seccion longitudinal, tubo nuevo

Vert= 4413 counts Disp= 1

Preset= Off

Elapsed=

60 secs

Quantex>

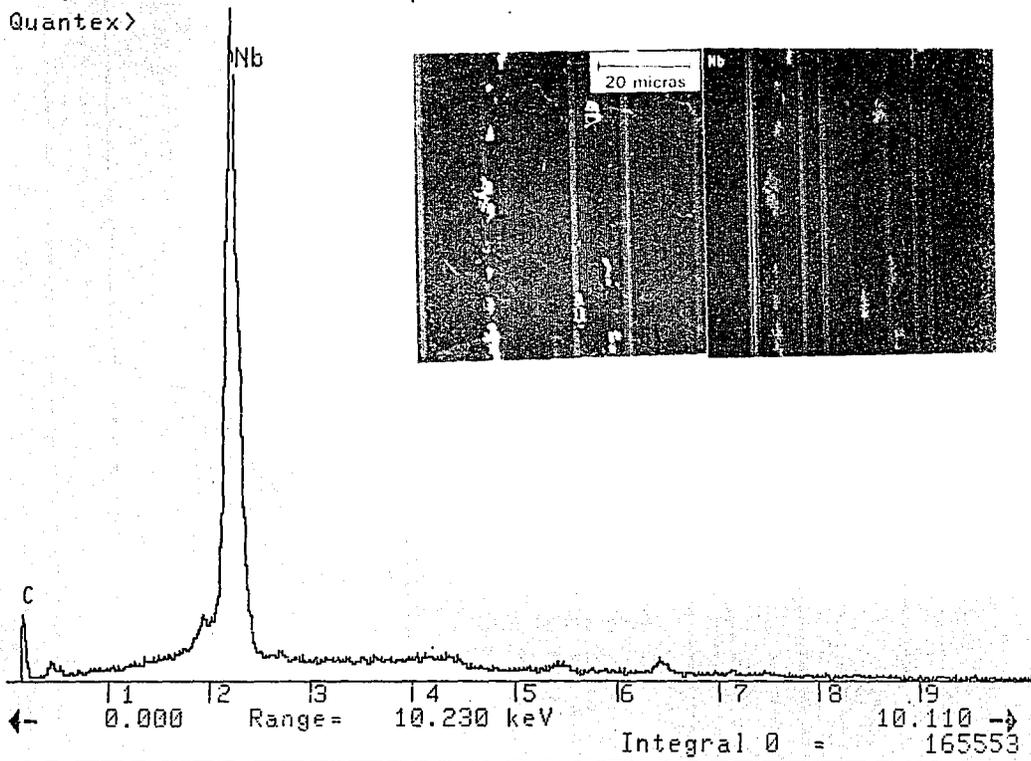


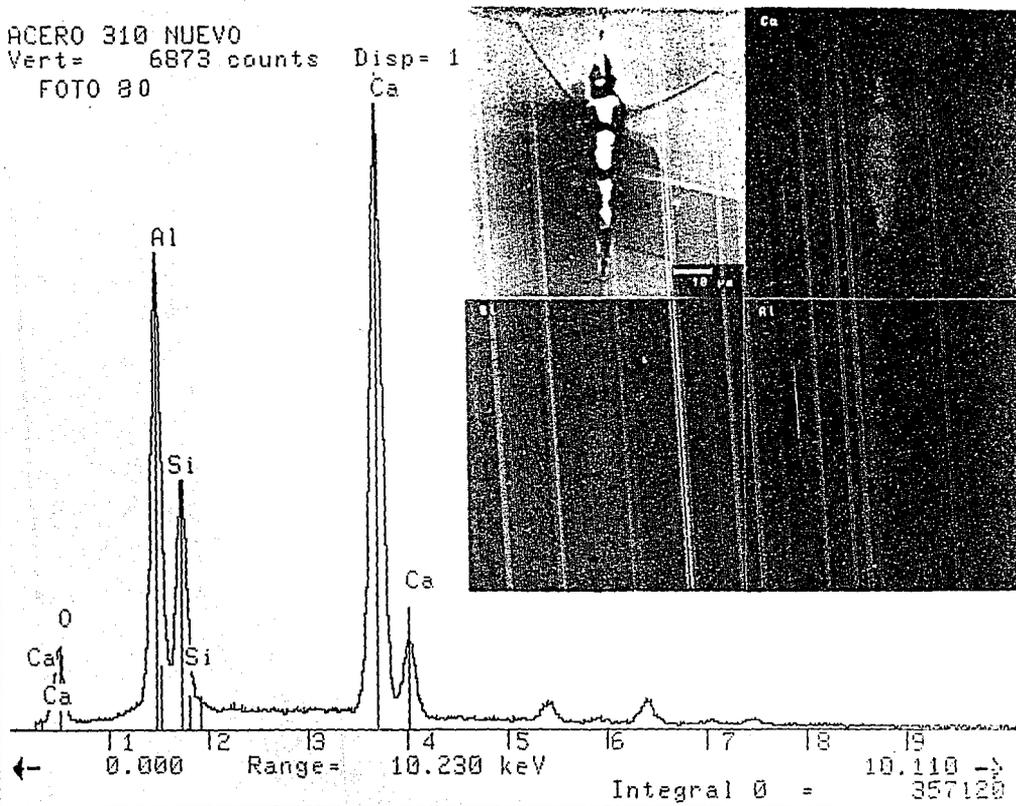
Figura 8. Espectro de rayos x, mapeo de niobio e imagen de electrones secundarios de una inclusion de NbC.

28-Nov-1991 17:28:22

ACERO 310 NUEVO

Vert= 6873 counts Disp= 1

FOTO 80



19

Figura 9. Espectro de rayos x, imagen de electrones secundarios y mapeos de calcio, aluminio y silicio en una inclusión con estos elementos (probablemente aluminosilicato de calcio).

estuvo operando durante aproximadamente 107,000 horas y, debido al problema de excesivo adelgazamiento por corrosión, la zona de mayor desgaste del banco (de donde proviene el tubo estudiado) ha sido reentubada. Después de un análisis de microdureza pudo confirmarse el fenómeno de carburización. La Central Termoeléctrica proporcionó la información de operación y de ubicación del tubo que permitió profundizar y obtener resultados importantes^(28,35,36) los cuales se presentan a continuación.

III.2.1 Analisis Macroscópico.

El tubo estaba instalado en un banco que está ubicado en una zona convectiva de la caldera, es decir, en una zona que prácticamente no recibe radiación de la flama y donde la mayor parte de la energía que absorbe es por convección de los gases de combustión. En estas zonas los flujos térmicos son relativamente bajos o moderados. En la Figura 10 se muestra un esquema del banco de tubos, en donde se indica la ubicación del tubo estudiado. Como puede apreciarse, la zona adelgazada del banco, de donde se extrajo la muestra, está ubicada en donde el vapor alcanza su mayor temperatura antes de ser dirigido a la turbina; dado que el banco es convectivo, esta zona corresponde con la de mayor temperatura de metal. De este hecho se concluye que la alta temperatura jugó un papel importante en el mecanismo de carburización-corrosión.

Una característica peculiar que presentó este caso, fue que el mayor adelgazamiento del tubo se presentó por el lado opuesto a la llegada de los gases de combustión. En la Figura 11 se muestra una huella digitalizada del corte transversal del tubo, indicando la dirección del flujo de los gases de combustión. En esta figura se muestra también, con fines comparativos, el patrón de desgaste esperado por el clásico fenómeno de corrosión por cenizas en sobrecalentadores y recalentadores de acuerdo con Cutler et al⁽³⁷⁾. Puede apreciarse que el patrón de desgaste del tubo es contrario al clásico patrón de desgaste por corrosión reportado en la literatura. Posteriormente se propone un mecanismo para explicar este patrón de desgaste. El espesor del tubo en la zona más gruesa es de 5.4 mm y en la parte más delgada es de 3.5 mm; el espesor nominal del tubo es 7.9 mm. Considerando que el espesor inicial del tubo es igual al nominal y tomando en cuenta el tiempo de operación de 107,000 horas se tiene que la velocidad de corrosión en la zona delgada es aproximadamente 0.36 mm/año y en la zona más gruesa esta velocidad es 0.2 mm/año. De acuerdo con la clasificación que se utiliza en Inglaterra⁽³⁸⁾ estas velocidades pueden clasificarse como normal en la parte gruesa (< 0.22 mm/año) y significativa para la parte mas corroída ($0.22 < 0.36 < 0.44$). Esta estimación de la velocidad de corrosión es inferior a la velocidad real porque los tubos son instalados siempre con un espesor inicial mayor al nominal en un porcentaje que puede ser hasta de un 20%. En términos prácticos puede considerarse que las altas velocidades de corrosión están provocando el reemplazo de tubos a un término cercano a la mitad de la vida de la caldera que es del orden de 200,000 horas.

III.2.2 Evidencia de Carburización.

En la Figura 12 se muestran los perfiles de microdureza y carbono obtenidos en una probeta de este tubo, puede apreciarse claramente como el contenido de carbono y la

SOBRECALENTADOR DE ALTA TEMPERATURA

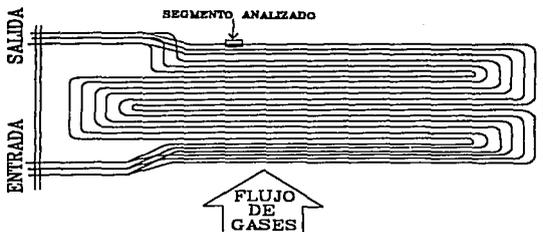


Figura 10. Ubicación en el banco de tubos de la muestra de tubo analizada (tubo 10).

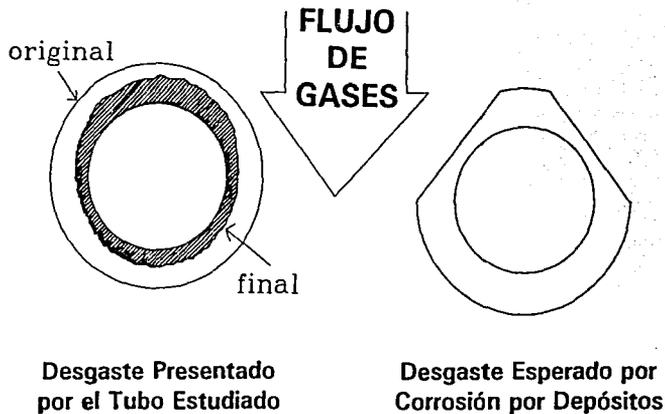


Figura 11. Comparación de los perfiles de desgaste observado en el tubo 10 y esperado por corrosión a alta temperatura, el espesor nominal del tubo es 7.9 mm y el diametro externo de 5.1 cm.

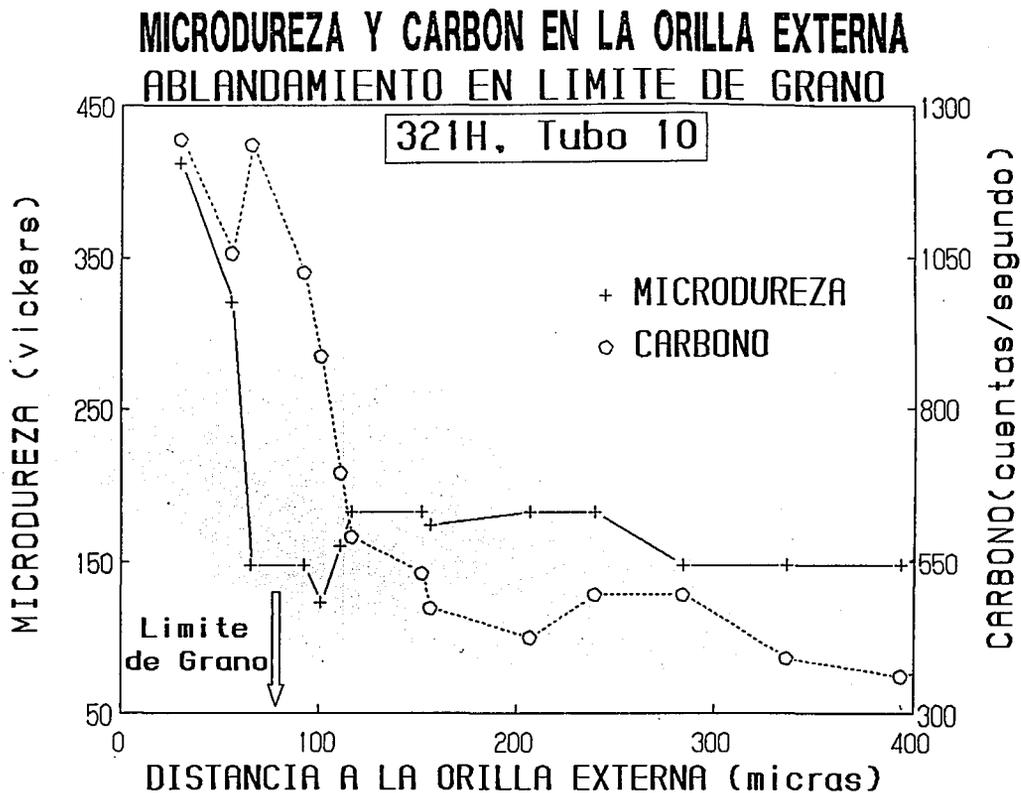


Figura 12 Perfiles de microdureza y carbono en el tubo 10.

microdureza aumentan en la orilla del tubo que estuvo expuesta a los gases de combustión. Ello es indicativo de la presencia del proceso de carburización. Adicionalmente, en esta figura puede apreciarse la presencia en el límite de grano de un proceso de ablandamiento aunado a un aumento en el contenido de carbono. El aumento de carbono en límites de grano se explica por que dichos límites son caminos de alta difusividad para el carbono, el carbono forma precipitados preferencialmente en estas zonas y con ello se produce el aumento en el contenido de este elemento. El proceso de ablandamiento no puede ser explicado en términos de carburización ya que, de hecho los carburos precipitados producen un endurecimiento al constituir una barrera al movimiento de dislocaciones. Este efecto de ablandamiento fue observado en otros tubos y será discutido en la sección III.4.3.

La presencia del proceso de carburización se hizo patente también en el estudio por microscopía de transmisión, ya que se detectaron carburos del tipo $M_{23}C_6$, cuando por ser un acero estabilizado con titanio la fase estable debería ser MC si el acero no estuviera carburizado⁽⁴⁾. En la Figura 13 se presenta una imagen en campo claro obtenida en el microscopio electrónico de transmisión, que muestra estos carburos y un patrón de difracción tomado a estas fases orientado con el eje de zona [211].

III.2.3 Fisuramiento del Oxido, Presencia de Partículas Carbonosas y Corrosión Intergranular.

Tratando de obtener información de la interfase metal-depósito se consideró el uso de un procedimiento especial para preparar y observar la muestra en la microsonda; el cual, aunque sencillo, no es usual en este tipo de estudios, o al menos no se ha encontrado en la literatura de análisis de materiales de caldera. Dicho procedimiento proporcionó información muy valiosa. Esta consistió en las siguientes dos etapas: primero se limpió con acetona en un equipo de ultrasonido una pequeña muestra tomada del tubo, con el fin de eliminar cualquier contaminación con polvo o aceites en el manejo de los tubos antes de llegar al laboratorio. Posteriormente se golpeó la muestra con un martillo en la superficie lateral, con el fin de eliminar capas externas del depósito. Es probable que esta forma de preparación no se utilice comúnmente debido a que, por un lado, los depósitos son aislantes, por lo que requieren de un recubrimiento conductor para su observación y, por otro, la información que se obtiene puede provenir de distintas capas lo cual complica el análisis. En este caso la eliminación de los productos externos permitió tener suficiente conductividad para poder ser observada la muestra y permitió observar en algunas zonas las costras de óxido, en otras zonas la superficie sin la capa de óxido, y en otras zonas cercanas al punto de impacto con el martillo fue posible observar los límites de grano del acero. Ello permitió obtener valiosa información que se ilustra en las Figuras 14 a 17 y que se describe a continuación:

-Se encontró un extenso fisuramiento de la capa de óxido con la presencia de partículas de carbono en su superficie. El fisuramiento puede apreciarse claramente en la figura 14 y en la figura 15, la cual es un acercamiento de la figura 14. En la figura 15 puede también apreciarse que el carbono difunde por las fisuras de la costra de óxido.

En una zona más dañada por el golpe pudo apreciarse claramente la presencia de altas concentraciones de carbono en los límites de grano del acero como puede observarse en la

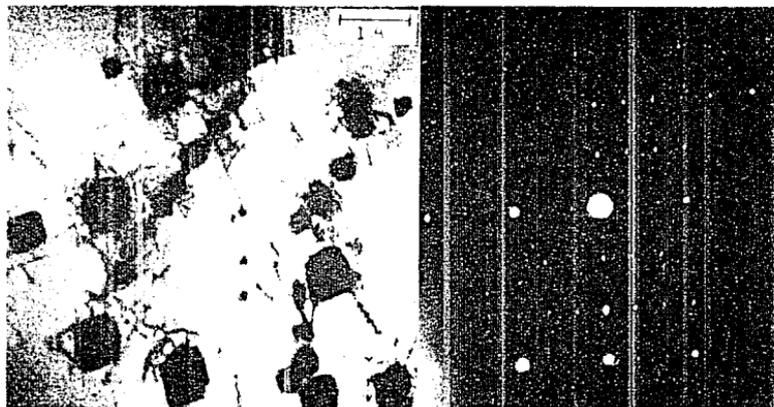


Figura 13. Carburos del tipo M23C6 observados en el microscopio electrónico de transmisión. Imagen en campo claro y patrón de difracción en el eje de zona [211]. Muestra obtenida de la zona carburizada del tubo 10.

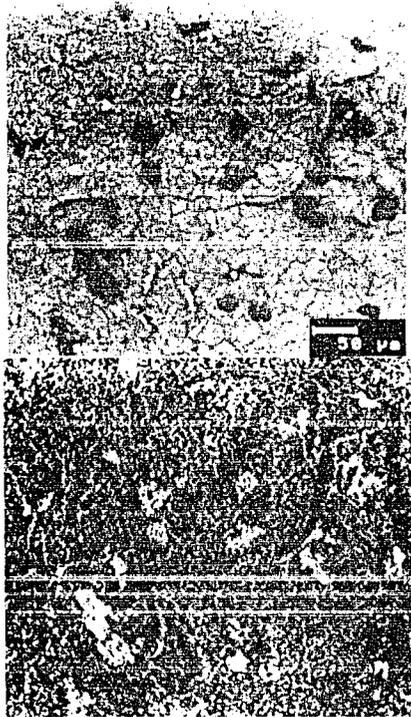


Figura 14. Imagen de electrones retrodispersados y mapeo de carbono sobre la costra de óxido del tubo 10. Se aprecia la presencia de partículas carbonosas sobre el óxido.

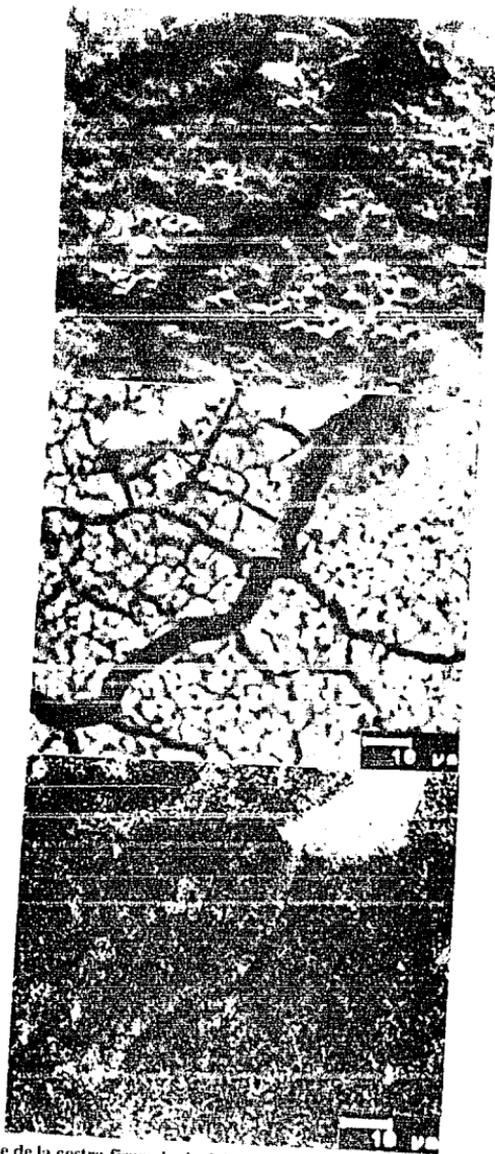


figura 15. Detalle de la costra fisurada de óxido en imágenes de electrones secundarios, retrodispersados y rayos x correspondientes a carbono. Puede apreciarse la presencia de una partícula carbonosa y la distribución preferencial del carbono en las fisuras.

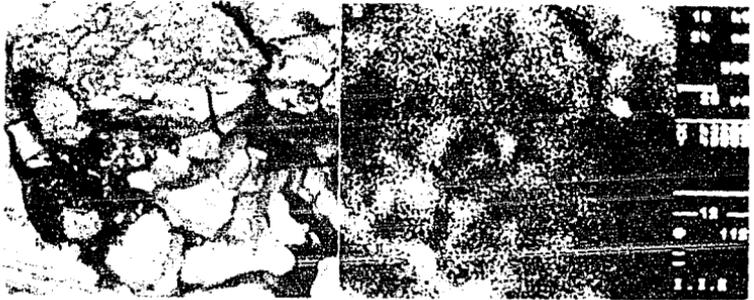


Figura 16. Imagen de electrones retrodispersados y mapeo de carbono mostrando la presencia de carbono en los límites de grano.



figura 17. Imagen de electrones secundarios en una zona con la capa de óxido desprendida que muestra claramente el proceso de corrosión intergranular.

figura 16. La presencia del extenso fisuramiento de la costra de óxido es indicativo de que el tubo estuvo sujeto a fluctuaciones térmicas, ya que la fisuración se produce por la expansión diferencial del acero en relación a las costras de óxido cuando hay cambios de temperatura. Es conocido que este efecto es más marcado en aceros inoxidable que en aceros ferríticos^(37,39).

La presencia de las fisuras debe jugar un papel clave en el mecanismo de carburización ya que éstas constituyen caminos de alta difusividad para las especies carburizantes (C, CO, CO₂), la presencia de mayor concentración de carbono en las fisuras es consistente con ello. Además, la presencia de estas fisuras, debe ser una condición necesaria para que se presente la carburización, ya que las costras de óxido son una barrera impenetrable al carbono debido a que la solubilidad del carbono en dichas costras es prácticamente cero⁽⁴⁰⁾.

La presencia de partículas carbonosas sobre las costras de óxido así como en el límite de grano indican la existencia de condiciones muy reductoras y están asociadas a la carburización observada en la aleación.

Otro aspecto que se reveló claramente en estas muestras, a las que se les desprendió el depósito con un golpe, fue la presencia de un proceso de corrosión intergranular. En la figura 17 puede apreciarse claramente en una vista frontal la presencia de dicha corrosión intergranular en una zona donde prácticamente todo el óxido se desprendió. Este proceso también pudo observarse en muestras preparadas metalográficamente en sección transversal. En la figura 18 se muestran tres micrografías obtenidas en la microsonda y tomadas en tres zonas de la orilla externa en contacto con los gases de combustión, en ellas se puede apreciar un grado creciente de avance del proceso de corrosión intergranular. El que la corrosión se desarrolle de manera intergranular puede ser explicado por la sensibilización que se produce en el acero debido a la presencia del fenómeno de carburización, ya que al producirse la precipitación de carburos ricos en cromo por el ingreso de carbono al acero, se provoca un empobrecimiento de cromo preferencialmente en los límites de grano, y es conocido que ello favorece el que la corrosión prospere de manera intergranular⁽⁴¹⁾. De acuerdo con la presencia de ferromagnetismo en muestras carburizadas que se presentará en la sección III.5 el empobrecimiento de cromo alcanza niveles inferiores al 5%.

III.2.4 Condiciones Operativas y Carburización.

Cuando se considera la composición de los gases de combustión a los que están expuestos los tubos, resulta difícil explicar la gran cantidad de partículas carbonosas en la superficie del tubo así como la carburización de los tubos. Típicamente, la composición de los gases de combustión los hace fundamentalmente oxidantes debido a que el combustible se quema con exceso de aire, de modo que la concentración de CO en estas condiciones es del orden de partes por millón. Estas concentraciones de CO son muy bajas para carburizar a los tubos (ver sección III.6.3). Es posible encontrar condiciones reductoras en regiones cerca de las zonas centrales de flama, sin embargo, en una zona convectiva se espera que los gases lleguen mezclados y en condiciones oxidantes. La explicación de cómo se pueden generar condiciones reductoras está en la generación de partículas parcialmente quemadas producto

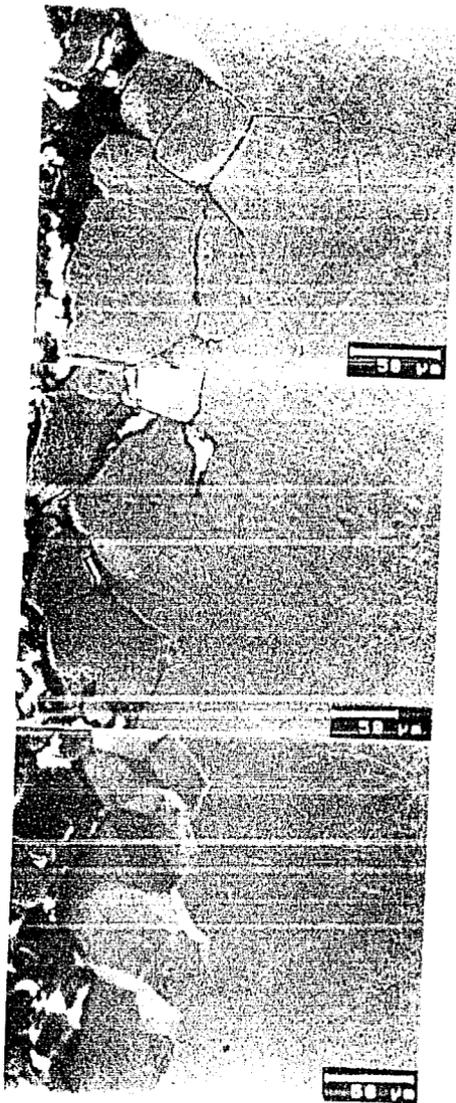


Figura 18. Imágenes de electrones secundarios mostrando un grado creciente de avance (de arriba a abajo) en el proceso de corrosión intergranular.

de una mala combustión. Las partículas parcialmente quemadas se depositan en la superficie del tubo y continúan quemándose lentamente generando una alta concentración de CO y CO₂, lo cual explicaría la carburización de los tubos. Hay algunos factores que favorecen la emisión de partículas parcialmente quemadas como, por ejemplo, el uso de combustibles con alto contenido de asfaltenos⁽⁴²⁻⁴⁷⁾. Sin embargo, la generación de partículas parcialmente quemadas en una caldera es difícil que se dé de una manera continua en una zona convectiva, ya que generalmente éstas se producen en transitorios en la combustión que pueden producirse, por ejemplo, cuando hay cambio de carga en las unidades⁽⁴⁸⁾. De acuerdo con la información proporcionada hay dos factores en la operación de la caldera que están favoreciendo la generación de partículas parcialmente quemadas. Primero, la caldera está sujeta a continuas variaciones de carga, segundo, el uso de combustibles con alto contenido de asfaltenos. En la figura 19 se muestran las variaciones de carga en un día típico de operación. Cabe mencionar que no es común el tener tanta variación de carga en una caldera, en este caso ello se debió a que la central termoeléctrica a donde pertenece la caldera, está ubicada en un nodo donde se juntan dos redes de distribución de electricidad y esta caldera es utilizada para nivelar las variaciones en las demandas de energía en ambas redes. Las variaciones de carga también explican el fisuramiento observado de las costras de óxido ya que éstas inducen cambios en la temperatura de los materiales (ver sección IV.4). En cuanto al combustible utilizado, en la Tabla III se muestra su composición y con fines de comparación se muestra la composición de un combustóleo clasificado a nivel internacional como de alto azufre. Destaca el mayor contenido de asfaltenos y de azufre que, como se verá con mayor detalle en el capítulo IV, ello favorece la generación de atmósferas reductoras y la generación de partículas parcialmente quemadas.

