

OXIDACIÓN CÍCLICA EN TRES ACEROS UTILIZADOS EN LA CONSTRUCCIÓN
DE CALDERAS A UNA TEMPERATURA DE 600 Y 700 GRADOS CELSIUS A
CONDICIONES VARIABLES.

CARLOS ANDRES CORREA VALENCIA

1087555389

CARLOS ARTURO RAMÍREZ LÓPEZ

1054921506

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA

PEREIRA

2017

OXIDACIÓN CÍCLICA EN TRES ACEROS UTILIZADOS EN LA CONSTRUCCIÓN
DE CALDERAS A UNA TEMPERATURA DE 600 Y 700 GRADOS CELSIUS A
CONDICIONES VARIABLES

CARLOS ANDRES CORREA VALENCIA

1087555389

CARLOS ARTURO RAMÍREZ LÓPEZ

1054921506

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Mecánico

Director: Phd. Jose Luddey Marulanda Arévalo

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA

PEREIRA

2017

Pereira __ de _____ de 2017

Nota de aceptación:

Firma del director del proyecto

Firma del jurado

CONTENIDO

RESUMEN.....	6
INTRODUCCIÓN	7
1. OBJETIVOS	9
1.1 OBJETIVO GENERAL	9
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	9
2. MARCO TEÓRICO.....	10
2.1 CORROSIÓN	10
2.1.1 Corrosión por deterioro general o uniforme	10
2.1.2 Corrosión por esfuerzo.....	10
2.1.3 Corrosión galvánica o entre dos metales	11
2.1.4 Corrosión erosiva	11
2.1.5 Corrosión por picadura (pitting)	11
2.1.6 Corrosión intergranular	12
2.1.7 Corrosión seca.....	12
2.2 OXIDACIÓN A ALTAS TEMPERATURAS	12
2.3 CORROSIÓN EN SISTEMAS EXPUESTOS A ELEVADAS TEMPERATURAS	13
2.4 TERMODINÁMICA DE OXIDACIÓN	14
2.5 CINÉTICA DE OXIDACIÓN.....	17
2.6 FORMACIÓN DE LA CAPA DE ÓXIDO.....	18
2.7 LEYES CINÉTICAS DE OXIDACIÓN	19
2.7.1 Ley de crecimiento lineal	20
2.7.2 Ley de crecimiento parabólico	21
2.7.3 Ley de crecimiento logarítmico.....	21
2.8 DESCRIPCIÓN DE LOS ACEROS UTILIZADOS EN EL DISEÑO DE CALDERAS 22	
2.8.1 Acero ASTM A 53 grado B	23
2.8.2 Acero ASTM A 192	24
2.8.3 Acero ASTM A 178	25
2.8.4 Influencia de algunos elementos de aleación	25
2.9 ROCIADO TÉRMICO	26

3.	METODOLOGÍA	28
3.1	Etapa 1: Revisión bibliográfica	28
3.2	Etapa 2: Preparación de probetas.....	29
3.3	Etapa 3: Ensayos de oxidación cíclica.....	29
3.4	Etapa 4: Análisis de resultados	30
3.5	Etapa 5: Elaboración del documento de investigación.....	30
4.	RESULTADOS.....	32
4.1	Oxidación cíclica – cinética de crecimiento de los óxidos.....	32
4.1.1	Comparación de los ensayos realizados a 600 y 700 grados Celsius.....	35
4.2	Análisis de la sección transversal de las muestras oxidadas	38
4.3	Análisis por microscopía electrónica de barrido SEM	48
5.	CONCLUSIONES	51
6.	BIBLIOGRAFÍA	53
7.	ANEXOS	57

Lista de figuras.

Figura 1. Diagrama de Ellingham.	16
Figura 2. Formación y crecimiento de una capa de óxido a alta temperatura en un ambiente oxidante. ...	19
Figura 3. Gráfica de las leyes cinéticas de oxidación.....	20
Figura 4. Sección transversal típica de un revestimiento rociado.	27
Figura 5. Gráfica de ganancia de peso Vs. Tiempo de exposición para el ensayo de oxidación cíclica a 700 grados celsius	32
Figura 6. Gráfica de ganancia de peso Vs. Tiempo de exposición para el ensayo de oxidación cíclica a 600 grados celsius	34
Figura 7. Comparación de ganancia de peso Vs. Tiempo de exposición para el acero ASTM A 53 Gr. B recubierto, para temperaturas de 700 y 600 °C.....	35
Figura 8. Comparación de ganancia de peso Vs. Tiempo de exposición para el acero ASTM A 53 Gr. B, para temperaturas de 600 y 700 grados celsius	36
Figura 9. Comparación de ganancia de peso Vs. Tiempo de exposición para el acero ASTM A 192, para temperaturas de 700 y 600 grados Celsius	37
Figura 10. Comparación de ganancia de peso Vs. Tiempo de exposición para el acero ASTM A 178, para temperaturas de 700 y 600 grados Celsius	37
Figura 11. Acero ASTM A 53 Gr. B recubierto con Ni-Cr a 600 grados Celsius y 25 ciclos	39
Figura 12. Acero ASTM A 53 Gr. B recubierto con Ni-Cr a 600 grados Celsius y 500 ciclos	40
Figura 13. Acero ASTM A 53 Gr. B a 600 grados Celsius y 100 ciclos.....	41
Figura 14. Acero ASTM A 53 Gr. B a 600 grados Celsius y 500 ciclos.....	41
Figura 15. Acero ASTM A 192 a 600 grados Celsius y 25 ciclos	42
Figura 16. Acero ASTM A 192 a 600 grados Celsius y 500 ciclos	43
Figura 17. Acero ASTM A 178 a 600 grados Celsius y 25 ciclos	44
Figura 18. Acero ASTM A 53 Gr. B recubierto con Ni-Cr a 700 grados Celsius y 25 ciclos	45
Figura 19. Acero ASTM A 53 Gr. B a 700 grados Celsius y 25 ciclos.....	46
Figura 20. Acero ASTM A 53 Gr. B a 700 grados Celsius y 500 ciclos.....	46
Figura 21. Acero ASTM A 192 a 700 grados Celsius y 500 ciclos	47
Figura 22. ASTM A 53 Gr. B 5 ciclos y 600°C.....	48
Figura 23. ASTM A 53 Gr. B 25 ciclos y 600°C.....	49
Figura 24. ASTM A 53 Gr. B 50 ciclos y 600°C.....	49

Lista de tablas.

Tabla 1. Aceros en calderas a bagazo..... 23
Tabla 2. Composición química del acero ASTM A 53 Gr. B 24
Tabla 3. Composición química del acero ASTM A 192 24
Tabla 4. Composición química del acero ASTM A 178 25

Lista de Anexos

Anexo 1. Datos oxidación cíclica a 700 grados Celsius..... 57
Anexo 2. Datos oxidación cíclica a 600 grados Celsius..... 58

RESUMEN

En este proyecto se busca entender de forma clara y precisa el proceso de oxidación cíclica en los aceros ASTM A 53 grado B, ASTM A 192 Y ASTM A 178, dando a conocer como varían los mismos desde su estado natural o inicial, hasta un estado alterado por recubrimientos y variaciones de temperatura. Este proyecto se realizó en la Universidad Tecnológica de Pereira, en donde, se llevaron diferentes pruebas las cuales van a estar más detalladas a lo largo de este informe.

Se procede con una investigación más profunda del tema revisando bibliografía y documentos correspondientes a la oxidación cíclica teniendo en cuenta la variación de la temperatura, esto con el fin de saber preparar las probetas que fueron sometidas a los diferentes ensayos térmicos y de este modo lograr un resultado positivo que correspondiera a lo que se necesitaba saber de cada material.

En el proceso de este proyecto se realizan varias operaciones con el fin de analizar los cambios sufridos o presentados de cada material, se llevan a microscopio las probetas antes y luego de finalizar todo el ensayo con el fin de evidenciar o dar a conocer las variaciones presentadas desde su estado inicial, esto con el objetivo de apreciar los datos que pudieron variar, entre estos, el cambio de masa, el espesor, el color, la microestructura, y el aspecto en general que produce la oxidación cíclica en estos aceros.

INTRODUCCIÓN

El estudio de la corrosión de los materiales representa hoy en día un gran avance para la industria, pues muchos de los procesos son realizados a altas temperaturas, ya que el aumento de la temperatura de operación generalmente se ve reflejado en un incremento de la eficiencia en los procesos y con ello el avance de la productividad de las empresas. Con las elevadas temperaturas la aparición de la oxidación es inminente. Este ataque corrosivo es ocasionador de deterioro o falla en los materiales del cual están fabricados los elementos que se encuentran involucrados en los procesos, acarreando costos por reparación o paradas repentinas en las etapas del mismo.

En los procesos industriales que requieren de temperaturas elevadas, los materiales se exponen a ambientes corrosivos y erosivos, conduciendo a la reducción del tiempo de vida de los equipos y como consecuencia aumento en los costos de mantenimiento.

Las tuberías en las calderas son las encargadas de transportar el agua, que durante su recorrido por la misma se transforma en vapor de agua alcanzando temperaturas industriales. En el hogar de la caldera, en la parte del recalentador, se alcanzan temperaturas de 650 grados Celsius y superiores, bajo estas condiciones severas de trabajo, la degradación de los materiales es el resultado de una alta velocidad de oxidación debido a las altas temperaturas de operación.

Las condiciones extremas de operación de los materiales, hacen que el metal estructural que constituye estos elementos se oxide de una forma muy acelerada, por lo que se hace muy importante analizar estos fenómenos, con el fin de alargar la vida del elemento o componente y mejorar la eficiencia en los procesos [1].

Cuando un metal opera a alta temperatura, salvo en algunos casos, no es posible la existencia de una película líquida conductora sobre su superficie (electrolito), en estas condiciones la reacción de oxidación tiene lugar a través de un mecanismo diferente al electroquímico, consistente en una reacción química directa, entre el metal y un gas agresivo que normalmente es oxígeno, obteniéndose como resultado la formación de óxidos [2].

En los ensayos de oxidación cíclica, el material es sometido a condiciones similares a las que este puede estar expuesto en condiciones de operación, sometiéndolo a calentamientos y enfriamientos cíclicos simulando un ambiente más severo al que opera y para tiempos más cortos. Los sustratos se evalúan mediante la ganancia o pérdida de masa que experimentan las muestras durante el tiempo de ensayo.

En este proyecto de investigación se estudia el comportamiento a elevadas temperaturas de tres aceros utilizados en la construcción de calderas. Los materiales utilizados para el desarrollo de este ensayo fueron: ASTM A 53 Gr. B, ASTM A 192 y ASTM A 178. Materiales principalmente utilizados en el sobrecalentador, economizador, paredes de agua hogar y tuberías de vapor en calderas de bagazo. Las temperaturas determinadas para la investigación son 600 y 700 grados Celsius utilizando ensayos cíclicos, con el fin de entender y evaluar el comportamiento de estos tres aceros frente a la oxidación cíclica.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el comportamiento de tres aceros utilizados en la construcción de calderas frente a la oxidación cíclica.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar ensayos de oxidación cíclica a los diferentes aceros para analizar su comportamiento al ser sometidos a una temperatura de 600 y 700 grados Celsius (°C).
- Establecer la influencia de la temperatura y el tiempo de exposición en la velocidad de oxidación de los tres aceros utilizados en la construcción de calderas, mediante ensayos de oxidación cíclica.
- Analizar la información obtenida y concluir el comportamiento presentado por los aceros que se sometieron al proceso de oxidación cíclica.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 CORROSIÓN

La corrosión es el deterioro de un material como resultado de una reacción electroquímica o química que se desarrolla por el medio en el que se encuentra. Los materiales siempre tienden a regresar a su estado original o estado combinado, ya sea en forma de óxido, sulfuro, cloruro, sulfatos o carbonatos, el cual representa el menor gasto de energía y así su estado más estable en la naturaleza [3]. A continuación se presentan algunos tipos de corrosión.

2.1.1 Corrosión por deterioro general o uniforme

La corrosión de deterioro uniforme se caracteriza por una reacción química o electroquímica que actúa uniformemente sobre toda la superficie del metal expuesto a la corrosión. Sobre una base cuantitativa, el deterioro uniforme representa la mayor destrucción de los materiales, especialmente de los aceros. Sin embargo, es relativamente fácil su control mediante: recubrimientos protectores, inhibidores o protección catódica. [4]

2.1.2 Corrosión por esfuerzo

La corrosión por esfuerzo es la aceleración de la corrosión en ciertos ambientes cuando los metales se someten a esfuerzos externos o contienen esfuerzos tensiles internos debido a trabajos en frío. Las grietas pueden ser transgranulares. La magnitud del esfuerzo necesario para producir la falla del material depende del medio corrosivo y de la estructura del metal base. La corrosión por esfuerzo es uno de los tipos de corrosión más importantes porque puede ocurrir en gran cantidad de metales. [5]

2.1.3 Corrosión galvánica o entre dos metales

La corrosión galvánica ocurre cuando dos metales con diferente potencial electroquímico se unen eléctricamente en presencia de una solución conductora a la que se le llama electrolito. El material con menor potencial electroquímico actúa como ánodo y el de mayor potencial como cátodo. En este proceso, el ánodo se oxida y por consiguiente se van desprendiendo electrones de la superficie anódica, que viajan hacia el cátodo, lo que se traduce en una pérdida de masa. [6]

2.1.4 Corrosión erosiva

La corrosión erosiva puede ser definida como la aceleración en la velocidad de ataque al metal debido al movimiento relativo de un fluido corrosivo y una superficie del elemento. Cuando el movimiento relativo del fluido corrosivo es rápido, los efectos del desgaste mecánico y abrasión pueden ser severos. La corrosión erosiva está caracterizada por la aparición en la superficie del material, de surcos, valles, hoyos, agujeros redondeados y otras configuraciones dañinas de la superficie del metal, las cuales generalmente se presentan en la dirección de avance de la corrosión. [7]

2.1.5 Corrosión por picadura (pitting)

Este tipo de ataque corrosivo es localizado, se produce en zonas de baja corrosión generalizada donde la reacción anódica produce unas pequeñas picaduras en el metal. Es un proceso de disolución anódica local, donde la pérdida de material es acelerada por la presencia de un ánodo pequeño y un cátodo de gran tamaño. [6]

