

**CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA DE LOS ACEROS AISI SAE 1020, AISI
304H, 316L Y ALEACIONES 2 ¼ Cr-1Mo Y 9Cr -1Mo EN PROCESOS DE
COMBUSTIÓN DE CRUDO PESADO**

Ing. JENNY ROCIO GUTIERREZ PITTA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
POSTGRADO DE INGENIERÍA METALÚRGICA
BUCARAMANGA**

2007

**CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA DE LOS ACEROS AISI SAE 1020, AISI
304H, 316L Y ALEACIONES 2¼Cr-1Mo Y 9Cr -1Mo EN PROCESOS DE
COMBUSTIÓN DE CRUDO PESADO**

Ing. JENNY ROCIO GUTIERREZ PITTA

Tesis para optar al título de Magister en Ingeniería Metalúrgica.

Director
M.Sc. CUSTODIO VASQUEZ

Codirector
Ph.D. JOSÉ ANÍBAL SERNA GIL

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
POSTGRADO DE INGENIERÍA METALÚRGICA
BUCARAMANGA**

2007

DEDICATORIA

Este trabajo lo dedico primero a Dios por haberme dado la vida, inteligencia, por permitirme llegar a este momento tan especial y sobretodo por el amor de mi familia y el amor sincero de Miguel Fabián.

A mis padres que han estado conmigo en todo momento, gracias papá y mamá por creer en mi, aunque hemos pasado momentos difíciles siempre han estado apoyándome y brindadome todo su amor, todo se los agradezco de corazón, los quiero muchísimo.

A mis hermanos Luisa, Lizeth e Iván, a pesar de nuestra diferencias por estar conmigo y brindarme su cariño.

A Miguel Fabián, por llegar a mi vida y llenarla de ilusiones, por su amor, por compartir tantas cosas conmigo, por todos los momentos que pasamos y por los que Dios permitirá que pasemos cuando formemos nuestro hogar. Gracias por tu apoyo, gracias por ayudarme a construir mis sueños, gracias por estar conmigo, por todo esto y porque eres muy importante para mi te dedico este trabajo. Te amo.

A mi sobrinito Juan Pablo y mi primita Sofía, por llenar mi vida de ternura y alegría.

Jenny Rocío Gutiérrez Pitta

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento por el logro de este trabajo a:

Dios por iluminarme, guiarme y brindarme tanto amor a través de mi familia y de Miguel Fabián.

A mi familia y a Miguel Fabián por su amor, apoyo y confianza.

Al Doctor Aníbal Serna y al profesor Custodio Vásquez por su paciencia, sus sabios consejos, su orientación y su apoyo para culminar este trabajo.

Al Instituto Colombiano del Petróleo (ECOPETROL-ICP) por hacer posible el desarrollo de la presente investigación.

A los técnicos del Laboratorio de ingeniería de materiales y al Señor Wilson Barrios técnico de la caldera de la planta piloto del ICP, por prestar su desinteresada colaboración durante el desarrollo del presente trabajo.

CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	23
2. MARCO TEÓRICO.....	25
2.1 COMBUSTIBLES LÍQUIDOS DERIVADOS DEL PETRÓLEO.....	25
2.1.1 Emulsiones.....	26
2.2 COMBUSTIÓN.....	27
2.2.1 Mecanismo de las Reacciones de Combustión:.....	28
2.2.2 Reacciones de Combustión:.....	29
2.2.3 Residuos Gaseosos de Combustión.	31
2.2.4 Residuo Sólido.	31
2.3 PROCESOS DE DEGRADACIÓN INVOLUCRADOS EN CORROSIÓN POR CENIZAS DE PETRÓLEO.	32
2.3.1 Corrosión por Sales Fundidas y Oxidación a Alta Temperatura.....	33
2.3.2 Sulfidación y Corrosión en Caliente.	37
2.4 MECANISMO DE CORROSIÓN POR CENIZAS DE PETRÓLEO.....	42
2.4.1 Corrosión por Compuestos de Vanadio.	42
2.4.2 Corrosión por Sulfatos Alcalinos.	46
2.4.3 Corrosión por Cenizas de Petróleo por Compuestos de Vanadio y Sulfatos Alcalinos.....	48
3. METODOLOGÍA	54
3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	54
3.2 REVISIÓN DE MÉTODOS DE ANÁLISIS, SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS.....	54
3.2.1 Caracterización de los materiales.	55

3.3 DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES DE MAYOR IMPORTANCIA PARA EL PROCESO DE CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA.....	55
3.4 ESTUDIO TERMODINÁMICO DEL PROCESO DE CORROSIÓN POR PRODUCTOS DE COMBUSTIÓN DE EMULSIONES DE CRUDO PESADO..	56
3.5 DISEÑO DE LA EXPERIMENTACIÓN.....	56
3.6 IDENTIFICACIÓN DE LOS MATERIALES UTILIZADOS EN LA INVESTIGACIÓN	59
3.7 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.	60
3.7.1 caracterización del combustible.	60
3.7.2 Ensayo de Dureza.....	61
3.7.2 Composición química.	62
3.7.3 Análisis Metalográfico.	63
3.8 PREPARACIÓN Y MONTAJE DE LOS CUPONES O PROBETAS.....	71
3.8.1 Montaje de los Cupones en la Caldera e Inicio de la Quema Dual.	71
3.9 RETIRO DE CUPONES Y DEPÓSITOS.....	72
3.10 ESTADO FINAL DE LOS CUPONES.....	74
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	78
4.1 Aceros al Carbono y Ferríticos de baja aleación.....	78
4.1.1 Ganancia de peso.	78
4.1.2 Caracterización de las capas de óxido.....	81
4.1.2.1 Microscopía óptica.	82
4.1.3. Espesor de capa.	111
4.2 ACEROS AUSTENÍTICOS.....	115
4.2.1 Ganancia de peso.	115

4.2.2 Caracterización de las capas de óxido.....	119
4.2.3 Espesor de Capa.....	139
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	142
5.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA EL ACERO AISI SAE 1020	142
5.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA EL ACERO FERRÍTICO 2 ¼ Cr-1Mo	143
5.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA EL ACERO FERRÍTICO 9Cr-1Mo ...	145
5.4 ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA EL ACERO INOXIDABLE AISI 304H	146
5.5 ANÁLISIS DE RESULTADOS EL ACERO INOXIDABLE AISI 316L.....	149
5.6 COMPARACIÓN GENERAL DE RESULTADOS	150
5.7 MECANISMOS PROPUESTOS.....	153
5.7.1 Mecanismo propuesto para aceros al carbono. el mecanismo para los aceros de baja aleación involucra los siguientes procesos:.....	154
5.7.2 Mecanismo propuesto para aceros ferríticos de baja aleación. El mecanismo para los aceros ferríticos involucra:	156
5.7.3 Mecanismo propuesto para aceros austeníticos.....	159
6. CONCLUSIONES.....	161
7. SUGERENCIAS PARA FUTUROS TRABAJOS	164
BIBLIOGRAFIA	165
ANEXOS	173

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Proceso de Formación de Gotas a partir del cono de la ignición.	29
Figura 2 Procesos involucrados en la corrosión por cenizas de petróleo (basado en el modelo de Wilson)	53
Figura 3. Metodología seguida en la realización de la experimentación	57
Figura 4. Fotografía de los materiales a partir de los cuales se maquinaron las probetas para la investigación.....	59
Figura 5. Durómetro para realizar ensayos de dureza Brinell	61
Figura 6. Espectrómetro de emisión óptica de energía absorbida	62
Figura 7. Microscopio óptico Marca REICHERT – JUNG MeFe34	64
Figura 8. Inclusiones no metálicas de sulfuros, serie gruesa, nivel de severidad 2 y óxidos globulares, serie fina, nivel de severidad 1, sin ataque químico observadas en la muestra M2 a 100X.	65
Figura 9. Inclusiones de óxidos globulares, nivel de severidad ½ serie fina, observadas en la muestra M3 a 100 X sin ataque químico.....	65
Figura 10. Muestra M4 a 100X, se observan inclusiones de óxidos globulares, nivel de severidad 1, serie fina.	66
Figura 11. Muestra M5 correspondiente a un acero austenítico 304 H a 100X, donde se pueden observar los óxidos globulares, nivel de severidad 1, serie fina.	66
Figura 12. Se observan inclusiones no metálicas de óxidos globulares, nivel de severidad 1, serie fina en la muestra M6, un acero ferrítico de 2¼ Cr-1Mo a 100X.	66
Figura 13. Acero designación ASTM A 192, microestructura de granos ferríticos y algo de perlita a 100 y a 500 aumentos respectivamente.	67

Figura 14. Micrografías del Acero inoxidable 316L a 100 y 500 aumentos respectivamente donde se pueden observar los granos austeníticos y la precipitación de carburos.	68
Figura 15. Acero 9Cr-1Mo en estado recocido. Sección Transversal. Microestructura de granos ferríticos finos con cierta alineación y una dispersión homogénea de partículas de carburos en toda la matriz. Ataque Nital-Vilella's(1:1)	69
Figura 16. Micrografía a 100 y 500 aumentos respectivamente de un acero inoxidable tipo 304H, se observan los granos austeníticos equiaxiales, maclas y la precipitación de carburos en los límites de grano en la micrografía a 500x.....	69
Figura 17. Acero 2¼Cr-1Mo en estado recocido. Sección Transversal. Microestructura de granos de ferrita y zonas oscuras de perlita. Tamaño de grano ferrítico No. 7. Ataque Nital-Picral (1:1).....	70
Figura 18. Cupones utilizados para las pruebas	71
Figura 19. Montaje de las probetas en la caldera	72
Figura 20. Land Combustión .Equipo de medición de gases de combustión.....	73
Figura 21. Estado de los cupones a las 8 horas de exposición (a) Muestra 2 acero AISI SAE 1020, (b) Muestra 3 acero inoxidable AISI 316L, (c) Muestra 4 acero 9Cr-1Mo, (d) Muestra 5 acero AISI 304H, y (e) Muestra 6 acero 2 ¼ Cr-1Mo	74
Figura 22. Estado de los cupones retirados a las 300 horas de exposición a la quema dual,(a) Muestra 2 acero AISI SAE 1020, (b) Muestra 3 acero inoxidable AISI 316L, (c) Muestra 4 acero 9Cr-1Mo, (d) Muestra 5 acero AISI 304H, y (e) Muestra 6 acero 2 ¼ Cr-1Mo	76
Figura 23. Ganancia de peso Vs tiempo de exposición (a) para el acero AISI SAE 1020, (b) para el acero acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo y (c) para el acero ferrítico 9Cr-1Mo en un ambiente de caldera entre 550 y 750°C.	80
Figura 24. Micrográfica a 100x del acero AISI SAE 1020 expuesto a un ambiente de caldera. Ataque químico Nital.	82

Figura 25. Micrografía a 100x del acero 2 ¼ Cr-1Mo expuesto a un ambiente de caldera. Ataque químico Nital.	84
Figura 26. Micrográfica a 100x del acero 9Cr-1Mo expuesto a un ambiente de caldera. Ataque con Nital	85
Figura 27. Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI SAE 1020, a las 8 horas de exposición.....	87
Figura 28. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI SAE 1020 con 8 horas de exposición a 2500 aumentos.....	87
Figura 29. Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI SAE 1020, a las 50 horas de exposición.....	88
Figura 30. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI SAE 1020 a 2500 aumentos a las 50 horas de exposición.	88
Figura 31. Sección transversal 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI SAE 1020, a las 124 horas de exposición.....	89
Figura 32. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI SAE 1020 a 2500 aumentos a las 124 horas de exposición a 2500 aumentos.....	89
Figura 33. Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI SAE 1020, a las 203 horas de exposición...	90
Figura 34. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI SAE 1020 a 2500 aumentos a las 203 horas de exposición a 2500 aumentos.....	90
Figura 35. Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI SAE 1020, a las 305 horas de exposición...	91
Figura 36. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI SAE 1020 a 2500 aumentos a las 305 horas de exposición a 2500 aumentos.....	91
Figura 37. Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI SAE 1020, a las 500 horas de exposición...	92
Figura 38. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI SAE 1020 a 2500 aumentos a las 500 horas de exposición a 2500 aumentos.....	92

Figura 39. Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo, Muestra 6 a las 8 horas de exposición.	93
Figura 40. Sección longitudinal de la muestra de acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo, Muestra 6 a 2500 aumentos a las 8 horas de exposición.	93
Figura 41. Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo, Muestra 6 a las 50 horas de exposición.	94
Figura 42. Sección longitudinal de la muestra de acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo, Muestra 6 a 2500 aumentos a las 50 horas de exposición.	94
Figura 43. Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo, Muestra 6 a las 124 horas de exposición.	95
Figura 44. Espectro del metal base del acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo obtenido por SEM después de 124 horas de exposición.	96
Figura 45. Sección longitudinal de la muestra de acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo, Muestra 6 a 2500 aumentos a las 124 horas de exposición.	96
Figura 46. Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo, Muestra 6 a las 203 horas de exposición.	97
Figura 47. Sección longitudinal de la muestra de acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo, Muestra 6 a 2500 aumentos a las 203 horas de exposición.	97
Figura 48. Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo, Muestra 6 a las 305 horas de exposición.	98
Figura 49. Sección longitudinal de la muestra de acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo, Muestra 6 a 2500 aumentos a las 305 horas de exposición.	98

Figura 50. Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo, Muestra 6 a las 500 horas de exposición.	99
Figura 51. Sección longitudinal de la muestra de acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo, Muestra 6 a 2500 aumentos a las 500 horas de exposición.	100
Figura 52. Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero ferrítico 9Cr-1Mo, Muestra 4 a las 8 horas de exposición.	101
Figura 53. Sección longitudinal de la muestra de acero ferrítico 9Cr-1Mo, Muestra 4 a 2500 aumentos a las 8 horas de exposición.	101
Figura 54 Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero ferrítico 9Cr-1Mo, Muestra 4 a las 50 horas de exposición	102
Figura 55. Sección longitudinal de la muestra de acero ferrítico 9Cr-1Mo, Muestra 4 a 2500 aumentos a las 50 horas de exposición.	103
Figura 56. Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero ferrítico 9Cr-1Mo, Muestra 4 a las 124 horas de exposición.	104
Figura 57. Sección longitudinal a 1500 aumentos de la muestra de acero ferrítico 9Cr-1Mo, Muestra 4 a 2500 aumentos a las 100 horas de exposición.	105
58. Espectro del metal base del acero ferrítico 9Cr-1Mo obtenido por SEM después de 124 horas de exposición.	106
59. Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capas formadas sobre el acero ferrítico 9Cr-1Mo, 203 horas de exposición.....	106
60. Sección longitudinal de la muestra de acero ferrítico 9Cr-1Mo, a 2500 aumentos a las 203 horas de exposición.	107
61. Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero ferrítico 9Cr-1Mo a las 300 horas de exposición.	108