TABLA III

**PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL COMBUSTIBLE UTILIZADO
Y SU COMPARACION CON UN COMBUSTOLEO DE ALTO AZUFRE**

PROPIEDAD	COMBUSTOLEO UTILIZADO	COMBUSTOLEO DE ALTO AZUFRE*
GRAVEDAD API	12.1	17.0
ASFALTENOS(% PESO)	17.53 ^a	10.33 ^b
CENIZA(% PESO)	0.069	0.08
NITROGENO(% PESO)	0.42	-
AZUFRE(% PESO)	3.83	2.2
VANADIO(ppm)	268	350
SODIO(ppm)	13	25
NIQUEL(ppm)	59	41
POTASIO(ppm)	8	-

* tomado del reporte EPRI GS-6714, Feb.1990

^a insolubles en n-pentano, ^b insolubles en n-hexano

CAMBIOS USUALES DE CARGA DURANTE OPERACION (DIA TIPICO)

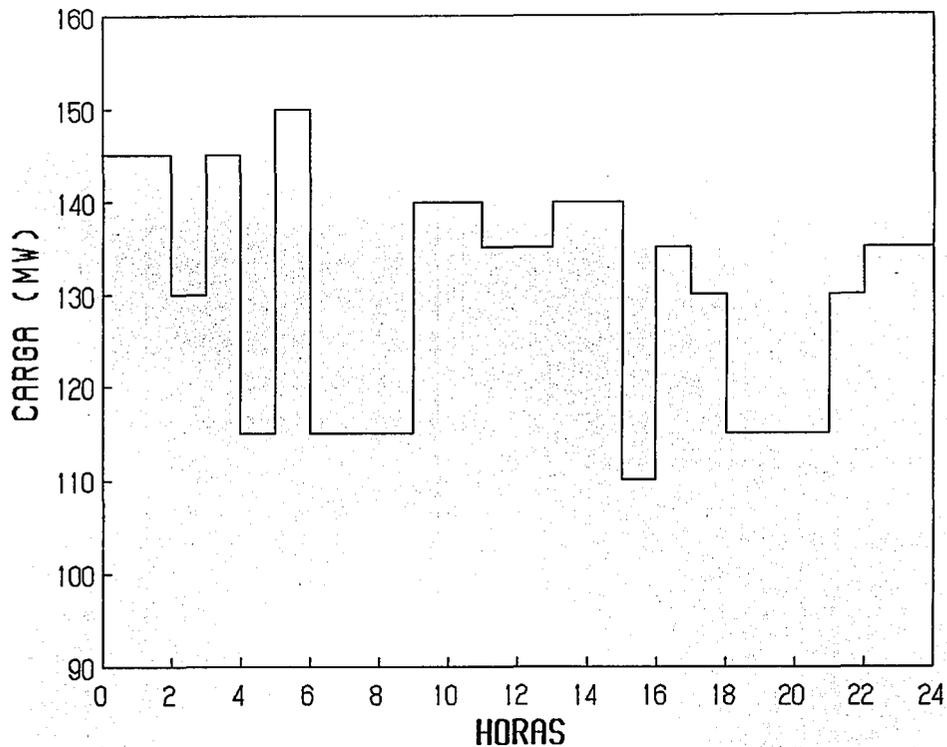


Figura 19.

El mayor desgaste de la zona más carburizada se debe a la degradación de las propiedades de los materiales (sensibilización) asociada con la carburización. Además los mecanismos de corrosión involucran la presencia de fases fundidas que aceleran los procesos difusionales de degradación. La presencia de partículas parcialmente quemadas y azufre genera microatmósferas reductoras las cuales se sabe que tienden a disminuir los puntos de fusión de cualquier ceniza depositada⁽⁴⁹⁾.

III.2.5 Mecanismo de Carburización.

El análisis de estos resultados en conjunto permitió proponer un mecanismo de carburización-corrosión el cual permite explicar el desgaste no usual que ocurrió en los tubos. Considerando que la generación de partículas parcialmente quemadas está asociada con inestabilidades en el sistema de combustión, podemos considerar el mecanismo de tres etapas que se ilustra en la Figura 20: En la primer etapa se considera una condición oxidante típica de una operación estable de caldera. En la segunda etapa se considera la presencia de una inestabilidad en el sistema de combustión que genera condiciones reductoras asociadas a la generación de partículas parcialmente quemadas, las cuales se depositan sobre el tubo siguiendo el clásico patrón de deposición de cenizas. En la tercer etapa se considera el reestablecimiento de las condiciones oxidantes en las que las partículas parcialmente quemadas depositadas se queman lentamente. Este proceso de quemado es aún más lento en la parte posterior a la llegada de los gases de combustión, provocando que las condiciones reductoras permanezcan por un tiempo mayor en esa zona.

Asociando estas inestabilidades en el sistema de combustión con las frecuentes variaciones de carga, se genera un enlace completo de todos los resultados permitiendo explicar tanto el fisuramiento del óxido como la carburización observada en el acero.

III.3 Caso II: Carburización en un Banco Radiante.

El caso que a continuación se presenta correspondió al tubo 11 que se muestra en la Tabla I. Este tubo es de acero inoxidable estabilizado con niobio con especificación AISI 347H. Perteneció al banco de tubos del sobrecalentador secundario de una caldera Mitsubishi con capacidad de 350 MW. El tubo analizado operó durante aproximadamente 42,700 horas y, dado el problema de excesivo adelgazamiento el tubo fue retirado de operación. La zona del banco afectada por excesiva corrosión, se extendía a todos los tubos inferiores que estaban expuestos a la radiación de la flama.

III.3.1 Análisis Macroscópico.

Dos diferencias importantes respecto a la operación en este caso comparando con el caso considerado en la sección anterior son: por una parte, el tubo estuvo operando en el banco de sobrecalentador de temperatura de vapor intermedia, ya que esta caldera tiene tres etapas de sobrecalentamiento, por otro lado, el banco conforma parte de lo que se denomina platen debido a que está sujeto a la radiación directa de la flama. En la figura 21 se muestra un corte longitudinal esquemático de la caldera, mostrando la posición del banco de tubos del sobrecalentador secundario. En la Figura 22 se presenta el detalle del banco de tubos

MECANISMO PROPUESTO PARA EXPLICAR EL DESGASTE NO USUAL DE LOS TUBOS

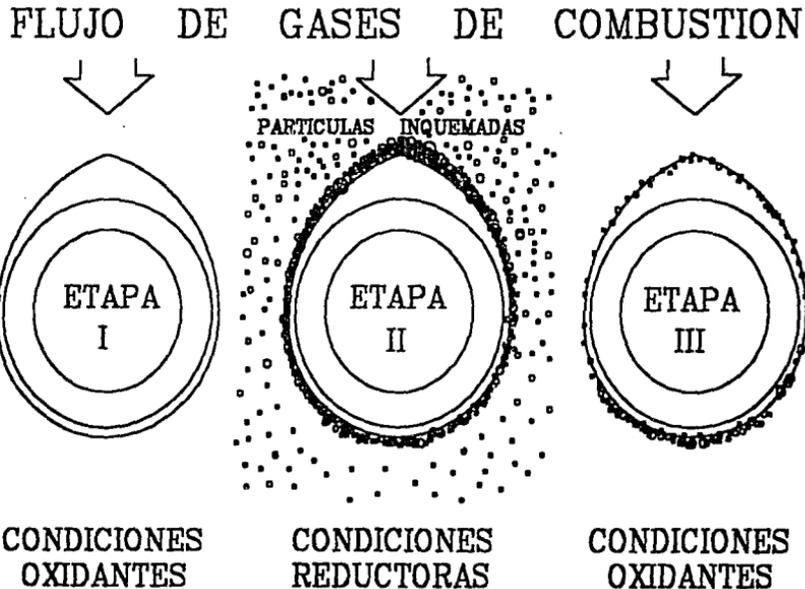


Figura 20.

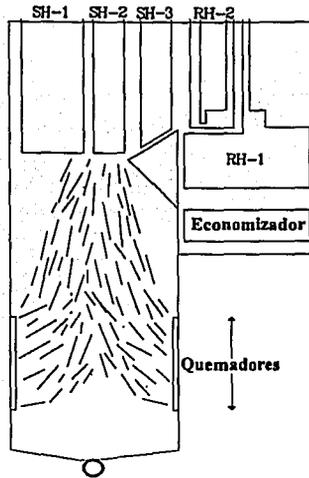


Figura 21. Corte longitudinal esquemático de la caldera de 350 MW donde se ilustra la posición del sobrecalentador secundario (SH-2) donde se presentó el problema de altas velocidades de corrosión.

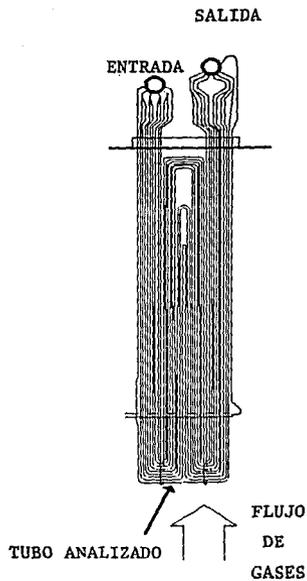


Figura 22. Detalle del banco de tubos del sobrecalentador secundario indicando el lugar de donde se tomó la porción de tubo que se analizó.

mostrando la posición aproximada de donde se obtuvo la muestra y que corresponde con la zona que presenta el problema de excesivo adelgazamiento. Bajo estas condiciones, la mayor parte de la energía que absorbe el tubo es por radiación de la flama, siendo el flujo térmico muy elevado. Por esta razón, en las zonas de platen, el vapor se alimenta a más baja temperatura con el fin de dar la refrigeración apropiada. Este es uno de los aspectos peculiares en este caso debido a que la temperatura máxima del vapor en el cabezal de salida de este banco de tubos no rebasa los 500°C, además la aleación del tubo, AISI 347H, está considerada entre las mejores para resistir esfuerzos y corrosión⁽⁶⁰⁾.

Otra diferencia importante con el caso anterior, es la zona de desgaste máximo del tubo, ya que éste se presentó en la zona que recibe a los gases de combustión. En la Figura 23 se presenta una imagen digitalizada del corte transversal del tubo, indicando la dirección de los gases de combustión. El perfil de desgaste tiene más parecido al desgaste clásico esperado por corrosión en sobrecalentadores (Figura 11). La velocidad de corrosión en la zona más corroída fue muy elevada, por lo menos $V = 0.62$ mm/año, mientras que en la zona gruesa, el desgaste es muy pequeño, no rebasa el exceso de grosor (tolerancia) que normalmente se considera en la instalación de un tubo nuevo. De acuerdo con la clasificación que se utiliza en Inglaterra⁽⁶⁸⁾, esta velocidad de corrosión se clasifica como sería (0.44 mm/año $< V < 0.87$ mm/año), esto significa que la tubería se está reemplazando en un término cercano a la cuarta parte de la vida de la caldera.

Otro aspecto sobresaliente de este caso, que fue detectado utilizando un imán, fue el gran ferromagnetismo asociado con la transformación de las propiedades magnéticas de la zona carburizada. Cabe señalar que, una característica típica de los aceros inoxidables austeníticos y, en particular de este acero AISI 347H, es su comportamiento no magnético. Dada la importancia de este efecto no reportado en la literatura para estos aceros, este aspecto será discutido en detalle en la sección III.5.

III.3.2 Evidencia de carburización.

El nivel de carburización en este tubo fue tan alto que el estudio metalográfico fue suficiente para detectar la gran carburización de la zona más corroída mientras que en la zona gruesa no se detectaba evidencia de carburización. En la Figura 24 se muestran metalografías tomadas en las zonas más y menos corroídas. El análisis de microdureza y carbono confirmó esta gran carburización. En la Figura 25 se muestra el perfil de microdureza y carbono en la zona más carburizada y en la Figura 26 se muestran los correspondientes perfiles para la zona más gruesa del tubo. Un aspecto que atrae la atención es que en la parte menos corroída las mediciones de microdureza no marcan un endurecimiento, sino que, por el contrario, se aprecia un ablandamiento, mientras que por el aumento en el contenido de carbono en la orilla puede comprobarse que el acero está carburizado aún en esta zona menos corroída. Dado que la carburización produce endurecimiento en las aleaciones, el ablandamiento observado debe ser consecuencia de otro proceso, este tema será discutido con mayor detalle en la sección III.4.3. El análisis de la Figura 25 permite apreciar que también en la zona más corroída se presentó el proceso de ablandamiento. En la Figura 27 se muestra el perfil de microdureza y carbono obtenido en el tubo 1, puede apreciarse que el nivel de carbono cercano a 0.5 produce un endurecimiento superior a 500 (microdureza) Vickers,

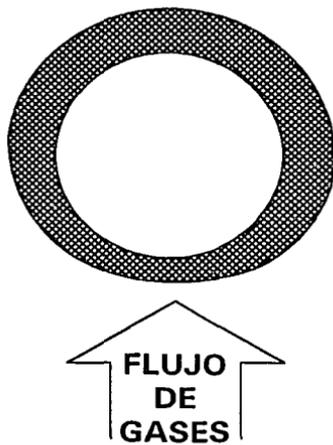


Figura 23. Patrón de desgaste presentado por el tubo 11.



Figura 24. Metalografías obtenidas del tubo 11 en la orilla externa de la zona más delgada (arriba) y la más gruesa (100 x).

MICRODUREZA Y CARBONO EN LA ORILLA EXTERNA PARTE DELGADA

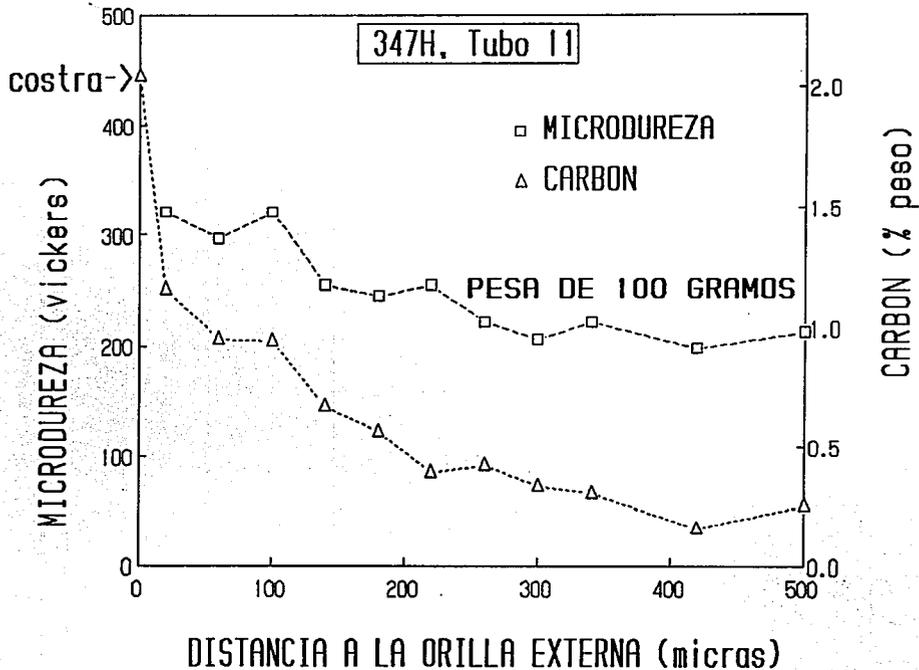


Figura 25.

CARBURIZACION Y ABLANDAMIENTO

PARTE GRUESA

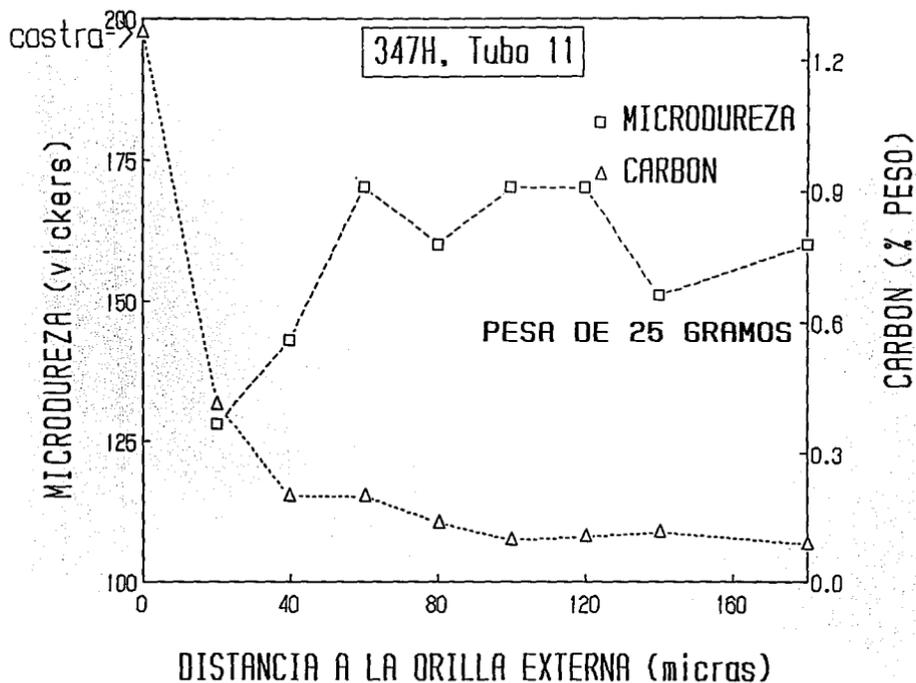


Figura 26 Perfiles de microdureza y carbono en la parte gruesa del tubo 11.

MICRODUREZA Y CARBONO EN LA ORILLA EXTERNA

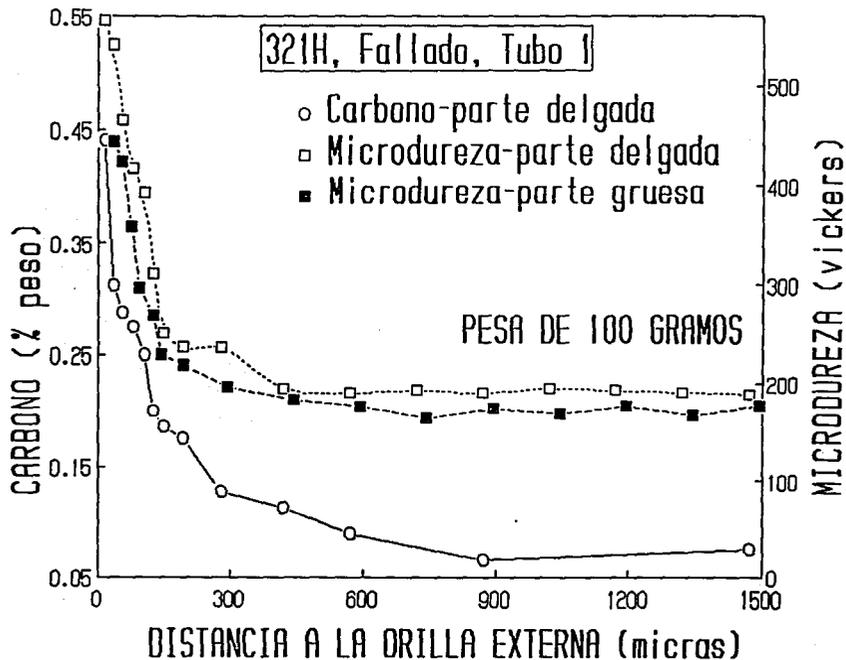


Figura 27. Perfiles de microdureza en las orillas externas del tubo 1 en las zonas más gruesa y la más delgada y perfil de carbono en la zona más delgada.

mientras que, en la figura 25 puede apreciarse que el nivel de carbono en el acero es superior a 1 y la microdureza es apenas de 350 Vickers. De hecho, este valor es aún muy bajo considerando los perfiles de microdureza que se muestran en las Figuras 12, 34, 35 y 37, que corresponden con una carburización mucho menor.

Debido a la superposición del proceso de ablandamiento con el proceso de endurecimiento producido por la precipitación de carburos, se produce un ocultamiento de la presencia de carburización. Una aportación muy importante de este estudio, es el haber encontrado que no es válida bajo estas condiciones la afirmación de que es suficiente el realizar estudios metalográficos y de microdureza para revelar la presencia de carburización como lo establecen Flatley et al⁽¹⁹⁾. Es necesario además realizar microanálisis de carbono con espectrometría de longitud de onda de rayos x.

III.3.3 Altos Flujos Térmicos.

El análisis metalográfico también reveló que el flujo de calor en el tubo fue excesivamente alto. Comparando las estructuras metalográficas de las partes medias de la pared más gruesa y de la más delgada, que se muestran en la Figura 28, se aprecia el enorme gradiente térmico. La mayor cantidad de precipitación en la zona delgada es indicativa de una temperatura mayor. Por otro lado, comparando la microestructura de la zona corroída con las publicadas por Minami et al⁽⁵¹⁾ para el mismo acero a diferentes tiempos y temperaturas, puede estimarse una temperatura cercana a 650°C, que al comparar con la temperatura de vapor a la salida del banco de tubos (< 500°C), se tiene un diferencial de temperatura de 150°C, el cual es excesivamente grande, ya que usualmente este gradiente tiene valores en el rango de 30 a 60°C.

La gran diferencia de temperatura entre la parte gruesa y la corroída, también se hizo notar en la diferencia de espesores de las costras de óxido del lado del vapor⁽⁵²⁾ de estas dos zonas. En la Figura 29 se muestran dichas costras de óxido, puede notarse en esta figura el mayor espesor del óxido en la zona mas corroída que indica que estuvo operando a mayor temperatura.

III.3.4 Atmósferas Reductoras, Fases Fundidas, Sulfidación y Corrosión Intergranular.

Los frentes de corrosión en las zonas corroída y gruesa mostraron diferencias importantes, ello puede apreciarse en la figura 24 que muestra que el frente de corrosión de la zona delgada presenta una costra continua, duplex y compacta, mientras que la zona gruesa está prácticamente libre de costras de óxido, con un frente de corrosión intergranular.

En la Figura 30 se muestra un conjunto de micrografías obtenidas en la microsonda de una probeta tomada de la orilla externa de la zona delgada. En ellas se han documentado varias características de esta costra: por un lado puede apreciarse que la capa de óxido duplex que se observa en la Figura 24 está constituida por una costra externa que es porosa y muy rica en níquel y, tiene además carbono, cromo y hierro, mientras que, la capa más interna es muy compacta y rica en cromo. Otro aspecto que destaca, es la presencia en la interfase

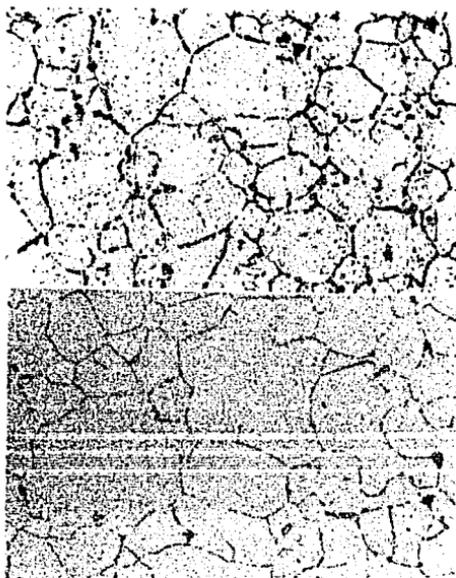


Figura 28. Microestructura en la parte media de la pared del tubo 11 en la zona delgada (arriba) y en la parte gruesa (500 x).

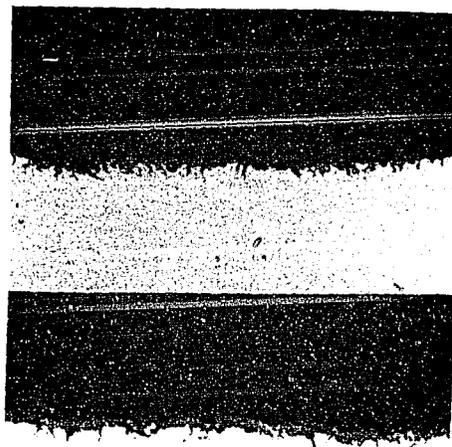


Figura 29. Micrografías tomadas en el metaloscopio de las costras de óxido del lado vapor en la zona más delgada (arriba) y en la zona más gruesa (200x).