2.1.6 Corrosión intergranular

Es un tipo de corrosión no uniforme, se presenta cuando existe una diferencia de potencial entre las fronteras de grano y el resto de la aleación. Este tipo de corrosión tiene lugar generalmente cuando ocurre la precipitación de una fase en una solución sólida. Como la precipitación suele ocurrir más rápido en las fronteras de grano, el material en la vecindad de las fronteras pierde cantidades del elemento disuelto, creando una diferencia de potencial, y la frontera de grano se disolverá perfectamente. A menudo el examen visual de la pieza no revelará la extensión del daño, y en la mayoría de los casos hay una apreciable pérdida en las propiedades mecánicas. [6]

2.1.7 Corrosión seca

Este tipo de corrosión sucede en algunos metales que al ser expuestos a gases oxidantes en condiciones de muy altas temperaturas, pueden reaccionar directamente con ellos sin necesidad de que esté presente un electrolito. [5]

2.2 OXIDACIÓN A ALTAS TEMPERATURAS

La corrosión a altas temperaturas puede ocurrir por medio de una reacción puramente química, es decir que no existe un medio electrolito (película de líquido conductora sobre la superficie), la cual permite un intercambio de electrones en las zonas del material denominadas como ánodo y cátodo, dando lugar a la corrosión de la zona anódica (corrosión electroquímica). Entonces, cuando un material es sometido a temperaturas elevadas la corrosión se da por una reacción directa entre el metal y un gas oxidante. La velocidad de corrosión se incrementa con el aumento de la temperatura y como resultado de la reacción se forma una película superficial de óxidos, los cuales, se comportan como un electrolito sólido permitiendo el paso de cationes o aniones. [7]

2.3 CORROSIÓN EN SISTEMAS EXPUESTOS A ELEVADAS TEMPERATURAS

En la industria, un claro ejemplo de máquinas expuestas a elevadas temperaturas son las calderas, en donde estos equipos industriales están expuestos a problemas de corrosión. Dentro del contexto de generación de energía, los problemas de corrosión afectan su actividad en un gran porcentaje, teniéndose en cuenta que en una caldera depende de un 60% de la operación [8]. En las calderas la corrosión por oxígeno está caracterizada por la perforación profunda generando picado y es más frecuente en líneas de agua, economizadores, supercalentadores y líneas de condensado. Los problemas que se presentan en las calderas debido a las altas temperaturas de operación y otros factores son las siguientes:

- Oxígeno: Genera problemas de corrosión (tipo pitting)
- CO₂: Produce problemas de corrosión
- Sílice: Causa problemas de incrustaciones, arrastre con el vapor y posterior depositación en los alabes de las turbinas.
- Dureza cálcica y magnésica: Genera problemas de depositación, recalentamiento y posterior rotura de los tubos de caldera. [9]

Estas causas tienen gran impacto ya que pueden generar situaciones tales como: Pérdida de eficiencia, reducción de capacidad, rotura, deformaciones, grietas en los componentes, reducción de la vida útil, incremento de tiempo de parada, aumento de costos de mantenimiento, aumento de consumo de combustible, riesgos para las turbinas y la generación de energía. [10]

2.4 TERMODINÁMICA DE OXIDACIÓN

La termodinámica de oxidación permite predecir si aparecerá o no la tendencia a la corrosión en los materiales. Cuando un material se oxida se produce un cambio en la energía libre del sistema, la cual es igual al trabajo realizado durante el proceso de transformación del óxido al estado metálico, el cambio de esta, es la fuerza motora para que ocurra la oxidación, además, representa la máxima fracción de energía que puede convertirse en trabajo. La energía libre de un sistema se puede clasificar en tres casos:

- Energía libre positiva: se dice que el metal es activo y puede presentar corrosión.
- Energía libre positiva pero no se presenta corrosión: El metal está pasivo o pasivado
- Energía libre cero o negativa: no es posible la reacción de corrosión puesto que el metal es indiferente a los agentes agresivos.

El cambio de energía libre para la formación de casi todos los óxidos metálicos es negativa, puesto que los mismos son termodinámicamente estables en atmósferas de oxígeno, mientras que en los metales el cambio de energía libre es positiva.

El proceso de oxidación a altas temperaturas tenderá a producirse de acuerdo a la siguiente reacción:



De acuerdo a la ley de acción de masas se puede definir la constante de equilibrio K, la cual se expresa mediante la ecuación (2)

$$K = \frac{Me_xO_2}{Me_xP_{O_2}} \quad (2)$$

Donde Me_xO_2 y Me_x representan la actividad del óxido y del metal respectivamente. Estas son iguales a la unidad para fases condensadas y PO_2 es la presión parcial del oxígeno. Considerando que el oxígeno se encuentra en la atmósfera, la ecuación (2) puede simplificarse en:

$$K_p = \frac{1}{P_{O_2}} \quad (3)$$

El cambio de la energía libre estándar está representado por las siguientes ecuaciones:

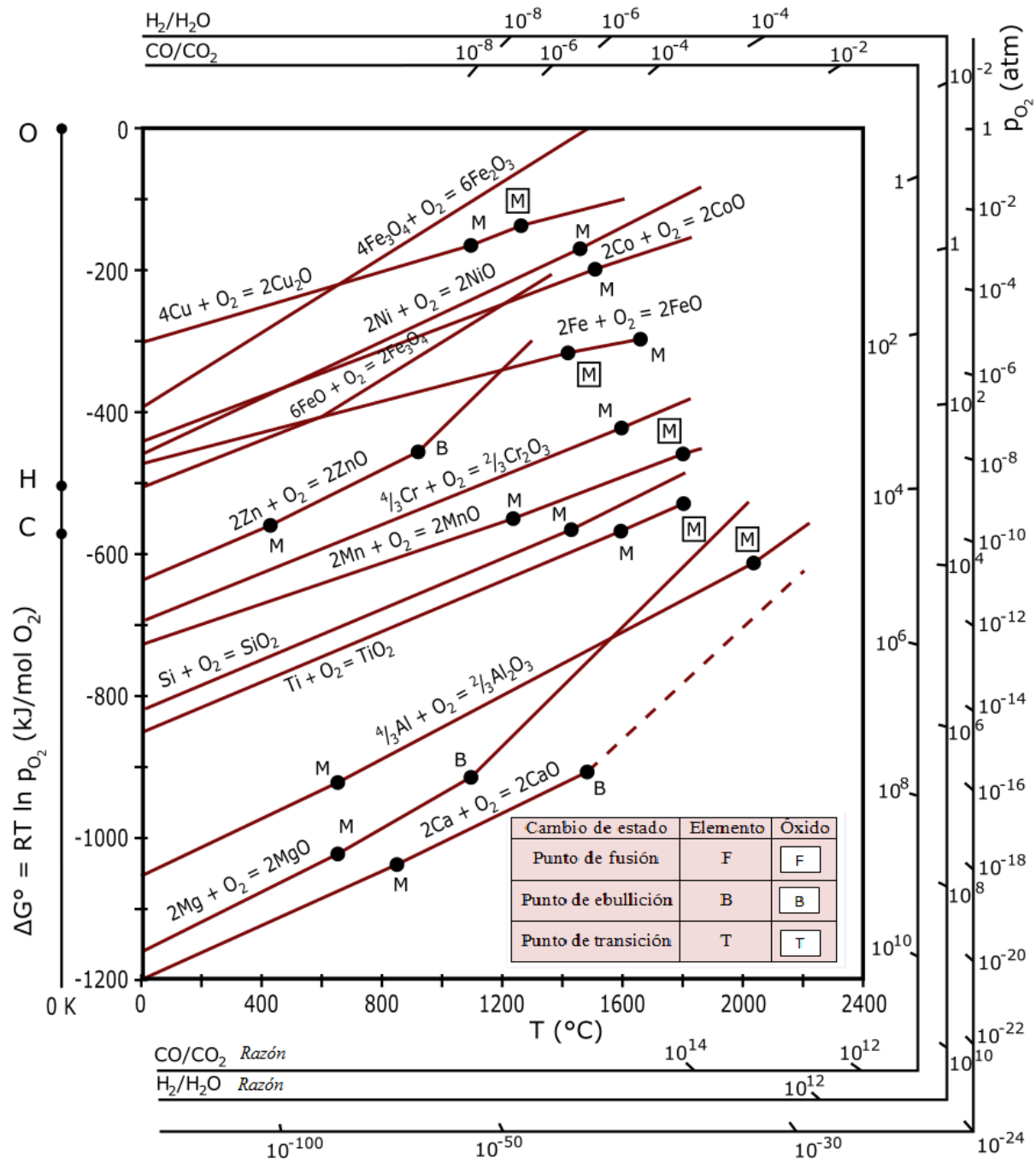
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (4)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

La ecuación (4) es la expresión general para la energía libre de Gibbs, ΔG , en términos de la constante K de la ley de acción de masas y energía libre estándar, ΔG° ; la ecuación (5) expresa la energía libre de Gibbs en términos de la entalpía y la entropía.

El diagrama de Ellingham (figura 1) muestra la variación de la energía libre, ΔG , en función de la temperatura, T ; este diagrama muestra la estabilidad termodinámica de los óxidos. Las rectas que se observan en el diagrama de Ellingham son positivas puesto que el cambio de entropía en la formación de óxidos es negativa.

Figura 1. Diagrama de Ellingham.



Adaptado de [11]

Retomando la ecuación (3) y (4) y considerando el equilibrio termodinámico. Es decir, $\Delta G=0$, se puede simplificar esta ecuación como sigue:

$$\Delta G^\circ = RT \ln P_{O_2} \quad (5)$$

Despejando P_{O_2} , presión parcial del oxígeno de la ecuación (5) se obtiene la presión parcial de oxígeno mínima para que un material se oxide.

$$P_{O_2} = e^{\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \quad (6)$$

La ecuación (6) permite determinar la presión parcial de oxígeno a la cual un metal deja de ser estable a partir del cambio de energía libre estándar y a una temperatura determinada. De una manera más clara, si la presión parcial de oxígeno en el ambiente es mayor a la presión de disociación del óxido, se formará el óxido. [3, 7]

2.5 CINÉTICA DE OXIDACIÓN

La termodinámica de oxidación puede determinar la posibilidad de que un metal se corroa o no, sin embargo, esta no dará información del progreso de la reacción ni de la velocidad a la que el sistema llega a su equilibrio [12]. La cinética de oxidación da información de la velocidad de oxidación, la cual es función de la temperatura y de los componentes de la aleación, presión de oxígeno, tiempo de reacción, etc.

El estudio de la cinética de oxidación permite conocer la velocidad a la que se forman las diferentes capas de óxido sobre el metal, además de los mecanismos por los cuales estas se forman. Para conocer el mecanismo de daño se debe determinar la velocidad de oxidación sometiendo el material a diferentes temperaturas y evaluando la ganancia o pérdida de peso del mismo en función del tiempo de exposición. La capa de óxido aumenta su espesor mientras que

la del material disminuye. Ahora bien, la relación entre la capa de óxido formada y el tiempo se puede conocer por medio de las leyes cinéticas de oxidación. [13]

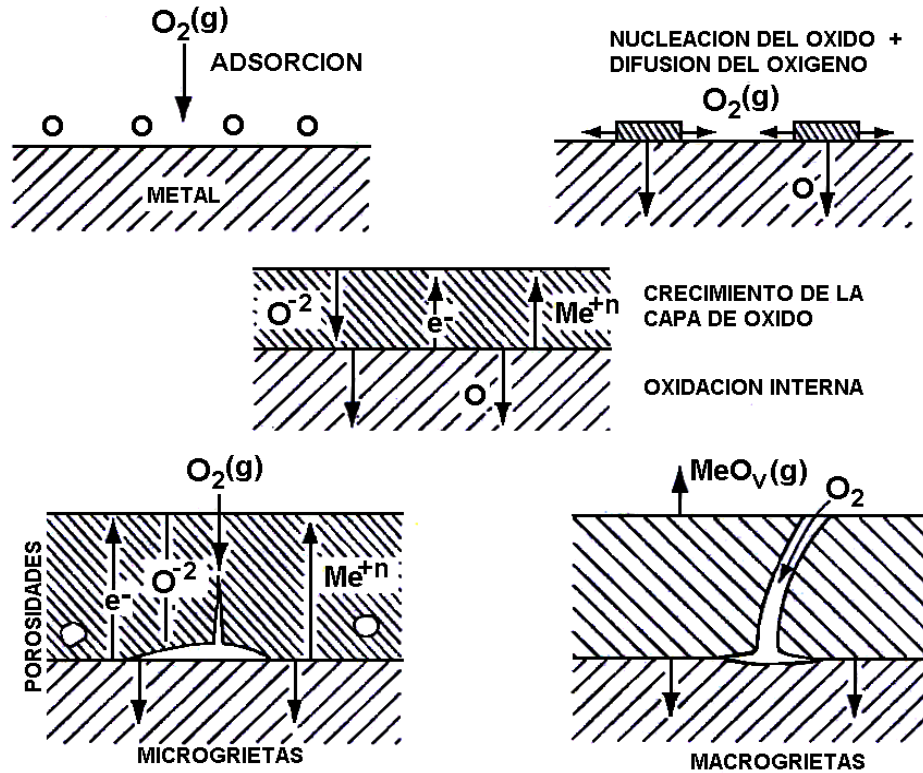
2.6 FORMACIÓN DE LA CAPA DE ÓXIDO.

La formación de la capa de óxido y el crecimiento de esta depende de la temperatura y el tiempo de exposición al medio oxidante. La formación de la capa de óxido puede interpretarse como una serie de pasos:

- Absorción de oxígeno sobre la superficie del material.
- Disociación de las moléculas de oxígeno y transferencia de electrones.
- Nucleación y crecimiento de la capa de óxido, formado una capa delgada de óxido sobre el metal.
- Difusión de oxígeno que favorece la oxidación interna

La capa de óxido puede proteger el metal que está debajo de la superficie, pero luego deja de ser protectora debido al aumento en el espesor de la capa de óxido presentando discontinuidades como porosidades, microgrietas, macrogrietas, entre otras [14]. En la figura 2 se muestra de una manera más ilustrativa la formación de la capa de óxido en un metal.

Figura 2. Formación y crecimiento de una capa de óxido a alta temperatura en un ambiente oxidante.