62. Sección longitudinal de la muestra de acero ferrítico 9Cr-1Mo, Muestra 4 a 500 aumentos a las 300 horas de exposición.	108
63. Espectro del metal base del acero ferrítico 9Cr-1Mo obtenido por SEM después de 300 horas de exposición a un ambiente de caldera en un rango de temperatura entre 550°C y 750°C.	109
64. Sección longitudinal de la muestra de acero ferrítico 9Cr-1Mo, Muestra 4 a 2500 aumentos a las 500 horas de exposición.	110
Figura 65. (a) Espesor de Capa Vs tiempo de exposición del acero AISI SAE 1020 en un ambiente real de caldera en un rango de temperaturas entre 550 y 750°C (b) Comportamiento parabólico (c) comportamiento lineal.	112
Figura 66. Espesor de capa Vs el tiempo de exposición para el acero Ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo en un ambiente real de caldera en un rango de temperaturas entre 550 y 750°C.	113
Figura 67. (a) Espesor de capa Vs el tiempo de exposición para el acero Ferrítico 9Cr-1Mo en un ambiente real de caldera en un rango de temperaturas entre 550 y 750°C (b) Comportamiento parabólico (c) Comportamiento lineal.	114
Figura 68. (a) Ganancia de peso Vs tiempo de exposición del acero austeníticos AISI 304H sometido a un ambiente de caldera en un rango de temperatura entre 550 y 750°C, (b) Comportamiento logarítmico, (c) Comportamiento parabólico.	117
Figura 69. (a) Ganancia de peso Vs tiempo de exposición del acero AISI 316L en un ambiente de caldera en un rango de temperatura entre 550 y 750°C (b) Comportamiento parabólico, (c) comportamiento lineal.	118
Figura 70. Micrográfica a 100x del acero AISI 304 H expuesto a un ambiente de caldera. Ataque eletrolítico con Acido Oxálico	120
Figura 71. Micrográfica a 100x del acero 316L expuesto a un ambiente de caldera. Ataque electrolítico con acido oxálico	121
Figura 72. Sección transversal y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI 304H, Muestra 5 a las 8 horas de exposición.	122

Figura 73. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI 304H a 2500 aumentos a las 8 horas de exposición.	123
Figura 74. Sección transversal y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI 304H, a las 50 horas de exposición.	123
Figura 75. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI 304H a 2500 aumentos a las 50 horas de exposición.	124
Figura 76. Sección transversal y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI 304H, a las 124 horas de exposición.	125
Figura 77. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI 304H, Muestra 5 a 2500 aumentos a las 124 horas de exposición.	125
Figura 78. Sección transversal y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI 304H, a las 203 horas de exposición.	126
Figura 79. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI 304H, Muestra a 2500 aumentos a las 203 horas de exposición.	126
Figura 80. Sección transversal y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI 304H, a las 305 horas de exposición.	127
Figura 81. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI 304H, Muestra a 2500 aumentos a las 305 horas de exposición.	127
Figura 82. Sección transversal y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI 304H, a las 500 horas de exposición.	129
Figura 83. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI 304H, Muestra a 2500 aumentos a las 500 horas de exposición.	129
Figura 84. Sección transversal y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI 316L, a las 8 horas de exposición.	130
Figura 85. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI 316L a 2500 aumentos a las 8 horas de exposición.	130
Figura 86. Sección transversal y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI 316L, a las 50 horas de exposición.	131

Figura 87. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI 316L, a 2500 aumentos a las 50 horas de exposición.	132
Figura 88. Espectro de la composición del metal base para la muestra de acero AISI 316L después de 50 horas de exposición a una ambiente de caldera en un rango de temperatura entre 550°C y 750°C.	132
Figura 89. Sección transversal y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI 316L, a las 124 horas de exposición.....	133
Figura 90. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI 316L, a 2500 aumentos a las 124 horas de exposición.	133
Figura 91. Sección transversal y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI 316L, a las 203 horas de exposición.....	134
Figura 92. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI 316L, a 2500 aumentos a las 203 horas de exposición.	135
Figura 93. Sección transversal y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI 316L, a las 305 horas de exposición.....	136
Figura 94. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI 316L, a 500 y a 2500 aumentos a las 305 horas de exposición.	136
Figura 95. Espectro de la composición del metal base para la muestra de acero AISI 316L después de 305 horas de exposición a una ambiente de caldera en un rango de temperatura entre 550°C y 750°C.	137
Figura 96. Sección transversal y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI 316L, a las 500 horas de exposición.....	138
Figura 97. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI 316L, a 2500 aumentos a las 500 horas de exposición.	138
Figura 98. Espectro de la composición del metal base para la muestra de acero AISI 316L después de 500 horas de exposición a una ambiente de caldera en un rango de temperatura entre 550°C y 750°C.	139

Figura 99. (a) Espesor de capa Vs el tiempo de exposición para el acero austenítico AISI 304H, (b) Comportamiento parabolico, (c) Comportamiento lineal.	140
Figura 100. (a) Espesor de capa Vs el tiempo de exposición para el acero austenítico 316L (b) Comportamiento parabólico, (c) Comportamiento lineal.....	141
Figura 101. Diagrama de barras para la ganancia de peso Vs el tiempo de oxidación de las cinco aleaciones sometidas a un ambiente de caldera en un rango de temperatura entre 550 y 750°C.....	151
Figura 102. Diagrama isotérmico de estabilidad de fases para el sistema Fe-Cr-Mo-S-O a (a) 600°C. y (b) 700°C.	153
Figura 103. Diagrama isotérmico de estabilidad de fases para el sistema Fe-Cr- (b) 700°C.	154
Figura 104. Procesos involucrados en el mecanismo de corrosión para los aceros al carbono por efecto de los productos de combustión de emulsiones de crudo pesado.	156
Figura 105 Procesos involucrados en el mecanismo de corrosión para los aceros ferríticos por efecto de los productos de combustión de emulsiones de crudo pesado	158
Figura 106. Procesos involucrados en el mecanismo de corrosión para los aceros austeníticos por efecto de los productos de combustión de emulsiones de crudo pesado.	160

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1 Niveles de las variables para realización de las pruebas preliminares en la caldera de la planta piloto del ICP sobre los aceros AISI SAE 1020, AISI 304H, 316L y aleaciones 2 ¼ Cr-1Mo y 9 Cr-1Mo.....	58
Tabla 2. Identificación y Dimensionamiento de las muestras utilizadas en la investigación	59
Tabla 3. Composición del crudo castilla	60
Tabla 4. Resultados obtenidos de Dureza HB para las muestras evaluadas.....	61
Tabla 5. Resultados obtenidos en el ensayo de composición química.	63
Tabla 6. Rangos de composición química especificados por la norma ASTM A-335 A – 192 y A – 213 para las aleaciones en estudio.	64
Tabla 7 Resultados obtenidos en análisis de inclusiones	65
Tabla 8. Menor y mayor concentración alcanzada por los gases durante las 500h de prueba.....	74
Tabla 9. Resultados obtenidos por la técnica de gravimetría discontinua a diferentes tiempos de exposición para los aceros AISI SAE 1020, Aceros ferríticos 2 ¼ Cr-1Mo y 9Cr-1Mo, en un rango de temperaturas entre 550 y 750°C.....	79
Tabla 10. Constantes de velocidad de crecimiento obtenidas para los diferentes aceros a las 500 horas de exposición.....	80
Tabla 11. Composición de la capa formada sobre el acero AISI SAE 1020 a las 8 horas de exposición	87
Tabla 12. Composición de la capa formada sobre el acero AISI SAE 1020 a las 50 horas de exposición	88
Tabla 13. Composición de la capa formada sobre el acero AISI SAE 1020 a las 124 horas de exposición	89

Tabla 14. Composición de la capa formada sobre el acero AISI SAE 1020 a las 203 horas de exposición	90
Tabla 15. Composición de la capa formada sobre el acero AISI SAE 1020 a las 305 horas de exposición.	91
Tabla 16. Composición de la capa formada sobre el acero AISI SAE 1020 a las 500 horas de exposición.	92
Tabla 17. Composición de la capa formada sobre el acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo a las 8 horas de exposición.....	94
Tabla 18. Composición de la capa formada sobre el acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo a las 50 horas de exposición.....	95
Tabla 19. Composición de la capa formada sobre el acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo a las 124 horas de exposición.....	97
Tabla 20. Composición de la capa formada sobre el acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo a las 203 horas de exposición.....	98
Tabla 21. Composición de la capa formada sobre el acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo a las 305 horas de exposición.....	99
Tabla 22. Composición de la capa formada sobre el acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo a las 500 horas de exposición.....	100
Tabla 23. Composición de la capa formada sobre el acero ferrítico 9Cr-1Mo a las 8 horas de exposición	102
Tabla 24. Composición de la capa formada sobre el acero ferrítico 9Cr-1Mo a las 50h	103
Tabla 25. Composición de las capas formadas a las 124 horas sobre acero ferrítico 9Cr-1Mo	106
Tabla 26. Composición de las capas formadas a las 203h de exposición sobre el acero ferrítico 9Cr-1Mo	107
Tabla 27. Composición de las capas formadas a las 305 horas de exposición sobre el acero ferrítico 9Cr-1Mo.....	109

Tabla 28. Composición de las capas formadas a las 500 horas de exposición sobre el acero ferrítico 9Cr-1Mo.....	111
Tabla 29. Resultados obtenidos por la técnica de gravimetría discontinua a diferentes tiempos de exposición para los aceros AISI 304H y AISI 316L.....	116
Tabla 30. Constantes de velocidad de crecimiento para los aceros AISI 304H y AISI 316L.	118
Tabla 31. Composición de la capa formada sobre el acero AISI 304H a las 50 horas de exposición	124
Tabla 32. Composición de la capa formada sobre el acero AISI 304H a las 124 horas de exposición	125
Tabla 33. Composición de la capa formada sobre el acero AISI 304H a las 203 horas de exposición	126
Tabla 34. Composición de la capa formada sobre el acero AISI 304H a las 305 horas de exposición	128
Tabla 35. Composición de la capa formada sobre el acero AISI 304H a las 500 horas de exposición	130
Tabla 36. Composición de la capa formada sobre el acero AISI 316L a las 8 horas de exposición	130
Tabla 37. Composición del metal base de acero 316L después de 50 horas de exposición	132
Tabla 38. Composición de la capa formada sobre el acero AISI 316L a las 203 horas de exposición	135
Tabla 39. Composición de la capa formada sobre el acero AISI 316L a las 305 horas de exposición	136
Tabla 40. Composición de la capa formada sobre el acero AISI 316L a las 500 horas de exposición	138
Tabla 41. Constantes de velocidad de crecimiento obtenidas por regresión lineal a partir de las curvas de Ganancia de peso para las 5 aleaciones.	151

RESUMEN

TITULO: CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA DE LOS ACEROS AISI SAE 1020, AISI 304H, 316L Y ALEACIONES 2 ¼ Cr-1Mo Y 9Cr -1Mo EN PROCESOS DE COMBUSTION DE CRUDO PESADO.*

AUTOR: Gutierrez Pitta Jenny Rocio**

PALABRAS CLAVES: Corrosión A Alta Temperatura, Crudo Pesado, Oxidación, Vanadatos, Aleaciones Ferríticas, Sulfidación, Aleaciones Cromo-Molibdeno, Aceros Inoxidables, Combustión, Emulsiones O/W

El propósito de esta investigación fue estudiar la influencia de los productos de combustión de emulsiones de crudo pesado sobre la oxidación y la sulfidación de los aceros AISI SAE 1020, AISI 304H, 316L y aleaciones 2 ¼ Cr-1Mo y 9Cr-1Mo en un rango de temperatura entre 550 y 750°C, para tal fin se utilizó una caldera piro-tubular de 100HP en donde se colocaron muestras por duplicado, las cuales se retiraron a las 8, 50, 124, 203, 305 y 500 horas aproximadamente de exposición al proceso.

Los ensayos se realizaron en función de la ganancia de masa respecto al tiempo, las muestras fueron analizadas mediante metalografía óptica, microscopía electrónica de barrido SEM-EDX, para determinar la morfología de las capas y su composición puntual, también se utilizó el análisis de DRX para determinar la composición de las cenizas depositadas sobre las probetas.

El análisis global de los resultados muestra que la oxidación fue el fenómeno dominante en el proceso y también que la corrosión de las aleaciones está relacionado con la fusión de vanadatos, además los gases de combustión son fundamentalmente oxidantes, pero pueden ser reductores en las superficies metálicas, particularmente bajo los depósitos de ceniza, resultando en otro proceso de degradación. Por lo tanto la corrosión por cenizas causada por este tipo de combustibles resulta ser muy compleja.

* Trabajo de Investigación

** Facultad de ciencias Físicoquímicas, Maestría en Ingeniería Metalúrgica, Ing. Custodio Vásquez

ABSTRACT

TITULO: HIGH TEMPERATURE CORROSION OF THE STEELS AISI SAE 1020, AISI 304H, AISI 316L AND 2 ¼ Cr-1Mo AND 9Cr-1Mo ALLOYS IN COMBUSTION PROCESSES OF HEAVY OIL*.

AUTHORS: Gutierrez Pitta Jenny Rocio**

Keywords: High-Temperature Corrosion, heavy oil, oxidation, sulfidación, ferritic Alloys, Chromium-Molibdenum alloy, stainless steel, combustion, Emulsions o/w-w/o.

The purpose of this investigation was to study the influence of the products of combustion of emulsions of heavy oil on the oxidation and the sulfidation of steels AISI SAE 1020, AISI 304H, AISI 316L and 2 ¼ Cr-1Mo and 9Cr-1Mo alloys in a range of temperature between 550 and 750°C, for such purpose a boiler pirotubular of 100 HP was used where samples were placed by copy of each material class, which retired at 8, 50, 124, 203,305 and 500 hours approximately of exposition to the process.

The tests were carried out in function of the gain of mass regarding the time; the samples were analyzed by means of optic metallography, electronic microscopy of sweeping SEM-EDX, to determine the morphology of the layers and their precise composition, the analysis of DRX was also used to determine the composition of the ashes deposited on the test tubes.

The global analysis of the results showed that the oxidation was the dominant phenomenon in the process and also that the corrosion of the alloys this related with the vanadates fusion, the combustion gases are also fundamentally oxidizers, but they can be reducers in the metallic, particularly low surfaces the deposits of ash, being in another degradation process. Therefore the corrosion for ashes caused by this type of fuels turns out to be very complex.

* Trabajo de Investigación

** Facultad de ciencias Físicoquímicas, Maestría en Ingeniería Metalúrgica, Ing. Custodio Vásquez

1. INTRODUCCIÓN

Teniendo en cuenta que la producción de crudo pesado en Colombia es una alternativa viable para el futuro, con el fin de quemarlo en calderas, para la producción de energía y considerando que el proceso de combustión puede generar productos que afecten los materiales involucrados en éste (es decir los materiales de las calderas, hornos, tubos de hornos, compresores, incineradores y turbogeneradores) es importante evaluar estos efectos para determinar los daños que se pueden producir por corrosión a alta temperatura.

Los combustibles de crudo pesado están caracterizados por su alto contenido de azufre, vanadio, asfáltenos y su alta viscosidad. Es un hecho que existe una dependencia lineal entre el contenido de asfáltenos, vanadio y azufre. La alta viscosidad de esta clase de combustibles complica su quemado y la combustión se realiza generalmente con grandes excesos de aire. Bajo estas condiciones de combustión, se incrementa la formación de compuestos de bajo punto de fusión y se acelera el inicio de la corrosión de las aleaciones. Por otra parte, la combustión de estos combustibles con altos contenidos de asfáltenos resulta en grandes llamas, grandes partículas carbonáceas y en la destrucción de los modelos de transferencia de calor originales de las calderas. Con respecto al incremento de las concentraciones de azufre y asfáltenos en los combustibles de aceite residuales, Yanko y colaboradores¹, han reconocido que el uso de aceites combustibles con altos contenidos de azufre causa velocidades de corrosión en los tubos de acero de las calderas que exceden aquellas esperadas en el diseño².

1 P.I. Yanko, E.V. Kuznetsov, L.G. Madoyan, Thermal Engineering, 37, 2 (1990): p. 71 -73.

2 A. Wong Moreno, L. Martinez, "Molten Salt Corrosion of Heat Resistant Alloys", Proc. CORROSION'95, Paper 465, (Houston TX: NACE Intl. 1995).

La corrosión ocurre cuando la capa de óxido protector, la cual se forma naturalmente durante la operación sobre la superficie del metal caliente es disuelta o penetrada por compuestos de vanadatos fundidos. Los compuestos de vanadato son también buenos catalizadores de oxidación y permiten al oxígeno y otros gases de la atmósfera de la combustión difundir rápidamente hacia la superficie del metal. Tan pronto como el metal se oxida, el ciclo empieza de nuevo y el resultado es una alta velocidad de corrosión.