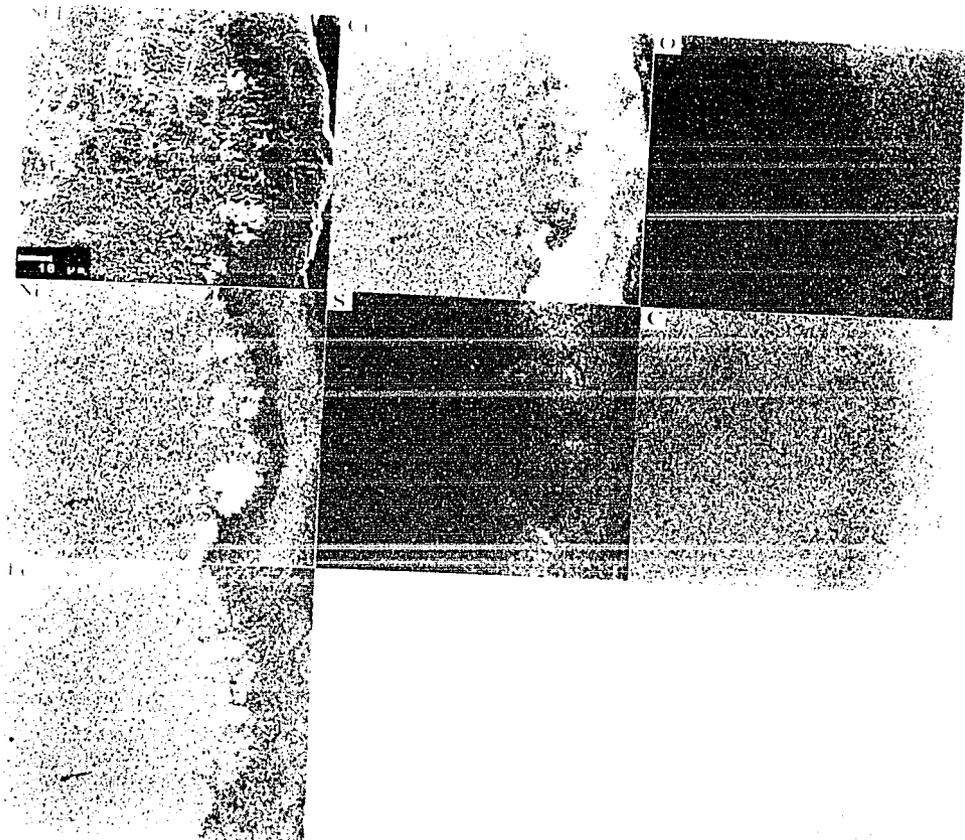


Figura 30. Imagen de electrones secundarios de la orilla externa de la pared más delgada y mapeos de O, Cr, S, Ni, C y Fe.

óxido-metal de zonas en la aleación muy ricas en níquel y hierro, que probablemente estén asociadas con zonas magnéticas producidas por el empobrecimiento de cromo producto de la precipitación de carburos.

La existencia de estas fases ricas en níquel y pobres en carbono y cromo, parece extraña por contraste con las zonas que la rodean que son ricas en carbono y cromo (Figura 30). Una posible explicación de la formación de estas zonas ricas en níquel puede asociarse al efecto de reducción en la solubilidad del carbono que produce el níquel en las aleaciones⁽⁴⁰⁾ como se explica a continuación: Primero da inicio el proceso de carburización con la penetración de carbono de manera intergranular, esta precipitación de carburos produce un empobrecimiento de cromo en la aleación provocando la transformación del acero a uno con mayor contenido de níquel. Posteriormente en las zonas de mayor empobrecimiento de cromo, que se ubican en el frente de carburización, se llegan a niveles críticos de níquel donde la solubilidad del carbono es tan baja que ello evita el mayor enriquecimiento de esta zona en carbono. Posteriormente continúa el proceso de precipitación de carburos de cromo alrededor de esta zona, produciendo un enriquecimiento mayor de níquel en dicha zona. El carbono que originalmente penetró a esa zona es expulsado lentamente de la misma al contribuir a la precipitación de carburos en la frontera y ser rechazado de la zona por su cada vez menor solubilidad.

Un aspecto importante de esta capa de óxido es que, contrario a lo usualmente observado, la señal de oxígeno es muy débil, especialmente si se compara con la de carbono, ello es indicativo de condiciones muy reductoras. En el caso de carburización reportado por Harada⁽⁶⁾, la costra más interna está constituida por sulfuros de níquel. En este caso, esta capa está constituida principalmente por sulfuros de cromo. Considerando un diagrama termodinámico reportado por Bolt et al^(53,54), las actividades de oxígeno y azufre en este caso son menores que en el caso de Harada.

En la Figura 31 se muestra otro conjunto de micrografías, obtenidas en la microsonda, de otra zona en la parte delgada, en la cual pudo apreciarse la penetración de un frente de corrosión. La parte más externa de la costra es rica en sulfuros de cromo, abajo de esta capa se aprecian unas zonas con alto contenido de níquel y hierro, que se aprecian con contraste más claro en la imagen de electrones retrodispersados y que probablemente también estén asociadas al ferromagnetismo detectado en el acero. Abajo de estas zonas se aprecian productos de corrosión constituidos por carburos y sulfuros de cromo. En la aleación se aprecia corrosión intergranular. La existencia de carburos de cromo como productos de corrosión es encontrada comúnmente en procesos de "metal dusting" en atmósferas muy reductoras⁽⁵⁵⁾.

Utilizando la técnica para preparar las muestras comentada en el caso anterior, golpeando en la superficie con un martillo, nos encontramos con la dificultad de desprender las costras en la zona corroída mientras que en la zona gruesa el desprendimiento fue muy fácil. Ello es indicativo de que existieron fases fundidas solo en la zona de alta velocidad de corrosión. Este resultado confirma la afirmación de Yanko et al⁽²⁰⁾ en el sentido de que un marcado aumento en las velocidades de corrosión puede únicamente presentarse cuando los depósitos se funden o cuando contienen fases fundidas. Las atmósferas reductoras debieron favorecer la formación de estas fases fundidas, ya que éstas tienden a reducir la temperatura

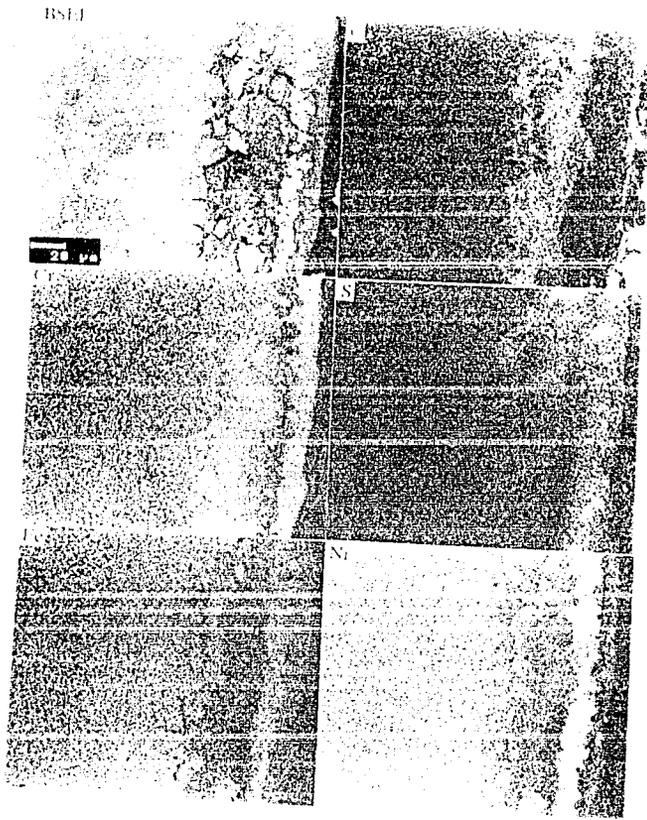


Figura 31. Frente de corrosión en la orilla externa de la pared delgada en imágenes de electrones retrodispersados y mapeos de C, Cr, S, Fe y Ni.

de fusión de cualquier ceniza depositada⁽⁴⁹⁾. En la Figura 32 se presenta un conjunto de micrográficas tomadas de la zona gruesa donde prácticamente toda la costra fue removida por el impacto del martillo. En estas micrográficas pueden apreciarse claramente los granos descubiertos del acero como consecuencia del proceso de corrosión intergranular, además puede apreciarse la presencia de productos de corrosión ricos en azufre y la presencia de una partícula de carbonato de sodio, Na_2CO_3 , el cual ha sido propuesto por Harada⁽⁵⁾ como un catalizador de carburización en calderas.

En la Figura 33 puede apreciarse el frente de corrosión intergranular en la zona gruesa en una muestra preparada metalográficamente y analizada en la microsonda. Los mapeos de hierro y níquel muestran el empobrecimiento de estos elementos en los límites de grano, mientras que los mapeos de azufre, carbono y cromo muestran el enriquecimiento de estos elementos en los límites de grano. Estas imágenes muestran claramente como la carburización y sulfidación avanzan por los límites de grano del acero. Este resultado es acorde con los reportados por Narita et al⁽⁵⁰⁾ en relación con la susceptibilidad de esta aleación a sulfidarse. Estos mismos autores encontraron que los procesos de sulfidación y corrosión son favorecidos por la presencia de carbono y carburos.

III.3.5 Condiciones Operativas, Patrón de adelgazamiento, Carburización-Sulfidación.

De acuerdo con la información proporcionada en la planta existen algunas condiciones operativas que pueden estar favoreciendo la carburización de los tubos; una de estas es el uso de combustóleo con alto contenido de asfaltenos (17.3 %) y azufre (3.95 %). En la tabla IV se muestra la composición del combustible utilizado y se muestra también con fines comparativos la composición de un combustóleo de alto azufre. Otra condición operativa es que la caldera tiene que ser operada con los quemadores inclinados hacia arriba para poder alcanzar en el recalentador la temperatura de vapor necesaria para la operación de la turbina. Otra situación "anómala" en la operación de la caldera fue comentada por el personal de planta en el sentido que la flama está prácticamente en contacto con estos tubos.

Como fue comentado en el caso anterior, la atmósfera de combustión es fundamentalmente oxidante en las zonas convectivas de la caldera y, de hecho, se esperaría que si la caldera está bien diseñada, aún en la zona de platen los gases ya lleguen mezclados y en condiciones oxidantes. Sin embargo, la presencia de la flama larga "quemando" a los tubos es indicativa de una situación inusual que, por un lado permite explicar el flujo térmico anormalmente alto que pudo evidenciarse en este análisis y por otro, también permite explicar la existencia de condiciones muy reductoras, ya que en el interior de las flamas las condiciones son sumamente reductoras (se han reportado en el interior de flamas concentraciones de hasta 10% de $\text{CO}^{(57)}$ y de 5% de CO como condición usual⁽⁵⁸⁾). Adicional a las altas concentraciones de CO , en la flama también está presente $\text{H}_2\text{S}^{(57-59)}$ y deben estar llegando a la superficie externa de los tubos pequeñas gotas de combustible sin haberse quemado completamente y que están contribuyendo a hacer mas reductora la atmósfera en la vecindad de los tubos. La existencia de tales condiciones muy reductoras aunadas a la alta temperatura, están ocasionando el desarrollo del proceso de carburización y sulfidación.

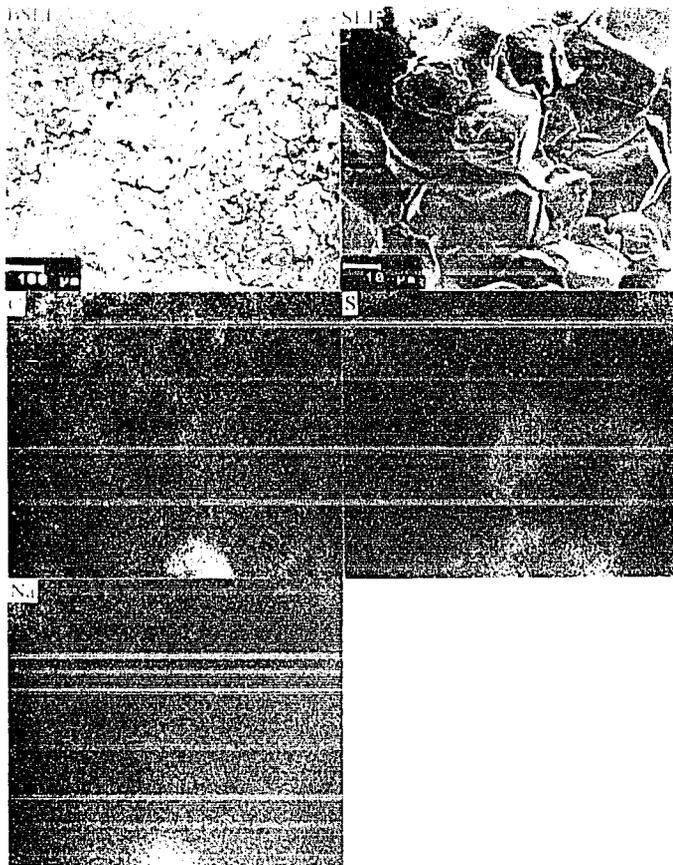


Figura 32. Vista frontal de la superficie externa en la pared gruesa en imágenes de electrones retrodispersados y secundarios así como mapeos de C, S y Na.

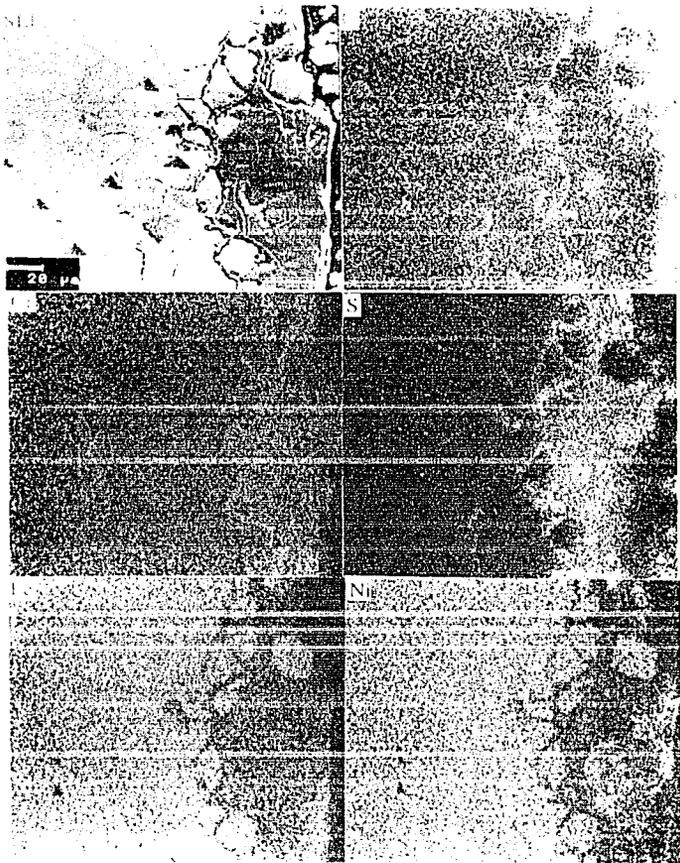


Figura 33. Frente de corrosión intergranular en la orilla externa de la pared gruesa en imágenes de electrones secundarios y mapeos de C, Cr, S, Fe y Ni.

TABLA 1V

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL COMBUSTIBLE UTILIZADO Y SU COMPARACION CON UN COMBUSTOLEO DE ALTO AZUFRE

PROPIEDAD	COMBUSTOLEO UTILIZADO	COMBUSTOLEO DE ALTO AZUFRE*
GRAVEDAD API	11.26	17.0
VISCOSIDAD	535 ssf at 50C 83 ssf at 82.2C	3138 ssu at 38C (equiv. to 314 ssf)
ASFALTENOS (% PESO)	17.3 ^a	10.33 ^b
CARBON CONRADSON (% PESO)	16.4	12.51
CENIZAS(% PESO)	0.069	0.08
AZUFRE(% PESO)	3.95	2.2
VANADIO(ppm)	276	350
SODIO(ppm)	26	25
NIQUEL(ppm)	25	41
CALCIO (ppm)	60	No reportado
POTASIO(ppm)	3	No reportado

* Tomado del Reporte EPRI GS-6714, Feb. 1990

a) Insoluble en N-pentano, b) Insoluble en N-hexano

Haciendo una revisión bibliográfica del tema, se encontró que este problema tiene similitud con un problema de corrosión común en los tubos evaporadores que conforman las paredes de agua en las cercanías de los quemadores, producido por problemas aerodinámicos y de combustión que ocasionan el "recargamiento" de la flama a los tubos. La diferencia más importante con ese caso, es que los tubos evaporadores están refrigerados por una mezcla de agua-vapor que se mantiene a una temperatura constante que es del orden de 350 C, y ello asegura la refrigeración de los tubos, bajo estas condiciones la temperatura máxima de los tubos es del orden de 480 C. Un aspecto interesante es que, bajo estas condiciones, los aceros inoxidables son recomendados por tener buenas propiedades de resistencia a la corrosión, aún bajo condiciones de ciclado térmico^(58,59). Este hecho pone de manifiesto el papel tan importante que está jugando la temperatura en acelerar los procesos de desgaste asociados con carburización-sulfidación.

La cercanía de la flama al banco de tubos es, en principio, una situación anormal. Las calderas deben estar dimensionalmente calculadas para que la flama permanezca confinada en el hogar bajo cualquier condición operativa de la caldera, como es la inclinación hacia arriba de los quemadores. La clave del problema se encontró en el alargamiento de flama debido al alto contenido de asfaltenos del combustible que será discutido en la sección IV.2.

La gran velocidad de desgaste del tubo fue producto de un proceso de corrosión-carburización-sulfidación, que se debió a las altas temperaturas que propiciaron la formación de fases fundidas, y a las condiciones sumamente reductoras que se generaron en la vecindad

del tubo. El tubo fue alcanzado de manera permanente por la flama debido a la operación de la caldera con los quemadores inclinados hacia arriba y al alargamiento de flama que se produce por el alto contenido de asfaltenos del combustible utilizado. El patrón de desgaste presentado por el tubo, está asociado con el perfil de temperaturas en el tubo, generado por el alto flujo térmico que fue consecuencia también del contacto del tubo con la flama.

De este estudio se concluye que la causa raíz del problema es el alargamiento de flama producido por utilizar un combustóleo con alto contenido de asfaltenos. Este resultado es muy importante porque pone de manifiesto que la caldera no fue diseñada para confinar una flama tan larga y es muy probable que en otras calderas se presenten problemas similares debido a que en México los combustóleos se han estado degradado paulatinamente aumentando entre otras cosas el contenido de asfaltenos⁽⁶⁰⁾ (sección IV.2).

III.4 Aspectos Sobresalientes Derivados de los Casos de Carburización Documentados.

Como se muestra en la Tabla I, se documentaron 11 casos de tubos carburizados de los cuales 2 ya fueron presentados en las secciones anteriores, de los demás casos no fue posible extraer información de planta sobre operación y ubicación precisa de los tubos ni de condiciones de operación de la caldera. Ello limita el alcance de los estudios, sin embargo, del análisis en conjunto de todos los casos se tienen algunos resultados interesantes que se comentan a continuación.

En las Figuras 34 y 35 se presentan perfiles de microdureza obtenidos en la orilla cercana a los gases de combustión de 8 tubos. En la Figura 34 están los correspondientes a los 5 tubos fallados del tipo 321H mientras que en la Figura 35 están los correspondientes a los 3 tubos del tipo 304H que se documentaron carburizados. Puede apreciarse que en el caso de los aceros del tipo 321H la microdureza disminuye con mayor rapidez, mientras que en el caso del acero 304H, la microdureza decae más lentamente. Es probable que la disminución con mayor rapidez de la microdureza esté asociada a la presencia de procesos de ablandamiento como será discutido en la sección III.4.3.

III.4.1. Alta Frecuencia de Casos de Carburización.

Entre los resultados más importantes que se encontraron destaca la alta frecuencia de casos de carburización⁽⁶⁰⁾, ya que después de una extensa revisión bibliográfica, sólo se encontraron 10 artículos reportando la ocurrencia de este fenómeno en generadores de vapor⁽⁶¹⁻¹²⁾ y la mayoría de fechas recientes. Aún en artículos recientes de revisión sobre fallas de tubos de caldera no se considera que la carburización es un fenómeno importante en el mecanismo de corrosión por el lado de los gases de tubos de generadores de vapor⁽⁶¹⁻⁶⁹⁾.

Un aspecto que es importante señalar es que, en realidad hasta hoy se han estudiado un total de 13 tubos de acero inoxidable. Sin embargo, solo 11 de los tubos estudiados estuvieron asociados con falla o con altas velocidades de corrosión, y estos 11 presentaron el fenómeno de carburización. Los otros dos tubos (de acero AISI 321H) estuvieron

MICRODUREZA EN LA ORILLA EXTERNA

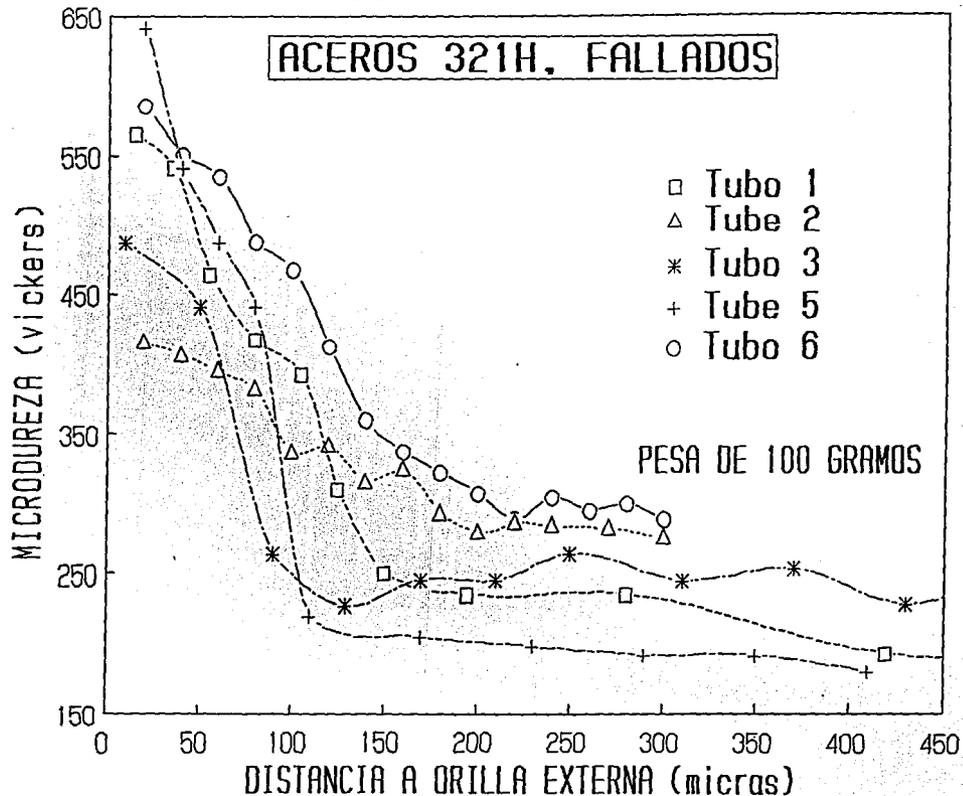


Figura 34. Perfiles de microdureza obtenidos de 5 tubos fallados de acero AISI 321H.

MICRODUREZA EN LA ORILLA EXTERNA

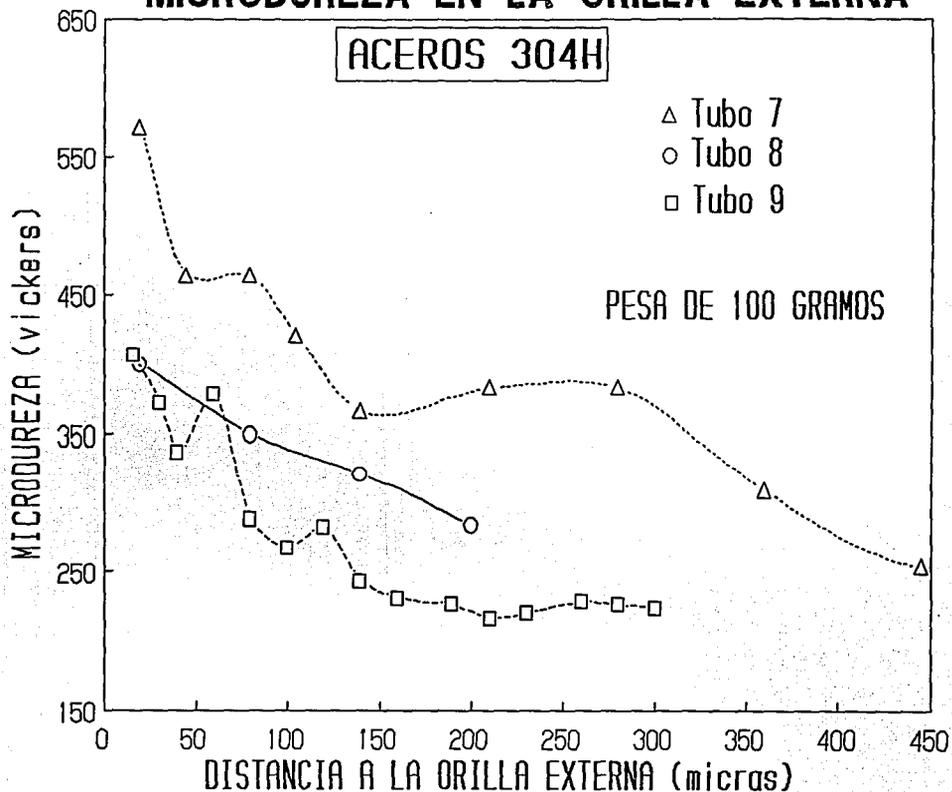


Figura 35 Perfiles de microdureza obtenidos de 3 tubos de acero AISI 304H.

instalados por 2 años en el recalentador de la unidad 2 de 158 MW de la CTE de Altamira sustituyendo a tubos de acero AISI T-22, que estuvieron operando en una zona que no tenía antecedentes de altas velocidades de corrosión. En este caso no se detectó la presencia de carburización ni la de corrosión, es probable que el fenómeno no se haya presentado debido a que estuvieron expuestos a temperaturas inferiores a 580 C y que, como se discutirá posteriormente en la sección III.5, la temperatura juega un papel clave en el desarrollo de altas velocidades de carburización-corrosión.

La causa de la alta frecuencia de ocurrencia de carburización en México está ligada a las características particulares del combustible mexicano y a la variación frecuente de carga, a la que son sujetas las calderas; dada la importancia de este tema, éste será discutido más ampliamente en la sección IV.1.

III.4.2. Dificultad de Identificar la Carburización.

La dificultad de detectar el fenómeno de carburización ya se conocía desde antes de iniciar las presentes investigaciones. En los primeros cuatro casos de falla que habían sido anteriormente estudiados, no se había detectado la presencia de carburización^(13,66). Asimismo, en el transcurso del presente estudio, de los 6 tubos adicionales carburizados, cuatro de ellos correspondieron a elementos fallados que anteriormente habían sido estudiados y no se les había detectado la carburización^(67,68). Un aspecto que viene a complicar la detección de carburización es el efecto inesperado de ablandamiento detectado claramente en el tubo 11. De la experiencia adquirida en el estudio de este tubo puede asegurarse que aún teniendo experiencia estudiando este fenómeno de carburización, es difícil detectar su presencia si el nivel de carburización no es suficiente para alcanzar a transformar visiblemente la microestructura del acero de tal forma que sea evidente después de un estudio metalográfico convencional.