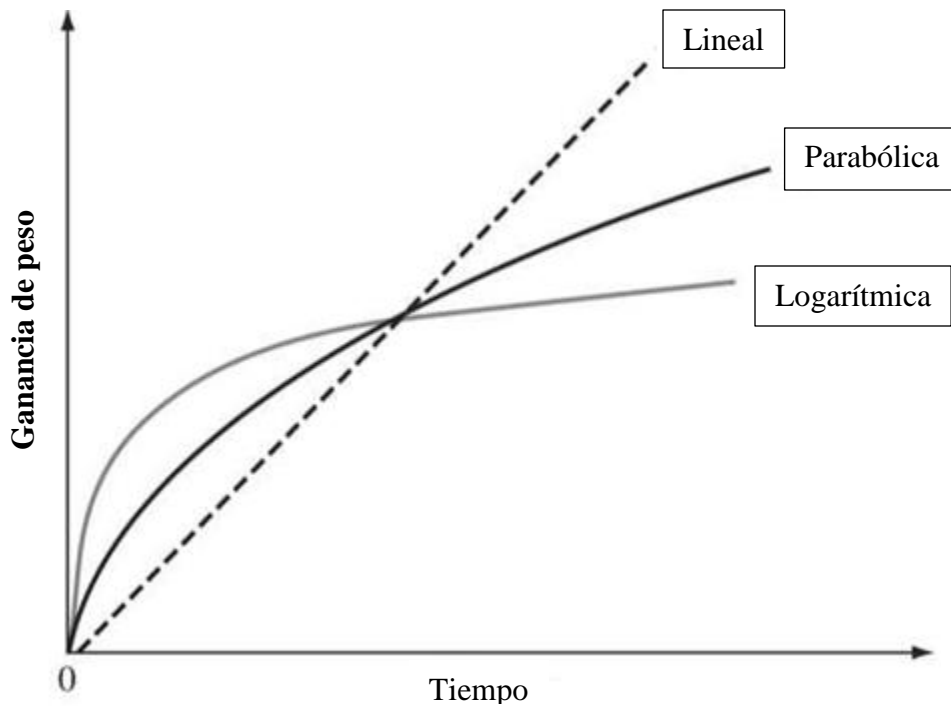


Adaptado de [15, 16]

2.7 LEYES CINÉTICAS DE OXIDACIÓN

Como ya se había mencionado antes, la relación entre la capa de óxido formada y el tiempo, se puede conocer por medio de las leyes cinéticas de oxidación. La formación y crecimiento de óxido varía con la temperatura y el tiempo de exposición con el medio oxidante, como se observa en la figura 3.

Figura 3. Gráfica de las leyes cinéticas de oxidación.



En la figura 3 se puede observar tres tipos comportamiento cinético: lineal, parabólico, logarítmico.

2.7.1 Ley de crecimiento lineal

Las velocidades de oxidación que forman óxidos porosos o exfoliables cumplen la ley lineal, la cual está representada por la siguiente ecuación. En estas condiciones se establece una relación lineal entre el incremento de peso W y el tiempo t .

$$W = K_L * t \quad (7)$$

Donde K_L es la constante de crecimiento lineal. En estas condiciones, el oxígeno reacciona continuamente con una superficie metálica sin proteger, ya que el óxido no actúa como barrera.

2.7.2 Ley de crecimiento parabólico

La velocidad de corrosión está controlada por difusión iónica, cuando en la superficie metálica se forma una capa de óxidos compacta y adherente. En estas condiciones se establece una relación parabólica entre el incremento de peso W y el tiempo t .

$$W^2 = K_p * t \quad (8)$$

Donde K_p es la constante de crecimiento parabólico. Las oxidaciones del hierro, cobre y cobalto siguen esta ley de crecimiento.

2.7.3 Ley de crecimiento logarítmico

En las películas de óxido muy delgadas, generalmente menores a 100 nm, que se forman a temperaturas relativamente bajas, se observa que cumplen la ley cinética de velocidad de reacción, en este caso el incremento de peso W en función del tiempo t es logarítmico.

$$W = K_e * \log(at + 1) \quad (9)$$

Donde K_e y a son constantes, este comportamiento se puede observar en el cobre, hierro y aluminio a temperaturas casi ambiente. [14, 17]

2.8 DESCRIPCIÓN DE LOS ACEROS UTILIZADOS EN EL DISEÑO DE CALDERAS

La mayor parte de las calderas están construidas por materiales metálicos, generalmente acero al carbono, éste elemento se cuenta presente entre 0,15 y 0,35% [9, 10]. En la selección de los materiales o aceros se debe considerar diferentes tipos de falla (Corrosión, erosión, fatiga, etc.) pues la no consideración de estos mecanismos puede ocasionar roturas prematuras y parada del equipo, afectando su disponibilidad operativa [10].

En calderas a bagazo se utiliza aceros generalmente con un porcentaje de carbono de alrededor de 0,35%, Estos aceros se clasifican en aceros hipoeutectoides ($C < 0.83\%$). Dentro de las propiedades de interés de estos aceros, se tienen las siguientes [10]:

- Resistencia a la tracción
- Resistencia a la fatiga
- Ductilidad
- Soldabilidad
- Maquinabilidad

Las calderas de bagazo operan con temperaturas de vapor alrededor de 350 °C, los materiales utilizados son generalmente aceros al carbono. Estos elementos sometidos a altas temperaturas son muy activos químicamente y reaccionan formando capas de óxidos de hierro sobre la superficie tubular. A temperaturas normales de operación de la caldera, se forma en el interior de los tubos una película estable de magnetita (Fe_3O_4) que actúa como capa protectora contra la corrosión. Sin embargo, si su espesor crece de forma significativa, actuará como un elemento aislante elevando la temperatura de la pared del tubo [10]. La tabla 1 muestra los tipos de aceros más usados en las diferentes partes y componentes de las calderas a bagazo.

Tabla 1. Aceros en calderas a bagazo

Parte componente	Caldera tradicional
Domo	SA 516. Gr 60
Paredes de agua hogar	SA 178 A
Banco convectivo	SA 178 A
Sobrecalentador	SA 192
Economizador	SA 178 A
Colectores	ASTM A 106 Gr. B
Cañería vapor	ASTM A 53 / 106 Gr. B
Calentador de aire	SAE 1010 /1020
Estructura soporte	ASTM A 36
Ductos de aire / gases	SA 283 Gr. C

Adaptado de [10]

Para el desarrollo del presente trabajo se utilizaron los siguientes materiales: ASTM A 192, ASTM A 53 Gr. B y ASTM A 178. Materiales principalmente utilizados en el sobrecalentador, economizador, paredes de agua hogar y tuberías de vapor.

2.8.1 Acero ASTM A 53 grado B

El acero ASTM A 53 Gr B, es utilizado generalmente para la conducción de fluidos a grandes presiones como agua, gas, vapor, petróleo, aire y fluidos no corrosivos. La tabla 2, muestra la composición química del acero ASTM A 53 Grado B.

Tabla 2. Composición química del acero ASTM A 53 Gr. B

Composición	%
Carbono, máx.	0.30
Manganeso	1.20
Fósforo, máx.	0.05
Azufre, máx.	0.05
Cobre, máx.	0.40
Níquel, máx.	0.40
Cromo, máx.	0.40
Molibdeno, máx.	0.15
Vanadio, máx.	0.08

Adaptado de [18]

2.8.2 Acero ASTM A 192

El acero ASTM A 192 es generalmente usado en calderas de alta presión, en componentes como: sobrecalentador, intercambiador de calor y otros equipos de transferencia de calor. También se encuentran aplicaciones en la industria petroquímica, transporte de fluidos, agua, petróleo, gas, vapor, etc. [19] La tabla 3, muestra la composición química del acero ASTM A 192.

Tabla 3. Composición química del acero ASTM A 192

Composición	%
Carbono	0.06-0.18
Manganeso	0.27-0.63
Fósforo, máx.	0.035
Azufre, máx.	0.035
Silicio, máx.	0.25

Adaptado de [20]

2.8.3 Acero ASTM A 178

El acero ASTM A 178, tiene sus aplicaciones en calderas, particularmente en diferentes partes constituyentes importantes como los son: recalentadores, economizador, banco convectivo, tubos de calderas, conductos de recalentadores. También, es utilizado en intercambiadores de calor y condensadores [10, 21]. La composición química del acero ASTM A 178 se muestra a continuación en la tabla 4.

Tabla 4. Composición química del acero ASTM A 178

Composición	%
Carbono, máx.	0.35
Manganeso, máx.	0.80
Fósforo, máx.	0.035
Azufre, máx.	0.035

Adaptado de [22]

2.8.4 Influencia de algunos elementos de aleación

Los porcentajes de los diferentes componentes del material le brindan diferentes propiedades y características al material, de las cuales se hablará a continuación:

- Carbono (C): Endurece el acero y mejora la resistencia a la tracción en la condición laminada o normalizada. Los aceros al carbono y al carbono-molibdeno, son los más utilizados para trabajos a altas temperaturas y para construcción de calderas.
- Cromo (Cr): En pequeñas cantidades (más de 0.5%), es un estabilizador y formador de carburos, disminuye la grafitización y evita la esferoidización. En cantidades superiores al 9% incrementa la resistencia del acero a la oxidación.

- Molibdeno (Mo): Aumenta la resistencia a la tracción a altas temperaturas, tiene gran efecto sobre la templabilidad del material.
- Manganeso (Mn) y Níquel (Ni): Mejora las condiciones de termofluencia, pero disminuye la resistencia última a la tracción durante largos periodos debido a la retención de austenita.
- Fósforo (P) y Azufre (S): A altas temperaturas, reducen la ductilidad del acero, disminuyendo la resistencia a la fatiga y a la ruptura.
- Vanadio (V): En algunos aceros de alto carbono, ofrece una resistencia adicional al temple. [9, 23]

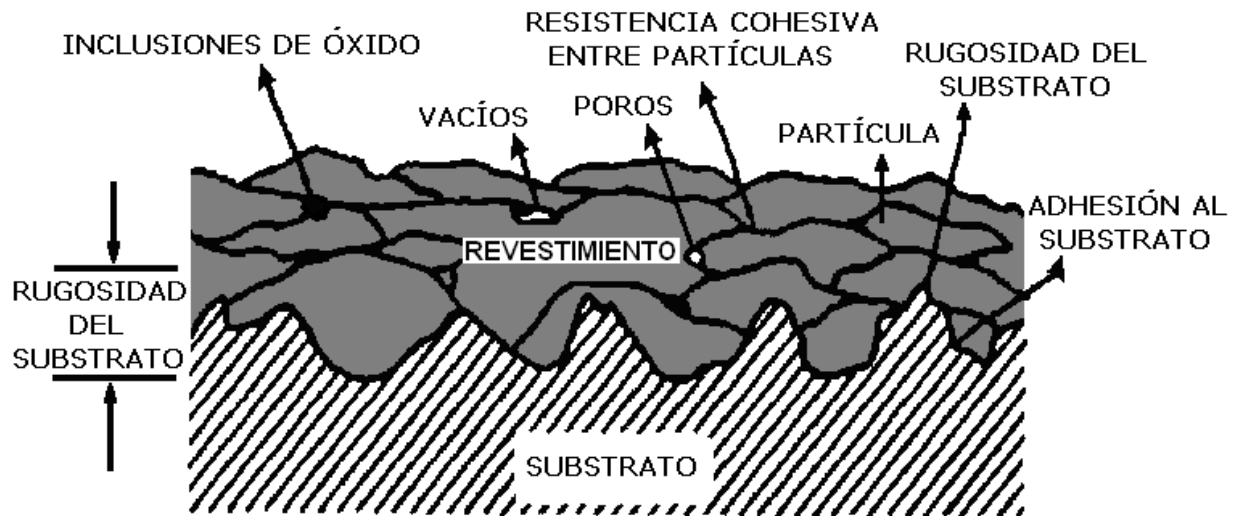
2.9 ROCIADO TÉRMICO

El rociado térmico es un proceso de recubrimiento a un material de diferentes sustancias, este último puede ser metálico, polimérico, cerámico o mezcla de ellos, para la creación de recubrimientos superficiales que soportan exigencias específicas. Este tratamiento superficial no afecta el metal base sobre el cual se deposita. La variedad de productos y capas que se pueden obtener por rociado térmico son virtualmente ilimitadas debido a los progresos en la industria, tanto en la fabricación de piezas como en el mantenimiento [24, 25].

El recubrimiento rociado térmicamente comprende el calentamiento del material, en forma de polvo o de alambre, hasta obtener una forma fundida o semi-fundida. Este material es transportado mediante una corriente de gas o de aire comprimido para su deposición, creando una estructura en la superficie del sustrato. Para este proceso se emplea una fuente generadora de calor y un material de aporte que se alimenta en forma de alambre o de polvo. Con la ayuda de esta fuente de calor, el material de aporte se funde y se proyecta sobre la superficie previamente

preparada, en donde estas partículas chocan con la superficie del sustrato, formando finas partículas lenticulares que se solidifican, conformándose y adhiriéndose a las irregularidades de la superficie y entre sí, formando una estructura laminar [26, 27]. La figura 1, ilustra esquemáticamente, la sección transversal de un revestimiento rociado térmicamente.

Figura 4. Sección transversal típica de un revestimiento rociado.

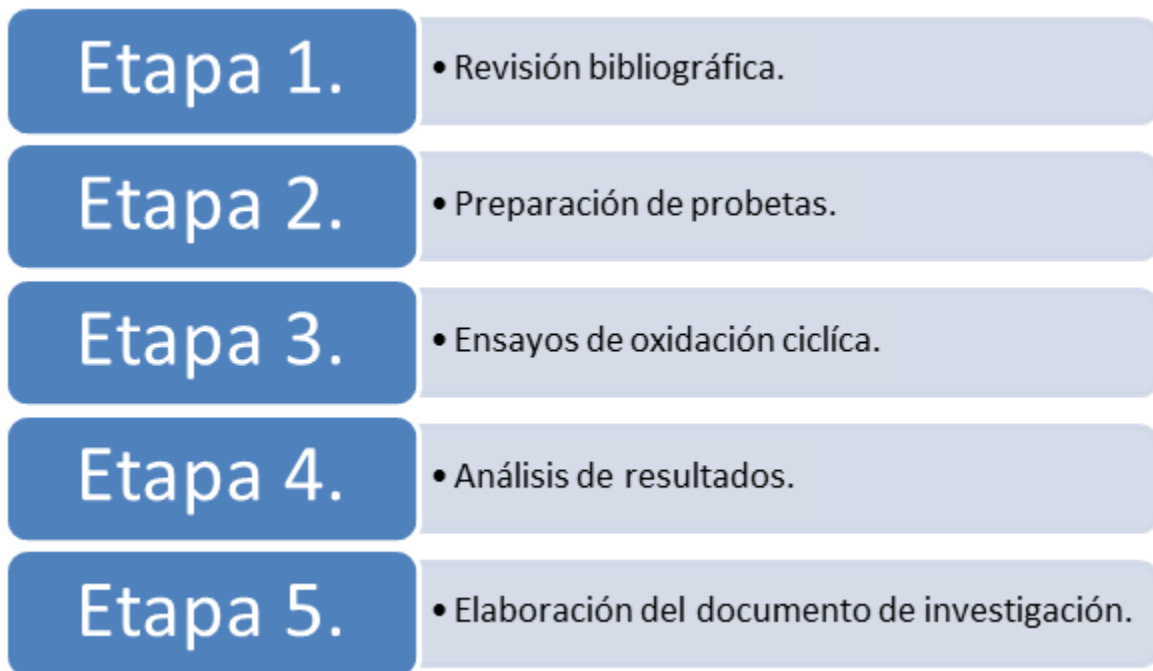


Adaptado de [26, 27]

La unión entre el depósito rociado térmicamente y el sustrato puede ser mecánica, metalúrgica, química, física o una combinación de estas formas. La adhesión es influenciada por una serie de factores, tales como el material del revestimiento, estado del sustrato, grado de rugosidad de la superficie, limpieza, temperatura de la superficie antes, durante y después de la aspersión y velocidad de impacto de las partículas [28].