En el presente trabajo de investigación se estudió el efecto de los productos de combustión sobre la oxidación y la sulfidación de los aceros AISI SAE 1020, AISI 304H y 316L y las aleaciones 2 ¼ Cr-1Mo y 9Cr-1Mo en un rango de temperatura entre 550 a 750 °C y se determinaron los posibles mecanismos de corrosión de estos materiales con base en los datos obtenidos mediante un sencillo análisis termodinámico y resultados experimentales, utilizando técnicas de gravimetría discontinua como la de ganancia de masa respecto al tiempo, técnicas de caracterización de materiales, análisis de los productos de corrosión por difracción de rayos x para determinar la composición de las cenizas depositadas sobre las probetas y microscopia electrónica de barrido para determinar la morfología de las capas y su composición puntual.

El análisis global de los resultados permitió establecer tres mecanismos: uno para los aceros al carbono, otro para los ferríticos, y otro para los austeníticos, además los resultados mostraron que la oxidación fue el fenómeno dominante en el proceso y también que la corrosión de las aleaciones esta relacionado con la fusión de vanadatos, además los gases de combustión fueron fundamentalmente oxidantes, pero pueden ser reductores en las superficies metálicas, particularmente bajo los depósitos de ceniza, resultando en otro proceso de degradación. Por lo tanto la corrosión por cenizas causada por este tipo de combustibles resultó ser muy compleja.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 COMBUSTIBLES LÍQUIDOS DERIVADOS DEL PETRÓLEO

Los principales combustibles líquidos se hacen mediante la destilación fraccionada del petróleo (petróleo crudo), que es una mezcla de hidrocarburos y derivados de ellos, con un peso molecular que va desde el metano hasta las llamadas breas³. Los combustibles líquidos tienen ciertas ventajas respecto a los combustibles sólidos: son más fáciles de transportar, almacenar y manipular, permiten mejores condiciones de combustión y presentan pocos problemas en cuanto a cenizas y a contaminación ambiental⁴.

Los combustibles líquidos están formados principalmente por carbono e hidrógeno y su potencia calorífica varía muy poco de unos a otros; los tres elementos oxígeno, nitrógeno y azufre aparecen en cantidades diversas. El análisis elemental puede indicar una pequeña proporción de metales. En general, el azufre no entorpece la combustión, pues se oxida, libera su calor de combustión y pasa a los humos en forma de SO₂ en cantidad considerable puede originar corrosión de las superficies metálicas, por contacto con los humos a temperatura inferior a la de rocío de los mismos. Por otra parte al difundirse en la atmósfera puede originar daños en la vegetación (lluvia ácida).

3 UNITAR., The Future of Heavy Crude and Tar Sand; First International Conference, Edmonton, Alberta, Canadá; June 4 – 12, 1979.

4 Tristáncho, J. Evaluación de la Corrosión en Caliente de Aleaciones, en un Electrolito de 80% V₂O₅ – 20% Na₂SO₄ entre 550°C Y 750°C por Medio de Métodos Electroquímicos, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga; 2004

2.1.1 Emulsiones.

Una emulsión es un sistema líquido heterogéneo que esencialmente consta de dos líquidos inmiscibles, donde uno de los cuales está íntimamente disperso en forma de gotas en el otro.

La diferencia entre emulsión y una simple dispersión, es el hecho de la poca probabilidad de coalescencia de las gotas en la emulsión debido a la presencia de uno o varios agentes emulsificantes que le dan estabilidad; tal inhibidor no está presente en una dispersión.^{5,6}

Uno de los líquidos que forman la emulsión es de naturaleza hidrofílica, altamente polar el cual representa la fase acuosa de la emulsión y el otro es de naturaleza lipofílica y se le denomina aceite o fase oleíca de la emulsión.

2.1.1.1 Tipo de Emulsión.

Existen dos tipos de emulsión dependiendo de cual de los dos líquidos forma la fase continua y cual la fase dispersa; cuando la emulsión está en forma de gotas de agua dispersas en aceite, se tiene una emulsión directa del tipo agua/aceite (W/O) y en caso contrario, cuando la fase aceitosa está dispersa en forma de gotas en la fase acuosas se dice que es una emulsión inversa del tipo aceite/agua (O/W)^{7, 8}. Las características de las emulsiones que afectan en mayor grado su comportamiento durante la combustión son la viscosidad, el tamaño de partícula y la relación agua a crudo (WOR - water oil ratio). La viscosidad, determina la calidad de la atomización o impone condiciones especiales para la misma. El

5 PERRY, H.R., Manual del Ingeniero Químico, Quinta Edición; McGraw Hill; Volumen 2, Cap. 9

6 VIAN, A., Elementos de Ingeniería Química, 5ª Ed., Ed. Wiley, 1989.

7 ALBERT, A.M. , Emulsiones de aceite en agua y de agua en aceite, Introducción a la química de superficies coloidales, Editorial Alambra, S.A, Madrid; 1 Edición Capítulo 10, 1980

8 BANDSBACH P.Z., The How and Why of Emulsions, The Oil and Gas Journal, September 7, 1980.

tamaño de la partícula de crudo dentro del medio continuo acuoso influye sobre la longitud de la llama, el tiempo de residencia y la calidad de la combustión.

2.1.1.2 Estabilidad de una Emulsión.

La estabilidad de una emulsión indica la rapidez con que se separan la fase oleíca y la fase acuosa. Los factores que ayudan a que una emulsión sea estable son:

- Tensión interfacial baja
- Una alta viscosidad de la fase continua
- Pequeños diámetros de las partículas emulsionadas
- Pequeña diferencia entre las densidades del aceite y del agua
- Un pH apropiado
- Baja temperatura de almacenamiento

2.2 COMBUSTIÓN

La combustión es un proceso químico donde se combina el oxígeno con varios elementos o compuestos de tal forma que resulta una transformación de moléculas. Dicha transformación conlleva a la liberación de energía en forma de calor y luz⁹. No obstante ser un proceso químico en última instancia, la combustión industrial está gobernada por otros fenómenos netamente físicos, siendo el principal la difusión y el transporte de masa. La turbulencia, de la cual depende el grado de mezclado del oxígeno y del combustible, y la temperatura son factores primordiales durante el proceso¹⁰.

⁹ SINGER, J.G., Combustion Fossil Power Systems, 3rd. Ed., Ed. Combustion Engineering Inc. 1988

¹⁰ KANURY, A. M., Introduction to Combustion Phenomena; Ed. Gordon and Breach Science Publishers; Vol 2, 1985

2.2.1 Mecanismo de las Reacciones de Combustión:

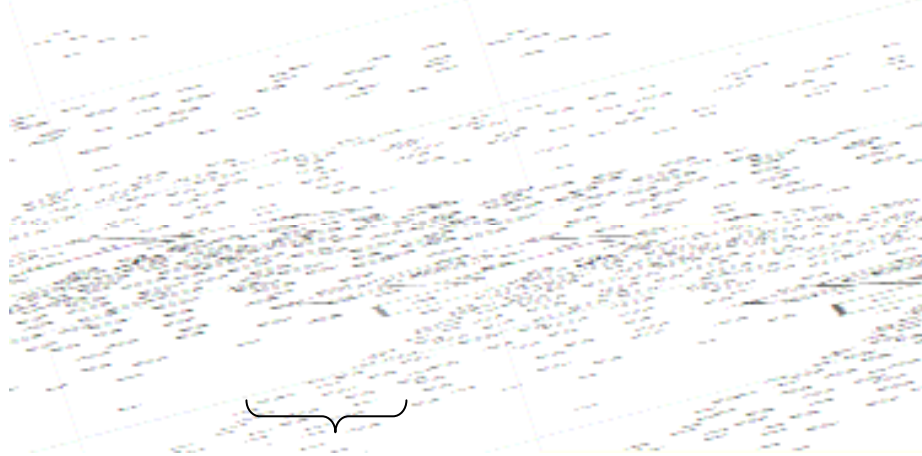
Con excepción de la combustión del carbono, la combustión transcurre en la fase gaseosa por sucesión de rápidas reacciones en cadena. Dada la rapidez de estos procesos, el proceso global de combustión está regido en su cinética por los factores externos (como son las concentraciones, la velocidad de mezcla del combustible con el aire, etc)¹¹.

La mezcla del oxígeno del aire y el combustible se consigue en general por atomización, es decir, se crea una niebla de pequeñas gotas a partir del cono de ignición. Dado que la combustión de los líquidos está limitada por la difusión de los reactantes hacia la zona de reacción, la atomización produce una relación alta de área superficial a volumen, lo cual mejora el proceso de difusión; entre más pequeñas sean las gotas del combustible mayor será la razón de área a volumen y más rápida la difusión, lo cual se traduce en una llama más corta (o un tiempo de residencia menor) y en una combustión más rápida ¹¹.

La pulverización se obtiene en la parte terminal del atomizador creando una débil película cónica, formada por gotas cuyas dimensiones y movimientos dependen de la presión, la viscosidad y la tensión superficial del líquido, este es representado en la Figura 1.

¹¹ PERCY, C.N., Manual Práctico de la Combustión Industrial; Pub. Servicios Integrados S.A., 1989

Figura 1. Proceso de Formación de Gotas a partir del cono de la ignición.



ZONA DEL FRENTE DE LA LLAMA

2.2.2 Reacciones de Combustión:

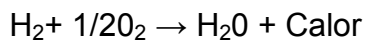
Para los tres elementos que suministran calor como un resultado de su combustión, el proceso simplificado es.

Carbono + oxígeno → Dióxido de carbono + calor

Hidrógeno + oxígeno → Vapor de agua + calor

Azufre + oxígeno → Dióxido de azufre + calor

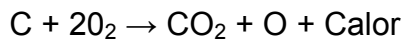
Expresado en forma simbólica y balanceada es



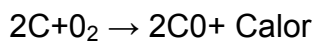
Las combinaciones de los elementos dan como resultado proporciones fijas de los productos. Por ejemplo, la primera ecuación muestra que una molécula (un átomo) de carbono unida con una molécula (dos átomos) de oxígeno forman una molécula

de dióxido de carbono que contiene un átomo de carbono más dos átomos de oxígeno lo cual está de acuerdo con la ley de conservación de la materia cuyo enunciado es “la materia no se crea ni se destruye”; cualquier calor transferido durante la combustión es simplemente la energía (liberada o absorbida) requerida para que el proceso ocurra.

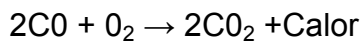
Para una combustión perfecta, la mezcla y cantidad apropiada de oxígeno (o aire) y combustible debería ser quemada sin presencia de exceso de aire en los gases de chimenea y sólo estarían presentes los llamados productos de combustión. Una mezcla es pobre si hay exceso de aire (oxígeno) y en este caso la llama tiende a ser más corta pero limpia¹². Esto se muestra por



De otra forma, si hay exceso de combustible (poco aire u oxígeno) la mezcla es rica y la llama tiende a ser larga y algunas veces humea. Este resultado es una combustión incompleta en que todas las partículas combinadas con oxígeno el cual está en cantidad insuficiente para un completo quemado. Una ecuación típica para este proceso es



Suministrando oxígeno adicional para completar el proceso de combustión se sigue



¹² MCKETTA, J.J., Encyclopedia of Chemical Processing and design; Vol 4, Ed. Mcketta., 1987

Es importante hacer énfasis en que no sólo una proporción adecuada de combustible y aire dará como resultado una combustión completa. Para que exista una buena combustión se necesita de cuatro elementos:

- mezcla íntima del combustible y el oxidante
- admisión de cantidades suficientes de oxidantes para quemar por completo el combustible
- una temperatura suficiente para encender la mezcla de combustible y aire y complementar su combustión
- el tiempo necesario de residencia para que la combustión sea completa.

Para que la combustión se mantenga esta depende de las tres “T”: tiempo, temperatura y turbulencia.

2.2.3 Residuos Gaseosos de Combustión.

Como la combustión se efectúa normalmente usando aire como portador del oxidante, sus componentes inertes aparecen en los humos como residuos gaseosos, junto con los gases inertes del mismo combustible. Además, la combustión de los productos combustibles produce gases tales como CO_2 , CO , SO y H_2O . En la presencia de altas temperaturas se producen los compuestos nocivos NO_x , SO_x a partir del nitrógeno del aire y del nitrógeno y azufre presentes en el combustible mismo. Los compuestos azufrados en forma de SO_x son los responsables de la llamada lluvia ácida.

2.2.4 Residuo Sólido.

Este residuo lo constituyen las cenizas ó escorias, formadas principalmente por la materia sólida inorgánica del combustible; pueden ser perjudiciales por su cantidad o por su naturaleza. Debido a su naturaleza pueden atacar la estructura

del hogar o bien contaminar los productos sometidos a tratamiento térmico. Cuando la combustión es incompleta se presenta otra clase de residuos llamados hollín, los cuales están compuestos primordialmente de hidrocarburos y constituyen pérdidas del proceso.

2.3 PROCESOS DE DEGRADACIÓN INVOLUCRADOS EN CORROSIÓN POR CENIZAS DE PETRÓLEO.

De las investigaciones llevadas a cabo sobre este tema, se puede concluir que los procesos que involucran los mecanismos de corrosión por cenizas de petróleo son^{13, 14}

- ❖ Corrosión por sales fundidas
- ❖ Oxidación a alta temperatura.
- ❖ Oxidación interna
- ❖ Sulfidación
- ❖ Carburación

A pesar de las diferencias entre estos procesos de degradación, pueden ocurrir simultáneamente, hay una tendencia a la predominancia de uno de estos procesos en los mecanismos de corrosión global, los cuales dependen de la composición de la aleación, las cenizas de petróleo y la temperatura. Esta corrosión puede tomar lugar no solo en la superficie de las aleaciones sino también internamente. Experimentalmente fue encontrado^{15,16,17} que las altas velocidades de corrosión

13 Kai,W. Huang,K.H. Huang,R.T. Effects of sulfur pressure on the sulfidation behavior of Fe-Mo alloys at 700-900°C. Institute of Material Engineering, National Taiwan Ocean University, Keelung 202 Taiwan, December 1997.

14 Kung, S. C. Babcock y Wilcox "Prediction of Corrosion Rate for Alloys Exposed to Reducing/Sulfidizing Combustion Gases" Alliance Research Center 1562 Beeson Street Alliance, OH 4460, paper N°136, Corrosion, 1997

15 A. Wong Moreno, "Corrosión de Aleaciones Resistentes a Alta Temperatura Expuestas a Cenizas de Combustóleo Pesado". PhD Thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, April 1998.

16 A. Wong, L. Martínez, "Molten Salt Corrosion of Heat Resistant Alloys", Proc. CORROSION'95, Paper 465, (Houston TX: NACE Intl. 1995).

17 A. Wong, Lopez, Ma. A. Gutiérrez Vásquez, L. Martínez. "Corrosion of High Chromium Alloys by Sulfated Slags at Elevated Temperatures". Proc. CORROSION'96, Paper No. 168, (Houston TX: NACE Intl. 1996).

están asociadas con la ocurrencia de tres procesos de degradación: Oxidación acelerada, disolución de óxidos metálicos por compuestos de vanadio y sulfidación. También la sulfidación acelera los dos primeros mecanismos. La carburación también aumenta la corrosión por cenizas de petróleo debido a que esta involucra la disminución de cromo de la matriz.

2.3.1 Corrosión por Sales Fundidas y Oxidación a Alta Temperatura.

Las cenizas de petróleo producidas por la combustión de crudo pesado están constituidas por compuestos tales como pentóxido de vanadio, sulfato de sodio y un número de sales complejas de sodio y de vanadio, cuyas concentraciones relativas dependen de la proporción V:Na en el combustible de petróleo, las condiciones de operación de la caldera y la zona de caldera donde los depósitos de ceniza de petróleo están constituidos. Estos compuestos se vuelven muy corrosivos por los sistemas de conversión de energía de los materiales si alcanzan su punto de fusión a las temperaturas de operación de las superficies de transferencia de calor donde se encuentran depositados, induciendo la disolución metálica y acelerando la oxidación a alta temperatura.