Como puede apreciarse en las metalografías de la figura 24, la zona opuesta a la más carburizada no parece carburizada, sin embargo el análisis de carbono presentado en la figura 26 mostró que también esta zona se carburizó. En ese caso el uso de un microdurómetro podría ser útil y de hecho es el método que hemos utilizado para detectar de manera rápida la presencia de carburización, sin embargo no en todos los casos funciona, debido a que el proceso de ablandamiento puede ser de una magnitud tal, que al superponerse al endurecimiento producido por precipitación de carburos, oculta su presencia.

De hecho, aún con microsonda no se puede detectar fácilmente la carburización. El uso del espectrómetro dispersivo de energía con capacidad de detección de elementos ligeros no es suficiente y es necesario un cuidadoso análisis con el espectrómetro dispersivo de longitud de onda. Es incluso probable que algunos casos reportados en la literatura internacional hayan estado carburizados y no los hayan detectado. Como ejemplo de ello podemos mencionar los dos casos de carburización reportados por Sedor et al⁽⁹⁾ y Flatley et al⁽¹⁰⁾, los cuales son muy similares al tubo 11 de la Tabla I, quienes en base a la evidencia metalográfica detectan carburización por el lado más corroído pero descartan que carburización esté presente por el lado menos corroído. Otro caso es el reportado por French⁽⁶⁹⁾ en el que muestra un ataque intergranular acompañado de sulfidación y de la

presencia de cúmulos de carbono en los depósitos, sin embargo no reporta carburización.

III.4.3. Ablandamiento de Matriz y de Límites de Grano Carburizados.

El inesperado proceso de ablandamiento detectado en el tubo 11 también fue detectado en otros tubos pero únicamente en los límites de grano y no de manera generalizada al interior de los granos como ocurrió en ese caso lo cual nos hizo suponer que el tubo no se había carburizado en toda la periferia. En la figura 26 puede apreciarse claramente que el efecto de ablandamiento domina al de endurecimiento por precipitación de carburos. El ablandamiento en límites de grano fue detectado en los tubos 5, 6, 7 y 10. En las Figuras 12 y 36 se muestra claramente este efecto de ablandamiento en límites de grano, a través de perfiles de microdureza obtenidos en los tubos 5 y 10. En la Figura 12 también se presenta el perfil de carbono obtenido con el espectrómetro dispersivo de longitud de onda en el tubo 10, puede apreciarse un aumento de carbono en el límite de grano. Este resultado es de esperarse ya que los límites de grano son los caminos de mayor difusividad para el carbono, y es donde ocurrirá primeramente la concentración de carbono a través de la formación de carburos. Contrastando con este aumento en carbono se aprecia la disminución inesperada de dureza en el límite de grano. Este resultado es contrario al endurecimiento esperado debido a la formación de carburos por el ingreso de carbono al acero. De hecho, se ha reportado⁽⁶⁾ que, en un tubo de acero 321H después de operar en caldera, los límites de grano se endurecieron más que la matriz, lo cual refuerza la esperada mayor precipitación de fases en las zonas de mayor difusividad. Es por ello que, en principio, se esperaría que por la llegada de carbono al límite de grano, producto de la carburización, este efecto de endurecimiento fuera mayor.

La causa de este ablandamiento es aún incierta. Los análisis en la microsonda no han revelado la presencia de algún otro elemento adicional. Por un lado es factible pensar que cuando se tiene una cantidad excesiva de carburos los esfuerzos generados, dado su mayor volumen, generen un fisuramiento a nivel microscópico. Esta posibilidad se refuerza por la detección en este trabajo de un ablandamiento generalizado en muestras muy carburizadas, algunas de ellas con clara evidencia de "*metal dusting*"⁽⁷⁰⁾, sin embargo las condiciones y el nivel de carburización son muy diferentes como para aceptar esta explicación. Otra posibilidad es el considerar la presencia de otro elemento que difunda al interior del acero aprovechando los caminos de alta difusividad creados por la precipitación de carburos, particularmente en el límite de grano. Algunos elementos como el hidrógeno que puede estar presente en la zona de flama y que no puede ser detectado en la microsonda o azufre en pequeñas cantidades difíciles de detectar con la microsonda. Este elemento ha sido encontrado comúnmente acompañando al proceso de carburización y se ha reportado que cantidades tan pequeñas como pocas partes por millón tienen un efecto de ablandamiento⁽⁷¹⁾. La asociación con azufre penetrando intergranularmente explicaría el ablandamiento en límites de grano. El gran ablandamiento detectado en el tubo 11, puede estar asociado con la tendencia del Nb a producir fracturas dúctiles y a compensar el deterioro de las propiedades de termofluencia que se producen por carburización⁽⁷²⁾.

La explicación del ablandamiento es un tema que debe estudiarse más a fondo utilizando técnicas especiales como por ejemplo: Mic. Elec. de Transmisión (TEM) y Auger (AES).

ABLANDAMIENTO EN LIMITES DE GRANO

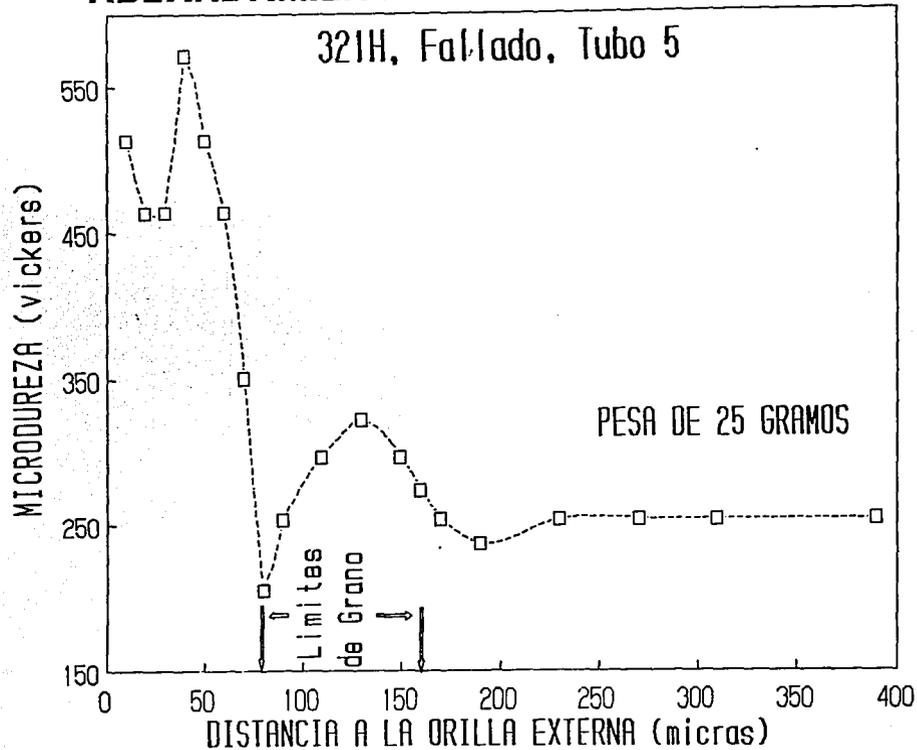


Figura 36 Perfil de microdureza en la orilla externa del tubo 5.

III.4.4. Perfil de Desgaste de Tubos Carburizados.

En cuanto al perfil de desgaste y carburización que presentan los tubos carburizados relativo a la dirección de los gases de combustión, investigadores ingleses encontraron⁽¹⁰⁾ que dicho perfil de desgaste y carburización sólo se presentó por el lado del tubo que recibe a los gases de combustión y lo asocian con el clásico patrón de desgaste debido a corrosión en alta temperatura. Por otro lado, autores italianos comentan⁽¹¹⁾ que la carburización en caldera se presenta de manera general por la superficie opuesta. En los casos que han sido estudiados, sólo de dos de ellos (los tubos No. 10 y 11 de la Tabla I) se obtuvo información de la orientación del tubo respecto de los gases de combustión. En las Figuras 11 y 23 se presentan los perfiles de adelgazamiento de estos tubos incluyendo en la Figura 11 el patrón de adelgazamiento esperado por corrosión por depósitos en calderas. El perfil de desgaste del tubo 10 concuerda más con la descripción de autores italianos⁽¹¹⁾. Sin embargo, el patrón de carburización observado afecta toda la periferia (siendo las partes más adelgazadas, las más carburizadas) y no únicamente la superficie del tubo de uno u otro lado, como lo han encontrado investigadores ingleses⁽¹⁰⁾ e italianos⁽¹¹⁾. En el caso del tubo 11, el adelgazamiento y la carburización se presentó de acuerdo con la descripción de los autores ingleses, y es también similar a la reportada por Sedor et al⁽³⁾, en el sentido de que el tubo presenta un frente muy corroído y carburizado mientras que la parte opuesta no presenta aparentemente corrosión ni carburización.

De acuerdo con los resultados de los estudios a los tubos 10 y 11, presentados en las secciones III.2 y III.3, el perfil de carburización y desgaste parece estar gobernado por dos mecanismos, uno involucra la generación periódica de partículas parcialmente quemadas y otro asociado con un gradiente de temperatura muy elevado producto de altos flujos térmicos.

III.4.5. Apariencia de las Fallas.

Un aspecto que llama la atención es que de las 8 fallas documentadas, 6 fallaron de forma circunferencial y 2 de forma longitudinal. Este aspecto resulta interesante porque se esperaría que las fallas fueran más bien de forma longitudinal, ya que por la geometría del tubo, los esfuerzos tienden a abrir al tubo en la dirección paralela al mismo y, de hecho es la forma en que fallan la mayoría de los tubos en calderas. Una forma de explicar por qué las fallas se dieron de forma circunferencial, es suponiendo que la falla se debió en su etapa final a la propagación de una fisura orientada de forma perpendicular al tubo. Esta hipótesis está de acuerdo con la observación de fisuras del lado del vapor de una longitud de hasta 100 micras en el tubo 1⁽⁴⁾, cuya apariencia es clásica de procesos de corrosión-fatiga y, su formación puede explicarse a partir de las fluctuaciones térmicas a la que están sujetos los tubos. Los cambios de temperatura modifican la longitud de los tubos y por la sujeción que tienen al banco, los elementos de sujeción tienden a curvar a los tubos y a producir fisuras en dirección perpendicular a los mismos. Otro aspecto que resulta interesante es la coincidencia observada de que las fallas circunferenciales fueron observadas en los tubos de acero 321H y las longitudinales en los tubos de acero 304H. Dicha coincidencia puede estar relacionada con la particular presencia de algunos ablandamientos y endurecimientos en la cercanía de la superficie interna (la que está en contacto con el vapor) presentada por el acero

321H. En las Figuras 37 y 38 se pueden apreciar estos cambios de microdureza cercanos a la superficie interna, que está en contacto con el vapor. El endurecimiento parece estar asociado con un aumento en el contenido de carbono que detectamos en la microsonda, que debió producirse en la fabricación del tubo. En la Figura 38 puede apreciarse un aumento en el contenido de carbono al aproximarse a la orilla interna. Este efecto de cambio en microdureza en la superficie en contacto con el vapor ya fue también reportado por otros autores^(6,8) y es similar al que encontramos, sin embargo no dan una explicación del mismo.

III.5 Estudio del Ferromagnetismo Detectado en Tubos Carburizados.

Una forma práctica de diferenciar un acero austenítico de uno ferrítico es utilizando un imán el cual será atraído por el material ferromagnético (acero ferrítico) y no será atraído por un acero austenítico. Utilizando esta técnica, pudo apreciarse la presencia de un ligero ferromagnetismo en los tubos de acero inoxidable austeníticos carburizados. Este resultado es interesante porque el cambio en propiedades podía ser atribuido a una transformación magnética del acero producto del fenómeno de carburización, de manera similar a como se ha reportado que ocurre en superaleaciones cuando se carburizan a altas temperaturas (> 800 C)^(7,75). Sin embargo, la presencia de óxidos magnéticos no permitió asegurar que el magnetismo provenía de dichas costras de óxido. La confirmación de este fenómeno, el cual es un efecto no reportado en la literatura, tiene implicaciones importantes, ya que es indicativo de las condiciones metalúrgicas que deben existir en el material para que se presente esta transformación magnética y, por otro lado, ofrece la posibilidad de diseñar una herramienta para detectar la presencia de este fenómeno de manera no destructiva como se comentó anteriormente. Dadas las implicaciones antes mencionadas, se decidió realizar el estudio a fondo para encontrar la causa de este ferromagnetismo y se estudió la posibilidad de implementar una prueba no-destructiva para detectar la presencia del fenómeno in situ.

Para la realización de este estudio fue necesario el diseño de una balanza magnética, con el fin de aumentar la sensibilidad de detección a las fases magnéticas, ya que al eliminar la influencia ferromagnética de las costras de óxido el ferromagnetismo residual era pequeño. En la Figura 1 se muestra el esquema de la balanza magnética construída.

Para el presente estudio se tomaron muestras de un tamaño aproximado de 2 cm X 2 cm y se les eliminó la costra de óxido. El desprendimiento de óxidos se realizó utilizando una solución de citrato de amonio a una temperatura de 70 C. El desprendimiento de las costras por este medio fue muy lento y se procedió a acelerarlo mecánicamente utilizando lijas de carburo de silicio en la parte externa y con una carda en la parte interna.

Para el estudio se tomaron probetas de los tubos fallados 5, 6, 7 y 8. Adicionalmente se prepararon probetas de otro de los tubos 321H que estuvieron operando en una caldera por 2 años sin mostrar evidencia de carburización, la inclusión de este tubo en el análisis se realizó porque las costras de óxido mostraron ferromagnetismo y se quería asegurar que eliminando las costras de este tubo se eliminaría también el ferromagnetismo, ya que también se utilizaron medios mecánicos para eliminar las costras de óxido y si la deformación producida es muy alta se podía inducir ferromagnetismo por este método por la generación de martensita⁽⁷⁶⁾.

MICRODUREZA EN TODA LA PARED DEL TUBO

Carnburización Externa y Endurecimiento Interno

321H, Fallado, Tubo 3

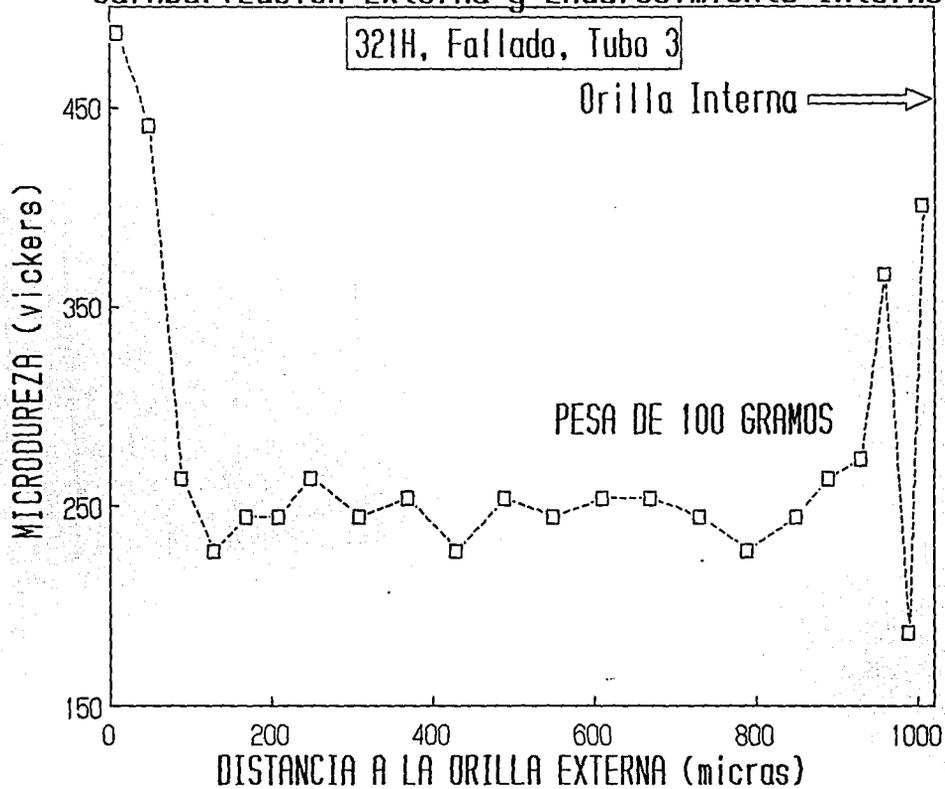


Figura 37 Perfiles de microdureza en el tubo 3 mostrando grandes fluctuaciones de microdureza cercano a la orilla interna del lado de vapor.

MICRODUREZA Y CARBON EN LA ORILLA INTERNA ENDURECIMIENTO CERCA DEL VAPOR

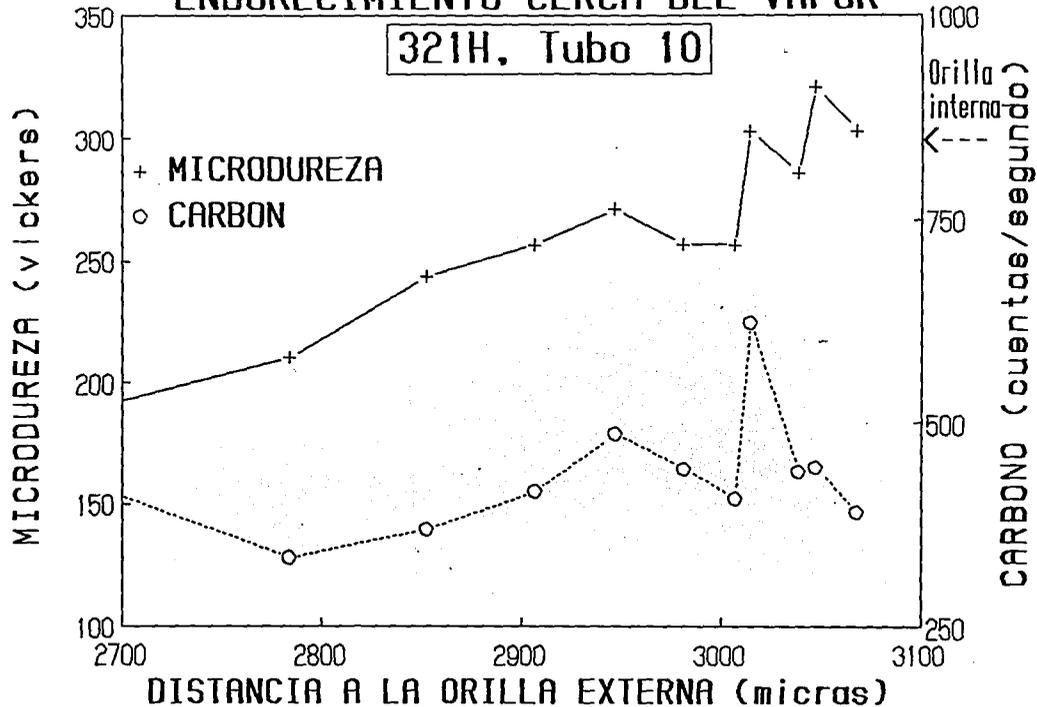


Figura 38 Perfiles de microdureza y carbono cercano a la orilla interna del tubo 10.

Los resultados más importantes de este estudio fueron ⁽⁷⁷⁻⁷⁸⁾:

1) Después de eliminar las costras de óxido, se confirmó que efectivamente existe una transformación magnética de la aleación, la cual ocurrió en muestras donde el fenómeno de carburización fue confirmado. En el caso de la muestra del tubo no carburizado, la eliminación de las costras de óxido eliminó también el ferromagnetismo.

2) En base a una investigación bibliográfica realizada, se encontró que la transformación magnética es producida por el enriquecimiento de níquel del acero, que a su vez es producto del empobrecimiento de cromo causado por la precipitación de carburos⁽⁷³⁻⁷⁵⁾. De acuerdo con el diagrama de transformación magnética de estos aceros reportado por Yamazaki et al⁽⁷⁴⁾, y que se presenta en la Figura 39, el empobrecimiento de cromo tiene que llegar a niveles inferiores del 5% para mostrar ferromagnetismo. Este resultado es importante porque da una estimación del nivel de empobrecimiento de cromo, el cual explica por qué un acero carburizado se corroe más rápidamente.

3) Después de analizar y utilizar los métodos no destructivos para detectar el fenómeno se concluyó que:

i) puede utilizarse un microdurómetro portátil para detectar el endurecimiento producido por la carburización del acero.

ii) el uso de un imán para detectar el ferromagnetismo de la zona carburizada presenta el problema de la superposición con el campo magnético de las costras, y por ello no puede utilizarse con certeza a menos que se realice la prueba destructivamente para poder desprender también la costra de óxido interno del tubo.

iii) la técnica de corrientes inducidas presenta problemas prácticos por lo irregular de las superficies carburizadas.

Cabe señalar que en este estudio no se incluyeron a los tubos 10 y 11 debido a que dichos tubos se consiguieron posteriormente. En el caso particular del tubo 11, el ferromagnetismo fue tan grande que el uso de un imán fue suficiente para asegurar que el ferromagnetismo provenía de la zona carburizada, por lo cual concluyo que el uso de un imán es útil para detectar el fenómeno en los casos extremos de extensa carburización como ocurrió con este tubo.

III.6. Caracterización de los Depósitos Formados en Tubos Carburizados.

De acuerdo con la experiencia que se ha tenido estudiando depósitos de caldera, su composición es muy variable dependiendo del combustible utilizado, de las prácticas de operación de la caldera, de su diseño y de la ubicación del tubo en la caldera. Con el fin de determinar si había alguna característica común en los casos en los que se ha detectado la presencia del fenómeno de carburización, que aporte información sobre los mecanismos que tienen lugar en la carburización de tubos en calderas, se consideró importante estudiar las

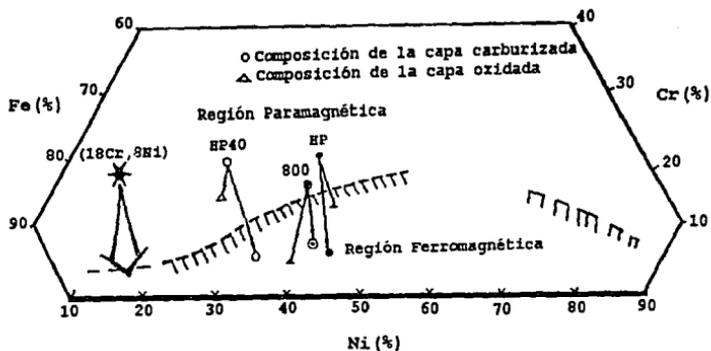


Figura 39. Diagrama de transformación magnética de aleaciones hierro-cromo-níquel. Se incluyó con un asterisco la posición en el diagrama de un acero inoxidable (18% Cr, 8% Ni) y se indica con una flecha la transformación que debe tener lugar para que ocurra la transformación ferromagnética.

características de los depósitos que se forman sobre tubos carburizados. Sin embargo, uno de los problemas que se tienen es que la mayoría de los tubos provenientes de caldera, particularmente los de aceros austeníticos, se reciben sin depósitos, ya que cuando el tubo falla, éstos se desprenden y en ocasiones la caldera es lavada antes de tomar muestras. Debido a esto, se dispuso de muy pocos tubos con depósitos que estudiar y, en el caso de los tubos que se colectaron con el problema de carburización, se recibieron 2 con depósitos delgados adheridos a la superficie (tubos 3 y 5 de la tabla I) y que se consideró apropiados para estudiarlos, por lo que fueron caracterizados por medio de la microsonda y difracción de rayos x así como por análisis químico elemental. La preparación de probetas para la microsonda se realizó encapsulándolas en baquelita y cortando en seco para evitar la disolución de algunas especies químicas que pudieran estar presentes en los depósitos.

En la tabla V se muestran los resultados del análisis químico elemental realizado a los depósitos de ambos tubos. Como puede apreciarse en esta tabla los elementos mayoritarios en ambos depósitos son azufre y sodio (en forma de sulfatos de sodio).

En cuanto al contenido global de carbono en ambos depósitos, este es significativamente alto, en relación al contenido normal de este elemento en el acero (< 0.1%).

Puede apreciarse que el azufre se encuentra formando principalmente sulfato de sodio y el vanadio forma vanadatos de sodio y hierro. La presencia de vanadatos de hierro es indicativa de un proceso de disolución de óxido que es característico de un proceso de corrosión por depósitos.

TABLA V
ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL DE LOS DEPÓSITOS
(% en Peso)

ELEMENTOS	DEP. EN TUBO No.3	DEP EN TUBO No. 5
Fe	0.50	6.40
Cr	1.03	1.00
Ni	3.00	2.00
Na	18.50	13.10
Ca	3.10	2.9
V	7.0	10.00
S	15.20	16.66
C	0.10	0.2
SO4	44.23	45.36

En las Figuras 40 y 41 se muestran espectros obtenidos en la microsonda con el espectrómetro dispersivo de energía (EDS) en los depósitos completos de los tubos No. 3 y No. 5 y, en las Figuras 42 y 43 se muestran espectros obtenidos de una zona mas pequeña en los depósitos de ambos tubos.

En la tabla VI se muestran los compuestos químicos mayoritarios que se identificaron por difracción de rayos X en los depósitos de ambos tubos:

TABLA VI

COMPUESTOS QUIMICOS MAYORITARIOS PRESENTES EN LOS DEPÓSITOS

COMPUESTOS	DEPOSITO EN EL TUBO No.3	DEPOSITO EN EL TUBO No. 5
Na_2SO_4	X	X
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$	X	X
$\text{Na}_5\text{V}_{12}\text{O}_{32}$	X	X
CaSO_4	X	X
FeVO_4		X
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	X	X

De acuerdo con la información de los espectros y de las 2 tablas anteriores la especie mayoritaria es sulfato de sodio.

Una observación que se realizó fue que en depósitos más delgados el contenido de vanadio era menor, ello es indicativo de que la fracción de depósito que se desprende contiene una mayor cantidad de vanadio que la fracción de depósito que permanece adherida al tubo.

Otra observación que se hizo fue que aún cuando el azufre está presente en todo el depósito éste tiende a concentrarse más en la cercanía a la interfase metal-depósito.

Las principales conclusiones de este estudio fueron⁽⁷⁹⁾:

1. La especie mayoritaria en ambos depósitos fue sulfato de sodio.
2. La fracción de depósitos que se desprende contiene mayor cantidad de vanadio que la fracción de depósito que permanece adherida al tubo.
3. La mayor concentración de azufre observada en la interfase metal-depósito sugiere la presencia de un mecanismo de sulfidación acompañando al de carburización.

