



# **Universidad Nacional Mayor de San Marcos**

**Universidad del Perú. Decana de América**

**Facultad de Ciencias Físicas**

**Escuela Académico Profesional de Física**

## **“Estudio de TG-EM y microestructura de la oxidación en vapor en alta temperatura del recubrimiento Al- CVD-FBR depositado sobre el acero P91”**

### **TESIS**

**Para optar el Título Profesional de Licenciado en Física**

### **AUTOR**

**Saúl Isaac CASTAÑEDA QUINTANA**

### **ASESOR**

**Dr. Jaime VENTO FLORES**

**Lima, Perú**

**2013**

## Resumen

Durante las últimas cinco décadas se está tratando de incrementar continuamente la eficiencia térmica de las plantas de generación de energía. Por lo que, para mejorar la eficiencia térmica, se requiere aumentar la temperatura y la presión del vapor en estas plantas. Estas mejoras en las condiciones de operación han sido la respuesta a las demandas sociales para proteger el medio ambiente y las fuentes de energía. Con el diseño de las nuevas plantas de generación de energía se quiere reducir el consumo de combustibles con lo que se estaría logrando disminuir así, las emisiones de CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>. Para lograr estas mejoras en la eficiencia, se requiere incrementar las temperaturas máximas de operación, particularmente de los intercambiadores de calor, los cuales trabajan en el rango de temperaturas de 600-630oC, en las modernas plantas de generación de energía a base de carbón. Este incremento en la temperatura de operación implica que se necesitan mejorar las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales estructurales. El fundamento básico de operación de las plantas de generación de energía eléctrica consiste en hacer pasar por una turbina, vapor de agua a elevada presión y temperatura (generado en una caldera). La turbina transforma la energía del vapor en energía mecánica, y esta energía mecánica es transformada en eléctrica mediante un alternador. Con el transcurso de los años y el objetivo de aumentar la eficiencia térmica, las condiciones del vapor a la entrada de las turbinas han variado, desde condiciones subcríticas a supercríticas e incluso ultrasupercríticas. Esto ha servido como incentivo para el desarrollo de los aceros con contenidos de 9% en Cr, con el propósito de mejorar la resistencia a la fluencia en caliente y la resistencia a la oxidación de estos aceros en dichos sistemas. En los últimos años, se ha logrado el desarrollo de aceros con contenidos de 9% en Cr y una gran resistencia a la fluencia en caliente, que son capaces de operar hasta los 600oC como es el caso de los aceros P-91, P-92 entre otros. Los aceros con contenidos de 12% en Cr como el HCM y el HCM-12A, pueden operar a temperaturas superiores a 600oC (5). Además, poseen una mayor resistencia a la oxidación, debido a su mayor contenido en cromo. Sin embargo, en atmósferas con altos contenidos de vapor de agua y a temperaturas superiores a 600oC y para contenidos de Cr menores del 10% en peso como es el caso del P-91 y el P-92, se ha encontrado que estos aceros se ven fuertemente afectados por el vapor de agua. A éstos inconvenientes han aparecido los recubrimientos como el medio más rentable para

proteger la superficie de los aceros contra el desgaste y la corrosión a la oxidación. La ingeniería de superficies se está desarrollando mundialmente como soluciones a los problemas superficiales que implican desgaste, corrosión a alta temperatura, regulación térmica entre otros. La confiabilidad y la eficiencia de las capas hace necesario que estos recubrimiento estén bien seleccionados y aplicados correctamente, para un funcionamiento exitoso y aumentar la vida útil de componentes de máquinas e instalaciones, que ahorraría gran parte del consumo mundial de materiales. La protección de los componentes metálicos se puede realizar con revestimientos para mejorar la resistencia al desgaste, siendo esta alternativa una de las más desarrolladas en los últimos años, presentando crecientes aplicaciones para disminuir la oxidación en los procesos industriales. En el análisis para la selección del revestimiento del proceso de aplicación se deben tener en cuenta factores como es su costo, la eficiencia a mediano y a largo plazo. Además, hay que tener en cuenta las limitaciones y las especificaciones de cada proceso. En el mundo contemporáneo, la búsqueda de la mayor competitividad se han reducido en dos factores de extrema relevancia: la alta productividad y el bajo impacto ambiental, que suponen un compromiso con el medio ambiente y la conservación de los recursos no renovables. En el trabajo descrito en esta Memoria para obtener el título de licenciado en Ciencias Físicas se pretende contribuir con el conocimiento de la corrosión de los materiales, se presenta el estudio del recubrimiento de aluminio depositado por la técnica CVD-FBR (Deposición Química en Fase de Vapor por Lecho Fluidizado) sobre el acero ferrítico-martensítico P91. Recubrimiento que ayuda enormemente apaciguar los efectos nocivos de la oxidación a vapor de agua a alta temperatura del acero P91. Estos dispositivos de tipo Al-CVD-FBR/P91, como depositados a 580oC por 1.5h fueron tratados térmicamente a 700oC por 2h en una atmósfera de Ar, con el propósito de formar capas o aluminuros de hierro (intermetálicos), responsables de la protección y la formación del óxido protector de aluminio; alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Esta capa protectora evita la volatilización de la cromia ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y pérdida de cromo del acero durante la oxidación. Los ensayos experimentales y medidas de Termogravimetría (TG) de la oxidación en vapor de agua de las muestras fueron realizados por medio de una termobalanza de hornos simétricos, modelo TAG-16. Simultáneamente, durante la oxidación fue estudiada la composición química de las volátiles especies formadas con el vapor por medio de un espectrómetro de masas de tipo cuadrupolo (ThermoStar). Previamente fueron realizadas algunas simulaciones teóricas de la termodinámica de la oxidación del sustrato P91 recubierto y no recubierto

de aluminio con el programa Thermo-Calc, con el propósito de encontrar una primera aproximación de las fases sólidas y gaseosas formadas durante la oxidación en vapor de agua. Las condiciones de oxidación fueron similares a los ensayos experimentales. La Memoria se presenta con una introducción general al tema principal, la novedad y objetivos de la investigación (Capítulo 1). En el capítulo 2, se hace una extensa divulgación de los fundamentos teóricos de cada parte de la memoria; oxidación de materiales a alta temperatura, breve estudio de los aceros, oxidación en vapor de agua a alta temperatura, mecanismos de disociación, formación de especies volátiles de Fe y Cr, óxidos protectores de los aceros, termodinámica de la oxidación, sobre las técnicas de deposición de fase de vapor CVD: técnica CVD-FBR, fundamentos de la Termogravimetría (TG), la Espectrometría de Masas (EM), etc. A continuación, se realiza una breve descripción del método de deposición CVD-FBR, secuencias y procesos experimentales empleados para la obtención del recubrimiento de aluminio sobre el acero P91 (Capítulo 3). Luego se ha realizado una breve descripción de todas las técnicas y condiciones experimentales de la caracterización que fueron empleados para el estudio de las muestras en el trabajo (Capítulo 4). Los demás capítulos (5-7), son destinados a los resultados, discusión y conclusiones del estudio de cada uno de las muestras; recubierta o no recubierta. Es presentado los resultados de la simulación termodinámica de la oxidación de las muestras. Se hace un estudio detallado de los ensayos experimentales de la oxidación; como la formación de óxidos o capas importantes. Se presentan importantes resultados de la composición, microestructura y morfología de la superficie y corte transversal de las muestras. El Capítulo 8, es el destinado a las conclusiones generales de todo el trabajo desarrollado en la Memoria. Algunos resultados del trabajo fueron publicados en una revista de impacto internacional y son divulgados en la parte final.