Las velocidades de corrosión de metales por V_2O_5 o por vanadatos alcalinos son afectadas por las siguientes variables, de las cuales algunas son independientes^{18,19}

- ❖ La capacidad de transporte de oxígeno contenido en las cenizas de petróleo.
- ❖ La presión parcial de oxígeno.
- ❖ El mecanismo de conducción de la fusión de las cenizas de petróleo.
- ❖ La composición de las cenizas de petróleo.

18 C.A. Steams, F.J. Kohl, D.E. Rosner, "Combustion System Process Leading to Corrosive Deposits" in High Temperature Corrosion, 441-449, R.A. Rapp, Editor, Publ. by NACE (1981).

19 Y.S. Hwang, R.A. Rapp, Corrosion, 45, 11 (1989): p. 933-937

- ❖ Las características de los vanadatos metálicos formados, y
- ❖ Las velocidades de disolución de las películas de óxido presente.

El primer paso en el mecanismo de corrosión parece ser la oxidación del metal por el vanadato y la formación de una capa de óxido entre el metal y el depósito. Si la formación del óxido no es más rápida que su velocidad de reacción con los compuestos fundidos, los vanadatos pueden disolver directamente el metal, lo cual resultaría en una catastrófica velocidad de corrosión. La porción de oxígeno puede ser fácilmente transportada por vanadato de sodio, el cual es deficiente en oxígeno.

El factor controlante de la reacción de corrosión es asociado con la disponibilidad de oxígeno en la superficie de la aleación, lo cual es determinado por las propiedades fisicoquímicas de la escoria. Por tal razón el mecanismo básico de protección de las aleaciones a temperaturas donde la escoria es todavía sólida es la formación de una capa rica en Cr_2O_3 en la interfaz. La corrosión catastrófica ocurre a la temperatura donde la escoria es fundida.

Esto se debe a que la escoria completamente líquida destruye la capa de óxido y no permite la regeneración de la capa de Cr_2O_3 (libre de Fe_2O_3), es decir, el mecanismo normal de protección de la aleación es eliminado por la presencia de la escoria. Dos reacciones ocurren casi simultáneamente durante la corrosión catastrófica: la destrucción del óxido protector normalmente y la oxidación de la aleación.

Así, el segundo paso en el proceso de corrosión es la disolución de óxidos metálicos por la fusión de vanadatos. La velocidad y cinética de los procesos de disolución de los diferentes óxidos puede variar. Metales formando capas oxidadas de óxidos ricos en Cr_2O_3 , NiO , Al_2O_3 , y CoO son corroídos a velocidades mucho mas bajas que aquellos que forman capas oxidadas de óxidos

principalmente constituidas por Fe_2O_3 . Considerando que se debe a las siguientes razones:

1. El Cr_2O_3 , NiO , Al_2O_3 , y CoO tienden a cambiar a iónica la naturaleza de conducción del fundido, disminuyendo por tal razón la corrosividad relativa.
2. La capa oxidada de estos óxidos tiene una mejor adherencia, así estos pueden actuar como barrera a la difusión de oxígeno.
3. La velocidad de corrosión global es lenta, debido a que la velocidad de corrosión de estos óxidos es más baja que la del Fe_2O_3 .

El proceso de corrosión por cenizas de petróleo esta también determinado por la velocidad de difusión del oxígeno y los iones metálicos, a través de productos intermedios semi-protectivos en la superficie del metal corroyéndose y la velocidad de corrosión es determinada por la estabilidad de los productos de corrosión formados en la superficie metálica. La estabilidad de este producto esta determinada por la temperatura. A temperaturas donde el producto sólido estable no es formado en la superficie del metal, las velocidades de corrosión pueden ser determinadas por el transporte de oxígeno a través del fundido. En contraste una capa sólida de productos de corrosión puede proteger el metal igual en la presencia de una fase fundida en cenizas de petróleo, con las velocidades de corrosión determinadas por el espesor y porosidad de la capa oxidada, la cual alcanza un espesor constante cuando la velocidad de crecimiento de esta capa aumenta igual que la velocidad de remoción por disolución.

La presencia de compuestos fundidos se considera necesaria para promover la oxidación acelerada, puesto que una fase líquida es involucrada en el transporte de iones oxidantes en la superficie metálica y en el fluxing de los óxidos metálicos desarrollados por la aleación. La oxidación acelerada de aleaciones expuestas a mezclas constituidas por compuestos de vanadio y sulfato alcalinos ocurre después de que la aleación ha sido significativamente disminuida en Cr, Al y Si. La

disminución del bulk de la aleación es una consecuencia de la precipitación de sulfuros o carburos, o la rápida disolución de los óxidos metálicos por fusión de los componentes, puesto que los óxidos que el metal base desarrolla en la interfaz metal/óxido son menos y menos protectivos. La existencia de una zona superficial disminuida tiene importantes consecuencias en el subsiguiente comportamiento de oxidación y corrosión de la aleación y este es indicativo de si la difusión del catión es controlada por la velocidad de oxidación. Esto puede ocurrir por difusión en la red o por medio de los límites de grano y el mecanismo de transporte dominante depende de la temperatura y puede ser específico para cada aleación.

Bajo las condiciones de baja velocidad de corrosión para una aleación específica, la velocidad de recesión en la interfaz óxido/metal es más baja que la velocidad a la cual el metal es disminuido en cromo (y/o aluminio). Por otra parte las aleaciones expuestas a depósitos de cenizas de petróleo ricas en vanadio a temperaturas sobre el punto de fusión de los vanadatos de sodio involucrados, bajo altas condiciones de velocidad de corrosión, puede no exhibir una zona de disminución si la formación de la capa oxidada es mas lenta que la disolución metálica, es decir si la velocidad de recesión de la interfaz metal/óxido es alta. Por tal razón, para los depósitos en este tipo de aleación se requiere el desarrollo de capas de oxido con buena resistencia al fluxing por fusión de vanadatos, puesto que el mecanismo dominante es la difusión de cationes a través de la capa de óxido, por medio de las vacancias de cromo, y poros y grietas en el óxido.

La oxidación a alta temperatura asistida por compuestos de vanadio bajo severas condiciones también involucra degradación interna de la aleación. La concentración de cromo en la interfaz metal/capa de óxido se requiere que sea mas alta del 10% en peso, para formar una capa de óxido de cromo externa, puesto que si la precipitación es baja ocurre la oxidación interna del cromo. Se ha encontrado que el Cr_2O_3 y el SiO_2 precipitan en los límites de grano, mientras que el Al_2O_3 puede precipitar dentro del grano. Wong encontró que a 900°C , los

depósitos ricos en vanadio causan oxidación interna en aleaciones de alto cromo. Por tal razón se confirma que la corrosión inducida por compuestos de vanadio involucra un mecanismo de oxidación acelerado.

2.3.2 Sulfidación y Corrosión en Caliente.

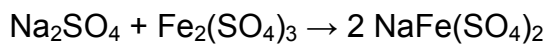
Si hay presencia de sulfatos alcalinos en las cenizas de petróleo, la corrosión en caliente puede desarrollarse sulfidando la aleación. El SO_2 y el SO_3 también pueden causar sulfidación, particularmente cuando se usan combustibles de petróleo con altas concentraciones de azufre. La corrosión en caliente es la degradación de las aleaciones a elevada temperatura por una delgada película de sulfato de sodio/potasio en un gas oxidante. Lo que involucra una reacción electroquímica entre una sal fundida cuya conductividad es totalmente iónica. Esto tiene una tendencia bimodal en la temperatura, por lo cual dos diferentes tipos son reconocidos, los cuales se diferencian en el mecanismo predominante y en la morfología del ataque:

- ❖ Tipo I: Ocurre a temperaturas en el rango de 825°C-950°C
- ❖ Tipo II: Ocurre a temperaturas en el rango de 600°C-750°C, aun cuando Wright restringe las temperaturas a las cuales es desarrollada al rango de 650°C-700°C Bornstein y DeCrescente dan el término de corrosión en caliente a baja temperatura al ataque sufrido por metales expuestos a V_2O_5 y establece que el rango de temperatura en el cual ocurre es 500°C- 700°C.

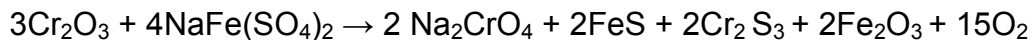
Aunque este fenómeno es frecuentemente experimentado por componentes en la zona de alta temperatura en turbinas de gas, la corrosión en caliente de tipo II ha sido reportada en caldera de acero operando a 675°C-750°C. El termino corrosión en caliente ha sido extrapolado por algunos autores a corrosión inducida por sales fundidas a elevadas temperaturas, si esto causa a la capa oxidada la perdida de su protectividad por procesos de disolución ácidos o básicos.

En general, la microestructura típica resultante de la corrosión en caliente es la precipitación interna de sulfuros y consecuentemente, la disminución de cromo de la matriz metálica. La sulfidación involucra precipitación de sulfuros de cromo en la matriz metálica (y de sulfuros de manganeso en aleaciones con $Mn \geq 1\%$), y en muy bajas condiciones agresivas de sulfuros de aluminio.

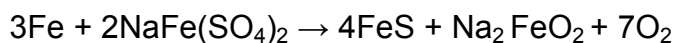
Se ha reconocido que el comienzo de la degradación por la corrosión en caliente tipo II coincide con la formación de un eutéctico de Na_2SO_4 - $MeSO_4$. El mecanismo postulado por Jones para explicar la corrosión acelerada involucra la descomposición del fundido Na_2SO_4 - $NiSO_4$ cuando esta se coloca en contacto con el metal. Esto resulta en una alta presión de SO_3 en la interfaz metal/fundido, y por lo tanto el desarrollo de la sulfidación. En la etapa inicial, una capa de óxido de doble espesor de NiO y Ni_3S_2 formada con sulfuros de cromo en una etapa posterior, las cuales son subsecuentemente oxidadas a Cr_2O_3 . Estimando los sulfatos de hierro, Amin reportó que en mezclas de Na_2SO_4 - $Fe(SO_4)_3$ una fase fundida es formada en acero 304H a $700^\circ C$, lo cual contribuye a los procesos de corrosión a través de las siguientes reacciones:



Cuando esta fase entra en contacto con la aleación, es destruida la capa de óxido, y se forman sulfuros y productos de disolución:



Y también ataca la aleación:

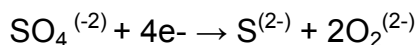


Por consiguiente, el modo de degradación primaria en sulfatos fundidos en corrosión a alta temperatura tipo II es la formación de sulfuros, y la disolución de óxidos tiene un papel secundario. En contraste, la degradación en corrosión tipo I ocurre por fluxing de óxidos metálicos en la interfaz óxido/metal. Esta disolución puede ser acida o básica, dependiendo de la actividad del Na₂O en el fundido. Rahmel ha establecido que la disolución básica es la predominante en el régimen a alta temperatura (tipo I), mientras que la disolución acida es una reacción que ocurre durante el inicio de la corrosión a alta temperatura tipo II.

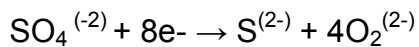
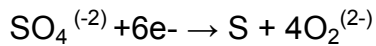
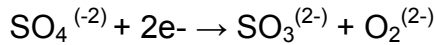
Aunque la sulfidación de la aleación es esencialmente similar a su comportamiento de oxidación, hay algunas diferencias marcadas, quizás la más importante de estas es la velocidad del proceso. La sulfidación es desarrollada a diferentes órdenes de magnitud de velocidad más altas que las de oxidación; además la morfología de la capa de óxidos de sulfuro es mucho más compleja.

No hay un acuerdo total en como difunde el azufre a la interfaz metal/capa de óxido. Se han propuesto dos mecanismos básicos:

1. El azufre del Na₂SO₄ difunde hasta agrietarse en la interfaz metal/capa de óxido, donde la P_{O₂} (presión de oxígeno) es baja y los sulfuros se pueden formar.
2. El Na₂SO₄ fundido fluye a través del agrietamiento a la interfaz donde la reducción de SO₄, ocurre, lo cual de acuerdo a Rapp y Fang es descrito por:



Mientras que Rahmel ha propuesto que el ión sulfato puede dar especies e iones de oxígeno que difunden dentro del metal por las siguientes reacciones:



Y Erdos y colaboradores, propusieron que la reacción dominante a temperaturas sobre 784°C es:



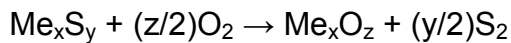
Mientras que los iones $\text{S}^{(-2)}$, los cuales están involucrados en la formación de sulfuros, son producidos por la reacción de reducción, los iones son suministrados en la reacción de oxidación del metal:



Cualquiera que sea el mecanismo exacto, el azufre obtenido dentro del metal vía límites de grano, por causa de sus altas velocidades de difusión a lo largo de este camino, y esta reacción con cromo para formar sulfuros de cromo. Resulta en la disminución de cromo en las áreas alrededor de los límites de grano, haciéndolas susceptibles a la oxidación. Wong encontró por medidas de microanálisis que, en la sulfidación las aleaciones resistentes al calor expuestas a depósitos de cenizas de petróleo, los niveles de cromo en la matriz metálica fueron generalmente más bajos del 3%. Sus resultados confirmaron que la propagación de la sulfidación depende de la concentración y tipos de elementos de aleación. Además la precipitación de fases juega un papel importante en el comportamiento de la

sulfidación de las aleaciones. Por ejemplo los sulfuros pueden ser nucleados en carburos dentro de la matriz.

Después los sulfuros tienen que precipitar dentro del metal, Ellos pueden contribuir a la corrosión a través de la oxidación preferencial y aumentar la oxidación de la aleación disminuida cerca de ellos. Debido a la alta estabilidad del óxido, el sulfuro de cromo es descompuesto por oxígeno, dando como resultado azufre libre, el cual puede continuar su movimiento interno dentro del metal. La reacción de oxidación de sulfuros es:



Por lo tanto la nucleación de nuevos óxidos de cromo (o aluminio) de los sulfuros también puede ocurrir, antes de que el frente de corrosión se mueva hacia delante o el oxígeno difunda hacia los límites de grano. La grave disminución de cromo permite la formación de sulfuros de níquel, y en casos extremos, a la formación de una fase fundida eutéctica de Ni metálico y sulfuros de níquel.

Si los sulfuros metálicos precipitan cerca de la interfaz con el óxido, ellos están incorporados en el óxido, así como el frente de corrosión se mueve hacia delante debido al ataque de vanadatos. Durante un subsiguiente estado de oxidación, el azufre es liberado e inducido a difundir hacia el exterior de la superficie de la capa de óxido. Por otra parte si la P_{S_2} es adecuada, se podría formar una película de sulfuro metálico. Si alguno de estos sulfuros alcanza el punto de fusión, el eutéctico de sulfuros metálicos con el metal contribuiría a destruir la capa de óxido.

La solubilidad del S es muy baja en capas oxidadas ricas en Cr_2O_3 , así ellas limitan el exceso de azufre en el metal. Sin embargo, si la sulfidación interna ocurre, el transporte de las especies de azufre a través del óxido agrietado y los poros es mas fácil porque la película de óxido de cromo es muy defectuosa. Si la

capa de óxido también contiene sulfuros o hay existencia de una película de sulfuro en la interfaz, el azufre transportado es incrementado y la velocidad de corrosión llega a ser más alta. La velocidad de difusión más alta a través de tales capas de óxido ha sido generalmente asociada a la concentración de defectos en las capas de óxido de sulfuro, porque los sulfuros del metal de transición están significativamente estequiométricamente desviados.