3-Dec-1991 13:34:20

Vert= 316325 counts Disp= 1

Preset= Off
Elapsed= 2671 secs

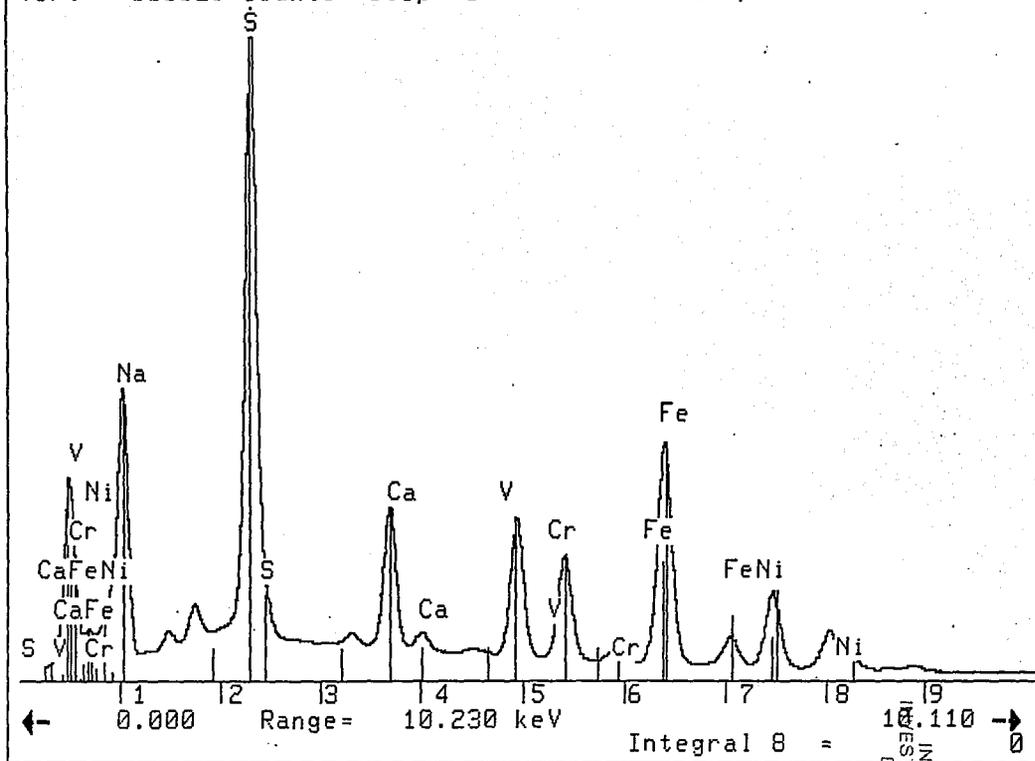


Figura 40. Espectro de rayos x obtenido del depósito completo del tubo 3.

12-Dec-1991 18:16:37

depvamexzdel
Vert= 500000 counts Disp= 1
Quantex>

Preset= Off
Elapsed= 2096 secs

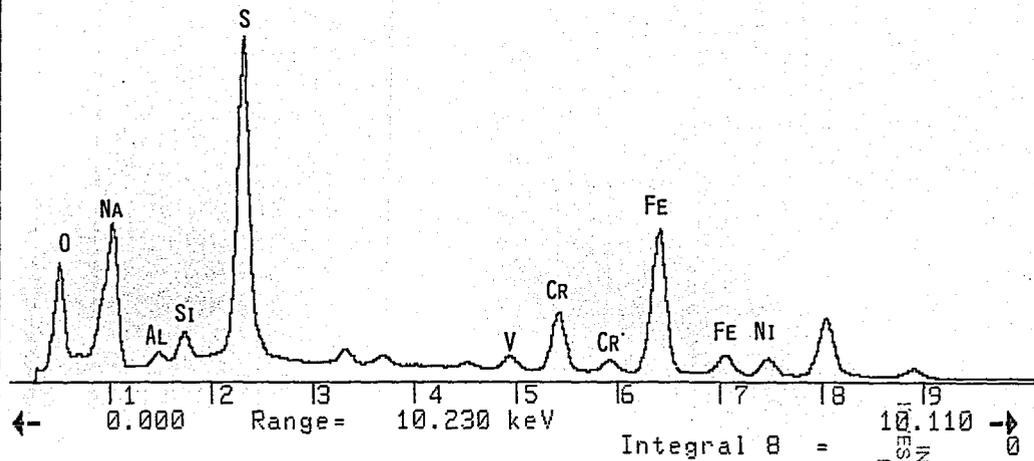


figura 41. Espectro de rayos x obtenido del depósito completo del tubo 5.

12-Dec-1991 17:54:14

depvamexgrza
Vert= 20000 counts Disp= 1
Quantex>

Preset= Off
Elapsed= 60 secs

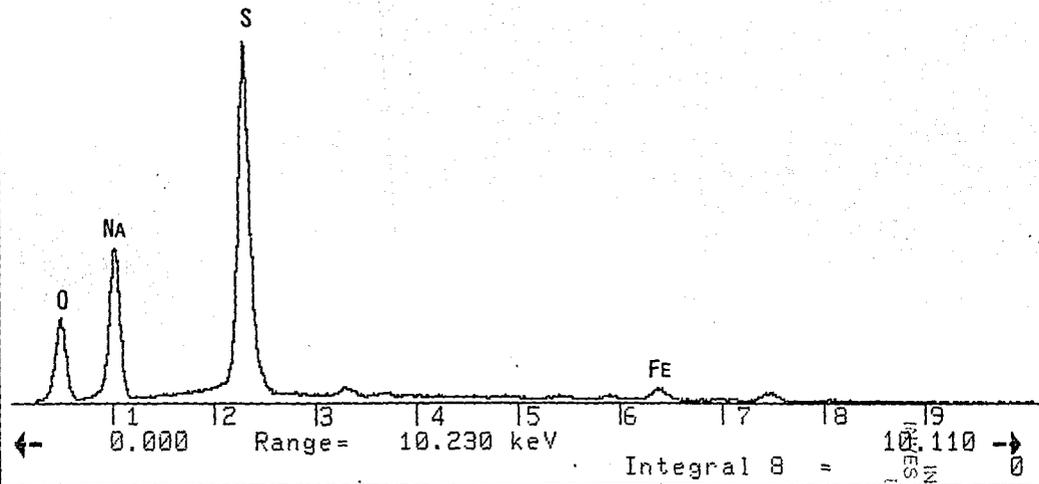


Figura 43. Espectro de rayos x obtenido de una zona pequeña del depósito del tubo 5.

III.7 Comportamiento Comparativo de Corrosión-Carburización por Depósitos de Aceros Ferríticos y Austeníticos.

La Central Termoeléctrica de Mazatlán nos proporcionó una muestra de tubo con una junta de soldadura de acero austenítico 321H con un acero ferrítico T22. Dicha muestra fue tomada del banco de tubos del sobrecalentador de alta temperatura, donde se detectó el problema de carburización. En la muestra podía apreciarse un cambio muy drástico de espesores asociado con una velocidad de corrosión mucho mayor del acero austenítico comparada con la del ferrítico. La muestra proporcionada fue cortada prácticamente en la soldadura, por lo que no valía la pena hacer un estudio cuidadoso de la microestructura debido a que la presencia de la soldadura había afectado prácticamente toda la muestra. Esta situación fue común en las juntas de materiales disímiles de ese banco y la mayor velocidad de corrosión del acero austenítico es notoria aún lejos de la zona afectada por la soldadura. Esta información es muy importante porque indica que, de acuerdo con la experiencia práctica, el acero ferrítico presenta mejor resistencia a la corrosión cuando están presentes condiciones carburizantes en el medio ambiente en el que están expuestos. Es indudable que la carburización está contribuyendo a agravar el problema de corrosión. Mayores velocidades de corrosión de aceros austeníticos comparados con ferríticos ya han sido anteriormente reportadas^(37,39,80,81). De acuerdo con una publicación de la Central Electricity Generating Board (CEGB) de Inglaterra este hecho ya ha sido comprobado en pruebas de laboratorio y de planta y confirmado por la compañía Electricité de France y lo atribuyen a la tendencia de los aceros austeníticos a descostrarse periódicamente⁽⁸⁹⁾.

El comportamiento de los aceros austeníticos en comparación al de los ferríticos bajo condiciones que dan lugar a la ocurrencia del fenómeno de carburización, es contrario a los resultados de pruebas de corrosión por depósitos de ceniza del combustible realizadas en laboratorio bajo condiciones isotérmicas en atmósferas oxidantes⁽⁸¹⁾, donde es muy notoria la mayor resistencia a la corrosión de aceros austeníticos (la cual es debida a su mayor contenido de cromo). La explicación de esta discrepancia está asociada a los ciclos térmicos a que están sujetos los materiales en la caldera y a la tendencia al descostramiento de los aceros austeníticos que favorecen la carburización-corrosión de los mismos.

Este resultado es contrario al buen comportamiento de aceros inoxidables en atmósferas de caldera muy reductoras, alternantes y con ciclado térmico a temperaturas de 482 C, comentado en la sección III.5.2. en relación al problema de contacto de flama con tubos de pared de agua⁽⁵⁷⁻⁵⁹⁾.

La explicación de esta discrepancia está en la temperatura, como ya se hizo notar en los dos casos de carburización presentados en las secciones III.2 y III.3. En particular, en el caso del tubo radiante (sección III.3) fue muy claro que aún cuando toda la superficie estuvo en condiciones muy reductoras, las diferencias en temperatura de unas zonas a otras provocaron un gran contraste en las velocidades de desgaste de los tubos desde muy elevadas (0.65 mm/año) a prácticamente nula en la zona fría. En el caso del tubo convectivo (III.2), la mayor velocidad de corrosión se detectó en la zona más caliente. Desafortunadamente no se dispuso de información precisa de esa temperatura a la cual se disparan los procesos de degradación, la cual debe depender también de la composición de los depósitos que determina su punto de fusión; sin embargo, es probable que esta temperatura umbral sea cercana o

superior a los 600 C, ya que es la temperatura probable que puede haber en el banco convectivo y está de acuerdo con la prácticamente nula velocidad de corrosión detectada en aceros austeníticos que se analizaron en una zona de baja temperatura y que operaron a temperaturas cecanas o inferiores a 580 C (Sección III.4.1).

Es importante mencionar que el cordón de soldadura se mantuvo íntegro. Ello se debe a que el material de aporte que se utiliza para soldar es una superaleación rica en cromo muy resistente a carburización-corrosión.

CAPITULO IV

DISCUSION GENERAL DE RESULTADOS

En las secciones anteriores se presentaron y discutieron los resultados de varios casos de estudio. El propósito de esta sección es el discutir de manera integral los resultados, tratando de analizar primero cuales son los mecanismos para el transporte de carbono al acero. Posteriormente se presentará un análisis del por qué en México se tiene tan alta frecuencia de ocurrencia del fenómeno de carburización en tubería de la zona de alta temperatura de generadores de vapor, discutiendo la importancia que tienen factores como la composición del combustible, la operación y el diseño de la caldera en la ocurrencia de carburización.

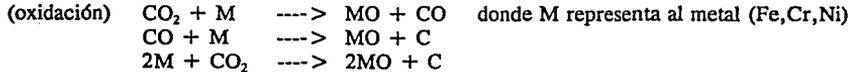
IV.1 Mecanismos de Carburización en Calderas.

Los casos de carburización estudiados a fondo en las secciones III.2 y III.3, permiten establecer la existencia de dos mecanismos para el transporte de carbono a la superficie de los tubos: uno por medio de partículas parcialmente quemadas, y el otro por la exposición de los tubos a atmósferas muy reductoras debido a un acercamiento de la flama a los tubos. El propósito de esta sección es analizar las posibles condiciones de operación que pueden existir con el fin de discutir las alternativas que pueden dar lugar a la carburización de los tubos.

IV.1.1 Atmósferas Típicas en una Caldera.

La atmósfera que se tiene dentro de una caldera es producida por la combustión del combustóleo. La combustión en una caldera involucra la atomización y el mezclado del aire con el combustible. La atomización del combustible busca producir una dispersión del combustible en forma de pequeñas gotas. La combustión es mejor entre más pequeñas sean las gotas atomizadas. El mezclado del combustible atomizado con el aire se logra a través de la alta turbulencia generada por la aerodinámica del sistema de combustión. Bajo estas condiciones, las gotas del combustible atomizado se van quemando en la medida que avanzan hacia los bancos de alta temperatura y el tiempo de quemado de la gota será menor entre menor sea el tamaño de la gota de combustible y mayor la disponibilidad de oxígeno. El tamaño de la flama está gobernado por ese tiempo de quemado. En condiciones ideales se esperaría que todo el combustible se consumiera si se alimenta el aire necesario (aire estequiométrico) y si la atomización y la aerodinámica son apropiadas. En la práctica, el mezclado aire-combustible no es perfecto y para asegurar la combustión de todo el combustible es necesario agregar un exceso de aire en la combustión. Bajo estas condiciones, si el diseño de la caldera es apropiado a las características del combustible que se quema, la flama quedará confinada al hogar de la caldera, de tal forma que el combustible se quema

completamente antes de que los gases de combustión lleguen a los bancos de tubos de sobrecalentador y recalentador⁽⁸²⁾. La atmósfera producida por la combustión del combustible dentro de una caldera es fundamentalmente oxidante, siendo los mayores constituyentes CO₂ y N₂ con concentraciones de CO del orden de cientos de ppm. Es posible pensar que el carbono que causa la carburización podría ser suministrado por el CO₂. En principio, las reacciones de oxidación del CO₂ y el CO y la reacción de Boudouard catalizada indican que⁽⁸³⁻⁸⁵⁾:



El CO₂ difunde a través del óxido, por las fisuras o poros y en la interfase metal-óxido reacciona con el acero, el carbono resultante puede difundir al acero o reaccionar de nuevo con el CO₂ por la reacción de Boudouard: C + CO₂ ----> 2CO. Este proceso de oxidación-carburización es muy lento en CO₂ puro, debido a que en las primeras horas de exposición se genera una costra protectora que inhibe su posterior degradación en el rango de temperaturas de 600 C a 850 C⁽⁸⁴⁾. La carburización en una caldera no puede ser explicada en estas atmósferas típicas de combustión con alto contenido de CO₂, poco O₂ y muy poco CO ya que, como se comentó en el capítulo I, de acuerdo con estudios realizados en Inglaterra⁽²¹⁻²⁶⁾, a temperaturas de hasta 650 C, en una atmósfera de CO₂ - 2%CO (nótese que esta concentración de CO es considerablemente mayor a la que se tiene usualmente en los gases de combustión), la carburización solo pudo notarse después de tiempos muy largos, del orden de las 15,000 horas y aún así en algunas ocasiones no se apreció claramente la carburización del acero⁽²³⁾.

De aquí se concluye que la carburización en caldera ocurre cuando existe un mecanismo para aumentar la concentración de CO en la superficie del tubo.

IV.1.2.Mecanismos para la Generación de Altas Concentraciones de CO en la Vecindad del Tubo.

Hay dos posibilidades para la formación de atmósferas muy reductoras ricas en CO en la vecindad de la superficie de los tubos:

1.- La generación de partículas parcialmente quemadas en transitorios de la operación de la caldera (sección III.2). Las partículas parcialmente quemadas se depositan sobre la superficie de los tubos y mediante un quemado lento⁽⁸⁶⁾ se generan altas concentraciones de CO en la superficie del tubo.

2.- La exposición de los tubos a las vecindades de las flamas donde pueden prevalecer altas concentraciones de CO (sección III.3). La exposición a la flama se produce por el alargamiento de la flama que puede originarse por un alto contenido de asfaltenos de los combustibles o por una deficiente atomización. Esta situación sólo puede presentarse en el

primer banco de tubos (platen) de alta temperatura que recibe la flama.

Pueden considerarse otras situaciones que puedan generar partículas parcialmente quemadas. Sin embargo, es conocido que la generación de éstas es despreciable en una caldera bien operada⁽⁸⁷⁾. De hecho, en la etapa de diseño se considera que las calderas que queman gas o combustible no forman partículas parcialmente quemadas, contrario a las carboeléctricas donde la dificultad de quemar combustible sólido hace inevitable la generación de este tipo de partículas⁽⁸⁷⁾. Una forma de generación de partículas parcialmente quemadas es en la forma de hollín⁽⁸⁸⁾. El hollín es común que se presente en las primeras etapas de la combustión en zonas ricas en combustible ($C/O > 1$). Sin embargo se convierten a CO_2 al final de la flama⁽⁸⁹⁾. En base a esta información es posible pensar en una situación intermedia de acercamiento de la flama a los tubos de una forma tal que los tubos no estén propiamente siendo tocados por la flama como ocurrió en el tubo 11. Bajo estas condiciones, la atmósfera puede no ser tan rica en CO pero si contener partículas parcialmente quemadas en la forma de cenósferas y hollín. De esta forma, la generación de inquemados será un proceso continuo que provocará la continua deposición de inquemados en la superficie de los tubos y el continuo quemado de dichas partículas sobre la superficie del tubo. En estas circunstancias, las condiciones más reductoras en los tubos se presentarán en la superficie del tubo que recibe a los gases de combustión y el desgaste será por esa cara y no por la opuesta como ocurrió en el tubo 10. Una situación de esta naturaleza también implicaría un flujo térmico elevado en la cara expuesta a la radiación pero de menor magnitud a como ocurrió en el tubo 11. Una situación muy similar a ésta puede producirse en carboeléctricas por la inevitable producción de inquemados comentada antes, y de hecho esta observación es interesante porque nos indica la gran susceptibilidad que hay en una carboeléctrica a la ocurrencia de este fenómeno contrastando con los relativamente pocos casos de carburización reportados en calderas de carbón (carboeléctricas). Es probable que ello esté asociado a la dificultad de detectar el fenómeno -comentada anteriormente (sección III.4.2)- y a la naturaleza marcadamente diferente de los depósitos de ceniza que se construyen sobre la superficie externa de los tubos. Una situación de esta naturaleza pudo ocurrir en el caso reportado por Flatley et al⁽¹⁰⁾.

IV.2. ¿ Es México un Caso Especial ?.

La evidencia obtenida de la ocurrencia del fenómeno de carburización en calderas mexicanas (ocurrencia en casi el 50 % de los diseños de capacidad superior o igual a 150 MW), y la ausencia de casos estudiados de corrosión de aceros austeníticos sin este fenómeno indica que, al menos en México, el fenómeno de carburización ha jugado un papel muy importante en las altas velocidades de corrosión del lado de los gases en tubos fabricados con este tipo de aceros.

El hecho de que a nivel internacional haya poca literatura publicada sobre la ocurrencia de casos de carburización podría indicar que dicho problema no es tan generalizado. Sin embargo, tomando en cuenta la experiencia tenida en cuanto a la dificultad de detectar el fenómeno, comentada en la sección III.4.2, debe haber muchos casos que por razones similares no se les haya involucrado a la carburización en el mecanismo de altas velocidades de corrosión de tubos de caldera.

Al realizar un estudio cuidadoso de algunos artículos publicados que mencionan la ocurrencia de carburización en calderas, nos podemos dar cuenta de que éste ha sido más frecuente en otros países de lo que parece. Por ejemplo, se menciona que el problema de carburización fue detectado en varias carboeléctricas en el área de Chicago (Sedor et al, 1960⁽²⁾). También se comenta que uno de los principales tipos de daños encontrados en el Japón son el desgaste irregular de tubos asociados con carburización (Kihara et al, 1988⁽⁷⁾). En cuanto a la experiencia de corrosión en carboeléctricas de Inglaterra, Flatley et al (1988)⁽¹⁰⁾, comentan que únicamente en una planta, de las que operan en la región en la que ellos están adscritos, no se presentó el fenómeno de carburización y lo asocian a que dicha caldera ha permanecido a carga base; ellos atribuyen la carburización que se presentó en el resto de las calderas con el uso de combustóleo en los arranques, debido al hecho de que la caldera antes citada, en la que no detectaron carburización, operó sin variación de carga, y por consiguiente, sin uso de combustóleo. Sin embargo, por la experiencia que hoy tenemos del problema, los arranques deben también estar jugando un papel importante por los cambios de temperatura, ya que éstos favorecen el agrietamiento de las costras en aceros austeníticos^(28,35,39,80) y la emisión de partículas inquemadas (ver sección IV.4).

Es muy probable que la frecuencia de carburización en otros países sea más alta de lo que parece de acuerdo a las publicaciones, sin embargo, no cabe duda de que el caso de México es especial. En México se tienen dos factores comunes en prácticamente todas las calderas que agravan el problema de carburización:

- 1) El combustóleo que se quema tiene muy alto contenido de asfaltenos y de azufre.
- 2) Las calderas son sujetas a frecuentes cambios de carga.

Por otra parte, debido a que el problema de contaminación ambiental se ha convertido en una de las prioridades nacionales, es muy probable que en México se introduzcan en el mediano plazo los quemadores con baja producción de óxidos de nitrógeno. La operación de las calderas con este tipo de quemadores favorecerá la ocurrencia de carburización en los aceros inoxidable de los bancos de la zona de alta temperatura.

Dada su enorme importancia, en los siguientes párrafos de esta sección serán discutidas con más amplitud las implicaciones que tienen estos factores sobre la ocurrencia de carburización.

IV.3. Efecto de la Composición del Combustible.

El alto contenido de asfaltenos en los combustóleos genera un cambio en los mecanismos de combustión⁽⁴²⁾, que favorece la generación de partículas parcialmente quemadas⁽⁴²⁻⁴⁷⁾. Otra consecuencia importante del aumento del contenido de asfaltenos es que las flamas que se producen con combustóleos con estas características son considerablemente más largas⁽⁴²⁾. Este aspecto es muy importante, en relación a la escasa documentación de carburización en calderas de otros países, si se considera que el contenido de asfaltenos en el ámbito internacional es muy bajo, comparado con el de los combustóleos mexicanos (el cual además, ha ido incrementándose paulatinamente). De acuerdo con un estudio realizado⁽⁸⁹⁻⁹⁰⁾, en 1979 el contenido de asfaltenos (insolubles en n-Pentano), en los

combustóleos mexicanos era del orden del 5% en peso y, para el período 81-82, el promedio se ubicó en 15%, con un máximo que llegó hasta 17%. En la actualidad, de acuerdo con un estudio reciente en el que se analizaron 95 muestras de 6 centrales termoeléctricas⁽⁹⁰⁾, se determinaron contenidos de asfaltenos de hasta 22% en peso y, con excepción de dos muestras que tuvieron 13.4% y 13.6%, todas contenían más del 16% de asfaltenos. Como una medida de comparación de estos valores con los de los combustóleos internacionales, en un reporte reciente se dan composiciones típicas de combustóleos pesados en tres clasificaciones: bajo, mediano y alto azufre con contenidos de asfaltenos (insolubles en n-Hexano) de 2.2, 4.7 y 10.3% en peso, respectivamente⁽⁴⁴⁾. Para hacer la comparación adecuadamente, debe tenerse en cuenta que el contenido de asfaltenos determinado en n-Pentano es mayor que el determinado en n-Hexano, por un factor cercano a 2⁽⁹¹⁾, por lo que se puede considerar que los combustóleos mexicanos tienen contenidos de asfaltenos generalmente cercanos o superiores a los combustóleos considerados a nivel internacional como de alto azufre.

Esta característica de los combustóleos utilizados en México es particularmente nociva y debe estar asociada con la alta frecuencia de carburización en México. Un estudio de laboratorio sobre las características de la combustión de gotas individuales de combustóleo con contenidos de asfaltenos de 5% y 18% en peso⁽⁴²⁾, ha mostrado que el contenido de asfaltenos impacta significativamente la longitud de flama, sus resultados muestran que la longitud de flama del combustóleo que contenía 18% de asfaltenos es casi el doble de la resultante del quemado del combustóleo con 5%. Aunque estos resultados no pueden extrapolarse directamente en términos cuantitativos a las condiciones reales de caldera, sí proporcionan información de la magnitud del efecto de los asfaltenos sobre las características de la combustión de combustóleos pesados; de hecho, los autores mencionan que este efecto ha sido corroborado por experiencia de planta⁽⁴²⁾ y fue confirmado indirectamente con los resultados del estudio realizado al tubo 11 (sección III.3).

El problema principal que ocasiona este alargamiento de flama es que el diseño de la caldera deja de ser apropiado para dicho combustóleo, por no disponer del espacio suficiente para confinar la flama. Por ejemplo, es bien conocido que debido a la mayor longitud de las flamas de carbón, las carboeléctricas son de una altura mayor (cercana al doble) a la altura que tendría una caldera de la misma capacidad que utilice combustóleo⁽⁵⁹⁾. Este problema de falta de espacio apropiado para el confinamiento de la flama, se traduce en trastornos en la aerodinámica de los gases de combustión y provoca que las gotas del combustible atomizado no alcancen a quemarse completamente antes de llegar a los bancos de tubos de alta temperatura, generando condiciones propicias para la carburización de los tubos.

Respecto del alto contenido de azufre de los combustóleos en México, este elemento favorece la generación de atmósferas reductoras y además se combina con sodio para formar sulfato de sodio, el cual junto con el vanadio forma compuestos de bajo punto de fusión que aceleran la corrosión de aceros⁽⁹²⁾. También es conocido que bajo condiciones reductoras se produce la sulfidación de los aceros y, de acuerdo con lo observado, el azufre es un elemento común en los depósitos en los eventos de carburización reportados en la literatura y en los documentados a través de este proyecto (sección III.6).

IV.4. Quemadores de Baja Producción de Oxidos de Nitrógeno.

Otro aspecto que es importante considerar es el hecho de que en México, para reducir emisiones contaminantes de NO_x , empiecen a utilizarse quemadores especiales, con baja producción de NO_x los cuales pueden operar con niveles muy bajos de exceso de aire. Se ha reportado que dichos quemadores logran la reducción de emisiones de NO_x a expensas de generar atmósferas reductoras⁽⁹³⁾ y aumentar la generación de partículas⁽⁹⁴⁾, además de producir un alargamiento de la flama⁽⁹⁴⁾. Este efecto sumado al aumento de partículas y el alargamiento de flama que se produce por el aumento en el contenido de asfaltenos, seguramente agravará los problemas de carburización-corrosión, especialmente si se continúa quemando combustóleo con las características actuales.

IV.5. Frecuentes Cambios de Carga.

La operación normal de calderas produce cambios en la temperatura de metal de los tubos, por ejemplo, cuando entran en operación los sopladores de hollín⁽⁹⁵⁾ o los sistemas de atemperación⁽⁹⁶⁾. Sin embargo, las mayores excursiones térmicas se presentan con variaciones de carga de la unidad, especialmente en arranques acelerados⁽⁹⁷⁾. La temperatura de los tubos es producto del balance entre refrigeración y calentamiento, las variaciones de carga implican el cambio en los flujos de vapor (refrigeración) y en los volúmenes de gases de combustión (calentamiento), sin embargo estos dos factores no cambian simultáneamente en la proporción apropiada, por lo que el defasamiento entre estos dos factores puede provocar aumentos de temperatura que en el caso de arranques de caldera, especialmente si son acelerados, se pueden generar grandes incrementos en la temperatura⁽⁹⁷⁾.