3. METODOLOGÍA

La metodología para el presente trabajo se desarrolla mediante una serie de etapas. A continuación, se muestra un diagrama de bloques con cada una de las etapas del trabajo de investigación.



3.1 Etapa 1: Revisión bibliográfica

Se trabajaron varios ítems relacionados entre sí, con el fin de alcanzar resultados eficientes

3.1.1. Captación

En primera instancia, se realizó una recopilación bibliográfica en artículos, libros, páginas web, trabajos de grado. Con el objetivo de obtener un buen marco teórico y un conocimiento adecuado del problema que permitiera el desarrollo del proyecto.

3.1.2. Clasificación

Se clasificó la información encontrada teniendo en cuenta los temas que eran relativos al proyecto.

1. Corrosión y tipos de corrosión en la industria.
2. Oxidación a altas temperaturas.
3. Cinética de oxidación.
4. Termodinámica de la Oxidación.
5. Material: Aceros previamente mencionados y con los cuales se trabajó.
6. Características de los aceros y composición química de estos.

3.2 Etapa 2: Preparación de probetas

Las probetas fueron elaboradas por maquinado a partir de tres tubos de acero con dimensiones de 8 mm de ancho por 10 mm de largo, la superficie de las probetas fue pulida con lija de carburo de silicio, se limpiaron para evitar posibles errores en la medición y se pesaron con una precisión de 0,0001g. Estas probetas se almacenaron en un desecador luego de ser pesadas para de este modo evitar su oxidación.

3.3 Etapa 3: Ensayos de oxidación cíclica

Los ensayos de oxidación a elevada temperatura se desarrollan mediante un proceso de subidas y bajadas alternas de temperatura, donde cada subida y bajada representa un ciclo. De modo que, un ciclo consta de una hora, de la cual 50 minutos son de sostenimiento a la temperatura de trabajo y 10 minutos de enfriamiento.

Los ensayos de oxidación cíclica fueron realizados a 600 y 700 grados Celsius a un tiempo de exposición de 500 horas continuas de trabajo. Las probetas fueron retiradas en los siguientes ciclos: 5, 10, 25, 50, 100, 150, 200 y 500. Para estos ciclos se retiran todas las probetas del horno y se registra su peso. Luego, se ingresan al horno extrayendo cuatro de estas que serán encapsuladas en baquelita y almacenadas en un desecador para un posterior análisis metalográfico. Los ensayos fueron realizados en el laboratorio de metalografía de la facultad de ingeniería mecánica de la Universidad Tecnológica de Pereira.

3.4 Etapa 4: Análisis de resultados

Terminada la prueba de oxidación cíclica y teniendo el registro de la ganancia o pérdida de peso de las probetas se procede a realizar un análisis estadístico de esta, para lo cual se construyen gráficas de ganancia de peso contra tiempo de exposición para cada una de las temperaturas con el fin determinar la cinética de oxidación y por ende la velocidad de la misma en las muestras. También, se trabajó una caracterización metalográfica de los aceros para determinar cambios en la microestructura luego de ser expuestos a las diferentes temperaturas.

Para el análisis de la capa de óxido se utiliza la técnica microscopía de barrido electrónico (SEM). Para esto, se preparan las muestras metalográficamente con lijas de carburo de silicio No. 80, 100, 220, 400, 600, 1000 y paño, hasta tenerlas en brillo espejo, lo que permitirá observar la sección transversal de las probetas y determinar el espesor de la capa de óxido y sus características. Se analizará una probeta de cada material, temperatura y ciclos mencionados anteriormente.

3.5 Etapa 5: Elaboración del documento de investigación

Se preparó la presentación donde se muestran los datos, resultados y conclusiones finales del proyecto. Además, con los datos obtenidos mediante las pruebas, se realizó un análisis y se concluyó el efecto de la oxidación sobre los tres materiales al estar expuestos a temperaturas

elevadas teniendo en cuenta las características de los aceros. También, se analizaron aceros con y sin modificación superficial para conocer el efecto de recubrimientos protectores como el níquel-cromo en su resistencia a la oxidación.

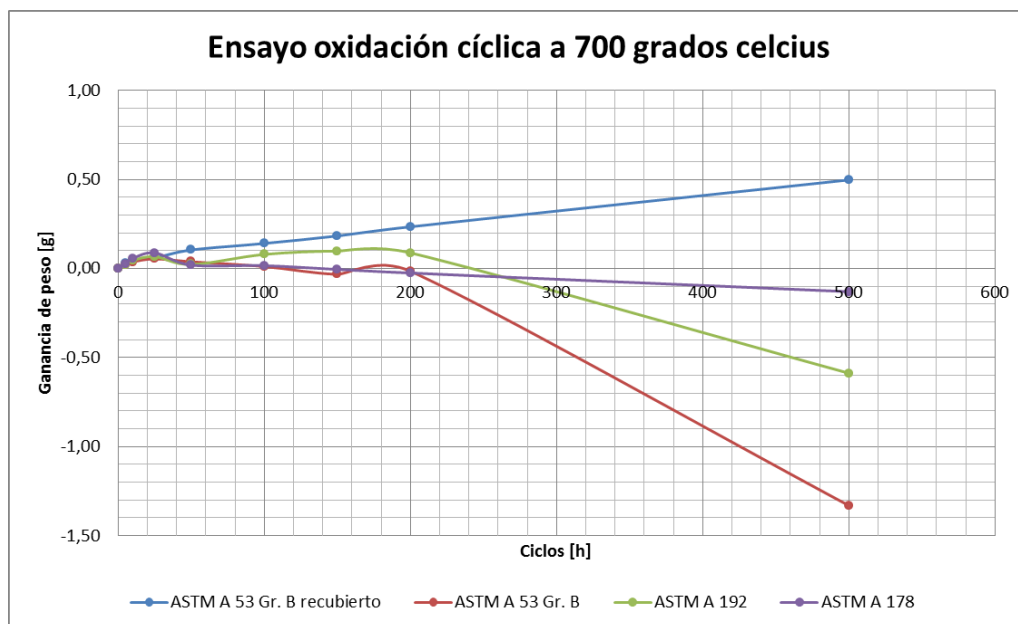
4. RESULTADOS

4.1 Oxidación cíclica – cinética de crecimiento de los óxidos

En los ensayos de oxidación cíclica se estudia la ganancia de peso aumenta con la temperatura y el aumento del tiempo de exposición. El anexo 1, muestra todos los datos obtenidos durante los ensayos de oxidación cíclica.

La figura 5 muestra las curvas de velocidad de crecimiento de los óxidos para una temperatura de 700 grados Celsius, en esta se puede evidenciar que el acero desnudo pierde masa como consecuencia del desprendimiento de una capa de óxido con poca fuerza de adhesión sobre la superficie del acero, mientras que las muestras recubiertas ganaron masa debido a la formación de una capa de óxido compacta y adherida al recubrimiento.

Figura 5. Gráfica de ganancia de peso Vs. Tiempo de exposición para el ensayo de oxidación cíclica a 700 grados celsius



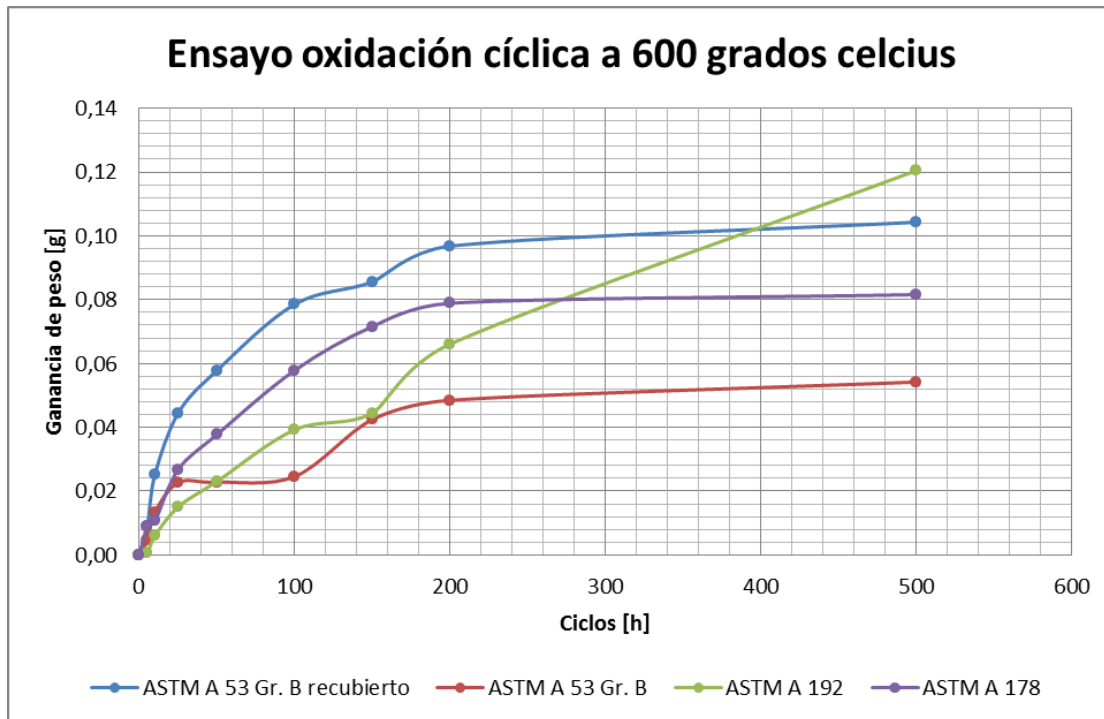
Fuente: el autor

En este ensayo las probetas de acero ASTM A 53 grado B recubiertas con Ni-Cr presentaron buen aspecto superficial durante toda la prueba, la capa de óxido formada sobre dichas probetas es compacta y presenta buena cohesión con la superficie del material. En la figura 5 se puede observar que la velocidad de oxidación para el acero ASTM A 53 grado B se aproxima a la ley lineal.

El acero ASTM A 53 grado B en estado de suministro para estas mismas condiciones presenta una ganancia de peso cercana a cero hasta los primeros 100 ciclos, la capa de óxidos formada sobre la superficie de este material presenta grietas lo que permitió que se desprendiera dejando el material desnudo y como consecuencia la pérdida notable de peso que desciende hasta aproximadamente 1.3 g. Un caso similar se presenta en con los aceros ASTM 192 y ASTM 178 (Figura 5), las probetas ensayadas para estos materiales presentan una ganancia de peso mínima hasta los 200 ciclos, la capa de óxido formada en los primeros ciclos no tenía características protectoras por lo que mostraba grietas y posterior desprendimiento de la misma, permitiendo la oxidación interna del sustrato y pérdida de este.

La figura 6 muestra las curvas de velocidad de crecimiento de los óxidos para una temperatura de 600 grados Celsius. Para estas condiciones las muestras ensayadas ganaron masa debido a la formación de una capa de óxido.

Figura 6. Gráfica de ganancia de peso Vs. Tiempo de exposición para el ensayo de oxidación cíclica a 600 grados celsius



Fuente: el autor

En la figura 6 se puede observar la ganancia de masa para el acero ASTM A 53 Gr. B recubierto Ni-Cr, la cual se aproxima a la ley logarítmica, donde el incremento de masa más significativa sucede hasta los 100 ciclos, para un tiempo de exposición mayor a los 100 ciclos la ganancia de peso se estabiliza. Un comportamiento similar a este sucede con el aumento de peso para el acero ASTM A 178, en este caso el incremento de peso en función del tiempo el logarítmico.

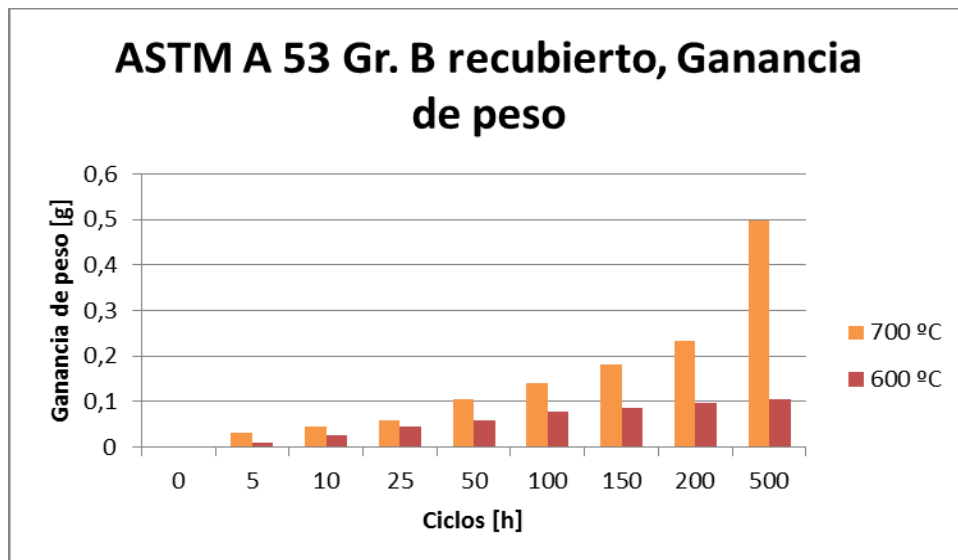
La ganancia de peso para el acero ASTM A 53 Gr. B sin recubrimiento sucede en dos etapas como se muestra en la figura 5. Las muestras aumentaron su peso hasta un tiempo de exposición de 25 ciclos donde se estabilizó hasta llegar a los 100 ciclos, luego este incrementa considerablemente hasta los 200 ciclos, después presenta una ganancia cercana a cero hasta los 500 ciclos.