2.4 MECANISMO DE CORROSIÓN POR CENIZAS DE PETROLEO

El mecanismo que se ha propuesto para explicar el desarrollo de la corrosión por cenizas de petróleo involucra compuestos de vanadio o sulfato alcalino, puesto que estos son los principales constituyentes de los depósitos responsables de la degradación de materiales. A continuación se describen las principales características de los mecanismos propuestos.

2.4.1 Corrosión por Compuestos de Vanadio.

Patony y Vasu, realizaron las investigaciones más relevantes sobre los mecanismos de corrosión por cenizas de petróleo. Estos autores sacaron provecho de los numerosos resultados de muchos estudios para desarrollar un modelo que pudiera explicar la corrosión causada por V_2O_5 . Su modelo toma en consideración la difusión a través de sales fundidas. Ellos concluyeron que requerían información sobre constantes de equilibrio y otros datos termodinámicos de las especies involucradas, para solucionar la ecuación resultante. Estos datos no existen y muchos de ellos todavía no han sido bien obtenidos. El mecanismo que ellos proponen involucra una secuencial e interdependiente difusión de oxígeno en la interfaz metal/óxido y la difusión externa de productos de corrosión. Estos autores realizaron un importante trabajo experimental en su búsqueda de los parámetros requeridos por su modelo matemático, cuyos resultados fueron la base para estudios subsecuentes.

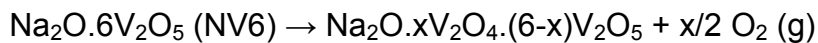
Wilson reconoció que la falta de entendimiento del proceso de corrosión por cenizas de petróleo fue debido a la falta de existencia de información básica en fases relacionadas a el sistema metal-óxido encontrado en depósitos de cenizas de petróleo, y el conocimiento de propiedades físicas y químicas de cenizas de petróleo sólidas y/o líquidas fue inadecuado o ineficiente. Basados en estas conclusiones, él lidero un programa (1967-1974) enfocado en el estudio de la corrosión por cenizas de petróleo, cuyo objetivo fue obtener un entendimiento fundamental del mecanismo involucrado y del posible control del proceso. Algunos de estos resultados fueron publicados en 1976, año en el que derivo el primer modelo para la corrosión causada por cenizas de combustible de petróleo constituida por vanadatos líquidos. Esto involucra el transporte de oxígeno a través de vanadatos fundidos y considera la reacción entre la superficie metálica y el oxígeno absorbido por sales fundidas.

Este modelo estuvo basado en las conclusiones de Cluter y Pantony & Vasu, con la estimación de la presencia de una fase líquida haciendo posible el transporte de especies en ambas direcciones: difusión externa de iones metálicos y difusión interna de especies oxidantes al metal. De acuerdo a este modelo, la corrosión causada por compuestos fundidos es atribuida a la acción del fluxing de cenizas de petróleo, las cuales reaccionan con los óxidos metálicos desarrollados por la aleación para su protección, y el relativamente fácil transporte de oxígeno a la superficie metálica a través de la capa de óxido porosa y la película líquida de cenizas de petróleo. Por tal razón, el mecanismo involucra una reacción química entre los compuestos fundidos y los óxidos metálicos, un proceso de oxidación acelerada, y la precipitación de los productos de reacción en la interfaz gas/fundido.

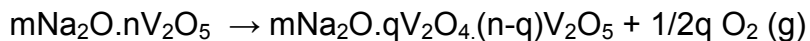
Frecuentemente se argumenta la extrema facilidad del V_2O_5 y algunas de sus mezclas con Na_2O para absorber y desorber oxígeno para explicar sus

agresividades. Estos compuestos de vanadio fundidos son capaces de absorber oxígeno en la interfaz gas/fundido y desorber en la interfaz metal/fundido.

Wilson propuso que en el sistema binario $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ estos procesos son llevados a cabo por la siguiente reacción, la cual ocurre durante la solidificación de sales fundidas conteniendo más del 36% molar de Na_2O :



Harada generaliza esta reacción para otras porciones de $\text{Na}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5$, a través de la siguiente reacción:



Por tal razón, el fundido es oxidado en la interfaz fundido/gas y reducido en la interfaz metálica. Se asume que el transporte entre estas dos interfaces ocurre por difusión iónica, por flujo convectivo, o en el caso de fusiones no iónicas, por difusión asistida por un mecanismo de transferencia de carga adicional.

Wilson estableció que la pérdida de oxígeno es una función de la temperatura y la presión parcial de oxígeno en equilibrio con el fundido. Sus resultados mostraron que más que las propiedades físicas (conductividad eléctrica, viscosidad, número de transporte, etc) son también fuertemente dependientes de la presión parcial de oxígeno, es decir, son función de la estequiometría. Se espera que el proceso de transporte en fundidos iónicos ocurra solo por el movimiento iónico, es decir, por transporte de masa, mientras ellos también involucran procesos de transferencia de electrones en fundidos semiconductores. Considerando la diversidad de vanadatos de sodio que pueden ser formados en depósitos reales, es evidente que la corrosión por cenizas de petróleo no involucra un simple medio iónico, pero si un medio que es parcialmente iónico en estado fundido. Esto significa que las

cenizas de combustible de petróleo contienen vanadatos fundidos que pueden exhibir conducción iónica (por transporte de cationes) o conducción semiconductor (por procesos de transferencia de electrones) se ha demostrado que los fundidos o fusiones semiconductoras son más corrosivas que aquella que exhiben conducción iónica.

El transporte de oxígeno a través de vanadatos fundidos también controla la velocidad de corrosión metálica. Los fundidos semiconductores corroen metales debido a que el transporte de oxígeno es realizado por vacancias de oxígeno y, en este caso, la transferencia de masa no es involucrada. Sin embargo en fundidos iónicas, el oxígeno principalmente difunde como vanadatos complejos, así la transferencia total de oxígeno es mucho más baja que en fusiones de cenizas de petróleo semiconductoras. Por ejemplo algunos experimentos mostraron que los metales son corroídos mucho más rápido en V_2O_5 o $Na_2O \cdot 6V_2O_5$ que en fundidos iónicos cuya composición llega a ser cercana a la de $Na_2O \cdot V_2O_5$. Por tal razón el transporte de oxígeno a través del fundido puede ser realizado por dos tipos de especies dependiendo de la naturaleza de la fusión:

- ❖ Por un mecanismo mas complejo que involucre el transporte de electrones a través de un fundido parcialmente semiconductor, o
- ❖ Por transporte iónico, en fusiones totalmente iónicas con altos contenidos de Na_2O .

Wilson estableció que el proceso de corrosión no podría ser interpretado en términos de un simple modelo iónico. El también concluyó que se puede suponer una diferencia importante entre el modo de conducción de varios vanadatos que tendrían una gran influencia en el mecanismo de corrosión y en la velocidad de corrosión de los materiales expuestos a cenizas de petróleo. De hecho Farrell enfatizó en que la disolución de las sales fundidas de óxidos o metales, es un

problema para el monitoreo electroquímico de la corrosión, puesto que cambian las fases fundidas de conductor iónico a conductor electrónico.

En el caso de alto vanadio (pero no demasiado azufre) en combustibles de petróleo residuales. El modelo de Wilson ha sido aceptado generalmente como valido. Sin embargo; no hay disponibilidad de suficientes datos termodinámicos todavía, tampoco de las propiedades físicas de los vanadatos de sodio fundidos, ni de esta manera estas propiedades son modificadas por productos de corrosión, además de obtener el modelo teórico como el desarrollado por Cluter para el sulfato de sodio. Así mismo todavía existen incertidumbres en algunos aspectos, como el papel del trióxido de azufre disuelto en los vanadatos.

2.4.2 Corrosión por Sulfatos Alcalinos.

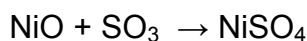
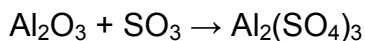
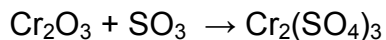
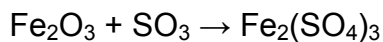
El combustible de petróleo residual derivado del crudo del Golfo Pérsico, comúnmente tiene bajo vanadio y alto contenido de sodio (típicamente 20-50 ppm V, 7-10 ppm Na, 2.5% S máx) Los depósitos de cenizas de petróleo resultantes de su combustión están principalmente constituidos por sulfatos alcalinos y vanadatos de sodio del tipo NV y NV₃ con pequeñas cantidades de NV₆ (N: Na₂O, V:V₂O₅). La velocidad de corrosión de las aleaciones expuestas a esta clase de escoria es también controlada por la disolución de la capa de óxido protectora, pero en este caso, por el sulfato alcalino líquido.

El efecto del sulfato de sodio fue extensivamente investigado, debido a la relevancia del deterioro de las aleaciones de la turbina de gas. Esta es la mayor razón para mejorar el estudio en condiciones similares a aquellas existentes en este equipo (películas delgadas de sal, altas presiones de oxígeno, temperaturas mayores de 900°C) Cluter desarrolló el modelo teórico para describir la dependencia entre la velocidad de corrosión de aleaciones expuestas a sulfatos de sodio y temperatura, el cual es aplicable a las condiciones prevalecientes en

las calderas. De acuerdo a este modelo la velocidad de disolución de los productos de corrosión en sulfatos de sodio fundidos controlan la velocidad de corrosión, la cual también es afectada por los espesores de la capa depositada y por el flujo térmico a través del depósito. El resultado de estos estudios mostró que el Na_2SO_4 podría tener graves efectos corrosivos a temperaturas más bajas que su punto de fusión.

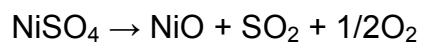
Rapp y colaboradores, examinaron las reacciones ácido-base con sulfatos fundidos, a través de las medidas de solubilidad del óxido como función de la actividad del Na_2O en Na_2SO_4 fundido a 1200K. Sus resultados claramente mostraron la influencia de la actividad del Na_2O en la solubilidad del óxido y estos son útiles para el carácter ácido-base de los óxidos individuales. El Al_2O_3 y el Cr_2O_3 son más ácidos que el CoO , y ellos reaccionan como ácidos con el Na_2O formando cromato de sodio y aluminato hasta que la actividad del SO_3 excede 10^{-12} ; sobre esta actividad, ellos empiezan a actuar como bases. Rapp no encontró evidencia de las reacciones entre SiO_2 con Na_2O o SO_3 . Puesto que sólo se encontró evidencia de la solubilidad física.

En el régimen de corrosión en caliente a baja temperatura (700°C), la causa del ataque es la disolución ácida de los óxidos metálicos por SO_3 :

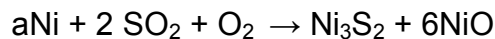


La estabilidad de los sulfatos metálicos depende de la temperatura. Los primeros dos sulfatos metálicos son sólo estables en el rango de 560°C - 590°C . Sin embargo no hay acuerdo en la temperatura de descomposición de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a

Fe₂O₃. Algunos autores^{20,21}, establecieron 480°C, mientras otros enfatizaron en 636°C y otros reportaron que la descomposición ocurre a T > 675°C. El Al₂(SO₄) es sólo estable hasta 770°C, mientras el NiSO₄ es estable a temperaturas más bajas que 650°C, aunque otros autores como Ficalora²⁰ establecieron que la descomposición de NiO ocurre a más altas temperaturas. El encontró que la descomposición de NiSO₄ es llevada a cabo en rango de 690°C-750°C a través de la siguiente reacción:



Y la reacción de formación de sulfuro de níquel es:



Estas reacciones representan los procesos de oxidación-sulfidación inducidos por sulfato de níquel.

Con respecto a la contribución de Na₂SO₄ al mecanismo de corrosión se puede concluir que proporciona el azufre para el proceso de sulfidación a través de su reducción por algún agente. La incorporación de azufre dentro del metal, además de la precipitación de sulfuro, realiza otro proceso que resulta en altas velocidades de corrosión: la precipitación de óxidos internos y la disminución de la matriz en el elemento que precipita con el sulfuro.

2.4.3 Corrosión por Cenizas de Petróleo por Compuestos de Vanadio y Sulfatos Alcalinos.

Jones²² ha sugerido que una importante diferencia entre la corrosión causada por sulfatos y la que es causada por vanadatos, es la capa de óxido interna formada

20 W.D. Halstead, "Progress Review No. 60: Some Chemical Aspects of Fireside Corrosion in Oil-Fired Boilers", J. Inst. Fuel, Julio 1970, pp. 234-239.

21 R.L. Jones, "Low - Quality Fuel Problems with Advanced Engine Materials" High Temperature Technology, vol 6, No 4, November 1988.

22 R.L. Jones, "Low - Quality Fuel Problems with Advanced Engine Materials" High Temperature Technology, vol 6, No 4, November 1988

debajo del depósito fundido rico en vanadio. No hay evidencia de una fase líquida en este óxido interno, por lo cual la corrosión en la interfaz metálica no involucra una fase líquida (como los sulfatos fundidos o los sulfuros postulados en el caso de corrosión inducida por sulfatos). La corrosión ocurre por transporte de sólido/gas, el cual es realizado por incorporación de trazas de vanadio en la red del óxido. Otras diferencias son la capacidad para formar vanadatos refractarios, la presencia de una capa interna de óxido y la interacción entre especies de S y V. Las aleaciones y recubrimientos que han sido desarrollados y optimizados para resistencia a la corrosión por sulfatos alcalinos pueden no ser satisfactorias cuando el contenido de vanadio en los depósitos de cenizas de petróleo es significativo. En este respecto, Jones consideró necesario diseñar nuevos materiales que resistan a la acción simultánea del vanadio y el azufre.

Por otra parte, el mecanismo de corrosión por vanadio (para depósitos de cenizas de petróleo en proporción molar V:Na excediendo 6:1), y el mecanismo de corrosión en caliente (para depósitos con $\text{Na} \gg \text{V}$) han sido aceptados ampliamente. Sin embargo, los mecanismos de corrosión por cenizas de petróleo deben ser revisados en el caso de depósitos producidos por la combustión de mezclas residuales de combustibles de petróleo con contenidos de azufre y vanadio entre los dos extremos.

Se ha propuesto que el mecanismo involucrado en la corrosión de aleaciones por depósitos constituidos por sulfato de sodio y vanadatos de sodio es una combinación de los dos mecanismos principales de corrosión aceptados por vanadatos fundidos y por sulfato de sodio. Puesto que los vanadatos de sodio inducen un proceso de oxidación acelerado, causando incremento en la velocidad de corrosión por el aumento de la temperatura, mientras la dependencia en la temperatura de corrosión causada por sulfatos alcalinos esta relacionada con su descomposición térmica. Considerando el punto de fusión y la estabilidad de los

principales constituyentes de los depósitos de cenizas de petróleo, el efecto de la temperatura en los desechos metálicos presenta las siguientes secuencias:

- 1) A temperaturas en el rango de 535°C-675°C, la corrosión se relaciona con el ataque por vanadatos de sodio, y, de aquí, se involucra la oxidación acelerada de aleaciones de bajo o medio cromo debido a la disolución de óxidos metálicos (por ejemplo, Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , FeCr_2O_4) en fases fundidas. Aunque la disolución de óxidos podría ocurrir en aleaciones con altos contenidos de cromo (>12%), también puede ocurrir disolución metálica. Este es un resultado de su buena resistencia a la oxidación, puesto que la película de óxido podría no tener el espesor requerido para la resistencia a la acción del vanadato de sodio fundido.

- 2) A temperaturas cercanas a donde ocurre la máxima corrosión (la cual depende de la composición de la aleación), la corrosión es producida por la acción sinérgica de los vanadatos de sodio y el sulfato de sodio. Además la disolución de óxidos metálicos, involucra la ocurrencia secuencial de oxidación y sulfidación, cuando las concentraciones de cromo en la interfaz metal/capa de óxido ha sido disminuida hasta menos del 10%. Por lo tanto, el mecanismo general de la corrosión por cenizas de petróleo involucra disolución de óxido, corrosión en caliente a baja temperatura y oxidación acelerada inducida por compuestos de vanadio de una matriz metálica disminuida en los elementos de aleación que confieren protección al metal (Cr, Al, Si).