Los problemas originados por la variación de carga han sido una preocupación a nivel mundial, particularmente en los últimos años. De ello se ha derivado la organización de conferencias internacionales en este tema⁽⁹⁸⁻⁹⁹⁾ y la presentación de numerosas ponencias en foros especializados como el de American Power Conference⁽¹⁰⁰⁻¹⁰⁷⁾.

Los frecuentes cambios de carga de las unidades, además de inducir cambios en la temperatura de los tubos, favorecen la generación de partículas parcialmente quemadas⁽⁴⁸⁾, afectando la integridad de las costras que se desarrollan, particularmente en los aceros austeníticos, dada la tendencia que estos aceros tienen de descostrarse^(37,39,80). Esta tendencia al agrietamiento de las costras de óxido, quedó muy bien documentada en el estudio que se ha realizado del tubo de la CTE de Mazatlán (sección III.2), el cual estuvo operando bajo condiciones de frecuentes cambios de carga. La integridad de las costras de óxido es fundamental para proteger a los aceros austeníticos inoxidables de carburización, ya que como se discutió en la sección III.2, si las costras no se fisuraran, el carbono no podría difundir hacia el acero debido a que la solubilidad del carbono en estas costras, las cuales son ricas en cromo, es prácticamente nula⁽⁴⁰⁾.

El problema de variación de carga genera también otros problemas importantes, entre los que se pueden mencionar: el problema de control químico del agua del ciclo⁽¹⁰⁸⁾, problemas de corrosión en los sistemas de calentamiento de agua de alimentación⁽¹⁰⁹⁾, problemas en el control de quemadores⁽¹¹⁰⁾ y los problemas ya mencionados de variaciones

de temperatura en los tubos⁽¹¹¹⁾.

Dados los problemas que trae la operación con carga variable, las tendencias en el diseño de calderas ha sido tradicionalmente para operación a carga base, especialmente en las calderas de mayor capacidad y, el exceso de demanda de energía en horas pico se ha satisfecho con la operación de calderas de menor capacidad. Sin embargo, esta tendencia ha cambiado debido a que mucha de la energía es generada por nucleoelectricas que, por no tener flexibilidad para variación de carga, se destinan a operación a carga constante, y la demanda obliga a ciclar calderas que anteriormente estaban destinadas a operación con carga base⁽¹¹²⁻¹¹³⁾.

La operación con carga variable requiere de equipamiento, controles y procedimientos de operación diseñados específicamente para minimizar los problemas generados con este modo de operación⁽¹¹²⁾. En México, son pocas las calderas modernas que podrían estar equipadas para operación con carga variable, ya que la mayoría fueron puestas en operación en la década de los 70's. De hecho, de las calderas en las que hemos confirmado la ocurrencia de carburización, sólo la de San Luis Potosí es de reciente puesta en servicio, de las demás, la más reciente entró a operar en 1980.

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

IV.6. Altas Temperaturas en los Tubos y Fluctuaciones Térmicas.

Como se comentó en la sección III.7, uno de los problemas de los aceros austeníticos es la tendencia a fisurarse del óxido que desarrollan al ser expuestos a fluctuaciones térmicas debido a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica del metal y el óxido. Este problema es muy importante, en relación con carburización. El otro aspecto muy importante es la exposición a temperaturas elevadas, la cual también favorece la ocurrencia de carburización.

IV.6.1. Carburización y Altas Temperaturas.

Los procesos difusionales involucrados en la corrosión-carburización son térmicamente activados, aumentando su cinética exponencialmente conforme aumenta la temperatura. De acuerdo con la práctica se recomienda, por ejemplo⁽⁸¹⁾, que los aceros ferríticos no sean expuestos en atmósferas oxidantes a temperaturas mayores de 580°C para el T22 y de 620°C para el T9, porque sus velocidades de corrosión por depósitos de ceniza del combustible pueden llegar a ser catastróficas. Con respecto a la ocurrencia de carburización, se ha visto que la temperatura tiene una influencia muy importante. Por ejemplo, ya se mencionó en la sección III.7 que a temperaturas de hasta 482°C, los aceros inoxidables tienen excelentes propiedades de resistencia a la corrosión aún bajo condiciones de ciclado térmico en atmósferas reductoras; sin embargo, la mayoría de los casos de carburización aquí reportados,

se han presentado a temperaturas usuales de operación de los tubos de sobrecalentador y recalentador ($\approx 600^{\circ}\text{C}$). El caso del tubo 11 es muy revelador sobre la influencia de la temperatura en la aceleración del desgaste de los tubos bajo condiciones carburizantes, y es similar al caso reportado por Sedor et al⁽³⁾, quienes mencionan que se tenían temperaturas de metal de hasta 662°C , por lo que utilizaron una pantalla de tubos evaporadores para resolver el problema, pues con ello reducían la temperatura de los gases y del metal de los tubos.

También en el caso del tubo de la CTE de Mazatlán (sección III.2), el mayor adelgazamiento se presentó en la zona de mayor temperatura de vapor y, por ser un banco convectivo, el vapor controla la temperatura de metal.

De lo anterior se deduce que para que ocurra el problema de altas velocidades de carburización-corrosión, es necesario que el material rebase un umbral de temperatura que debe ser cercano a 600°C .

Otro aspecto que es importante comentar es que los incrementos de temperatura también impactan a los procesos de termofluencia que también están controlados por procesos difusionales que son térmicamente activados, por lo que un aumento de temperatura tendrá consecuencias en la reducción de la vida útil de los tubos.

De ello se deduce que la realización de esfuerzos para evitar temperaturas excesivas en los materiales, traería beneficios no sólo para controlar la carburización-corrosión de los mismos, sino para aumentar la vida útil de los mismos, ya que la resistencia a termofluencia es también fuertemente dependiente de la temperatura.

IV.6.2. Causas de las Altas Temperaturas y Fluctuaciones Térmicas.

La temperatura del metal de los tubos es producto de un equilibrio entre el calentamiento producido por la radiación y por los gases de combustión y la refrigeración producida por la circulación de vapor por el interior de los mismos. Es función de los diseñadores de caldera evitar las temperaturas de metal elevadas, sin embargo, el control de temperaturas que se tiene generalmente se limita a controlar la temperatura de vapor antes de entrar a la turbina y, a menos que se realice un estudio específico para determinar las temperaturas de los elementos metálicos, no es posible percatarse de las altas temperaturas, sino de manera indirecta mediante monitoreo de espesores de tubería o por la falla recurrente de tubos en una zona. También es posible que el diseño sea adecuado, pero para otro combustible con menor contenido de azufre y asfaltenos.

En principio, la temperatura de vapor está generalmente controlada dentro de límites razonables debido a que es un requisito impuesto por la turbina, y el control de temperatura se obliga haciendo uso de atemperadores si es necesario. Este control de la temperatura de vapor asegura una refrigeración mínima del banco de tubos. Sin embargo, un aspecto muy importante que debe tenerse presente, es que el control se lleva a cabo sobre el vapor en los cabezales de recolección, después que se mezclaron los torrentes provenientes de cada uno de los tubos que conforman el banco y puede ocurrir que uno o algunos tubos estén operando a temperaturas muy elevadas sin que se detecte esta irregularidad.

Las causas de altas temperaturas o de las fluctuaciones en temperatura pueden estar asociadas con numerosos factores, algunos de ellos asociados con la refrigeración (vapor) y otros con el calentamiento (radiación, gases) o con ambos. Algunas de las causas más frecuentes son:

- i) Variaciones de carga: en este estado transitorio, cambian los volúmenes de gases de combustión y los volúmenes de vapor generados y mientras se equilibra esta relación gas-vapor pueden producirse aumentos transitorios de temperatura^(97,113).
- ii) Variaciones en la inclinación de quemadores: modificaciones de la altura del centro de la flama, modifican la absorción de calor en los tubos de la pared de agua (vapor) así como la temperatura de gases de combustión.
- iii) Variación en el exceso de aire de combustión: estas afectan la temperatura de la flama y con ello la radiación a pared de agua y a los elementos del platen⁽⁸²⁾.
- iv) Variación en los volúmenes de recirculación de gases de combustión: este tipo de variaciones modifican la temperatura de gases de combustión al salir del hogar⁽⁸²⁾.
- v) Mala combustión: Inadecuadas condiciones de combustión pueden afectar la posición del centro de la flama por desbalance de quemadores. También puede incrementarse la longitud de la flama al disminuir la eficiencia del mezclador aire-combustible por deterioro de los componentes del sistema de combustión (fichas, estabilizadores, cajas de aire).
- vi) Ensuciamiento excesivo de los bancos de tubos en zonas preferentes (tapones de escoria): éste produce modificaciones en los patrones de flujos de gases que aumentan la transferencia de calor en las zonas menos sucias, y puede ser consecuencia de factores operacionales erróneos tales como el uso inapropiado de sopladores de hollín o la falta de mantenimiento de la caldera. Características aerodinámicas particulares del flujo de gases de combustión establecidas por el diseño mismo del generador de vapor también pueden determinar zonas de mayor ensuciamiento por escorias o depósitos.
- vii) Desbalance en la atemperación: Este produce distribuciones irregulares en las temperaturas de vapor de cada tubo, lo cual repercute en su temperatura de metal y en el tipo y cantidad de depósitos que se forman sobre su superficie externa.
- viii) Operación de sopladores de hollín^(64,95,114): Los sopladores de hollín tienen como función el limpiar a los tubos de los depósitos que se acumulan sobre su superficie. La forma de operar es utilizando vapor o aire a baja temperatura, que es rociado a alta presión por unas lanzas sobre la superficie de los tubos, el impacto del aire o el vapor sobre los depósitos, aunado al fisuramiento de los depósitos por el cambio brusco de temperatura, tienen como consecuencia el desprendimiento de los mismos. Sin embargo dado el contacto de los depósitos con los tubos el cambio de temperatura también afecta a las capas de óxido y a los tubos mismos y, el problema puede agravarse si por mala operación se arrastra agua junto con el vapor.

CAPITULO V

ALTERNATIVAS PARA COMBATIR EL PROBLEMA DE CARBURIZACIÓN-CORROSIÓN

Es evidente que para disminuir la ocurrencia de carburización-corrosión es necesario tomar medidas para disminuir al máximo la emisión de partículas parcialmente quemadas y los ciclados térmicos y optimizar la distribución de temperaturas de operación de cada uno de los elementos de los bancos. Otras opciones que deben ser consideradas son el uso de otros materiales o recubrimientos más resistentes a la carburización bajo condiciones de ciclado térmico. La identificación de materiales que presenten buena resistencia a la carburización en condiciones de operación de calderas es una alternativa de solución muy atractiva y, por considerarlo un tema de mucha importancia, será tratado en más detalle.

V.1. Disminución en la Emisión de Partículas Parcialmente Quemadas.

Entre las opciones para reducir la formación de partículas parcialmente quemadas podemos considerar las siguientes:

- Mantener el sistema de combustión en óptimas condiciones.
- Aumentar el exceso de aire de combustión.
- Utilizar combustibles con menores cantidades de asfaltenos y azufre.
- Mejorar los controles de combustión, para controlar mejor la combustión durante cambios de carga.

V.1.1.Mantener el Sistema de Combustión en Óptimas Condiciones.

La generación de partículas parcialmente quemadas puede reducirse considerablemente con el mantenimiento del sistema de combustión en óptimas condiciones. El sistema de combustión puede degradarse en operación por deterioro de componentes tales como fichas de atomización por erosión, estabilizadores de flama o cajas de aire que se corroen o incrustan con depósitos. Las deficiencias en la atomización y en el mezclado aire-combustible son los factores más importantes responsables de la generación de partículas parcialmente quemadas⁽⁴⁷⁾.

V.1.2. Aumento en el Exceso de Aire de Combustión.

Insuficiente exceso de aire de combustión junto con el tamaño excesivo de las gotas de combustible atomizado son los parámetros operacionales más importantes en cuanto a la formación de partículas parcialmente quemadas⁽⁴⁷⁾. Sin embargo, es la variación del exceso de aire lo que está más a la mano del operador. La combustión con bajo exceso de aire aumenta la temperatura de flama y la eficiencia de operación de la caldera además de reducir la formación de SO₂ y disminuir la formación de óxidos de nitrógeno. Sin embargo, si se pretende reducir el exceso de aire, se llega a un punto crítico donde una reducción adicional genera excesivo monóxido de carbono junto con una incrementada emisión de partículas carbonosas⁽⁴⁷⁾. El límite a partir del cual esto ocurre depende del combustible y del tipo de caldera pero típicamente tiene lugar en el rango de 0.2% a 2% de exceso de oxígeno.

En uno de los casos documentados de carburización, una de las medidas utilizadas para reducir este problema fue aumentar el exceso de oxígeno⁽⁹⁾.

V.1.3. Uso de Combustibles con Menores Cantidades de Asfaltenos y Azufre.

Como se comentó anteriormente en la sección IV.2, el alto contenido de asfaltenos y azufre del combustible favorece la formación de atmósferas reductoras. Modificar el combustible utilizado es muy difícil por los costos que involucra. Sin embargo, una mayor conciencia de la contaminación ambiental puede forzar en un futuro cercano al uso de combustibles importados o procesados para tener bajo contenido de azufre. De acuerdo con un estudio reciente⁽⁹⁰⁾, en México se inició la adquisición de combustibles con bajos contenidos de azufre. Sin embargo, los contenidos de asfaltenos de estos combustibles son altos y, si se van a importar combustibles, sería deseable conseguirlos también con bajos contenidos de asfaltenos, o por lo menos es importante el considerarlo como un parámetro importante en los estudios de costo beneficio que se realizan para adquirir estos combustibles. Además, debe considerarse que además de disminuir los riesgos de carburización, este criterio de selección también ayudaría a disminuir la emisión de partículas a la atmósfera, el cual es un aspecto de gran relevancia ya que, de acuerdo con un estudio reciente⁽¹¹⁵⁾, las calderas emiten partículas en niveles superiores a los especificados por las normas de SEDUE.

V.1.4. Mejorar los Controles de Combustión, para Controlar la Combustión Durante Cambios de Carga.

Las variaciones de carga favorecen la generación de partículas parcialmente quemadas y el control de la combustión bajo estas condiciones de operación se considera un tema muy importante⁽⁴⁸⁾. De acuerdo con una encuesta realizada en calderas de Estados Unidos, una de las mejoras que se han introducido asociadas con controles en el sistema de combustión son: el control automático de arranque de la unidad, sincronización y carga, además de monitorear hidrocarburos, opacidad y flamas con televisiones⁽¹¹⁶⁾. Dada la importancia que tiene el control de la combustión durante variaciones de carga, sería muy útil el considerar el mejoramiento de los controles de combustión en calderas mexicanas.

V.2. Disminución de Ciclados Térmicos y Temperaturas de Operación de los Materiales.

Como se explicó en la sección V.5, las altas temperaturas y las fluctuaciones térmicas son dos de los factores importantes en la ocurrencia de carburización, por lo que sería benéfico el considerar medidas para minimizar temperaturas de los tubos y fluctuaciones aceleradas de temperatura. Las fuentes de variaciones térmicas están asociadas con transitorios tales como variaciones de carga u operación de sopladores de hollín y las fuentes de altas temperaturas están asociadas con muchos factores (sección IV.5.).

Una de las medidas que ha tenido éxito para reducir temperaturas es la optimización de la distribución de flujo de vapor en cada uno de los tubos del banco. Este procedimiento se realiza apoyándose en mediciones de temperatura de vapor en todo el banco de tubos y en cálculos de transferencia de calor⁽¹¹⁷⁻¹¹⁹⁾. Este procedimiento podría ayudar si se detecta que los problemas están asociados a alguna zona del banco con mayor temperatura que el resto, pues permite uniformizar temperaturas.

Otro aspecto que puede corregirse si se detecta, es el ciclado térmico de materiales asociado con la operación de sopladores de hollín. En ocasiones se debe a una mala operación del soplador que no es drenado antes de introducirse a la caldera⁽⁹⁵⁾, o puede deberse simplemente a la ubicación del soplador, que puede (aún operando correctamente) producir ciclados térmicos de suficiente magnitud para fisurar el óxido y acelerar la degradación de los tubos. De acuerdo con la experiencia reportada por de Sedor et al⁽⁶⁾, entre una de las medidas tomadas para combatir la ocurrencia del fenómeno de carburización fue la reubicación de sopladores de hollín.

Otra causa de fluctuaciones térmicas (y quizá la más importante en México) es la debida a variaciones de carga, principalmente en los arranques. Uno de los problemas que pueden dar origen a temperaturas inaceptablemente altas en el platen es el atrapamiento de agua cuando la caldera se apaga que, cuando se arranca de nuevo, interfiere con la alimentación de vapor⁽¹¹³⁾. Otro problema de altas temperaturas se reportó asociado a la no uniformidad del flujo de gases de combustión en el arranque⁽¹¹³⁾.

Algunas de las acciones que se han tomado para controlar estos aumentos de temperatura es el registro de temperaturas de los tubos además de incorporar sistemas automáticos para control de arranque, sincronización y carga⁽¹¹⁶⁾.

Cada caldera es un caso particular, y las acciones que pueden tomarse para reducir los daños bajo operación con carga variable dependerán de la edad de la caldera, sus condiciones actuales y la forma de ciclado de carga a la que está destinada⁽¹²⁰⁾.

Un aspecto que es importante tener en cuenta, como fuente de cambios de temperatura de los tubos, es la operación anormal de sopladores de hollín, ya que en condiciones normales los sopladores de hollín provocan fluctuaciones térmicas en los tubos por la forma natural de operación, que implica el rociado de vapor sobre los tubos; sin embargo, en condiciones anormales puede arrastrarse agua (en vez de vapor) produciendo fuertes choques térmicos en los materiales⁽⁹⁵⁾. Este mal funcionamiento se produce por falta de un drenado apropiado del soplador al inicio de su operación.

V.3. Uso de Otros Materiales o Recubrimientos más Resistentes a Carburización.

La alternativa de utilizar materiales más resistentes a carburización-corrosión es atractiva. Si se tiene un material viable que aparte de soportar las condiciones de corrosión por depósitos con alto azufre, sodio y vanadio, soporte las condiciones de ciclado térmico, altas temperaturas y altas concentraciones de inquemados se podría resolver el problema sin tener que preocuparse de controlar la emisión de inquemados, o controlar las fluctuaciones térmicas. En la práctica no se dispone de ese material ideal. Es posible conseguir materiales con muy alto contenido de cromo y que podrían acercarse a este ideal, sin embargo su costo es muy elevado.

Existen sin embargo otras opciones económicamente viables que pueden ayudar a combatir este problema. El fenómeno de corrosión-carburización en calderas no se conoce lo suficiente, como para saber cual es la opción de materiales comercialmente disponibles más apropiada para combatirlo. De acuerdo con las prácticas actuales reportadas para combatir este problema, las tendencias son:

-En Inglaterra⁽¹⁰⁾ se ha adoptado la opción de utilizar materiales alternativos tales como tubos coextruídos, blindajes o recubrimientos. Estos materiales alternativos tienen la característica de combinar dos materiales, uno externo rico en cromo para resistir corrosión y uno interno con buenas propiedades mecánicas que conforma la mayor parte del tubo. De acuerdo con el entendimiento que se tiene actualmente del problema, se considera que es la mejor solución desde el punto de vista costo-beneficio⁽¹⁰⁾. Estos autores también establecen que actualmente hace falta una comprensión más completa de los mecanismos globales que gobiernan este problema de carburización-corrosión para proponer otras soluciones de tipo operacional.

-En Japón el enfoque es similar al de Inglaterra, aunque se han centrado más en el uso de tubos coextruídos y consideran como buenos candidatos a los tubos cromizados y a aleaciones con altos contenidos de cromo recientemente desarrolladas⁽⁷⁾.

-En Italia⁽¹¹⁾, si los depósitos son ricos en vanadio proponen utilizar aceros inoxidables mientras que si se tiene carburización, sulfidación, nitruración o oxidación proponen utilizar aceros de baja aleación.

Como puede apreciarse, básicamente lo que se propone es: utilizar el criterio de alto contenido de cromo (Inglaterra y Japón), del cual se sabe que en cantidades superiores al 20% protegen contra carburización⁽¹²⁾, o el criterio de adherencia del óxido que los aceros desarrollan (Italia) que, como ya se comentó anteriormente, se ha demostrado que esta propiedad es mejor en los aceros ferríticos de baja aleación que en los austeníticos. La protección que brindan estas costras contra carburización está soportada por el hecho de que la solubilidad del carbono es prácticamente nula en óxidos tales como: FeO, Fe₃O₄, Cr₂O₃, Al₂O₃ y MnO⁽⁴⁰⁾, los cuales, con excepción del aluminio, son los constituyentes mayoritarios de la capa de óxido que desarrollan los aceros típicos de caldera.

V.3.1. Aceros con Buena Adherencia de Oxido

Debido a la mejor adherencia de las costras de óxido en aceros ferríticos podríamos considerar el uso del acero ferrítico de baja aleación T22⁽¹¹⁾. El problema que presenta este acero es que no tiene buenas propiedades mecánicas a altas temperaturas, por ello tiene una temperatura máxima de operación por diseño de 580°C⁽¹²²⁾. Alternativamente se utilizan aceros austeníticos en calderas en las zonas de mayor temperatura, aún cuando existen calderas que operan con temperaturas de vapor de hasta 540°C con aceros ferríticos únicamente. Si los flujos térmicos no son excesivos y si las distribuciones de gas y temperaturas fueran razonablemente uniformes, es probable que no se requieran aceros austeníticos y es en este contexto, que la experiencia que muestran los Italianos es aplicable⁽¹¹⁾. Sin embargo, si las calderas están diseñadas de manera menos conservadora (más pequeñas y, por lo tanto, más económicas) permitiendo altos flujos térmicos, es muy probable que se presenten zonas con temperaturas cercanas o superiores a los 600°C por problemas de no uniformidad en los patrones de transferencia de calor o por excesivos flujos térmicos, y es en ese caso donde el uso de aceros austeníticos ofrecen un margen de seguridad necesario.

En el caso de carboeléctricas, no es posible el uso del T22 en las zonas de mayor temperatura ya que la temperatura de vapor es de 568°C⁽¹⁰⁾ y las temperaturas máximas de los tubos son superiores a 600°C⁽¹²³⁾ o más bien cercanas a 650°C^(10,122).

Una opción interesante en esta línea de utilizar aceros ferríticos, es el uso de dos nuevos materiales con contenidos de cromo intermedios entre los de baja aleación y los austeníticos, estos son los aceros T91 (9%Cr 1%Mo, V, Nb) y HCM9M (9%Cr, 2Mo). Estos dos aceros son versiones mejoradas del acero T9 (9%Cr, 1%Mo). El acero T91 fue desarrollado por los Laboratorios Nacionales de Oak Ridge (ORNL) en Estados Unidos⁽¹²⁴⁾. Tiene propiedades mecánicas similares al 304H⁽¹²⁴⁾ y se ha utilizado en calderas desde 1980 sin problemas⁽¹²⁵⁾. Además, de acuerdo con experimentos realizados en el IIE con depósitos de caldera, este acero mostró buenas propiedades de resistencia a la corrosión, similares a las de los aceros inoxidable en condiciones isotérmicas⁽⁸¹⁾. Un resultado similar fue también encontrado en pruebas realizadas con una sonda refrigerada con aire en una caldera en Japón, con un comportamiento de corrosión similar del acero T91 comparado con el 347H y cuatro veces más resistente a corrosión que el acero T22⁽⁷⁾. El acero HCM9M fue desarrollado en forma conjunta por Mitsubishi y Sumitomo⁽¹²⁶⁾, tiene propiedades mecánicas intermedias entre el 304H o T91 y el T22, y tiene mejor soldabilidad que el T91. Ha estado operando por varios años en calderas, sustituyendo tubos austeníticos 304H, aunque a temperaturas máximas de 571°C⁽¹²⁵⁾.

Otro acero similar a éstos, propuesto por Sumitomo, es el acero con 12% de cromo HCM12 (12Cr, 1Mo, W, V), el cual es un acero con estructura dual derivado de un desarrollo a partir del convencional acero martensítico de 12%Cr con denominación DIN X20CrMoV121⁽¹²⁶⁾. Se reporta con mejores propiedades de resistencia a la corrosión que los aceros 9%Cr y con buenas propiedades mecánicas y de resistencia a termofluencia⁽¹²⁶⁾. Este acero ha sido probado operando en calderas desde 1983 y lo recomiendan para sustituir a los aceros convencionales de caldera austeníticos y ferríticos.

V.3.2. Aceros con Alto Contenido de Cromo

Con respecto al criterio de tener materiales con alto cromo para soportar carburización debemos descartar los inoxidable clásicos de la serie 18Cr-8Ni, ya que de ellos, el acero 347H se ha reportado como el mejor⁽⁵⁰⁾. Sin embargo, de acuerdo con la experiencia tenida con el tubo de la CTE de San Luis Potosí y con casos reportados en la literatura^(7,8), no es apropiado para resistir carburización.

La tendencia a fabricar calderas para ciclos avanzados más eficientes ha motivado el desarrollo de aleaciones con mejores propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión. Entre estos nuevos desarrollos están los aceros de Sumitomo derivados de mejoras a los clásicos inoxidable de 18% Cr y 8% Ni. Estos son: el TP 347H de grano fino y el ST3Cu (18%Cr, 9%Ni, 3%Cu, Nb, N)⁽¹²⁶⁻¹²⁷⁾. El acero 347H de grano fino fue desarrollado a partir del 347H convencional a partir de un refinamiento de grano logrado con la precipitación de carburos de niobio durante un tratamiento térmico⁽¹²⁷⁾. Con este proceso se logra aumentar la difusividad del cromo promoviendo el desarrollo de costras ricas en cromo (Cr_2O_3) logrando con ello una excelente resistencia a corrosión por vapor. También este refinamiento de grano redundó en un mejoramiento de las propiedades mecánicas logrando un incremento del 20% en el máximo esfuerzo permitido por ASME⁽¹²⁷⁾. El acero es recomendado para operar a presiones de 316 atmósferas con temperaturas de vapor de 566°C⁽¹²⁷⁾. El acero ST3Cu, fue desarrollado con la idea de lograr mejores propiedades mecánicas sin utilizar elementos aleantes costosos como el W y Mo y lograr un beneficio económico al poder reducir el espesor de la pared de los tubos dadas las mejores propiedades mecánicas que se alcanzan⁽¹²⁸⁾. Con las modificaciones consideradas este acero logra un incremento del 30% sobre el 347H convencional en resistencia a termofluencia.