La ganancia de peso para el acero ASTM A 192 también aumenta con el tiempo de exposición, pero en este caso no se estabiliza, para los primeros ciclos se presenta una velocidad de crecimiento de los óxidos parabólica con una ganancia de peso cercana a cero, donde el crecimiento de la capa de óxidos corresponde a un comportamiento controlado por la difusión en estado sólido, mientras que para un tiempo de exposición mayor a los 100 ciclos la velocidad de crecimiento de los óxidos tiende a un comportamiento lineal. Es decir, el comportamiento de la ganancia de peso para el acero ASTM A 192 a 600 grados Celsius corresponde a un comportamiento para-lineal.

4.1.1 Comparación de los ensayos realizados a 600 y 700 grados Celsius

Las figuras 7, 8, 9 y 10 muestran una comparación de ganancia de peso en los ensayos realizados a 700 y 600 grados Celsius para cada material. El aumento en la temperatura contribuye a un aumento en la difusión en estado sólido, por lo cual se obtiene mayor espesor en la capa de óxido que se manifiesta como mayor ganancia de peso.

Figura 7. Comparación de ganancia de peso Vs. Tiempo de exposición para el acero ASTM A 53 Gr. B recubierto, para temperaturas de 700 y 600 °C

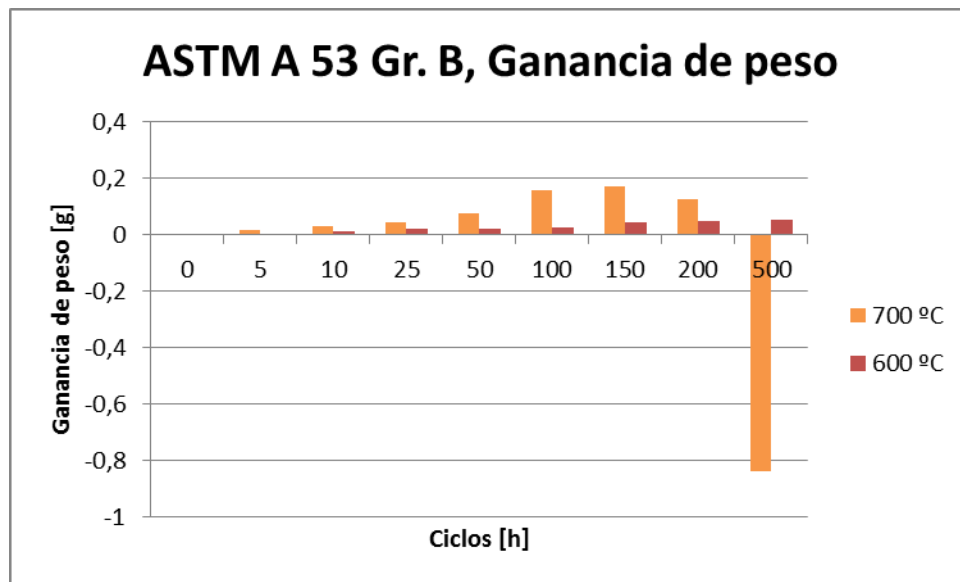


Fuente: el autor

De acuerdo a la figura 7, la ganancia de peso para el acero ASTM A 53 Gr. B recubierto es más rápida a 700 grados Celsius alcanzando un valor aproximado de 0.5 g, mientras que para 600 grados Celsius el valor máximo de ganancia de peso a 500 ciclos es de 0.1 g.

La figura 8 muestra la comparación de ganancia de peso para el acero ASTM A 53 grado B para los ensayos realizados a temperaturas de 600 y 700 grados celsius.

Figura 8. Comparación de ganancia de peso Vs. Tiempo de exposición para el acero ASTM A 53 Gr. B, para temperaturas de 600 y 700 grados celsius

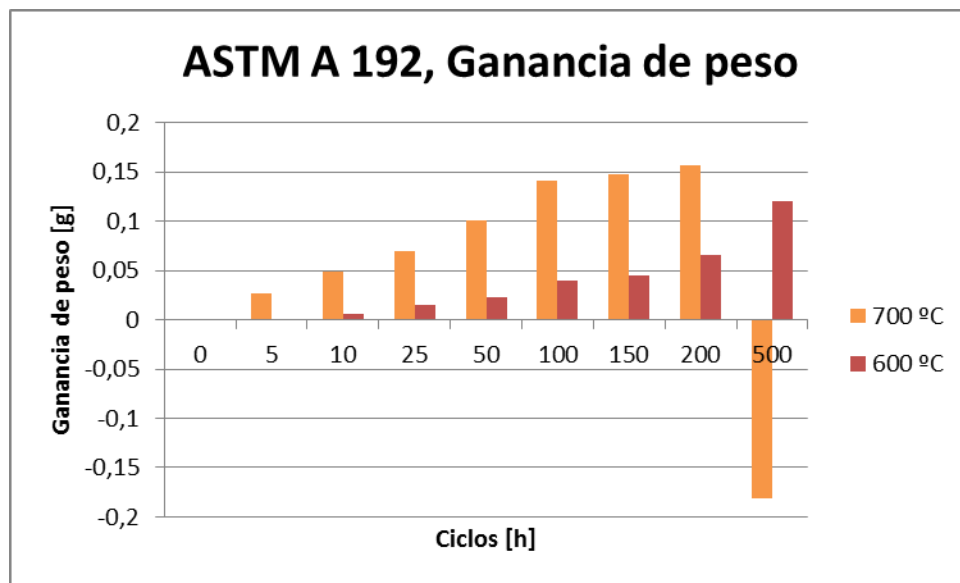


Fuente: el autor

La figura 8 muestra que a 600 grados Celsius tiene valores muy cercanos a cero donde para el tiempo máximo de exposición fue aproximadamente de 0.05 g. Para 700 grados Celsius la ganancia de peso también son valores pequeños, aunque a partir de los 150 ciclos las muestras presentaron una pérdida de peso registrando una disminución en su peso original de 0.8 g para un tiempo de exposición de 500 ciclos.

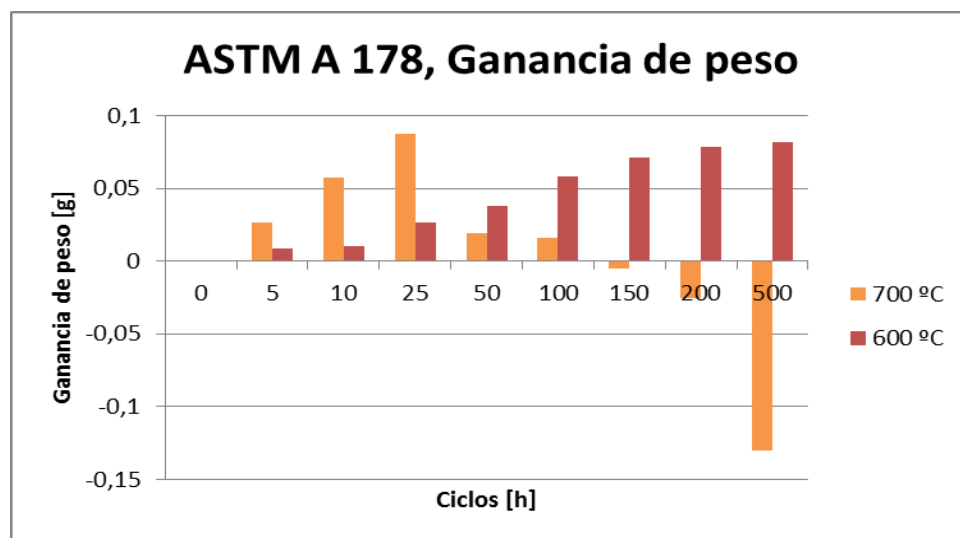
A continuación se muestran las figuras 9 y 10 en las cuales se puede observar la ganancia de peso para los aceros ASTM A 192 y A 178 para temperaturas de 600 y 700 grados celsius.

Figura 9. Comparación de ganancia de peso Vs. Tiempo de exposición para el acero ASTM A 192, para temperaturas de 700 y 600 grados Celsius



Fuente: el autor

Figura 10. Comparación de ganancia de peso Vs. Tiempo de exposición para el acero ASTM A 178, para temperaturas de 700 y 600 grados Celsius



Fuente: el autor

Las figuras 9 y 10 muestran la ganancia de peso a 700 y 600 grados Celsius para los aceros ASTM A 192 y ASTM A 178 respectivamente. El comportamiento para estos dos aceros es similar, se presenta una velocidad de oxidación mayor a 700 que a 600 grados Celsius. Sin embargo, esta ganancia a 700 grados Celsius solo aumenta hasta los 150 y 200 ciclos. Para estos ciclos la capa de óxido formada sobre la superficie del material era muy gruesa y presentaba porosidades lo que permitió que se formaran grietas y por lo tanto el desprendimiento de la capa de óxido. Así, para 500 ciclos se presentó una pérdida de peso significativa para estos dos materiales.

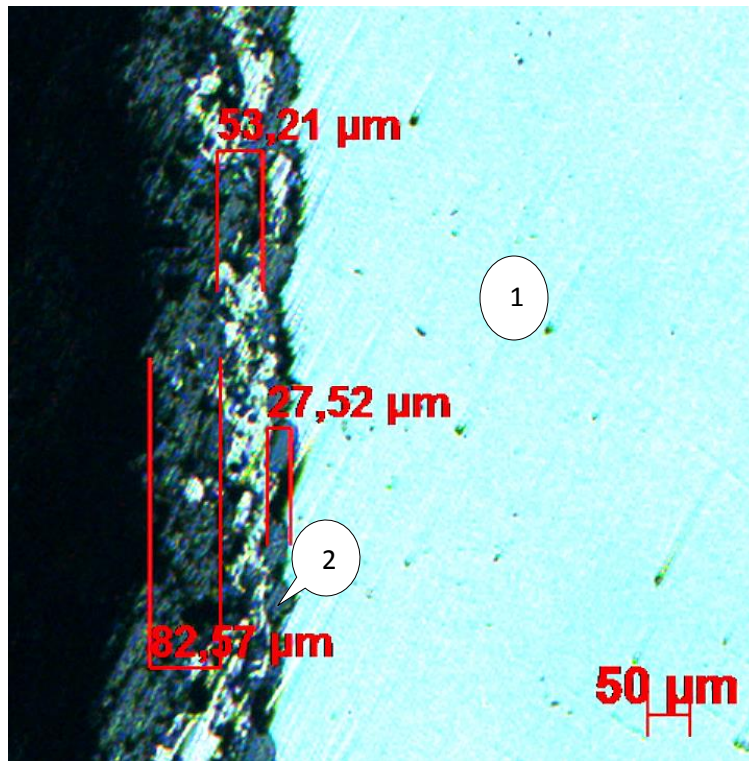
4.2 Análisis de la sección transversal de las muestras oxidadas

Por medio del uso de la técnica de microscopía óptica convencional, se procedió a observar el crecimiento de las capas de óxido y espesor de las películas, así como la evolución del fenómeno de oxidación cíclica.

En las siguientes imágenes se muestra la sección transversal de las probetas ensayadas con el fin de observar la capa de óxido formada sobre la superficie del material para las diferentes temperaturas y tiempos de exposición.

La figura 11 muestra la sección transversal de una muestra de acero ASTM A 53 grado B recubierto con Ni-Cr a una temperatura de 600 grados Celsius y 25 ciclos. El marcador 1 hace referencia al substrato. El marcador 2 hace referencia a la capa rociada térmicamente de Ni-Cr la cual presenta un espesor de 27,52 μm . seguida a esta aparecen dos capas de óxidos con espesores de 53,21 μm y 82,57 μm . En esta figura también se puede observar que la capa de óxidos presenta porosidades.

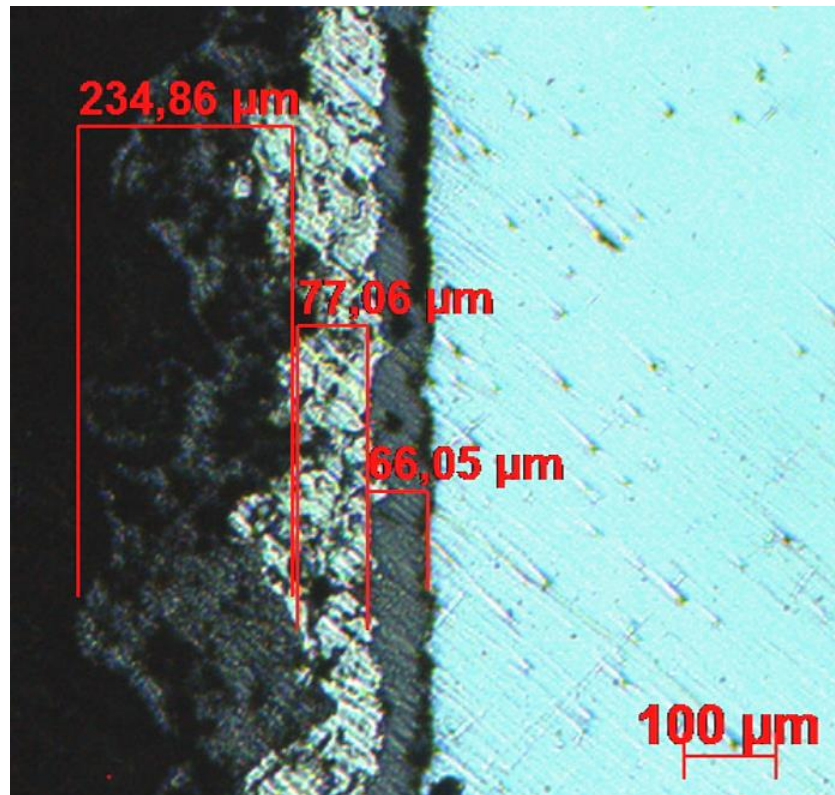
Figura 11. Acero ASTM A 53 Gr. B recubierto con Ni-Cr a 600 grados Celsius y 25 ciclos



Fuente: el autor

En la figura 12 se muestra la sección transversal de una muestra de acero ASTM A 53 grado B recubierto con Ni-Cr a una temperatura de 600 grados Celsius y tiempo de exposición de 500 ciclos, en esta figura se puede observar que la capa de Ni-Cr rociada térmicamente tiene un espesor aproximadamente de 66 μm procedida de dos capas irregulares de óxidos de espesores de 77,06 μm y 234,86 μm . De acuerdo a estas dos figuras (figura 11 y 12) se puede observar que la capa de óxido aumenta de espesor con el tiempo de exposición.