- 3) A temperaturas más altas que la que ocurre la mayor corrosión, la velocidad de corrosión causada por depósitos de cenizas de petróleo conteniendo vanadatos de sodio y sulfatos de sodio, disminuye a medida que la temperatura aumenta. Por otra parte, esto es debido al desarrollo de velocidades de oxidación más altas, es decir, al rápido crecimiento de una

capa de óxido, la cual puede actuar como una barrera a las especies corrosivas, hasta donde se resisten a ser fundidas por los compuestos fundidos. Por lo tanto, la velocidad de corrosión dependerá del equilibrio entre el crecimiento de la capa de óxido y su disolución en los sulfatos y vanadatos fundidos. Por otra parte, la disminución de la velocidad de corrosión esta también relacionada a la descomposición del sulfato de sodio, el cual suministra Na_2O , en especies que no afectan el proceso de corrosión. Al mismo tiempo, el ataque por sulfidación disminuye debido al desarrollo de óxidos más resistentes a la penetración de azufre. De aquí, la corrosión resultante es esencialmente corrosión por vanadatos moderada por la alta velocidad de oxidación de las aleaciones. Además, la magnitud del ataque corrosivo esta determinada por la composición y estructura de la capa de óxido desarrollada por la aleación a una temperatura dada, puesto que su disolución por vanadatos fundidos depende de ellos. A su vez, ellos dependen de la concentración relativa en la aleación de los cationes que serían los principales constituyentes del óxido.

Un modelo para simular el complejo fenómeno de corrosión por cenizas de petróleo involucraría, en principio, todas las ecuaciones que gobiernan el proceso. El modelo propuesto por Wilson para vanadatos fundidos no considera la degradación inducida por el ataque corrosivo ni la acción de las especies que contienen azufre. Por consiguiente, se ha completado para incluir este aspecto de corrosión por cenizas de petróleo, basado en los encuentros de muchos autores y el resultado de la investigación en corrosión por cenizas de petróleo²³. Un esquema del modelo es mostrado en la Figura 2. Este modelo no considera el proceso de carburación de las aleaciones. Los siguientes procesos son incluidos:

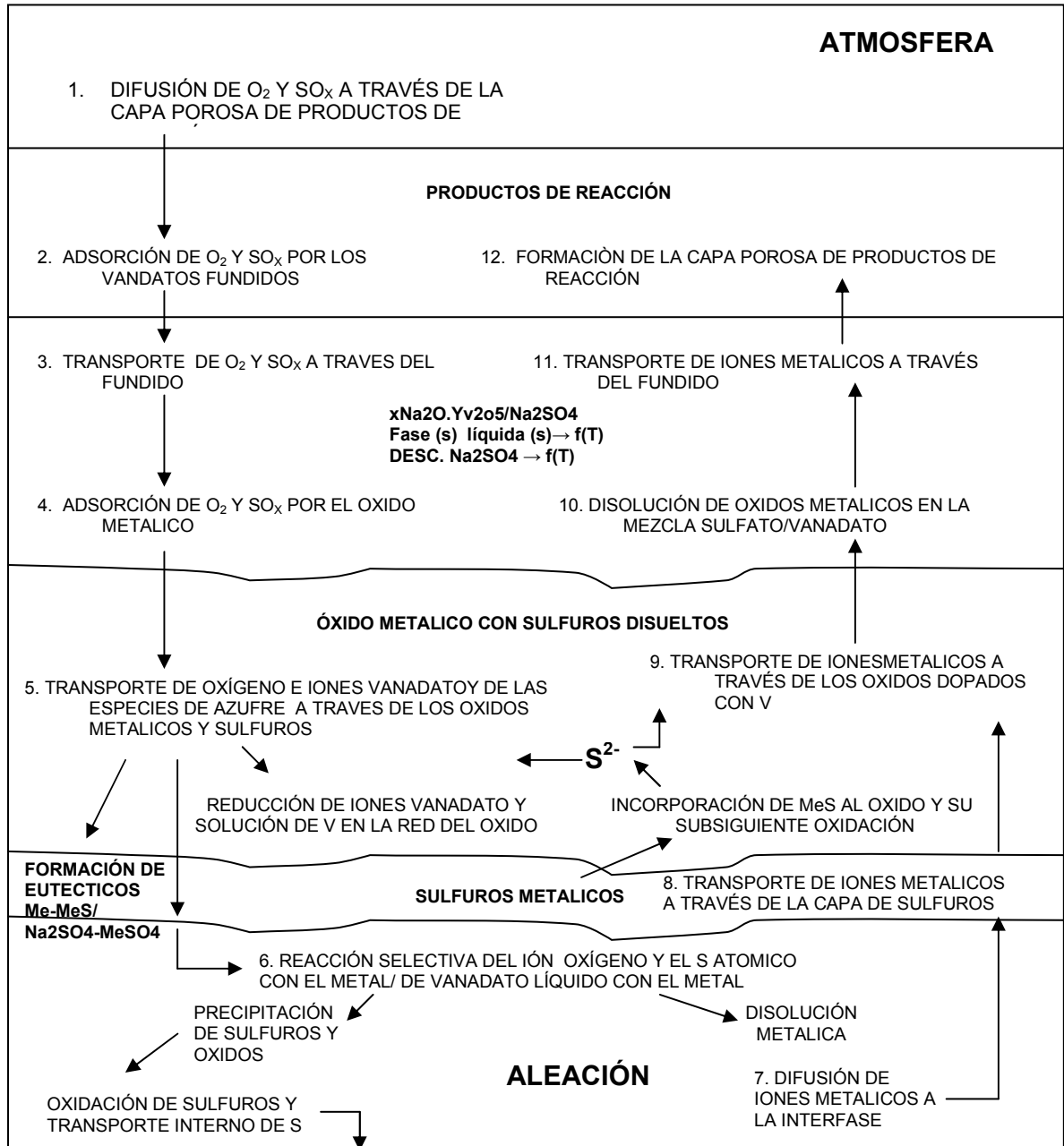
- ❖ Transporte de oxígeno y óxidos de azufre a través de vanadatos fundidos

²³ A. Wong Moreno, "Corrosión de Aleaciones Resistentes a Alta Temperatura Expuestas a Cenizas de Combustóleo Pesado". PhD Thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, April 1998.

- ❖ Disociación de sulfato de sodio
- ❖ Transporte de azufre y/o sus óxidos a través de vanadatos fundidos
- ❖ Transporte de oxígeno, y azufre y/o sus óxidos a través de la capa de óxidos y, eventualmente, a través de una capa de sulfuros metálicos.
- ❖ Reducción de vanadatos de sodio a la interfaz metal/depósito
- ❖ Solución de vanadio en la red de óxidos
- ❖ Disolución de los diferentes óxidos metálicos por los vanadatos fundidos
- ❖ Disolución del metal por vanadatos fundidos y por el bajo punto de fusión eutectico tal como Me-MeS y $\text{MeSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$, lo cual a la vez promueve la sulfidación de la aleación
- ❖ Oxidación selectiva de la aleación
- ❖ Recesión de la interfaz metal/óxido
- ❖ Disminución de la aleación en elementos selectivamente oxidados
- ❖ Transporte de azufre a través del metal
- ❖ Precipitación de sulfuros
- ❖ Precipitación interna selectiva de elementos de aleación oxidados
- ❖ Transporte de cationes a la interfaz metal/óxido o metal/sulfuro, vía volumen de difusión o vía caminos de difusión por corto circuito (a través de sulfuros, carburos, límites de grano, etc).
- ❖ Transporte de cationes a través de la capa de óxidos o sulfuros.
- ❖ Transporte de cationes a través de vanadatos fundidos.
- ❖ Re-oxidación de sulfuros.
- ❖ Re-precipitación de óxidos y vanadatos metálicos sobre la capa de vanadatos fundidos²⁴.

24 A. Wong-Moreno, D. López- López and L. Martinez, "Understanding the corrosion behavior of 35Ni19Cr alloy using X-ray Microanalysis", accepted to be published in Latin American Journal of Metallurgy and Materials, vol 21, no. 2

Figura 2 Procesos involucrados en la corrosión por cenizas de petróleo (basado en el modelo de Wilson)²⁵



25 A. Wong-Moreno, D. López- López and L. Martinez, "Understanding the corrosion behavior of 35Ni19Cr alloy using X-ray Microanalysis", accepted to be published in Latin American Journal of Metallurgy and Materials, vol 21, no. 2

3. METODOLOGÍA

En este capítulo se describe la metodología que se utilizó para estudiar la influencia de los productos de combustión de emulsiones de crudo pesado sobre la oxidación y la sulfidación de los aceros AISI SAE 1020, AISI 304H, 316L y aleaciones 2 ¼ Cr-1Mo y 9Cr-1Mo en un rango de temperatura entre 550 y 750°C., la evaluación de la resistencia a la corrosión, de los diversos materiales, el análisis de sus productos de reacción así como la caracterización microscópica del proceso de corrosión experimentado por el material.

La investigación se llevo a cabo siguiendo las siguientes etapas:

3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Durante el desarrollo de la investigación se revisaron diversas fuentes bibliográficas en lo referente al fenómeno de corrosión a alta temperatura, sulfidación, oxidación y carburación, acerca de las técnicas existentes para la caracterización de los materiales y de los productos de corrosión, y el efecto de los contaminantes presentes en el combustible sobre los diferentes materiales.

3.2 REVISIÓN DE MÉTODOS DE ANÁLISIS, SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS.

En esta etapa se adquirieron los materiales y reactivos químicos necesarios para el desarrollo experimental de la investigación, se seleccionaron los métodos de análisis químico, las técnicas experimentales gravimétricas, como el método de ganancia de masa y las diferentes técnicas de caracterización de capas y productos de corrosión como SEM-EDX y DRX.

3.2.1 Caracterización de los materiales.

El combustible utilizado en la emulsión para la quema dual se caracterizó mediante análisis químico, los materiales se caracterizaron mediante análisis químico, metalográfico y pruebas de dureza, los resultados obtenidos en esta etapa se presentan mas adelante.

3.3 DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES DE MAYOR IMPORTANCIA PARA EL PROCESO DE CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA.

De acuerdo con la revisión bibliográfica y la experimentación planeada se determinó que las variables de mayor interés fueron:

- La composición de los aceros
- El tiempo de exposición que varió entre 8 y 500h
- La composición de la atmósfera de combustión o de los gases residuos del proceso
- La temperatura de los gases

Las dos primeras variables pudieron ser controladas, en cuanto a que se determinó que aceros se usarían y los tiempos a los cuales se retirarían las probetas, pero la composición de la atmósfera y la temperatura de los gases dependían del proceso, es decir no se podían modificar o variar de ninguna manera, solo se realizó diariamente la toma de datos.

Para el estudio de este proceso de corrosión fue necesaria la utilización de la caldera pirotubular instrumentada de 100 HP, durante el proceso se realizó la medición de los gases con un equipo portátil llamado Land Combustion; la medición de la temperatura de gases con la instalación de dos termocuplas una en la parte posterior y otra en la parte frontal de la caldera.

3.4 ESTUDIO TERMODINÁMICO DEL PROCESO DE CORROSIÓN POR PRODUCTOS DE COMBUSTIÓN DE EMULSIONES DE CRUDO PESADO

Durante esta etapa se realizó el análisis de la información termodinámica actual. Con el fin de estudiar el equilibrio termodinámico del proceso de corrosión por productos de combustión de emulsiones de crudo pesado y determinar las condiciones en las cuales se presenta, se analizó la información termodinámica existente sobre el proceso con el propósito de adaptarla al sistema de corrosión que se presente en las calderas, hornos, tubos de los hornos, compresores, incineradores y turbogeneradores

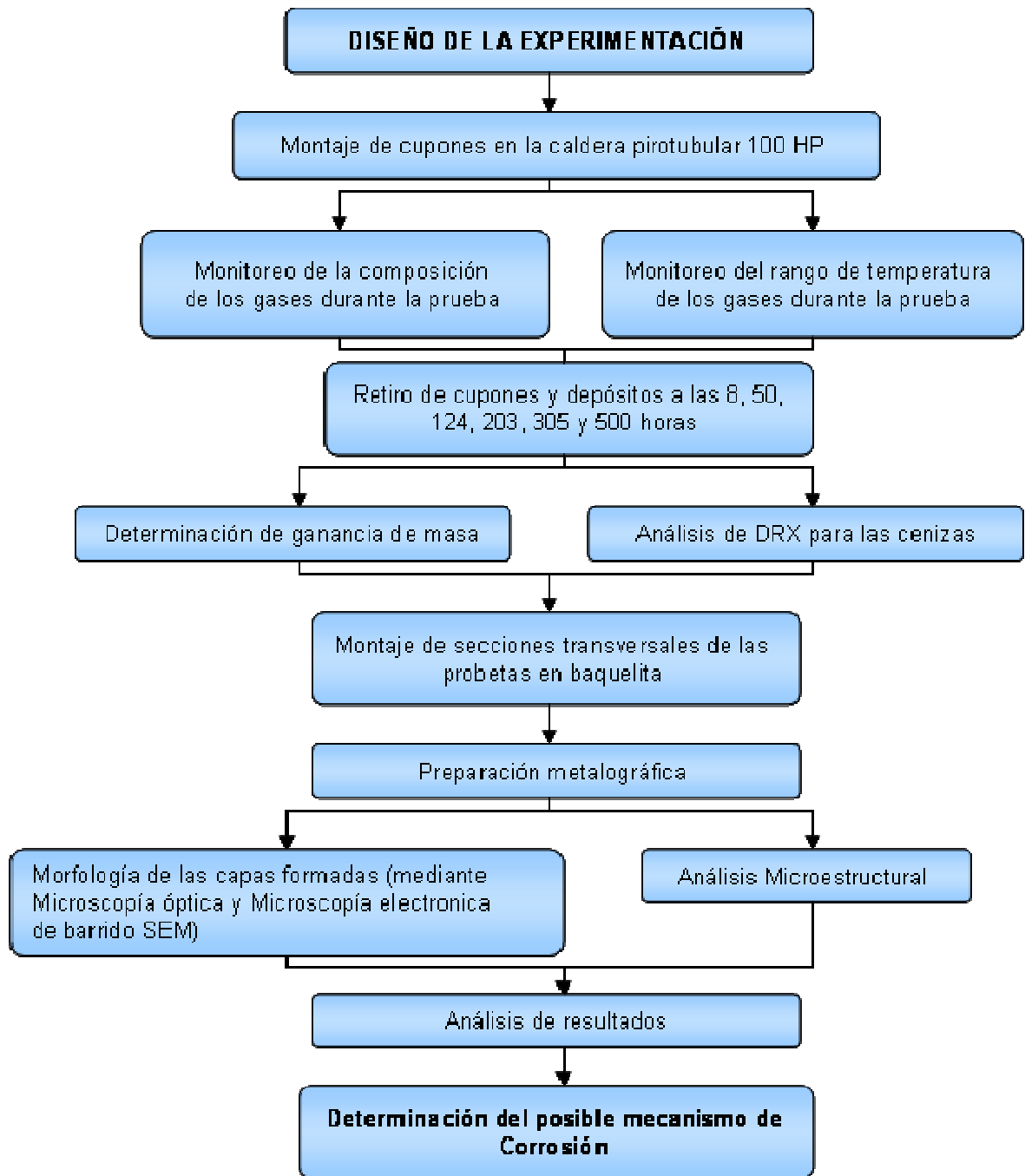
Se realizó un análisis de los diferentes diagramas que se construyeron con el propósito de determinar las especies presentes bajo ciertas condiciones de operación para obtener con esto una explicación a los fenómenos que ocurren en el proceso de corrosión a alta temperatura, desde el punto de vista termodinámico.