Como puede apreciarse, en la filosofía para el desarrollo de estos aceros no se consideraron mejoras a la resistencia a corrosión por depósitos. Es probable que el refinamiento de grano del 347H favorezca, por el aumento en difusividad del Cr, la protección contra la acción de las cenizas del combustible, sin embargo, no se aprecian ventajas significativas para resistir carburización. Existen otros aceros que se han utilizado particularmente en Europa, aparte de los de la serie 18Cr-8Ni, para la zona de alta temperatura de calderas, pero sus principales cualidades son mejores propiedades mecánicas y facilidad de fabricación y soldabilidad. La característica general de estos aceros son un relativamente alto contenido de níquel, comparados con el de los inoxidable, y contenidos de cromo entre 14% y 18% y elementos endurecedores por precipitación como Mo, W, Ti, Nb, Ta, N, B y Cu⁽¹²⁹⁾.

Ejemplos de estos aceros son CROLOY15-15N (15Cr, 15Ni, W, Nb), 12R72HV (15Cr, 15Ni, Mo, Ti, N), 17-14CuMo (16Cr, 14Ni, Mo, Ti, Nb, B, Cu), Esshete 1250 (15Cr, 10Ni, Mo, Nb, B, V), X8CrNiMoNb1616 (16.5Cr, 16.5Ni, Mo, Nb), X6CrNiWNB (16.5Cr, 16.5Ni, W, Nb, N), Tempaloy A-1 (18Cr, 11Ni, Ti, Nb), Tempaloy A-2 (18Cr, 14Ni, Mo, Ti, Nb, B) y CE-3 (14Cr, 16Ni, Mo, Ti, Nb, Cu, V, P). Estas aleaciones tienen mejores propiedades mecánicas que el AISI 316H y pueden utilizarse para formar el cuerpo principal de tubos coextruídos⁽¹²⁹⁾, sin embargo, dado su contenido de cromo menor a 20%, no se consideran potencialmente útiles para resolver el problema de carburización.

Existen otras aleaciones que se han propuesto o se han desarrollado específicamente para calderas con ciclos avanzados, con la característica de tener, además de buenas propiedades mecánicas y de termofluencia, buenas propiedades de resistencia a la corrosión debido a que su contenido de cromo es superior al 20%. Estas aleaciones son⁽¹²⁸⁾: HR3C (25Cr, 20Ni, Nb, N), HR6W (23Cr, 43Ni, 6W, Ti, Nb, B), CR30A (30Cr, 50Ni, Mo, Ti, Al, Zr), NF707 (22Cr, 35Ni, Mo, Ti, Nb), NF709 (20Cr, 25Ni, Mo, Ti, Nb), Mod800 (23Cr, 34Ni, Mo, Nb, B), 800HT (20Cr, 32Ni, Ti, Al, Cu), IN617 (23Cr, 55Ni, 9Mo, Ti, Al, Co). Dado el alto contenido de cromo de estas aleaciones es muy probable que resistan el problema de carburización, además, el alto contenido de níquel reduce la solubilidad del carbono en las aleaciones, por lo que es probable que este elemento favorezca su resistencia a carburización. Estas aleaciones tienen el inconveniente de su alto precio, sin embargo, una de ellas, la HR3C desarrollada por SUMITOMO no incrementa mucho su precio y ofrece beneficios de costo al ser comparada con tubos coextruídos⁽¹²⁹⁾. Esta aleación tiene propiedades de resistencia a la corrosión similares a la del acero 310 utilizado comúnmente en tubos coextruídos y mejores propiedades mecánicas⁽¹²⁴⁾.

Una opción de materiales que puede satisfacer estas condiciones son los tubos coextruídos que se han estado utilizando en Inglaterra con éxito⁽¹²⁸⁻¹²⁹⁾ y otra es el uso de recubrimientos metálicos⁽¹²³⁾. Estas alternativas se analizan a continuación.

V.3.3. Tubos Coextruídos.

El uso de tubos coextruídos se inició en Inglaterra en 1974 para resolver el problema de atmósferas reductoras en pared de agua debidas al acercamiento de flamas a las paredes⁽¹²⁹⁾. El principio detrás del diseño de este acero es el de lograr un material económicamente viable con alto contenido de cromo, a través de la superposición de dos materiales extruídos simultáneamente. Para su parte interna se elige un material con buenas propiedades mecánicas que es además relativamente económico y que conforma el cuerpo principal del tubo. Para su parte externa se escoge un material con alto cromo, aún cuando no tenga buenas propiedades mecánicas. Los materiales que se han utilizado en Inglaterra para el tubo exterior son el AISI 310 (25Cr/20Ni) y el Inconel 671 (50Cr/50Ni), combinándolos con el material interno, Incoloy 800. Se comenta que el uso del material 310 ha resultado en beneficios tres veces superiores al uso de los clásicos 347H y 316H y que el uso del más costoso Inconel (con 50% Cr) ha mostrado beneficios de un orden de magnitud⁽¹²⁹⁾.

Existen otros materiales que pueden utilizarse para el tubo exterior con posibilidades de buena resistencia a carburización por su nivel de cromo⁽¹²⁸⁾, estos son: 253MA (21Cr, 11Ni, Ni, Ce), Aleación 7B (20Cr, 12Ni, Nb), Aleación 4C (20Cr, 18Ni, Al, Zr), CR35A (35Cr, 45Ni, Nb, Al), IN671 (49.5Cr, 50Ni, Ti), 310M+Nb (25Cr, 20Ni, Nb).

Un aspecto importante de estos tubos coextruídos, es que la experiencia de su utilización en Inglaterra ha demostrado que, a pesar de su alto costo comparado con un austenítico del tipo 18Cr-8Ni, es una de las soluciones mejores desde el punto de vista costo-beneficio debido a su mejor desempeño⁽⁹⁹⁾.

V.3.4. Recubrimientos Metálicos

El uso de recubrimientos puede ser una opción atractiva siempre y cuando se logre el desarrollo de un recubrimiento con buena adherencia y tenga una estructura libre de poros. El uso de recubrimientos por métodos convencionales de termorociado con flama, también denominados "flame spraying" o "thermal spraying" como es el uso del soplete de oxiacetileno, ha mostrado que esta técnica no es apropiada^(123,130), debido a que no pueden formar un enlace metalúrgico con el sustrato, además, la superficie del tubo debe estar muy limpia y adecuadamente preparada con abrasivos para anclar el recubrimiento mecánicamente⁽¹³⁰⁾. Este anclado mecánico no es apropiado para utilizarse en materiales que están sujetos a ciclado térmico, como es el caso de tubos de caldera.

El uso de técnicas más avanzadas como la pistola de plasma ha dado buenos resultados, siempre que se tenga un muy buen control de calidad durante la aplicación⁽¹²³⁾, aún cuando de acuerdo con Plumbley et al⁽¹³⁰⁾, todas las técnicas de recubrimientos metálicos (incluyendo ésta de plasma), producen recubrimientos inherentemente porosos aún cuando reconoce que con plasma se producen recubrimientos más densos.

Otro aspecto importante es su costo, ya que de acuerdo con Meadowcroft⁽¹²³⁾ para que se justifique el uso de un recubrimiento, es necesario aumentar la vida de los componentes en por lo menos 3 veces, para lo cual se requiere que la resistencia a la corrosión de las delgadas capas de recubrimientos se incremente en muchas veces más. Por ejemplo, se requiere una mejora de 100 veces en resistencia a la corrosión para un recubrimiento de 100 micras, el cual es típico de estos recubrimientos⁽¹²³⁾, colocado a un tubo de 5 mm de espesor.

Con respecto a recubrimientos específicos para resistir carburización, se ha intentado desarrollar recubrimientos de silicio pero las características de porosidad y desprendimiento del recubrimiento no han sido apropiadas⁽¹³¹⁾. Dentro de esta línea de recubrimientos, las opciones más atractivas para combatir problemas de carburización-corrosión, son el uso de recubrimientos por difusión, como es el caso del aluminizado y el cromizado que se comentan a continuación:

V.3.5. Recubrimientos por Difusión

El principio de esta técnica es el de producir un enriquecimiento del elemento que interesa a través de un proceso de difusión a alta temperatura que se realiza normalmente sumergiendo las piezas en un paquete apropiado. La ventaja de este proceso es que las capas recubiertas logran un enlace metalúrgico con la aleación mejorando considerablemente la adherencia de la capa transformada, que es uno de los principales inconvenientes de los recubrimientos antes considerados. Dentro de esta clasificación están los procesos de cromizado y aluminizado que se comentan a continuación.

El proceso de cromizado se ha utilizado exitosamente en aceros ferríticos, produciendo una capa rica en cromo, con contenidos de cromo de hasta del 40% en las zonas más externas y disminuyen en la interfase con el metal hasta 13%. Este proceso está patentado por Combustion Engineering⁽¹³⁰⁾ y dada la resistencia a carburización que confiere a las aleaciones el alto contenido de cromo podría ser útil para combatir el problema de carburización-

corrosión. Este proceso se reporta más económico que el uso de tubos coextruídos.

Se ha reportado, en pruebas de 100 horas de exposición en atmósferas de gasificación de carbón, que el uso del acero 347H cromizado ha resultado en mejor comportamiento de corrosión que el permitido para el diseño de tubos a temperaturas de hasta 650°C, sin embargo, también se apreció que la capa cromizada no es una barrera perfecta para la penetración de azufre⁽¹³¹⁾ a 600°C. Estos autores también establecieron que el proceso de aluminizado, que se comenta en el siguiente párrafo, aplicado al acero 347H fue el que mostró la mejor resistencia a corrosión, aún cuando apreciaron la formación de fisuras en la zona de difusión al final de la prueba. Es probable que los resultados sean mejores si se utilizan aceros ferríticos como el T-91 en lugar de este 347H por los problemas de compatibilidad que pueden haber en el coeficiente de expansión térmica entre los aceros austeníticos con la zona transformada por difusión.

El proceso de aluminizado, permite el enriquecimiento de aluminio de las superficies, permitiendo la formación de costras protectoras de Al_2O_3 , las cuales han demostrado ser superiores a las costras de Cr_2O_3 ⁽¹³²⁾ formadas por aceros de alto cromo para resistir tanto atmósferas oxidantes como reductoras a temperaturas muy elevadas y, se ha reportado como efectivo para combatir el problema de carburización a temperaturas de 930°C⁽¹³³⁾, además de que se logra un aumento en la resistencia a la oxidación por un factor de 7 a 10⁽¹³³⁾. También se ha demostrado que en atmósferas de combustión de desechos (incineradores), el proceso de aluminizado (patentado como Alonized) es el más prometedor de los procesos de tratamiento superficial⁽¹³⁴⁾.

Los propietarios del proceso de alonizado, consideran que este proceso puede ser muy útil para combatir el problema de carburización en calderas⁽¹³⁵⁾.

V.3.6. Materiales para Combatir la Ocurrencia de Carburización-Corrosión en Calderas.

Como se comentó en las secciones anteriores, existen varias opciones potencialmente buenas para combatir el problema, sin embargo es necesario realizar estudios comparativos de materiales en condiciones de operación de caldera para determinar el material más apropiado, ya que el precio de los materiales juega un papel decisivo, dadas las cantidades relativamente grandes que se requieren cuando se reemplaza un banco de tubos.

Lo ideal para sugerir el material de reemplazo para combatir el problema de carburización en una situación específica, sería probar diferentes opciones de materiales directamente en planta. Esto podría realizarse utilizando una sonda o tubo compuesto de los materiales más prometedores e instalándolo en la zona de máxima agresividad.

En orden creciente de precio, de acuerdo con la discusión anterior y, considerando que no es posible el probar todos los materiales en una sonda de esta naturaleza podrían seleccionarse las siguientes aleaciones: acero T91, acero T91 aluminizado, acero T91 Cromizado, aleación HR3C y Tubos Coextruídos que a pesar de su alto precio ya han demostrado en Inglaterra y Japón ser benéficos en base a un análisis de costo beneficio.

V.4. Nuevas Oportunidades de Investigación.

Dado lo interdisciplinario del tema de carburización en calderas, con la realización de las investigaciones en este tema, fue posible, además de lograr valiosas aportaciones, detectar oportunidades de investigación en varios temas relacionados de una u otra manera con la ocurrencia de carburización en calderas. Algunos de estos temas pueden verse como una continuación de los estudios realizados y otros están asociados con cálculos de transferencia de calor o con problemas de combustión.

V.4.1. Continuación con el Estudio del Fenómeno de Carburización.

Como puede apreciarse, con la realización de este trabajo se confirmó la importancia que tiene la carburización en generar problemas de indisponibilidad de calderas. Además se avanzó en la comprensión del problema, identificando los factores más importantes que están involucrados en el proceso de carburización en calderas. Sin embargo falta estudiar más a fondo algunos aspectos como los siguientes:

- 1.- Determinar cual es la temperatura crítica a partir de la cual se aceleran los procesos de desgaste asociados con carburización para diferentes composiciones de depósitos. De acuerdo con los resultados del estudio a fondo del caso No. 11 de la Tabla I, el aceleramiento en la cinética de desgaste está asociada con la generación de fases fundidas en los depósitos que se ven favorecidas por la presencia de atmósferas reductoras. De acuerdo con ello es posible estudiar como se afectan los puntos de fusión de depósitos cuando se les agrega carbono, simulando la depositación de inquemados o calentando a los depósitos en hornos con atmósferas reductoras controladas o en equipos termogravimétricos.
- 2.- Encontrar la explicación del inesperado ablandamiento de probetas carburizadas. Como se explicó en la sección III.1.3, este ablandamiento es opuesto al esperado endurecimiento por precipitación de carburos. Una forma de obtener información importante es realizando estudios de probetas del tubo 11 con técnicas de Microscopía Electrónica de Transmisión, de Microscopía Auger y de Barrido con Microanálisis entre otras. Este estudio permitiría además el determinar las fases producidas en el acero 347H por el proceso de carburización.
- 3.- Realizar estudios de predicción de perfiles de carburización en aceros de caldera por modelación matemática, considerando la precipitación de fases, la temperatura y diferentes actividades de carbono en la superficie. Este tipo de estudios ya se ha venido desarrollando desde 1980 en Alemania para aceros muy aleados y a temperaturas muy elevadas. La técnica computacional que han estado utilizando con buenos resultados es la de diferencias finitas⁽¹³⁶⁻¹⁴⁰⁾, considerando la precipitación de hasta 3 fases con buena predicción de resultados experimentales⁽¹⁴⁰⁻¹⁴⁴⁾. Actualmente el modelo ya se ha generalizado para considerar cualquier elemento formador de carburos, cualquier número de carburos diferentes que se puedan formar y cualquier número de carburos que puedan coexistir simultáneamente en el mismo lugar⁽¹⁴⁴⁾. Este tipo de estudios podría dar información complementaria que comparándola con perfiles de carburización reales de materiales carburizados en caldera, permitiría obtener información de temperaturas, potenciales de carbono en la superficie, etc..

4.- Estudiar la cinética de carburización de aceros inoxidable en atmósferas muy ricas en CO (5%-10%), en el intervalo de temperaturas de 550°C a 650°C. Este estudio podría complementarse con el cálculo de perfiles de concentración comentado en el párrafo anterior y con la detección de fases fundidas para determinar si existen factores intrínsecos a los materiales o al proceso de carburización que puedan asociarse con la temperatura crítica para que ocurra el aceleramiento de las velocidades de desgaste.

5.- Determinar cual es el material disponible comercialmente y viable económicamente, que podría ser utilizado con más éxito para aminorar los efectos nocivos de la carburización. Estos estudios deberían realizarse directamente en caldera, instalando secciones de tubos de los materiales a probar, ya que es muy difícil simular las condiciones reales a las que se encuentran expuestos los materiales. Ello debe realizarse monitoreando temperaturas de metal y de gases de combustión, composición de gases de combustión y de depósitos así como emisión de inquemados. Estos estudios podrían ser apoyados con experimentos en laboratorio para determinar la corrosividad de depósitos reales de caldera en atmósferas controladas a diferentes materiales. El estudio realizado de esta forma, generaría información importante que permitiría comprender mejor cuales son las condiciones que están favoreciendo más la ocurrencia de este fenómeno y nos permitiría también estudiar como ocurre la degradación por carburización en los distintos materiales y sugerir a los materiales que mejor se comportaron para utilizarlos en esa caldera y en otras que tengan cierta similitud de condiciones como una primera aproximación.

Se detectaron también otras líneas de investigación que son importantes, no solo por las consecuencias que pueda tener en la ocurrencia de carburización sino porque los beneficios generados permitirían un alargamiento de la vida de la caldera.

V.4.2. Minimización de Altas Temperaturas

Como se comentó en la sección V.2, una de las causas de altas temperaturas es la distribución no-uniforme de temperaturas en los bancos de tubos. Este problema es común que se presente y de acuerdo con la experiencia reportada de otros países, la redistribución de temperaturas de vapor es exitosa⁽¹¹⁷⁻¹¹⁹⁾ y permite aumentar la vida útil de los tubos. Este procedimiento no se utiliza en México y podría estudiarse su desarrollo e implementación.

V.4.3. Optimización de las Variaciones de Carga

Dada la gran variación de carga a la que se sujetan las calderas en México, sería muy útil estudiar la forma de reducir los daños ocasionados a los diversos equipos producidos por esta forma de operación, buscando la forma de instrumentar apropiadamente y establecer procedimientos operacionales para evitar el daño excesivo en los equipos. Considero que este tema amerita un estudio más a fondo que se justifica por el aumento en la vida de las calderas y la reducción de fallas, que pueden estar asociadas con daños acumulados en transitorios.

V.4.4. Generación de Partículas Parcialmente Quemadas y Longitud de Flama

Como se comentó en la sección V.6.1.3, uno de los problemas importantes de contaminación ambiental es que las calderas tienen una emisión muy elevada de partículas. Un aspecto que seguramente está jugando un papel muy importante, es la composición del combustible, particularmente su contenido de asfaltenos, y sería de interés el estudiar la relación entre emisión de partículas y contenido de asfaltenos. También otro factor asociado con el contenido de asfaltenos es la longitud de flama, y sería muy útil una medición por lo menos semicuantitativa entre longitud de flama y contenido de asfaltenos. Es probable que muchos de los problemas de calderas estén asociados con el alto contenido de asfaltenos, y un estudio de esta naturaleza permitiría tomar conciencia de la magnitud del problema y retroalimentar a los fabricantes de calderas para adecuar el diseño a las características del combustible mexicano.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

De las investigaciones llevadas a cabo en el marco de este trabajo se derivaron diversas aportaciones entre las cuales debemos hacer destacar a las siguientes:

-Se demostró que el fenómeno de carburización es responsable de frecuentes casos de altas velocidades de corrosión y falla de tubos de acero inoxidable, en las zonas de sobrecalentadores y recalentadores de calderas mexicanas, contrastando con los pocos casos de carburización en tubos de caldera reportados en el ámbito internacional.

-Se encontraron dos mecanismos probables de transporte de carbono a la superficie del tubo:

1.- Por partículas parcialmente quemadas que, al depositarse sobre la superficie de los tubos y continuar quemándose lentamente, generan atmósferas reductoras en la vecindad del tubo suministrando el carbono al acero.

2.- Por atmósferas muy reductoras producidas en la vecindad de la flama y que se acercan a los tubos por el alargamiento de la flama debido al alto contenido de asfaltenos de los combustóleos.

-Se encontró que la penetración de carbono al acero puede llevarse a cabo por las fisuras producidas en la capa de óxido, producto de la diferencia en los coeficientes de expansión térmica del óxido y el acero y, por los ciclados térmicos a los que están sujetos los tubos en su operación.

-Se encontró que la temperatura juega un papel clave en acelerar la cinética de desgaste de los tubos bajo condiciones carburizantes y, que dicha temperatura crítica está asociada con la formación de fases fundidas, que se favorecen por la reducción de los puntos de fusión de depósitos en atmósferas reductoras.

-Se encontró que el alto contenido de asfaltenos y azufre del combustóleo y la operación cíclica de la caldera, son los factores operacionales más importantes que favorecen la carburización de los tubos, a través del alargamiento de flama, la generación de partículas inquemadas y la variación de temperatura que se induce en los tubos.

-Se propuso un mecanismo, que permite explicar el desgaste no usual de tubos de sobrecalentador en términos de un proceso de carburización, partículas inquemadas y operación con carga variable de la caldera.

-Se detectó un cambio en las propiedades magnéticas de los aceros austeníticos carburizados en caldera (efecto no reportado) y se demostró que ese cambio es producto de la transformación microestructural del material producida por el proceso de carburización, generando zonas ricas en níquel y con contenidos de cromo inferiores al 5%. Adicionalmente se estableció la problemática de diversas técnicas no-destructivas para detectar carburización y se determinó que es factible el uso de una prueba no-destructiva para monitorear el fenómeno en caldera.

-Se demostró que no es suficiente realizar estudios metalográficos y de microdureza para detectar la presencia del proceso de carburización, como lo establecen otros autores, debido a la presencia de un inesperado proceso de ablandamiento que se superpone al endurecimiento producido por la precipitación de carburos.

Dada la importancia de los resultados obtenidos, fue posible darles una amplia difusión en publicaciones y foros de reconocido prestigio a nivel internacional.

REFERENCIAS

1. George L. Messer, "Boiler Tube Failure Reporting System and Evaluation", EPRI Report CS3272, Failure and Inspection of Fossil Boiler Tubes", USA, Diciembre 1983.
2. Proc. of the Conference: Mechanism of Corrosion by Fuel Impurities, (1963), Butterworths, England.
3. P. Sedor, E.K. Diehl, D.H. Barnhart, "External Corrosion of Superheaters in Boilers Firing High-Alkali Coals", J. Eng. for Power, (July 1960), 181-191.
4. Yoshio Harada, Kenji Abe, "High Temperature Corrosion on Austenitic Stainless Superheater tubes by Heavy Oil Ashes", Corros. Engineering, (1971), Vol 20, No. 11/12, pp 516-524.
5. Yoshio Harada, "High Temperature Corrosion in Heavy Oil Firing Boilers", Corrosion(NACE), (1972), pp 841-845.
6. K. Kuwbara, A. Nitta, "Degradation and Remaining Life of Boiler Tube Materials After Long-Term Service", Reporte EPRI CS-5500-SR, "Conference on Boiler Tube Failures in Fossil Power Plants, Atlanta, Georgia, Noviembre 10-12, 1987.
7. S. Kihara, A. Ohtomo, I. Kajigaya, F. Kishimoto, "Recent Plant Experience and Research into Fireside Corrosion in Japan", Werkstoffe und Korrosion, 39, (1988), pp 69-83.
8. O. Kanemaru, K. Yagi, T. Ohba, T. Kaneko, C. Tanaka, T. Fushimi, M. Sakai, "Creep Rupture Strength Under Internal Pressure on Type 347 Stainless Steel for Superheater Tubes After Pro-longed Service", Transactions of National Research Institute for Metals, 31, n 3, (1989), pp 80-89.
9. "Materials Degradation and Its Non-Destructive Technique of Superheater Tubes of Fossil Boilers", Tohoku Electric Power Co., Inc., Reporte IERE R-8606, n 3, (1989), pp 80-89.
10. T. Flatley, E.P. Latham, C.W. Morris, "Mechanistic Features of Molten Salt Corrosion in Coal Fired Boilers", Werkstoffe und Korrosion, 39, n 2, (1988), pp 84-89.
11. Guiseppe Casarini, Marco Bianchi, "Meccanismi di ossidazione, solforazione, carburazione, nitrurazione", La Termotecnica, (March 1986), pp 33-36.
12. H. H. Reichel, "Fireside Corrosion in German Fossil-Fuel Fired Power Plants. Appearance, Mechanism and Causes", Werkstoffe und Korrosion, 39, n 2, (1988), pp 54-63.
13. David López, R. Rioja J., "Reporte del estado de deterioro de tubos de sobrecalentador, U II, CT. Tula, Hgo.", Informe IIE/FE-F/81/10, Marzo, 1981.
14. D. López L., "Estudios de Fenómenos de Precipitación en Aceros usando Microscopía Electrónica, Tesis, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, (1982).
15. D. López L., "Estudios de fenómenos de precipitación de aceros usando microscopía electrónica", Informe IIE/FE-F24/1708/02, Junio 1982.
16. D. López L., A. Terán S., A. Wong M., "Efecto Catalítico de Depositos de Ceniza del Combustible en el Proceso de Carburización de Aceros Inoxidables" Memorias del X Encuentro de Investigación Metalúrgica, Saltillo, Coahuila, México, Sept. 1988, pp 360-371.
17. A. Terán S., A. Wong M., D. López, A. Peraza, "Oxidación de aceros inoxidables bajo condiciones de ciclado térmico", Memorias del XIV Congreso de la Academia Nacional de Ingeniería, pp.305-309, Agosto 1988.
18. D. López, A. Terán, A. Wong, "Influencia del fenómeno de carburización sobre la oxidación de aceros austeníticos inoxidables", Proc. Interamerican Conference on Materials Technology, Sección C, pp.1-5, Abril 1989.
19. David López L., Adriana Wong Moreno, "Fallas de Tubos por Carburización-Corrosión en la Zona de Alta Temperatura de un Generador de Vapor", Memorias del XIII Convención Internacional Sobre Calderas y Recipientes a Presión, AMIME, Veracruz Ver., Noviembre 1990.
20. P.I. Yanko, E.V. Kuznetsov, L.G. Madoyan, "Predicting the Possibility of High Temperature Corrosion of Lower Radiant Section Boiler Tubes when Burning Oil of High Sulphur Content", Thermal Engineering, vol 37, No. 2, 1990, pp 71-73.
21. R. Hales, "The High Temperature Oxidation Behaviour of Austenitic Stainless Steel", Werkstoffe und Korrosion, (1978), vol. 29, pag. 393-399.
22. M.I. Manning, P.C. Rowlands, "Method of Preparing TEM Foils from Thick Oxides and Metal/Oxide Interfaces", Br. Corros. J., (1980), vol. 15, No.4, pag. 184-189.
23. A.F. Smith, "The Oxidation of 18/8 Type Stainless Steel in High Pressure CO₂/CO", Werkstoffe und Korrosion, (1981), vol. 32, No. 1.
24. A.F. Smith, M.O. Tucker, R. Hales, "The Kinetics of Duplex Scale Formation on 18/8 Type Stainless Steel", Oxidation of Metals, (1982), Vol. 17, Nos. 5/6, pag. 329-343.
25. A.F. Smith, "The Detailed Examination of Two Stainless Steel Specimens Oxidised for 20,000 Hours in High Pressure CO₂/CO", Werkstoffe und Korrosion, (1982), vol. 33, pag. 77-82.
26. A.F. Smith, "The Duplex Oxidation of Vacuum Annealed 316 Stainless Steel in CO₂/CO Gas Mixtures Between 500°C and 700°C, Corrosion Science, (1984), vol. 24, No. 7, pp. 629-643