Figura 12. Acero ASTM A 53 Gr. B recubierto con Ni-Cr a 600 grados Celsius y 500 ciclos

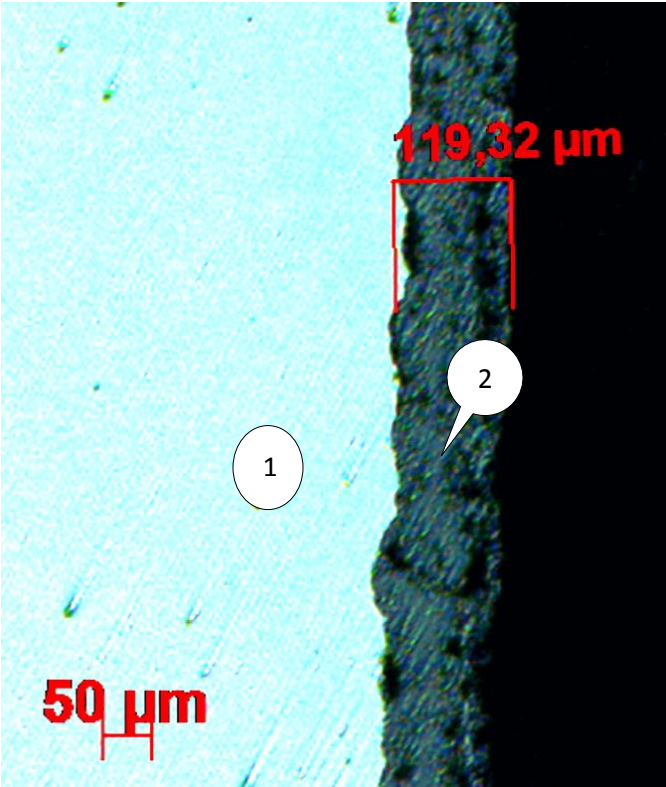


Fuente: el autor

Las siguientes figuras muestran la sección transversal de las probetas de acero ASTM A 53 grado B con el fin de observar el crecimiento de la capa de óxido formada sobre este material para una temperatura de 600 grados Celsius y diferentes tiempos de exposición.

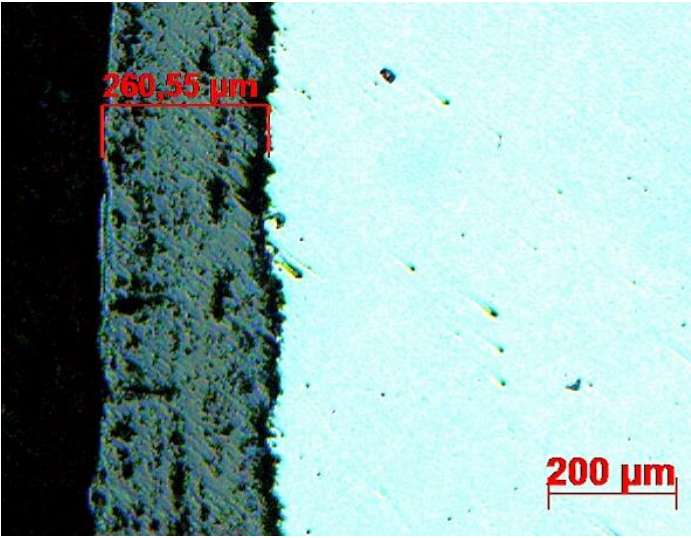
La figura 13 muestra la sección transversal de una muestra de acero ASTM A 53 grado B a temperatura de 600 grados Celsius y 100 ciclos. El marcador 1 hace referencia al substrato, el marcador 2 hace referencia la película de óxido formada sobre la superficie del material la cual tiene un espesor de 119,32 μm . En esta figura se puede observar que la capa de óxido presenta defectos tipo poros.

Figura 13. Acero ASTM A 53 Gr. B a 600 grados Celsius y 100 ciclos



Fuente: el autor

Figura 14. Acero ASTM A 53 Gr. B a 600 grados Celsius y 500 ciclos

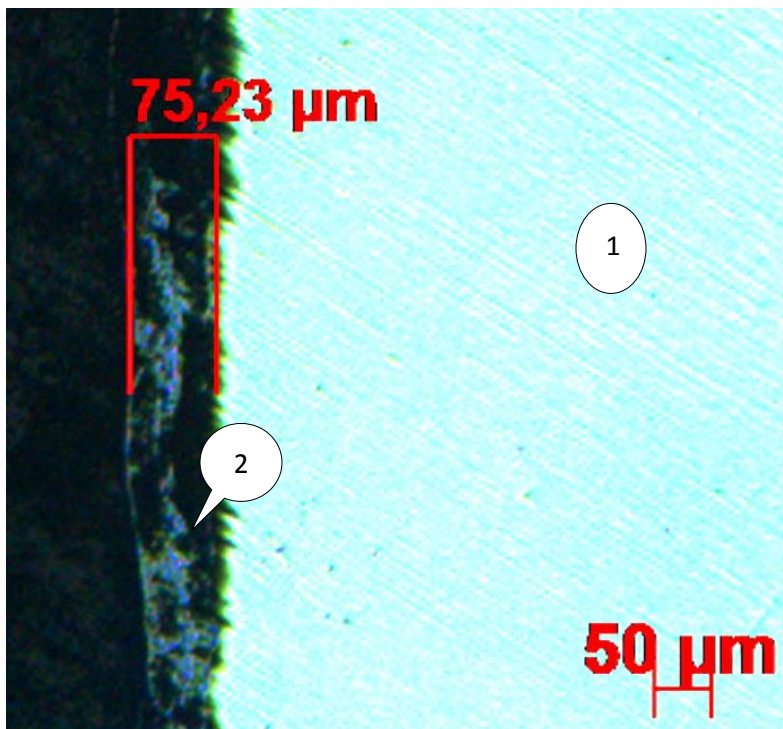


Fuente: el autor

La figura 14 corresponde a una probeta de acero ASTM A 53 grado B para un tiempo de exposición de 500 ciclos y una temperatura de 600 grados Celsius, en la figura se puede ver que el espesor de la capa de óxido es de 260,55 μm . La película de óxido es compacta, sin embargo se presentan defectos tipo poros.

A continuación, las imágenes que se muestran corresponden a la sección transversal de las muestras de acero ASTM A 192 ensayadas a temperatura de 600 grados Celsius y para tiempos de exposición entre 25 y 500 ciclos.

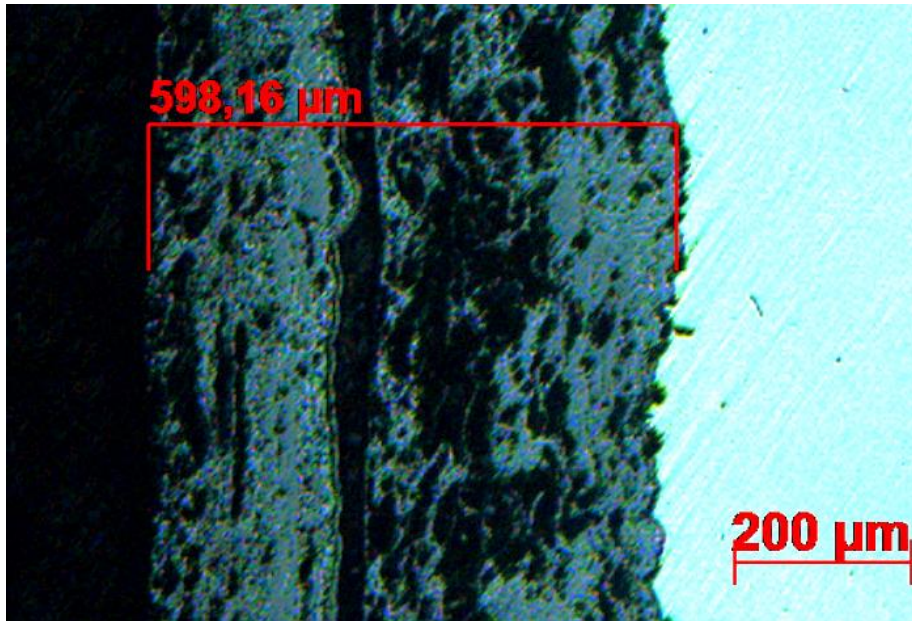
Figura 15. Acero ASTM A 192 a 600 grados Celsius y 25 ciclos



Fuente: el autor

En la figura 15, el marcador 1 hace referencia al material del sustrato, el marcador 2 corresponde a la capa de óxido la cual alcanza un espesor de 75,23 μm , la película de óxido presenta porosidades.

Figura 16. Acero ASTM A 192 a 600 grados Celsius y 500 ciclos

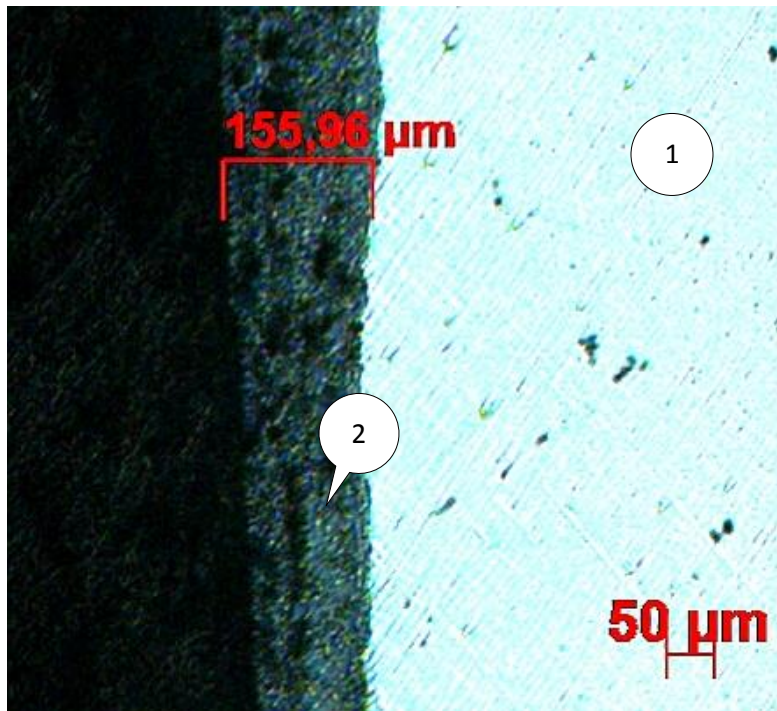


Fuente: el autor

La capa de óxido formada en la superficie de las muestras de acero ASTM A 192 para tiempo de exposición de 500 ciclos y 500 grados Celsius alcanza valores de 598,16 μm , la película de óxidos presenta defectos tipo poros y grietas (figura 16)

Las siguientes figuras muestran la sección transversal de las probetas de acero ASTM A 178 con el fin de observar el crecimiento de la capa de óxido formada sobre este material para una temperatura de 600 grados Celsius y diferentes tiempos de exposición.

Figura 17. Acero ASTM A 178 a 600 grados Celsius y 25 ciclos



Fuente: el autor

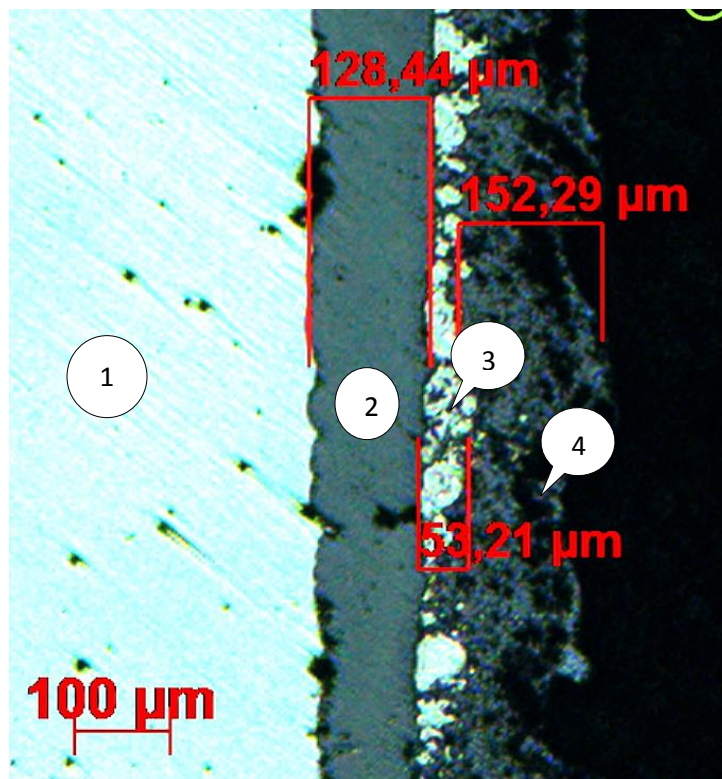
La figura 17 corresponde a la sección transversal del acero ASTM A 178 a una temperatura de 600 grados Celsius y 25 ciclos, el marcador 1 hace referencia al sustrato, el marcador 2 hace referencia a la capa de óxido cuyo espesor es de 155,96 μm . Como se puede ver en esta figura la película de óxido presenta porosidades.

En las figuras anteriores se muestra el crecimiento de la capa de óxido para el ensayo realizado a 600 grados Celsius, en las cuales se puede corroborar que el crecimiento de esta capa depende del tiempo de exposición, donde a 25 ciclos las capas de óxido sobre la superficie del material es muy delgada, la cual va creciendo a medida que el tiempo de exposición aumenta.

A continuación se muestran las imágenes de la sección transversal de las probetas ensayadas a 700 grados Celsius, donde se podrá seguir el crecimiento de la capa de óxido para estas condiciones.

La figura corresponde a la sección transversal de una muestra de acero ASTM A 53 grado B con recubrimiento de Ni-Cr ensayada cíclicamente a 700 grados Celsius y 25 horas, en esta imagen se puede identificar cuatro zonas, donde el marcador 1 hace referencia al metal base, el marcador 2 a la capa rociada térmicamente de Ni-Cr, el marcador 3 a una película de óxidos de cromo (Cr_2O_3) y níquel (Ni_2O_3), el marcador 4 a una capa de óxido de hierro (Fe_2O_3). Las capas de óxidos formadas son irregulares las cuales presentan defectos tipo poros.