3.5 DISEÑO DE LA EXPERIMENTACIÓN

En esta etapa se planearon los experimentos con el fin de determinar los efectos de los productos de combustión de emulsiones de crudo pesado sobre los aceros a evaluar y el mecanismo del proceso de corrosión. En la Figura 3 se presenta la metodología que se siguió para la realización de la experimentación.

Para esta pruebas se utilizaron tubos de acero AISI SAE 1020, AISI 304H, 316L y aleaciones 2 ¼ Cr-1Mo y 9Cr-1Mo, de diámetro externo de 2 pulgadas y de una longitud de 3 cm, los materiales utilizados cumplían con las especificaciones de las normas ASTM A-192, A-178, A-335 y A-213, lo que se verificó con las pruebas de caracterización que se describen en el capítulo 5.

Figura 3. Metodología seguida en la realización de la experimentación



En la Tabla 1 se muestran los experimentos planeados para cada acero y aleación y los ensayos que se deben realizar para determinar la influencia de los productos

de combustión de la mezcla crudo pesado/agua, en una proporción 70/30% en volumen sobre estos.

Tabla 1 Niveles de las variables para realización de las pruebas preliminares en la caldera de la planta piloto del ICP sobre los aceros AISI SAE 1020, AISI 304H, 316L y aleaciones 2 ¼ Cr-1Mo y 9 Cr-1Mo.

Aleación	Tiempo de exposición (h)	Numero de Muestras	Ensayos a realizar
AISI SAE 1020 (ASTM A 192, A 178)	8	2	<ol style="list-style-type: none"> 1. Monitoreo de la temperatura 2. Análisis de gases 3. gravimetría discontinua 4. Caracterización microestructural 5. Caracterización morfológica de la capa depositada
	50	2	
	124	2	
	203	2	
	305	2	
	500	2	
AISI 304H (ASTM A 335, A 213)	8	2	<ol style="list-style-type: none"> 1. Monitoreo de la temperatura 2. Análisis de gases 3. gravimetría discontinua 4. Caracterización microestructural 5. Caracterización morfológica de la capa depositada
	50	2	
	124	2	
	203	2	
	305	2	
	500	2	
AISI 316L	8	2	<ol style="list-style-type: none"> 1. Monitoreo de la temperatura 2. Análisis de gases 3. gravimetría discontinua 4. Caracterización microestructural 5. Caracterización morfológica de la capa depositada
	50	2	
	124	2	
	203	2	
	305	2	
	500	2	
Aleación 2 ¼ Cr-1Mo (ASTM A-335, A-213)	8	2	<ol style="list-style-type: none"> 1. Monitoreo de la temperatura 2. Análisis de gases 3. gravimetría discontinua 4. Caracterización microestructural 5. Caracterización morfológica de la capa depositada
	50	2	
	124	2	
	203	2	
	305	2	
	500	2	
Aleación 9Cr – 1Mo (ASTM A-335, A-213)	8	2	<ol style="list-style-type: none"> 1. Monitoreo de la temperatura 2. Análisis de gases 3. gravimetría discontinua 4. Caracterización microestructural 5. Caracterización morfológica de la capa depositada
	50	2	
	124	2	
	203	2	
	305	2	
	500	2	

3.6 IDENTIFICACIÓN DE LOS MATERIALES UTILIZADOS EN LA INVESTIGACIÓN

Para realizar los respectivos ensayos de laboratorio de caracterización de las muestras, fue necesario identificarlas de la siguiente manera para facilitar su manejo en los análisis, de dos (2) a seis (6) como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Identificación y Dimensionamiento de las muestras utilizadas en la investigación

Tubo	Material	Diámetro externo mm (pulg)	Diámetro interno mm (pulg)	Espesor mm (pulg)
M 2	AISI SAE 1020	51,15(2.01)	44,82(1,76)	6.33(0.25)
M 3	AISI 316L	48,48(1.91)	41,23(1,62)	7.52(0.3)
M 4	9Cr-1 Mo	89,18 (3.51)	68,31 (2.68)	10,35 (0.42)
M 5	AISI 304H*	400(15.75)	300(11.81)	8(0.31)
M 6	2 ¼ Cr-1Mo	114,56 (4.51)	100,90 (3.97)	6,92 (0.27)

* Placa de dimensiones 400x300. Los otros cuatro materiales son partes de tubos de aproximadamente 50cm de longitud cada uno.

A continuación se presentan fotografías de las muestras de los materiales recibidos a partir de los distritos de producción de ECOPETROL S.A y de la empresa COLMAQUINAS S.A, ver Figura 4.

Figura 4. Fotografía de los materiales a partir de los cuales se maquinaron las probetas para la investigación.



3.7 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.

Para la caracterización de las muestras se realizaron los siguientes ensayos:

3.7.1 caracterización del combustible.

El combustible utilizado en la preparación de la emulsión para la quema dual fue caracterizado mediante un análisis de composición química. En la Tabla 3 se presenta la composición de los elementos más relevantes para la investigación

Tabla 3. Composición del crudo castilla

Elemento	Unidades	Cantidad
AZUFRE HORIBA-ASTM D 4294	% Peso	2.231
AGUA Y SEDIMENTO-ASTM D 4007	% Volumen	0.45
CENIZAS	% Peso	0.082
DENSIDAD A 15 GR C - ASTM D 5002	g/mL	0.9835
GRAVEDAD API	GR API	12.3
INDICE DE REFRACCION A 70 GR C	N/A *	1.5617
INSOLUBLES EN n-C7	% Peso	14.18
INSOLUBLES EN N-PENTANO-HC's PESADOS	% Peso	18.7
NITROGENO BASICO EN HIDROCARBUROS	% Peso	0.105
PUNTO DE FLUIDEZ	GR C	-9
RESIDUO CARBON MICRO	% Peso	15.67
VISCOSIDAD A 100 GR C	mm ² /s	81.1401
VISCOSIDAD A 80 GR C	mm ² /s	195.5992
NITROGENO TOTAL EN LUBRICANTES	mg/kg	4746
SODIO POR ICP-MS	ppm	18.09
MAGNESIO POR ICP-MS	ppm	0.459
CALCIO POR ICP-MS	ppm	0.716
VANADIO POR ICP-MS	ppm	302.42
HIERRO POR ICP-MS	ppm	2.965
NIQUEL POR ICP-MS	ppm	89.9
MOLIBDENO POR ICP-MS	ppm	0.494

3.7.2 Ensayo de Dureza.

En la realización del ensayo de dureza se utilizaron los Durómetros marca GNEHM HORGEN para determinar la dureza de los materiales según la escala Brinell (Ver Figura 5).²⁶⁻²⁷

Figura 5. Durómetro para realizar ensayos de dureza Brinell



En una sección transversal tomada de la muestras en estudio se realizó toma de dureza en escala Brinell-HB (18.75/2.5mm), de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM E-10 de 2001(43), los resultados obtenidos se reportan en la Tabla 4.

Tabla 4. Resultados obtenidos de Dureza HB para las muestras evaluadas

Muestra \ Dureza	M2	M3	M4	M5	M6
Promedio HBN	70.16	86.28	186.0	196	168
Desviación Standard	±1.99	±0.98	±2.55	±1.87	±2.25

²⁶ Manual del Ensayo de Dureza, Laboratorio de Resistencia de Materiales, Tecnología de Materiales, ECOPETROL ICP

²⁷ Conceptos Básicos en Ingeniería de Materiales-2003, Ensayos Mecánicos en Materiales por Alexander Martínez Ramírez

3.7.2 Composición química.

La determinación de la composición química de los materiales se realizó mediante el Espectrómetro de emisión óptica marca BAIRD (ver Figura 3) este es un instrumento electro-óptico que proporciona análisis cuantitativos, a alta velocidad, de muestras sólidas o polvos compactos. La operación esta basada en el principio de lectura directa de la emisión atómica, como técnica analítica²⁸.

Figura 6. Espectrómetro de emisión óptica de energía absorbida



La composición química de las muestras se determinó por medio de la técnica de Espectrometría de Emisión Óptica- EEO, siguiendo las especificaciones de la norma ASTM E 1019 de 2003²⁹. La Tabla 5 presenta los resultados promedio obtenidos para estos materiales. En la Tabla 6 se anexan los valores límite especificado para los diferentes aceros analizados según las normas ASTM A 192 ASTM A 335 y A 213³⁰.

28 Manual del Espectrómetro, Laboratorio de Caracterización de Materiales, Tecnología de Materiales, ECOPETROL ICP

29 Norma ASTM E 1019 de 2003

30 Normas ASTM A 192 ASTM A 335 y A 213

3.7.3 Análisis Metalográfico.

Para el análisis metalográfico de las muestras se utilizó el microscopio óptico Marca REICHERT – JUNG MeFe34 que se observa en la Figura 7. Este es uno de los microscopios ópticos simples más comunes de tipo banco, creado específicamente tanto para examen visual como para registro permanente de estructuras metalográficas por métodos fotográficos.

Para realizar el análisis metalográfico se tomaron probetas en sentido longitudinal y transversal de la muestra, las cuales fueron preparadas para análisis de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM E-3 de 2001³¹.

Tabla 5. Resultados obtenidos en el ensayo de composición química³².

Elemento	Muestra 2 AISI SAE 1020	Muestra 3 AISI 316L	Muestra 4 9Cr-1Mo	Muestra 5 AISI 304H	Muestra 6 ¼ Cr- 1Mo
C	0.16	0.019	0.089	0.044	0.071
Mn	0.695	1.148	0.462	1.214	0.465
P	0.027	<0.017	0.019	0.020	0.019
S	0.014	0.018	0.015	0.007	0.015
Si	0.211	0.689	0.702	0.460	0.215
Cu	0.143	0.306	0.138	0.279	0.123
Ni	0.111	11.463	0.171	8.210	0.128
Cr	0.131	18.459	8.640	18.711	2.194
Mo	0.058	1.961	1.121	0.231	0.912
V	-----	0.067	0.019	0.081	0.010
Al	0.008	-----	0.026	-----	0.005
Nb	0.004	0.014	0.008	0.012	0.004
Ti	0.001	0.004	0.005	0.002	0.003
Co	0.009	0.189	0.023	0.155	0.015
Sn	0.012	-----	0.010	-----	0.012
As	0.004	-----	-----	-----	-----
Zr	0.001	-----	-----	-----	-----
W	-----	-----	-----	0.036	-----
Fe	98.41	65.625	88.55	70.537	95.80

³¹ Norma ASTM E-10 de 2001

³² Laboratorio acreditado por la Superintendencia de Industria y Comercio según resolución No 014 de Enero 9 de 1997

Tabla 6. Rangos de composición química especificados por la norma ASTM A-335 A – 192 y A – 213 para las aleaciones en estudio.

Norma Elemento	ASTM – A 335		ASTM-A 192		ASTM – A 213	
	Grado P22 UNSK21590	Grado P9 USNK81590	AISI 1020	SAE	304H UNS S30409	316L UNS S31603
C	0.05-0.15	0.15 máx	0.06 – 0.18		0.04 – 0.10	0.03
Mn	0.30-0.60	0.30-0.60	0.27 – 0.63		2.00 máx	2.0
P	0.25 máx	0.025 máx	0.035 máx		0.040 máx	0.045
S	0.0.25 máx	0.025	0.035 máx		0.030 máx	0.03
Si	0.50 máx	0.25 – 1.00	0.25 máx		0.75 máx	1.00
Ni	-----	-----	-----		8.00 – 11.0	10.0 – 14.0
Cr	1.90-2.60	8.00 - 10.00	-----		18.0 – 20.0	16.0 – 18.0
Mo	0.87-1.13	0.90 - 1.10	-----		-----	2.0 – 3.0
Fe	Balance	Balance	Balance		Balance	Balance

Figura 7. Microscopio óptico Marca REICHERT – JUNG MeFe34



Sin ataque químico. Sobre la sección longitudinal de la probeta se observó el tipo, tamaño y forma de las inclusiones no metálicas de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM E-45 de 2001³³. Los resultados obtenidos se describen en la Tabla 7. El tipo cantidad y tamaños de inclusiones se presenta en las macrofotografías de las Figuras 8, 9, 10, 11 y 12.

³³ Norma ASTM E-45 de 2001

Tabla 7 Resultados obtenidos en análisis de inclusiones

MUESTRA No.	CLASIFICACIÓN ASTM E-45		
	TIPO DE INCLUSIÓN	NIVEL	SERIE
2 - AISI SAE 1020	Sulfuros	2	Gruesa
	Óxidos Globulares	1	Fina
3 - AISI 316L	Óxidos Globulares	1/2	Fina
4 - 9Cr-1Mo	Óxidos globulares	1	Fina
5 - AISI 304H	Óxidos globulares	1	Fina
6 - 2 ¼ Cr-1Mo	Óxidos globulares	1	Fina

Figura 8. Inclusiones no metálicas de sulfuros, serie gruesa, nivel de severidad 2 y óxidos globulares, serie fina, nivel de severidad 1, sin ataque químico observadas en la muestra M2 a 100X.

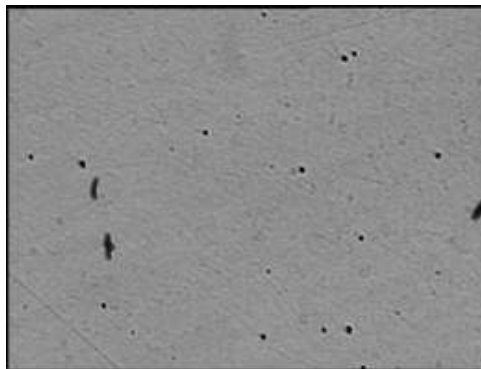


Figura 9. Inclusiones de óxidos globulares, nivel de severidad ½ serie fina, observadas en la muestra M3 a 100 X sin ataque químico.

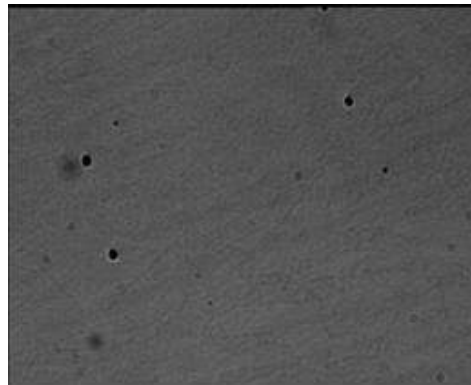


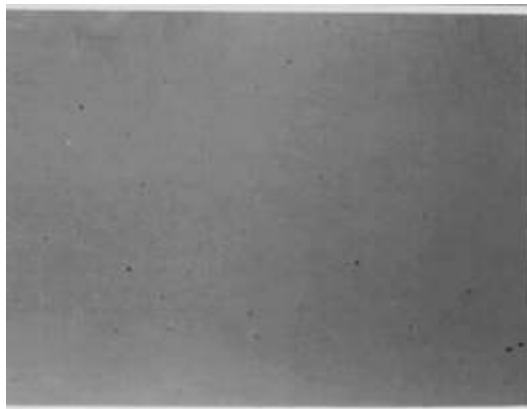
Figura 10. Muestra M4 a 100X, se observan inclusiones de óxidos globulares, nivel de severidad 1, serie fina.



Figura 11. Muestra M5 correspondiente a un acero austenítico 304 H a 100X, donde se pueden observar los óxidos globulares, nivel de severidad 1, serie fina.



Figura 12. Se observan inclusiones no metálicas de óxidos globulares, nivel de severidad 1, serie fina en la muestra M6, un acero ferrítico de 2¼ Cr-1Mo a 100X.