- 27 "Carburization Processes Involved in Boiler-Tube Failures", Conferencia Internacional "Advances in Corrosion and Protection", Universidad de Manchester (UMIST), Manchester, Inglaterra, 28 de Junio a 3 de Julio de 1992.
- 28 D. Lopez-Lopez, A. Wong-Moreno, L. Martínez, "Carburization and Corrosion of Stainless Steel Tubes at Elevated Temperatures", CORROSION'93, Paper 241, New Orleans, E.E.U.U., Marzo, 1993.
- 29 David López L., Adriana Wong M., L. Martínez, "Corrosion and Carburization in Residual Oil Fired Tubes: A Case Study" Proc. of the Corrosion'94, NACE Annual Conference, Paper No. 94183.
- 30 David Lopez-Lopez., Adriana Wong-Moreno., L. Martínez, "Carburization Processes Involved in Boiler-Tube Failures", Corrosion Science, vol 35, No. 5-8, (1993), pp1151-1158.
- 31 David Lopez-Lopez., Adriana Wong-Moreno., L. Martínez, "Unusual Wastage of Convective Superheater Bank Tubes Associated with Carburization in Heavy Oil Fired Boiler" Aceptado para publicarse en Materials Performance.
- 32 D. López, A. Wong, "Características microestructurales de los aceros inoxidables 304H, 321H, 347H y 310", Informe IIE/12/3186/I 02/P, Dic./91.
- 33 Donald Peckner, I.M. Bernstein, "Handbook of Stainless Steels", McGraw-Hill Book Company, 1977, pags.4.8-4.10, 4.38 y 4.73.
- 34 Keizo Yamada, Toshiro Watanabe, Kasuo Fukuda, Takeshi Kawaragi, Tokio Tashiro, "Removal of Non-metallic Inclusion by Ceramic Filter", Transactions ISIJ, Vol. 27, 1987, pag. 873-877.
- 35 D.López, A.Wong, M.Castro, G.Verde, L.Martínez, "Estudio de la presencia de carburización en un tubo de sobrecalentador de una unidad de 158 Mw de la C.T. José Aceves Pozos", Informe IIE/12/3186/I 04/P, Noviembre de 1992.
- 36 D. López, A. Wong, M. Castro, L. Martínez, "Inusual Desgaste de Tubos de Sobrecalentador Causado por un Proceso de Corrosión-Carburización", Memorias del XVI Congreso Internacional y Exposición Industrial de Calderas y Recipientes a Presión, León, Gto., 27-29 Octubre 1993.
- 37 A.J.B. Cutler, T. Flatley, K.A. Hay, "Fireside Corrosion in Power Station Boilers", CEGB Research, (1978), pp. 13-26.
- 38 D.W.C. Baker, M.J. Fountain, A.B. Hart, K.A. Hay, D.R. Holmes, P.J. Jackson, J. Jarman, C.W. Laxton, D. Morimer, L.H. Toft, "The Control of High Temperature Fireside Corrosion", Central Electricity Generating Board, Inglaterra, Reporte RD/L/M 484, mayo de 1975.
- 39 "Chapter 1: Furnace Design, Gas Side Characteristics and Combustion Equipment", CEGB, Modern Power Station Practice, Vol B, Inglaterra(1990), pp. 11.
- 40 H.J. Grabke, I. Wolf, "Carburization and Oxidation", Mat. Sci. and Engineering, 87, (1987), 23-33.
- 41 P.J. Gellings, M.A. Jongh, "Grain Boundary Oxidation and the Chromium Depletion Theory of Intercrystalline Corrosion of Austenitic Stainless Steels", Corrosion Science, 1967, Vol. 7, pp.413-421.
- 42 J. Ayala, L.C. Ricoy, N. Hernández, "Determinación de las Características de las Flamas Producidas por los Combustibles Mexicanos y su Relación en el Diseño de Nuevos Generadores de Vapor.-Combustión de Gotas Individuales de Combustibles. Informe Final", Reporte IIE/12/1914/I 3/F, A-2, Noviembre 1985.
- 43 C.J.Lawn, "Recent Experience With Heavy Oil Firing in the CEGB", EPRI Report CS-5247 Fuel Oil Utilization Workshop, (1987), pp 3-329 - 3-353.
- 44 S. Hersh, D.V. Giovanni, F.L. Dryer, D. Eskinazi, W.C. Rovesti, "Coke Formation Index: A Measure of Particulate Formation in Oil Combustion", EPRI Report GS-6714, February 1990.
- 45 Kramlich J.C., Samiulsen G.S., Seeker W. R., "Carbonaceous Particulate Formation from Synthetic Fuel Droplets", Fall Meeting of Western States Section of the Combustion Institute, Tempe, Arizona, U.S.A., Arizona State University, Oct 19, 1981.
- 46 Peter M. Walsh, Alan N. Sayre, Janos M. Beer, Kenneth R. Olen, Bruce F. Piper, Dominick J. Mormile, "Carbon Burnout in Residual Oil Fired Boilers", Reporte EPRI AP-5937, July 1988, Proceedings: 1987 Fuel Oil Utilization Workshop, Oct 21-22, 1987.
- 47 "Residual Fuel Oil User's Guide Book", EPRI Report AP-5826, Capítulo 5: Emissions, Vol 2, Agosto 1988.
- 48 Comentarios de Chris Lawn de la CEGB en la discusión panel de "1987 Conference on Fossil Plant Cycling", Reporte EPRI CS-6048, Princeton, New Jersey, Octubre 20-22, 1987, pag. 9.2-9.3.
- 49 Ian G. Wright, "Hot Corrosion in Coal- and Oil-Fired Boilers", Metals Handbook, Vol. 13, "Corrosion in Fossil Power Plants", ASM International, 1987, pp 995.
- 50 H. Fujikawa, H. Makiura, "Selection of Stainless Steels Tubes to Minimize Hot Corrosion in Utility Boilers", J. Materials for Energy Systems, Vol 4, No.3, December 1982, pp 160-167.
- 51 Y. Minami, H. Kimura, Y. Ihara, "Microstructural Changes in Austenitic Stainless Steels during Long-Term Aging", Materials Science and Technology, August 1988, vol 2, pp 795-806.
- 52 R. Viswanathan, J.R. Foulds, D.I. Roberts, "Methods for Estimating the Temperature of Reheater and Superheater Tubes in Fossil Boilers", EPRI Report CS-5500-SR, 1988, pp 3-35 a 3-53.
- 53 N. Bolt, N.V. Kema, "Fireside Corrosion Phenomena in Superheaters of Coextruded Materials with 18, 25, 35 and 50% Cr at Metal Temperatures of up to 700°C", Key Engineering Materials, 1988, vol 20-28, pp 3593-3601.

- 54 N. Bolt, J. Van Liere, "Fireside Corrosion of Stainless Steel SA213TP 347H Tubes in Reheaters and Superheaters of Oil-Fired Power Generating Units", Proc. of the Goteburg Conf. "Stainless Steels", Sept. 3-5, 1984, pp. 554-561.
- 55 R. F. Hochmann, "Basic Studies of Metal Deterioration (Metal Dusting) in Carbonaceous Environments at Elevated Temperatures", Proc. of the Fourth Int. Congr. on Metallic Corrosion, 1969, pp. 258-263.
- 56 Toshio Narita y Tatsuo Ishikawa, "Sulphidation Properties of Chromium and Chromium-Containing Alloys at High Temperatures", Mat. Sci. and Eng., vol 87, 1987, pp 51-61.
- 57 D.N. French, "Circumferential Cracking and Thermal Fatigue in Fossil Fired Boilers", CORROSION/88 (NACE), paper 133, March 21-25, 1988, San Luis Missouri.
- 58 P.L. Daniel, S.F. Chou, L.W. Rodgers, P.S. Ayres Jr., "Fireside Corrosion in Low-Nox Combustion Systems", Reporte EPRI GS-6339, Appendix E, April 1989.
- 59 Si-Cheng Kung, L.D. Paul, "Corrosion of Waterwall Tube Materials in Low NOx Combustion Systems", Proceedings of NACE Corrosion/91, Paper 65, 20p., Cincinnati, Ohio, March 11-15, 1991.
- 60 Rigoberto Longoria R, David López L., "El Incremento de Asfaltenos en los Combustóleos Mexicanos y su repercusión en Centrales Termoeléctricas", AMIME-Memorias del XVI Congreso Internacional y Exposición Industrial de Calderas y Recipientes a Presión, León Gto., 27-29 de Octubre de 1993.
- 61 J. Stringer, "High Temperature Corrosion Problems in the Electric Power Industry and their Solution", Proceedings of the NACE Conference on High Temperature Corrosion (NACE-6), San Diego, California, Marzo 2-6, 1981, pp. 389-397.
- 62 J.E. Radway, "Corrosion and Deposits from Combustion Gases: Abstracts and Index", Ed. Hemisphere Publ. Co., (1985).
- 63 L.D. Paul, R.R. Seeley, "Oil Ash Corrosion- A Review of Utility Boiler Experience", Corrosion, 47, n 2, (1991), pp. 152-159.
- 64 "Manual for Investigation and Correction of Boiler-tube Failures", EPRI Report CS-3945 Res. Proj. 1890-1, Abril 1985.
- 65 Barry Dooley, "A Vision for Reducing Boiler Tube Failures", Power Engineering, March 1992, pp.33-37.
- 66 A. Wong, "Informe del estudio realizado sobre dos tubos de sobrecalentador de alta temperatura de la Unidad # 2 de la PTE de Salamanca", Informe IIE/12-F/81/22, Junio 1981.
- 67 R.Rioja J., "Estudio realizado a tubos del sobrecalentador primario de la Unidad # 3 de la Central Termoeléctrica de Valle de México", Reporte IIE/FE-F/81/19, Junio de 1981.
- 68 Adriana Wong M, IIE, Comunicación Privada.
- 69 "Ash Corrosion under Reducing Conditions", Corrosion/80 (NACE), paper 59, March 3-7, 1980, Chicago, Ill.
- 70 A. Terán S., "Influencia del Fenómeno de Carburización de Aceros Inoxidables en su Microestructura y en su Comportamiento de Corrosión a Alta Temperatura", Tesis, Universidad Nacional Autónoma de México, (1988).
- 71 "V. Guttman, Influence of Sulphidation and Carburization on Creep", Materials Science and Technology, Vol. 6, Enero de 1990, pag. 9-18.
- 72 J. Hemptenmacher, G. Sauthoff, H.J. Grabke, "Effects of Carburization on the Creep Behaviour of a FeNiCr-High Temperature Alloy", Werkstoffe und Korrosion, 35, (1984) pag. 247-253.
- 73 R.W. Krikke, J. Hoving, K. Smith, "Monitoring the Carburization of Furnace Tubes in Ethylene Plants", Materials Performance, Agosto, 1976.
- 74 Daizo Yamazaki, Isao Hirata, Tatsuo Morimoto, "A Study of Carburization of Ethylene Pyrolysis Tubes", Mitsubishi Heavy Ind., LTD, Technical Review, Junio, 1982.
- 75 George E. Moller, C.W. Warren, "Survey of Tube Experience in Ethylene and Olefins Pyrolysis Furnaces", Materials Performance, Octubre, 1991.
- 76 Metals Handbook, Vol 1, Properties of Metals, ASM Internacional, Octava Edición, 1972, pag. 790-793
- 77 D. López L., M. Calva V., "Detección de cambio en las propiedades magnéticas de aceros austeníticos carburizados", Informe IIE/12/3186/I 01/P, Diciembre 1991.
- 78 David López L., Mauricio Calva V., "Detección de Carburización en Aceros Inoxidables por Medio de Pruebas No-Destructivas", Memorias de la XV Convención Internacional Sobre Calderas y Recipientes a Presión, AMIME, Guadalajara Jal., Noviembre 1992.
- 79 D. López, A. Wong, "Caracterización de depósitos formados sobre tubos carburizados. Parte 1: Tubos de sobrecalentador de caldera Mitsubishi-C.E. (158 MW) de las CTE's Salamanca y Valle de México", Informe IIE/12 /3186/I 03/P, agosto, 1992.
- 80 J.T. Reese, James Jonakin, J.G. Koopman, "How Coal Properties Relate to Corrosion of High-Temperature Boilers Surfaces", Proc. of the American Power Conference, Vol 23, (1961), pp. 391-399.
- 81 A. Wong, "Selección de materiales expuestos a alta temperatura en generadores de vapor que queman combustible pesado", Informe IIE/12/2591/I 16/P, Diciembre 1990.
- 82 "STEAM/Its Generation and Use", Libro Editado y Publicado por la Compañía Babcock & Wilcox, USA, 1978, 39 Edición, 3er Impresión, Capítulo 12.

83. W.R. Martin, J.R. Weir, "Influence of Chromium on Carburization of Chromium-Niquel-Iron Alloys in Carbon Dioxide", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 16, 1965, pag. 19-24.
84. W.B. Jepson, J.E. Antill, J.B. Warburton, "The Oxidation and Carburization of a 20/25/Nb Steel in Carbon Dioxide and in Carbon Monoxide and in Carbon Dioxide-Carbon Monoxide Mixtures", *British Corrosion Journal*, Vol 1, 1965, pag. 15-25.
85. Jhon Stringer, "High Temperature Corrosion in Fossil Energy Systems", Libro: *High Temperature Corrosion in Energy Systems*, Publicado por: The Metallurgical Society of AIME, 1985, pag. 3-28.
86. J. Bellan, S. Elghobashi, "Fuel-Composition Effects on High-Temperature Corrosion in Industrial/Comercial Boilers and Furnaces: A Re view", *Transactions of the ASME-Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, Vol. 107, Julio de 1985, pag. 744-757.
87. "COMBUSTION-Fossil Power Systems", Libro editado por Joseph G. Singer, Publicado por Combustion Engineering, 1981. pp. 6.8, 20.3, 21.7, D.8.67.
88. R.A. Strehlow, "Combustion Fundamentals", Mc.Graw Hill Book Co., 1984.
89. Jorge Ayala, Nicolás Hernández, Francisco García y Jesús Plata, Ernesto Alarcón, "Problemática de Combustibles Residuales Pesados", Informe IIE/12/1829/I 09/F/A-1, Noviembre 1984.
90. Rigoberto Longoria R., Francisco Ramírez G., Víctor Sosa H., "Estudio de la Contaminación Ambiental en Centrales Termoeléctricas de la Comisión Federal de Electricidad- Módulo 4.1.5: Caracterización de 3 Combustibles", Reporte IIE/15/3266/I 05/F, Noviembre de 1992, Informe Final.
91. Robert B. Long, "The Concept of Asphalthenes", *Proceedings of the 178th Meeting of the American Chemical Society*, Washington, D.C., September 10-11, 1979, pp.19.
92. A. Wong-Moreno, Y. Mújica, L. Martínez, "High Temperature Corrosion Enhanced by Residual Oil Ash Deposits" *Proc. of the Corrosion'94, NACE Annual Conference*, page 94185(1994).
93. S.F. Chow, P.L. Daniels, L.W. Rodgers, G.J. Theus, D. Eskinazi, "Fire-side Corrosion in Low-NOx Combustion Systems", *Proceedings of the Join Symposium on Stationary Combustion NOx Control*, Boston MA, May 6-9, 1985, pp. 19.1-19.22.
94. A. Barreiros, M.G. Carvalho, M. Costa, F.C. Lockwood, "Prediction of Near Burner Region and Measurements of NOx and Particulate Emisions in Heavy Fuel Oil Spray Flames", *Combustion and Flame*, Vol. 92, (1993), pp 231-240.
95. J.L. Blough, "A Solution to Thermal Fatigue Failures in Boilers", Reporte EPRI CS-5500-SR, Boiler Tube Failure in Fossil Power Plants, Palo Alto, CA : EPRI, (1987), pag. 2.145-2.153
96. I.B. Godik, Yu.R. Oster-Miller, V.N. Chernyakh, "Influence of Boiler Superheater Metal Temperature Fluctuations on Service Life", *Teplóenergetika*, (1972), Vol. 19, No. 8, pag. 38-42.
97. A.I. Tugov, G.I. Moseev, "Predicting Temperature of Superheaters in a Drum Boiler Under Conditions of Accelerated Starts", *Thermal Engineering*, (1979), Vol. 26, No. 4, pag. 208-211.
98. "1987 Conference on Fossil Plant Cycling", Reporte EPRI CS-6048, Princeton, New Jersey, Octubre 20-22, 1987.
99. "1983 Fossil Plant Cycling Workshop", Reporte EPRI CS-3978, Chicago, Illinois, Noviembre 2-4, 1985.
100. Frank H. Fenton Jr., "Observations on European Practice With Fossil-Steam Units in achieving Cyclic Load Capability for Power System Grid Requirements", *Proceedings of the American Power Conference*, (1979), Vol. 41, pag.577-588.
101. W.A. Micek, K.L. Atwood, "Design Factors in Water Chemistry Control for Boilers in Cyclic Service", *Proc. of the American Power Conference*, (1979), Vol. 41, pag. 905-911.
102. L.B. Podolsky, H.F. Martin, J.L. Barkan, S.A. Kidwell, J.B. Parkes, "A Study of Cyclic Operation for Fossil-Fueled Power Plants", *Proceedings of the American Power Conference, USA* (1979), Vol. 41, pag. 554-560.
103. H.E. Burbach, J.D. Fox, T.B. Hamilton, "Steam Generation Design Features for Variable-Load Operation", *Proceedings of the American Power Conference*, (1979), Vol. 40, pag. 561-576.
104. Byron G. Dixon, "Experience With 850-MW Fossil-Fired Units in Peaking Service", *Proceedings of the American Power Conference*, (1978), Vol. 41, pag. 551-569.
105. Leon Bpyce, Herbert C. Temme, "Design Features for Load Cycling for KCPL'S 670-MW Unit I at Iatan Station", *Proceedings of the American Power Conference*, (1978), Vol. 40, pag. 570-578.
106. Ralph K. Mongeon, Richard R. Leonard, "Special Considerations for Coal-Fired Cycling Boilers", *Proceedings of the American Power Conference*, (1976), Vol. 38, pag. 326-344.
107. A.H. Rudd, O.W. Durrant, "Designs and Systems for Large Fossil-Fuel Units Intended for Cycling Service", *Proceedings of the American Power Conference*, (1974), Vol. 36, pag. 320-332.
108. R.L. Coit, "Balance of Plant Options for Cyclic Duty Operation", *EPRI Cycling Workshop*, Chicago, Illinois, Noviembre 2-4, 1983.
109. Robert J. Bell, "The Effects of Fossil Plant Cycling Upon Feedwater Heating Systems", *EPRI Cycling Workshop*, Chicago, Ill., November 2-4, 1983.
110. M.S.A. Skinner, "Control of Combustion in Large PF Fired Boilers Operating Flexibly", *EPRI Cycling Workshop*, Chicago Ill., November 2-4, 1983.

111. A.F. Armor, F.K.L. Wong, "EPRI Fossil Plant Cycling Program", EPRI Cycling Workshop, Chicago, Illinois, November 2-4, 1983.
112. Gary Poe, Richard Weinstein, "Cycling Fossil Steam Plants: An EPRI Perspective", Reporte EPRI CS-6048, 1987 Conference on Fossil Plant Cycling, Princeton, New Jersey, Octubre 20-22, 1987, pag. 1.25-1.37.
113. M. Sharrock, C.J. Lawn, "Two-Shift Optimization of a 500 MW Coal Fired Boiler", Reporte EPRI CS-6048, 1987 Conference on Fossil Plant Cycling, Princeton, New Jersey, Octubre 20-22, 1987, pag. 4.3-4-18.
114. Bruce M. Gallman, Allan C. Henderson, Ron D. Huffman, J. Marshall McDuffie, Steve T. Patrick, "Applications of FPL's Quality Improvement Program to Reduce Tube Failures in a 400MW Fossil Plant Boiler", Proceedings of the 53th Annual Meeting of American Power Conference, Chicago Ill, USA, 1991 No. 14976.
115. Jesús Espinoza G., Marco Martínez F., Rogelio Escalera C., "Estudio de la Contaminación Ambiental en Centrales Termoelectricas de la Comisión Federal de Electricidad, Módulo 4.1.4- Afinación de los Sistemas de Combustión de Generadores de Vapor y Diseño o Readecuación del Equipo de Combustión. Mediciones de Emisiones. Resumen e Índice Particular del Módulo", Reporte IIE/15/1 05/F, Informe Final, Tomo IV, Noviembre de 1992.
116. I. Fruchtmán, G.G. Poe, "A Utility Survey of Monitoring Upgrades for Cycling Operations", Reporte EPRI CS-6048, Conference on Fossil Plant Cycling, Princeton, New Jersey, Octubre 20-22, 1987, pag. 7.3-7.22.
117. "Chapter 2: Boiler Unit-Thermal and Pressure Parts Design", CEGB Modern Power Station Practice, Vol. B, Pergamon Press, Inglaterra, (1990), pag. 83-85.
118. Kimble Clark, Clayton Lee, Kevin Hara, Steve Lefton, "Redistribute Steam to Extend Boiler-Tube Life", Power, Abril 1990.
119. Kimble J. Clark, Steven A. Lefton, Terry W. Retting, Keving G. Hara, Clayton Q. Lee, Richard S. Mosser, "Assuring Increased Reliability and Life of Superheaters Tubing and Headers by Optimization of Steamside and Gas Side Temperatures", Reporte EPRI GS-6986, vol. 2, Proceedings: GEN-UPDATE 90, Washington, D.C., March 6-9 Abril 1990.
120. V. LLinares, Jr., "Design Considerations for Cycling Utility Steam Generators", EPRI Cycling Workshop, Chicago Ill., November 2-4, 1983, pag. 3.51-3.68.
121. W.R. Martín, J.R. Weir, "Influence of Chromium Content on Carburization of Chromium-Nickel-Iron alloys in Carbon Dioxide", Journal of Nuclear Materials, (1965), Vol. 16, pag. 19-24.
122. D.B. Meadowcroft, "An Introduction to Fireside Corrosion Experience in the Central Electricity Generating Board", Werkstoffe und Korrosion, (1988), Vol 39, Pag. 45-48.
123. D.B. Meadowcroft, "High Temperature Corrosion of Alloys and Coatings in Oil and Coal-Fired Boilers", Materials Science and Engineering, 1987, Vol 88, Pag. 313-320.
124. Yoshiatsu Sawaragi, Hiroshi Teranishi, Atsuro Iseda, Kunihiro Yoshikawa, "The Development of New Stainless Steel Tubes With High Elevated Temperature Strength for Fossil Power Boilers and Chemical Plants", The Sumitomo Search, No. 44, Diciembre 1990, pag. 146-158
125. V.P. Borisov, I.A. Shchenkova, R.M. Zhuchkova, E.R. Kabanova, "High Chromium Steels in Boiler Construction", Thermal Engineering, 1990, Vol 37, No. 2, pag. 77-80
126. Teruo Yukitoshi, "Developments and Applications of High Strength Low C-9Cr-2Mo Steel(HCM9M) for Boiler Plants", The Sumitomo Search, No. 31, Diciembre, 1985, pag. 115-128.
127. Hiroshi Teranishi, Yoshiatsu Sawaragi, Minoru Kubota, Yozo Hayase, "Fine-Grained TP347H Steel Tubing with High Elevated-Temperature Strength and Corrosion Resistance for Boiler Applications", The Sumitomo Search, 1989, No. 38, Mayo, pag. 63-74.
128. B.A. Senior, E. Metcalfe, R.D. Townsend, "Advanced Materials for Boiler Tubing in Fossil-Fired Power Plant", IMechE, C386/012, 1990, pag. 259-265.
129. T. Flatley, E.P. Latham, C.W. Morris, "Coextruded Materials Improve Resistance to Fuel-Ash Corrosion in U.K. Utility Boilers", Proc. of Corrosion/80, NACE Annual Conference, (1980) Marzo 3-7, Chicago, Illinois, paper No. 62.
130. G. Southwell, S. MacAlpine, D.J. Young, "Silicide Coatings for Carburization Protection", Materials Science and Engineering, (1987), Vol.88, pag. 81-87.
131. S. Kihara, K.Nakagawa, A. Ohtomo, M. Kato, "Corrosion Resistance of High Chromium Steels in Coal Gasification Atmospheres", Proceedings of de Corrosion/86, NACE Annual Conference, paper 101, Houston, Texas, Marzo 17-21 de 1986.
132. M.K. Loudjani, J.C. Pivin, A.M. Huntz, J.H. Davidson, "High Temperature Corrosion of Fe-Ni-Cr, Fe-Cr-Al and Fe-Ni-Cr-Al Alloys in Controlled H₂/H₂O/CH₄ Atmospheres", Corrosion Science, (1988), Vol.28, No.11, pag.1075-1088.
133. "Effect of Carburization on Heat Resistance of KH18N10T Steel and Diffusion Aluminised ST3 Steel", Steel in the USSR, Vol. 19, Junio 1989, pag. 267-269.
134. H.H. Krause, P.W. Cover, W.E. Berry, "Materials for Power Generation from Refuse Combustion", Conferencia, CONF-790749 de NTIS(USA), 1979, pag. 489-504.
135. Conversación privada con representantes del ALLON Inc. en el Congreso de NACE CORROSION/93, New Orleans, Marzo, 1993.

136. K. Bongartz, D.F. Lupton, H. Schuster, "A Model to Predict Carburization Profiles in High Temperature Alloys", *Metallurgical Transactions A*, Volume 11A, Novembre de 1980, pp. 1883-1893.
137. D. Farkas, K. Ohla, "Modeling of Diffusion Processes During Carburization of Alloys", *Oxidation of Metals*, Vol. 19, Nos. 3-4, 1983, pp. 99-115.
138. H.J. Christ, W. Christl, H.G. Sockel, "Carburization of High Temperature Materials- Part I: Mathematical Model Description of the Penetration and Simultaneous Precipitation of a Compound of the Diffusing Element", *Werkstoffe und Korrosion*, Vol. 37, 1986, pp. 385-390.
139. H.J. Christ, W. Christl, H.G. Sockel, "Carburization of High Temperature Materials- Part II: Experimental Testing of the Computer Aided Description of Inward Diffusion and Precipitation", *Werkstoffe und Korrosion*, Vol. 37, 1986, pp. 437-443.
140. K. Bongartz, R. Schulten, W.J. Quadkkes, H. Nickel, "A Finite Difference Model Describing Carburization in High-Temperature Alloys", *Corrosion-NACE*, Vol. 42, No. 7, July 1986, pp. 390-397
141. K. Bongartz, W.J. Quadkkes, R. Schulten, H. Nickel, "A Mathematical Model Describing Carburization in Multielement Alloy Systems", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 20A, June 1989, pp.1021-1028.