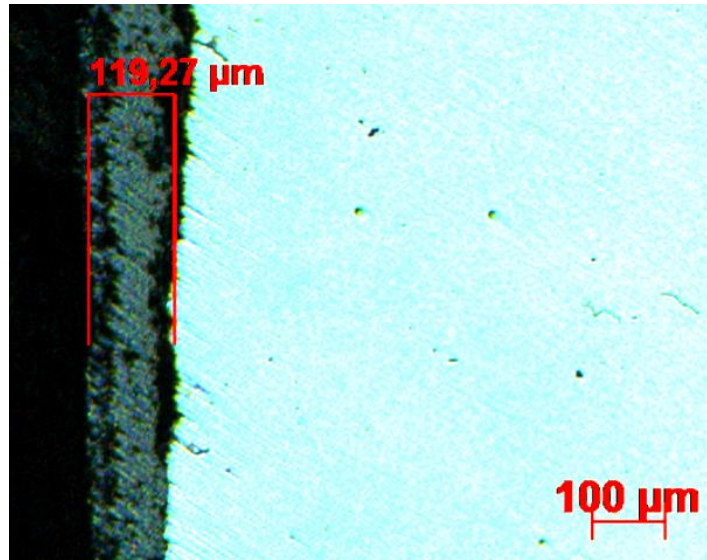
Figura 18. Acero ASTM A 53 Gr. B recubierto con Ni-Cr a 700 grados Celsius y 25 ciclos



Fuente: el autor

La siguiente imagen (figura 19) corresponde a la sección transversal del acero ASTM A 53 grado B ensayado a 700 grados Celsius y 25 ciclos. En esta figura se puede apreciar que la capa de óxido tiene un espesor de 119,27 µm, además la película de óxidos presenta porosidades.

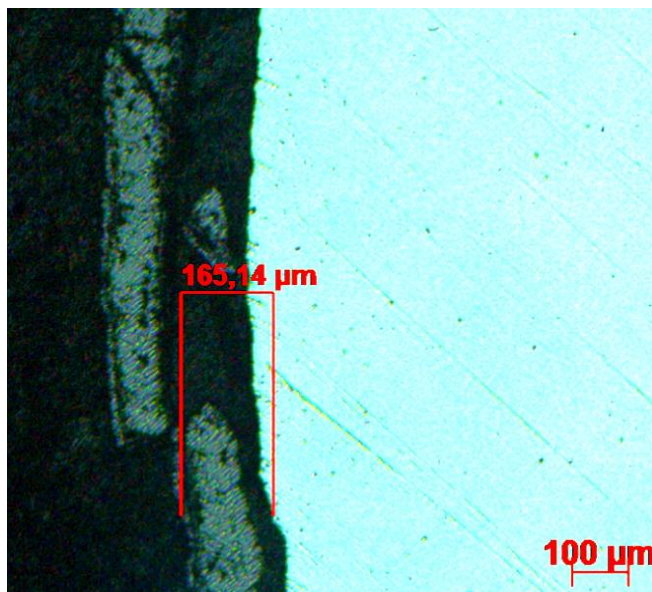
Figura 19. Acero ASTM A 53 Gr. B a 700 grados Celsius y 25 ciclos



Fuente: el autor

La figura 20 corresponde a la sección transversal del acero ASTM A 53 grado B para una temperatura de 700 grados Celsius y un tiempo de exposición de 500 ciclos. La capa de óxido tiene valores aproximados a los 165 μm , también se puede ver que la capa de óxido presenta diferentes tipos de defectos como lo son las grietas y porosidades.

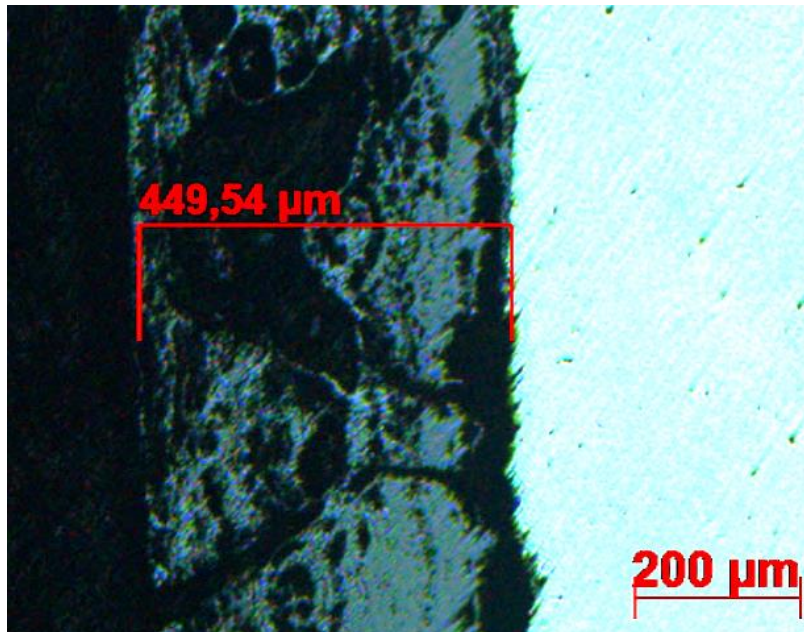
Figura 20. Acero ASTM A 53 Gr. B a 700 grados Celsius y 500 ciclos



Fuente: el autor

En la figura 21 se puede observar la sección transversal de una muestra de acero ASTM A 192 ensayada cíclicamente a 700 grados ciclos durante 500 horas en la cual se aprecia la capa de óxido con un espesor de 449,54 μm . La película de óxido presenta diferentes tipos de defectos como grietas y porosidades.

Figura 21. Acero ASTM A 192 a 700 grados Celsius y 500 ciclos



Fuente: el autor

En las figuras 18, 19, 20 y 21 se puede observar el crecimiento de la capa de óxido para el ensayo realizado a 700 grados Celsius, en estas se puede ver como el espesor de la capa de óxidos aumenta con el tiempo de exposición. Para los primeros ciclos aparece una capa de óxidos delgada, y a medida que aumenta los ciclos esta capa va aumentando de espesor. Para 100 ciclos la capa de óxido presenta grietas y porosidades lo que permite que esta capa se desprenda provocando la oxidación de los substratos y formándose nuevos óxidos sobre la superficie del material. Así, para 500 ciclos y 700 grados Celsius las probetas presentaron una pérdida de masa.

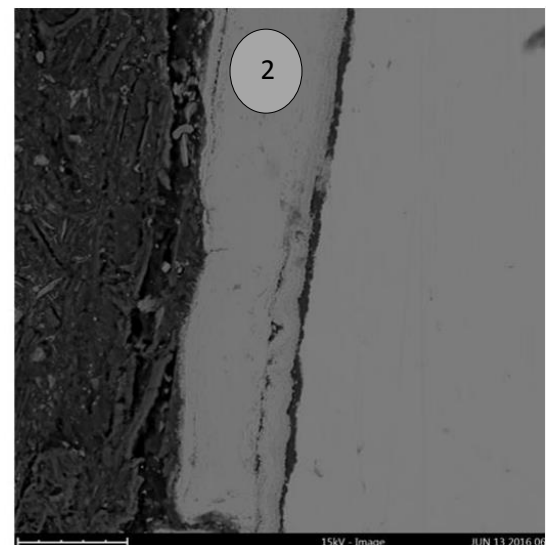
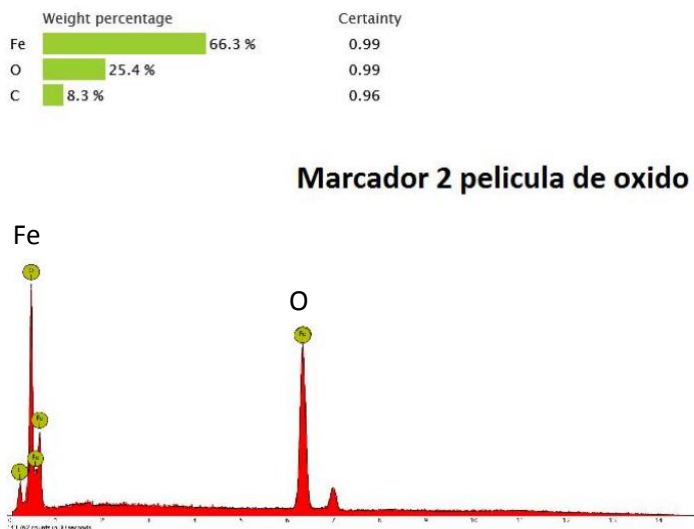
En las imágenes anteriores se ratifica lo dicho en el análisis gravimétrico de las muestras oxidadas, la velocidad de oxidación depende de la temperatura y del tiempo de exposición, donde para 700 grados Celsius la velocidad de formación de óxidos es mayor que a 600 grados Celsius.

Se puede decir que el agrietamiento de la capa de óxido se debe principalmente al choque térmico producido por los ciclos de calentamiento y enfriamiento debido a las características del ensayo, como consecuencia se produjo la fractura de la capa de óxido dejando expuesto el sustrato permitiendo la oxidación interna de este.

4.3 Análisis por microscopía electrónica de barrido SEM

Por medio de la técnica SEM se realizó un análisis de para determinar la composición química y la morfología de las capas de óxidos formadas. Estos resultados se muestran en las siguientes ilustraciones

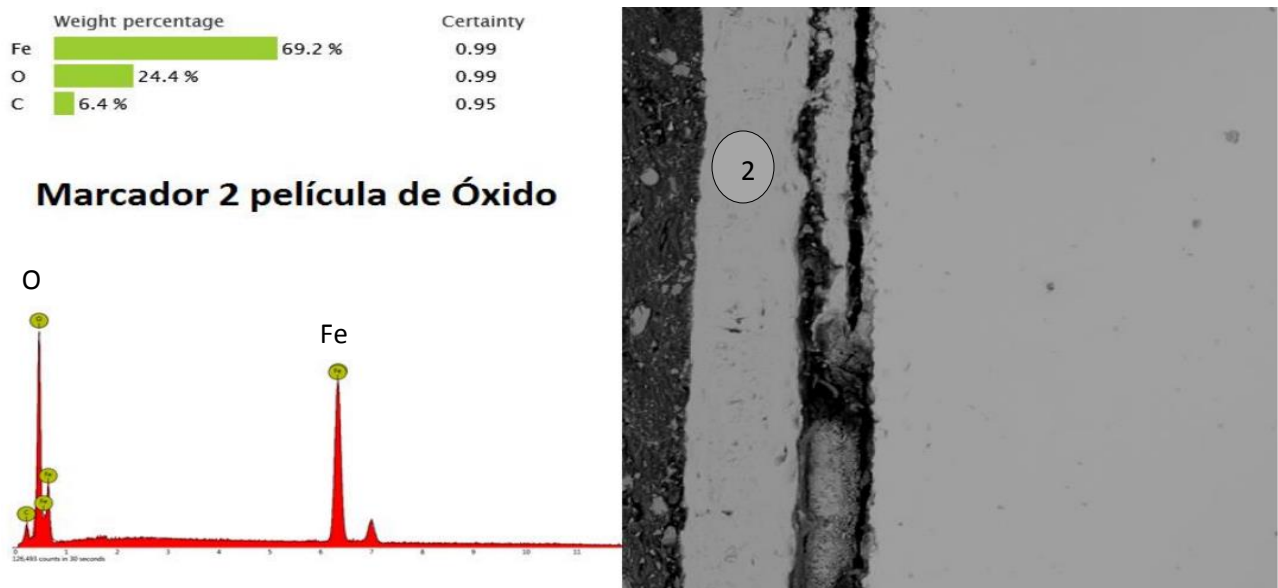
Figura 22. ASTM A 53 Gr. B 5 ciclos y 600°C



Adaptado de [19]

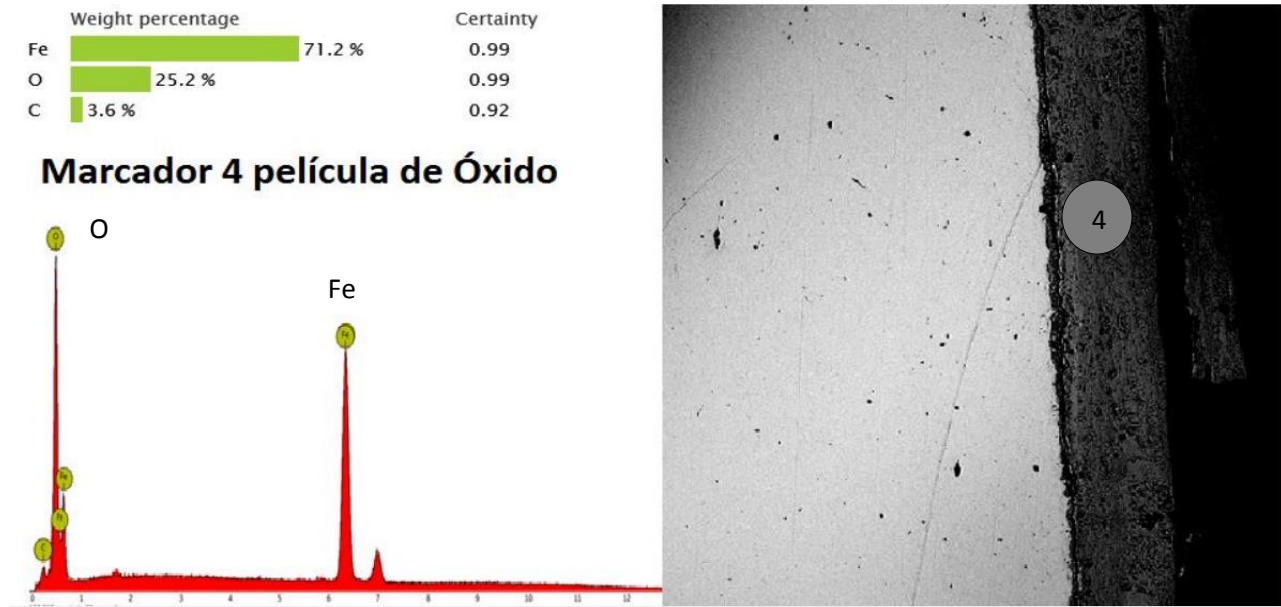
Como se observa en la imagen SEM en este punto y por las composiciones químicas, se puede notar la película de óxido formada durante los cinco primeros ciclos del ensayo realizado a 600 grados Celsius.

Figura 23. ASTM A 53 Gr. B 25 ciclos y 600°C



Adaptado de [19]

Figura 24. ASTM A 53 Gr. B 50 ciclos y 600°C



Adaptado de [19]

De acuerdo a la composición química de los puntos de análisis, se puede observar que el marcador se encuentra en la película de óxido. En las imágenes anteriores se observa que la capa de óxido aumenta con el incremento del tiempo de exposición. También, a medida que aumenta el tiempo de exposición del material en el ensayo, gana elementos como Fe y O.

Morfológicamente las probetas ensayadas a 600 grados Celsius evidencian una capa de óxido constituida principalmente por hierro y oxígeno los cuales tienden a formar compuestos de óxidos de hierro. Las películas de óxidos presentan defectos tipo poros y grietas debilitando la capa y haciéndola menos protectora.

5. CONCLUSIONES

La corrosión es un peligro latente, por lo tanto en la selección de los materiales de construcción de las calderas se requiere evaluar diferentes variables como la temperatura a la cual comienza la oxidación y degradación del material. Por lo tanto se puede considerar la temperatura límite de oxidación del material como la máxima de servicio y como factor para la elección del material de construcción de las tuberías de caldera. De acuerdo al desarrollo del presente trabajo la temperatura límite de oxidación para los materiales ensayados es de alrededor de los 600 grados Celsius, mostrando un buen comportamiento del material y de la capa de óxidos la cual está controlada por difusión en estado sólido a esta temperatura.

El ensayo de oxidación cíclica a 600 grados Celsius presenta una ganancia de peso en todo el intervalo de medición, es decir, las muestras ensayadas a 600 grados Celsius presentaron una capa estable de óxidos protectora de magnetita (Fe_3O_4) la cual ayuda a prevenir la corrosión.

Las muestras ensayadas a 700 grados Celsius presentaron una capa de óxidos la cual no era protectora. Debido a la diferencia de los coeficientes de dilatación térmica de los óxidos y del sustrato, también el choque térmico producido por el proceso de calentamiento y enfriamiento debido al ensayo de oxidación cíclica se generan tensiones causando que la capa de óxido se agriete y desescame dejando el sustrato desnudo permitiendo la corrosión del mismo.

Por otro lado, las muestras recubiertas con Ni-Cr por rociado térmico, presentaron capas de óxido protectoras, sin embargo, la velocidad de oxidación a 700 grados Celsius es mayor a la velocidad de oxidación a 600 grados Celsius para un mismo tiempo de exposición, lo cual se evidencia en la ganancia de peso de las muestras.

El espesor de las capas de Ni-Cr rociadas térmicamente sobre el acero ASTM A 53 grado B oscila entre 27,52 y 128,44 μm . Las películas presentan defectos tipo poros como lo indica el

análisis por medio de la técnica de microscopia óptica convencional. Sin embargo, el recubrimiento incrementó la resistencia a la oxidación en condiciones cíclicas, evitando el desprendimiento de la película de óxidos y la aceleración del proceso corrosivo.

Los parámetros que controlan el proceso de oxidación a temperaturas elevadas para los tres aceros ensayados son la temperatura y el tiempo de exposición, de donde se deduce que al incrementar estos dos parámetros, aumenta el espesor de las películas de óxido y por lo tanto incrementa la velocidad de oxidación.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Higuera-Hidalgo, V., Belzunce-Varela, F. J., & Riba-López, J. (2005). Oxidación cíclica de un acero refractario AISI 310 a alta temperatura en atmósferas con contenidos de oxígeno variables. *Revista de Metalurgia*, 41(3).
- [2] Zurek, E. Wessel, L. Niewolak, F. Schmitz, T. Kern, L. Singheiser. (2004). Anomalous temperature dependence of oxidation kinetics during steam oxidation of ferritic steels in the temperature range 550–650 °C. *Corrosion Science* 46, Pág. 2301–2317.
- [3] J. Ávila, J. Genesca. (1996). Más allá de la herrumbre. Fondo de cultura económica. México.
- [4] Fundamentos de corrosión y protección. Tipos de corrosión. (s.f.) Recuperado de https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm12/fcm12_4.html
- [5] Avner, Sydney H. Introducción a la metalurgia física. Segunda edición. México, DF. México: Mc Graw-Hill
- [6] Corrosión. (s.f.) Recuperado de <http://www.cursos.maximatec.com/downloads/Corrosion2.pdf>
- [7] MARTÍNEZ, Villafañe. CHACÓN, Nava. GAONA, Tiburcio. ALMERAYA, Calderón. GONZÁLEZ, Rodríguez. Oxidación en alta temperatura. Pág. 3.
- [8] Primer Encuentro Nacional de Corrosión y Protección. Universidad de Antioquia (CESET grupo de corrosión), Universidad Pontificia Bolivariana (centro de investigación para el desarrollo integral), Corrosión en sistemas en generación de vapor, Medellín 1991 .p 1-6.
- [9] Álvarez C, Elvin A & Infanzón C, Daniel. (2009). *Oxidación isotérmica y cíclica del acero ASTM A 335 p 92 a alta temperatura*. (Tesis de pregrado) Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.

[10] ALDERETES, CARLOS. (2016) Calderas a bagazo. Proyecto, operación y mantenimiento. Argentina.

[11] Diagrama De Ellingham. (2015, Junio) recuperado de <http://www.kirike.ninja/diagrama/diagrama-de-ellingham.html>

[12] MONTES R, M. (2007). Estudio teórico termodinámico y cinético de la oxidación a altas temperaturas de aleaciones binarias. Instituto politécnico nacional, México, D.F.

[13] MONTES R, M. (2008). Oxidación a altas temperaturas de aleaciones binarias a base de cobre. Instituto politécnico nacional, México, D.F.

[14] PEÑA B, D. VÁSQUEZ Q, C. (2011). Study of High-Temperature Oxidation of Modified 9Cr-1Mo Steel. Ingeniería y Universidad. Bogotá D.C.

[15] Lai G. Y. (1990). High temperature corrosion of engineering alloys. ASM International. USA. Pag. 222-265.

[16] Shreir, L.S. Jarmon, R.A. Burstein, G.T. (2000). CORROSION, Volumen 1. Metal/Environment Reactions, Third edition.

[17] CALLISTER, William D. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Vol 2. Pág. 598-600.

[18] PHIONE Limited. Tubería de acero soldada y sin costura, negra y de inmersión en caliente, con recubrimiento de zinc de acuerdo al estándar ASTM A 53/A 53M. Disponible en: <http://www.spanish.phione.co.uk/products/pipes/a-53>

[19] CHANGZHOU RUIYUAN STEEL TUBE CO., LTD. High Pressure Seamless Boiler Tubes ASTM A192 For Petro-Chemical Industrial. Disponible en: <http://www.carbonsteelseamlesstube.com/sale-4425360-high-pressure-seamless-boiler-tubes-astm-a192-for-petro-chemical-industrial.html>

- [20] PHIONE Limited. Tubos sin costura de acero al carbono para calderas con alta presión de servicio de acuerdo al estándar ASME/ASTM A 192/A 192M. Disponible en: <http://www.spanish.phione.co.uk/products/tubes/a-192>
- [21] TORICH INTERNATIONAL CO., LTD. ASTM A178/ A178M Welded Carbon Manganese Steel Tube For Boiler / Superheater. Disponible en: <http://www.precision-steeltube.com/sale-3685469-astm-a178-a178m-welded-carbon-manganese-steel-tube-for-boiler-superheater.html>
- [22] PHIONE Limited. Tubos soldados por resistencia Eléctrica (ERW) de acero al carbono y carbono-manganeso para calderas y recalentadores de acuerdo al estándar ASME/ASTM A 178/A 178M. Disponible en: <http://www.spanish.phione.co.uk/products/tubes/a-178>
- [23] Bastidas M, Arnold & Arroyave E, Luis. (2016, Junio). *Diseño y construcción de un mecanismo para pruebas de oxidación cíclica en la facultad de ingeniería mecánica*. (Tesis de pregrado) Universidad Tecnológica de Pereira. Pereira, Colombia.
- [24] L. Pawlowski. (2008). The science and engineering of thermal spray coatings. Second edition. John Wiley and Sons. Chichester. U.K.
- [25] N. Cinca, C. Camello, J. Guilemany. (2013). An overview of intermetallics research and application: Status of thermal spray coatings. Journal of Materials Research and Technology 2: Issue 1: 75-86.
- [26] R. Trevisan, C. Lima. (2002). *Aspersao Termica Fundamentos E Aplicacoes*. Editorial Artliber. Sao Paulo – Brasil.
- [37] J. Ellor, W. Young, J Repp.(2004). Thermally Sprayed Metal Coatings to Protect Steel Pilings: Final Report and Guide. WASHINGTON, D.C.
- [28] J. Marulanda, B. Posada, D. Gamboa. (2007). Protección contra la corrosión por sales fundidas de un acero al carbono por rociado térmico. Scientia et Technica. N° 36, Septiembre. Universidad Tecnológica de Pereira.
- [29] EPRI- Carbon Steel Handbook. Report 1014670, March 2007, USA.

[30] ASME Boiler and Pressure Vessels code. Section I/II/V/IX. Publicado por: The American Society of Mechanical Engineers, NY, 2010.

7. ANEXOS

Anexo 1. Datos oxidación cíclica a 700 grados Celsius

700 °C		CICLOS									
Probeta		0	5	10	25	50	100	150	200	500	
ASTM A 53	1	3,5842	3,6072	3,6235	3,6398	E	E	E	E	E	
	2	3,3671	3,3875	3,4059	3,4243	3,4573	3,5272	E	E	E	
	3	3,6782	3,6998	3,7186	3,7373	3,7789	P	P	P	P	
	4	3,2863	3,3069	3,3228	3,3387	3,3720	3,4425	3,4585	3,5065	E	
	5	3,4686	3,4898	3,5065	3,5231	3,5555	3,6286	3,6453	3,6934	2,2134	
	6	2,6420	2,6591	2,6723	2,6854	2,7158	2,7971	2,8113	2,7682	1,8010	
ASTM A 53 RECUBIERTO		7	3,6580	3,7015	3,7139	3,7263	3,7520	3,7854	3,7944	3,8491	3,8942
		8	2,9853	3,0135	3,0253	3,0371	E	E	E	E	

700 °C		CICLOS									
Probeta		0	5	10	25	50	100	150	200	500	
ASTM A 192	9	2,6781	2,7035	2,7310	2,7584	E	E	E	E	E	
	10	2,1251	2,1450	2,1594	2,1737	2,2008	2,2593	E	E	E	
	11	1,9994	2,0162	2,0364	2,0565	2,0826	2,1198	2,0978	2,0738	0,0000	
	12	2,6236	2,6475	2,6742	2,7008	2,7364	2,8127	2,7599	2,7834	2,7521	
	13	2,4297	2,4564	2,4781	2,4998	2,5305	2,5703	2,5778	2,5865	2,2483	
	14	2,0901	2,1117	2,1344	2,1571	2,1852	2,2559	2,2535	2,2044	1,9465	
ASTM A 53 RECUBIERTO		15	2,8806	2,9121	2,9270	2,9419	2,9750	3,0228	3,0344	3,0944	P
		16	2,9065	2,9340	2,9499	2,9658	3,0067	3,0545	E	E	E

700 °C		CICLOS									
Probeta		0	5	10	25	50	100	150	200	500	
ASTM A 178	17	2,3852	2,4129	2,4602	2,5075	E	E	E	E	E	
	18	2,5112	2,5420	2,5723	2,6025	2,5452	2,3975				
	19	2,3132	2,3414	2,3635	2,3855	2,3182	2,3921	2,3721	2,3620		
	20	2,0509	2,0749	2,1035	2,1320	2,1761	2,1039	2,1060	2,1340	3,1638	
	21	2,2964	2,3224	2,3484	2,3744	2,3422	2,3897	2,3858	2,3049	1,6885	
	22	2,1907	2,2161	2,2443	2,2725	2,1705	2,2529	2,2803	2,2632	1,6310	
ASTM A 53 RECUBIERTO		23	2,9788	3,0115	3,0230	3,0345	3,0529	3,0683	3,0768	3,1291	
		24	2,8361	2,8646	2,8803	2,8960	2,9385	2,9774	2,9892	3,0279	3,1823

Anexo 2. Datos oxidación cíclica a 600 grados Celsius

600 °C		CICLOS								
Probeta		0	5	10	25	50	100	150	200	500
ASTMA 53 RECUBIERTO	1	4,4752	4,4833	4,4892	E	E	E	E	E	E
	2	3,3985	3,4042	3,4103	3,4269	3,4352	3,4478	3,4617	3,4637	3,4754
ASTM A 53	3	3,4589	3,4643	3,4726	3,4858	3,4962	3,5058	3,5187	3,5232	3,5315
	4	3,3820	3,3867	3,3899	3,4055	3,4152	3,4220	3,4358	E	E
	5	2,8479	2,8517	2,8599	2,8670	2,8776	2,8918	2,9024	2,9135	E
	6	3,7469	3,7515	3,7603	3,7696	3,7697	3,7715	3,7894	3,7954	3,8011
	7	3,8177	3,8221	3,8352	3,8401	3,8508	E	E	E	E
	8	2,7981	2,8201	2,8276	E	E	E	E	E	E

600 °C		CICLOS								
Probeta		0	5	10	25	50	100	150	200	500
ASTMA 53 RECUBIERTO	9	3,7346	3,7454	3,7663	3,7887	3,8035	E	E	E	E
	10	3,4530	3,4619	3,4782	3,4975	3,5109	3,5316	3,5386	3,5498	3,5573
ASTM A 192	11	2,3363	2,3397	2,3402	2,3537	2,3596	2,3739	2,3752	E	E
	12	2,3543	2,6095	2,7608	3,3705	2,3764	2,3918	2,4075	2,4203	E
	13	2,2307	2,2312	2,2367	2,2458	2,2538	2,2700	2,2752	2,2968	2,3512
	14	2,0297	2,0301	2,0357	2,0447	2,0503	2,0677	2,0682	2,0936	2,1547
	15	2,8450	2,8489	2,8601	2,8645	2,8712	E	E	E	E
	16	2,2647	2,2698	2,2785	E	E	E	E	E	E

600 °C		CICLOS								
Probeta		0	5	10	25	50	100	150	200	500
ASTMA 53 RECUBIERTO	17	2,8051	2,8102	2,8252	2,8305	2,8386	2,8496	2,8597	2,8712	E
	18	3,2675	3,2702	3,2823	3,3046	3,3124	3,3261	3,3362	E	E
ASTM A 178	19	2,5110	2,5198	2,5217	2,5378	2,5488	2,5689	2,5826	2,5899	2,5926
	20	2,4539	2,4592	2,4647	2,4809	2,4919	2,5114	2,5298	E	E
	21	3,0594	3,0665	3,0852	3,0950	3,1076	3,1385	3,1548	3,1561	3,1643
	22	2,0987	2,1043	2,1195	2,1269	2,1366	2,1599	2,1745	2,1926	E
	23	2,6017	2,6096	2,6148	2,6345	2,6474	E	E	E	E
	24	2,1813	2,1895	2,1922	E	E	E	E	E	E