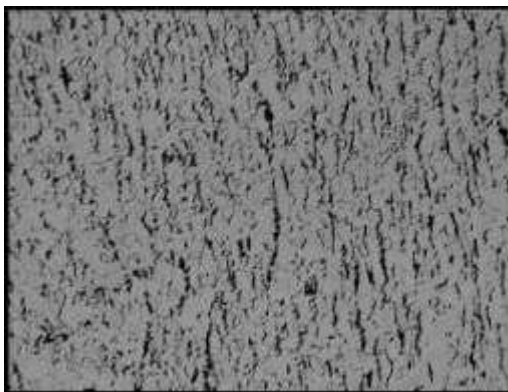


Con ataque químico. Con el objeto de conocer y estudiar las microestructuras de los aceros ferríticos y austeníticos se ensayaron diferentes reactivos y condiciones de ataque químico de acuerdo a la norma ASTM E-407 de 1999(46) para determinar el procedimiento con mejores resultados.

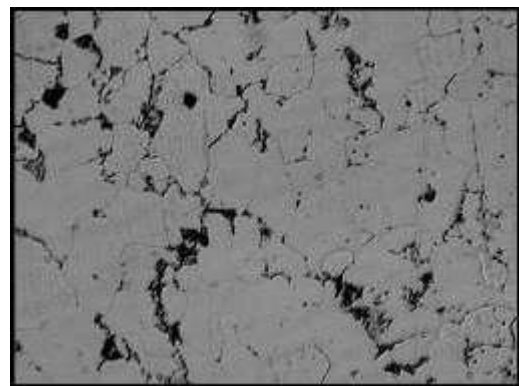
Las principales características metalográficas observadas en este tipo de materiales se mencionan a continuación:

En la muestra M2 correspondiente a un acero 1020 un acero al carbono de baja aleación, se observó después de ser atacada con Nital para revelar su microestructura, la presencia de ferrita y muy poca perlita, como se ve en la Figura 13.

Figura 13. Acero designación ASTM A 192, microestructura de granos ferríticos y algo de perlita a 100 y a 500 aumentos respectivamente.



a) 100x



b) 500x

Para revelar la microestructura de la muestra M3 que corresponde al acero inoxidable 316L se realizó un ataque electrolítico con ácido oxálico, en las micrografías se observan los granos austeníticos, aunque no son visibles todos los límites de grano, a 500 aumentos se ve claramente la precipitación de carburos, las anteriores características se presentan en la Figura 14.

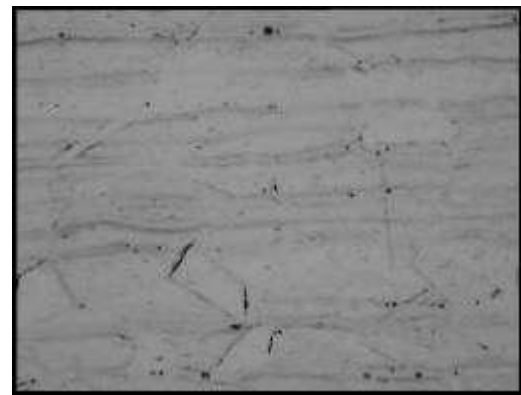
En la muestra del tubo de 9Cr- 1Mo que se denomino M4 se observa una estructura de granos ferríticos finos y una dispersión homogénea de partículas de carburos en toda la matriz, correspondiente a un acero en estado recocido. Ver Figura 15.

En el material de Acero inoxidable 304H correspondiente a la muestra M5 se puso de manifiesto su microestructura mediante un ataque electrolítico con ácido oxálico revelando la presencia de granos austeníticos equiaxiales y maclas, en la micrografía a 500 aumentos en los limites de grano puede observarse la precipitación de carburos. al igual que con la muestra M3 que corresponde a otro inoxidable. Ver Figura 16.

Figura 14. Micrografías del Acero inoxidable 316L a 100 y 500 aumentos respectivamente donde se pueden observar los granos austeníticos y la precipitación de carburos.



a)100x

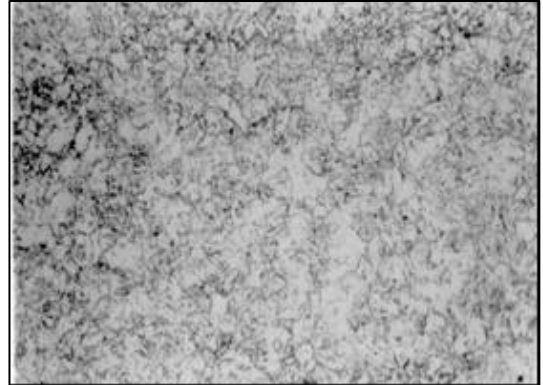


b) 500x

Figura 15. Acero 9Cr-1Mo en estado recocido. Sección Transversal. Microestructura de granos ferríticos finos con cierta alineación y una dispersión homogénea de partículas de carburos en toda la matriz. Ataque Nital-Vilella's(1:1)

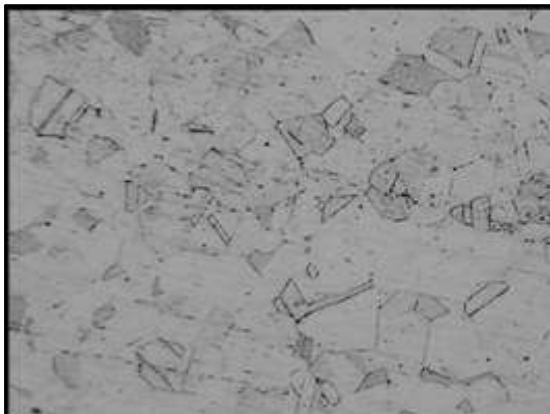


a)100X

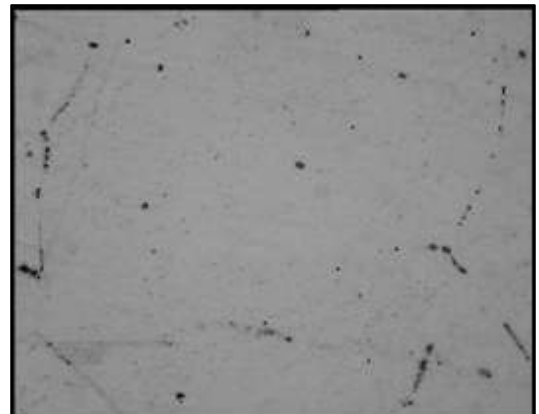


b)500X

Figura 16. Micrografía a 100 y 500 aumentos respectivamente de un acero inoxidable tipo 304H, se observan los granos austeníticos equiaxiales, maclas y la precipitación de carburos en los límites de grano en la micrografía a 500x



a) 100x



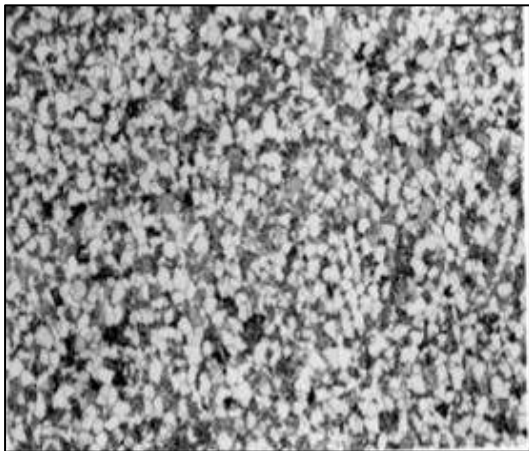
b)500x

En el material de 2 ¼ Cr-1Mo la microestructura observada corresponde a una matriz ferrítica con áreas oscuras de perlita, con tamaño de grano fino, característica de aceros en estado recocido. Ver Figura 17.

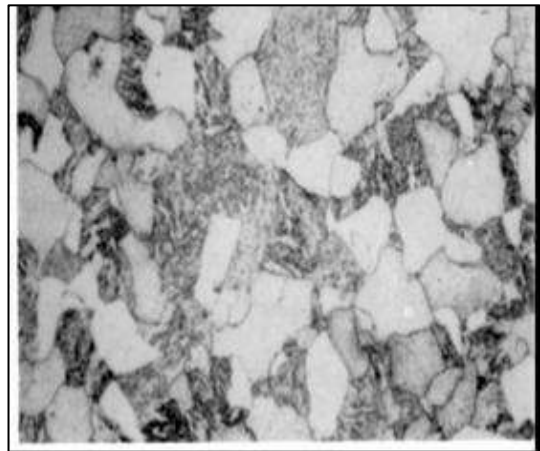
Como se puede observar en las tablas de composición química el grupo de aceros estudiados incluye aceros de baja aleación y de contenido medio de cromo y aceros inoxidable ferríticos y austeníticos. Se realizaron el análisis químico elemental, pruebas de dureza y el análisis metalográfico con el fin de verificar que las muestras de cada aleación cumplieran con las especificaciones designadas por las normas ASTM A 335, A213 Y A 192.

Estas aleaciones son comúnmente utilizadas en zonas de alta temperatura de calderas que queman combustibles fósiles, y se espera verificar si existe alguna diferencia en cuanto a la resistencia a la corrosión por productos de combustión de crudo pesado entre estos tipos de acero, los cuales son aceros comúnmente especificados para tuberías de sobrecalentador, recalentador y elementos no refrigerados de las calderas expuestos a temperaturas mayores de 675°C.

Figura 17. Acero 2¼Cr-1Mo en estado recocido. Sección Transversal. Microestructura de granos de ferrita y zonas oscuras de perlita. Tamaño de grano ferrítico No. 7. Ataque Nital-Picral (1:1).



a) 100X



b) 500X

3.8 PREPARACIÓN Y MONTAJE DE LOS CUPONES O PROBETAS.

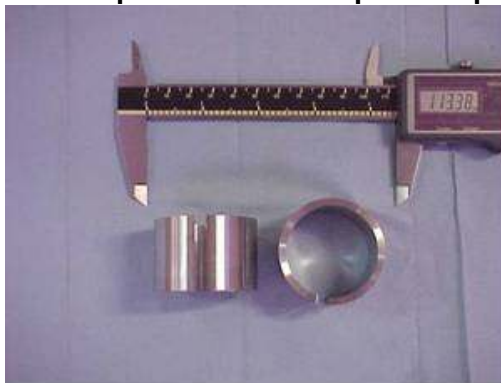
Se fabricaron 60 cupones de tubería de caldera (12 de cada material a estudiar) de dimensiones aproximadas (longitud 30mm, diámetro externo 44mm y diámetro interno 38mm). En la Figura 18 se observan los cupones o probetas utilizados para la prueba.

La preparación inicial de todos los cupones se hizo según los procedimientos recomendados por las normas ASTM G1 y G31^{34,35}

3.8.1 Montaje de los Cupones en la Caldera e Inicio de la Quema Dual.

Se realizó el montaje de las probetas en la caldera pirotubular de 100HP para iniciar las pruebas propuestas en la metodología, las probetas se retiraran a las 8, 50, 124, 203 ,305 y 500 horas de iniciada la quema dual, la que consiste en la quema de dos combustibles simultáneamente, generalmente un líquido y un gas. En la Figura 19 se observa como fueron ubicadas las probetas en los diferentes tubos de la caldera, se ubicaron de esta manera debido a su forma, la cual asemeja la de los tubos de la caldera.

Figura 18. Cupones utilizados para las pruebas



34 Normas ASTM G1

35 Normas ASTM G31

La realización de las pruebas incluyó el monitoreo de los gases y la temperatura, los gases se analizaron mediante un equipo portátil llamado LAND COMBUSTION, el analizador portátil para gases de combustión es un equipo que por medio de celdas electroquímicas permite la medición de algunos parámetros de combustión como el O_2 , CO , CO_2 , NO_x , SO_2 ; C_xH_x , principalmente. Los anteriores parámetros permiten el análisis del estado de la combustión en cualquier equipo de proceso.

En la Figura 20 se presentan unas fotografías con las principales características del land combustión, en la parte superior hay una vista general del equipo en la parte inferior se observa con más detalle el tablero de control.

Figura 19. Montaje de las probetas en la caldera



3.9 RETIRO DE CUPONES Y DEPÓSITOS

La duración total de la prueba se programó en 500h de combustión discontinua lo cual permitió el retiro de cupones, con los siguientes tiempos de exposición a las 8h, 50h, 124h, 203h, 305h y 500h, los cupones fueron pesados para determinar la

ganancia de masa, después de retirar las cenizas o depósitos que fueron analizados por la técnica de difracción de rayos X, los rangos de temperatura de los gases en la zona donde se ubicaron las probetas en la caldera vario diariamente entre 600 y 900°C, la concentración de los gases vario como se observa en la Tabla 8, aquí se observan la menor y la mayor concentración alcanzada por lo gases.

También se retiraron los finos (cenizas) depositados en los mismos intervalos de tiempo en el diámetro interno de dos tubos de la caldera, uno superior y uno inferior, generados durante la combustión de la ECA. Adicionalmente, se recogió una muestra de los productos acumulados en la superficie interna de los cupones a las 100, 200, 300 y 500 horas de combustión, para su análisis mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX).

Figura 20. Land Combustión .Equipo de medición de gases de combustión



Tabla 8. Menor y mayor concentración alcanzada por los gases durante las 500h de prueba.

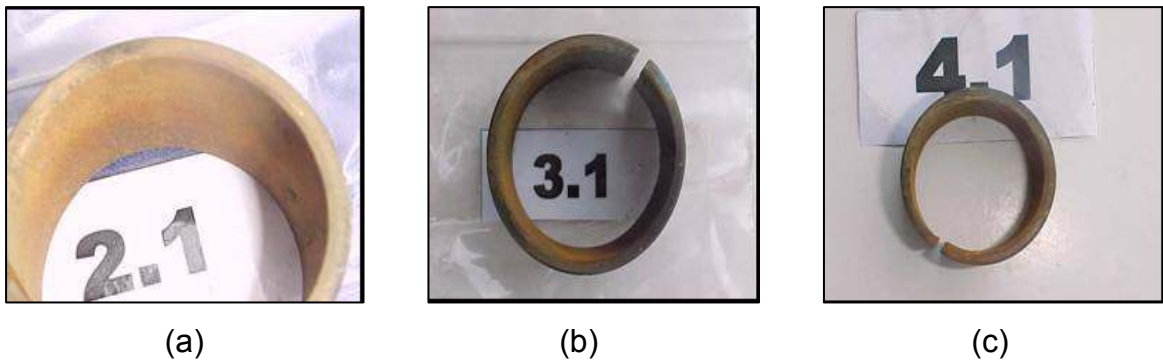
	CO	SO ₂	O ₂	NO ₂	NO	C _x H _x	H ₂ S	CO ₂	NO _x
[Menor]	0ppm	9ppm	1.61%	0ppm	4ppm	0ppm	56ppm	8.30%	9ppm
[Mayor]	483ppm	457ppm	10.4%	29ppm	276ppm	1321ppm	165ppm	30%	338ppm

3.10 ESTADO FINAL DE LOS CUPONES

Las imágenes de los cupones a diferentes tiempos de exposición revelan la formación de capas de óxido, el cual a medida que el tiempo de exposición aumenta se hace mayor llegando en algunos casos a observarse desprendimiento de estas capas además del cambio de tonalidad como se presenta en las Figuras 21 y 22 donde se observa la apariencia de los cupones a las 8 horas de exposición y a las 300 horas de exposición respectivamente.

Las cenizas depositadas sobre las probetas fueron de fácil remoción con brocha, los depósitos presentan una coloración negruzca y amarilla, en algunos casos se encontraron depósitos de cenizas muy finos de color negro

Figura 21. Estado de los cupones a las 8 horas de exposición (a) Muestra 2 acero AISI SAE 1020, (b) Muestra 3 acero inoxidable AISI 316L, (c) Muestra 4 acero 9Cr-1Mo, (d) Muestra 5 acero AISI 304H, y (e) Muestra 6 acero 2 ¼ Cr-1Mo





(d)



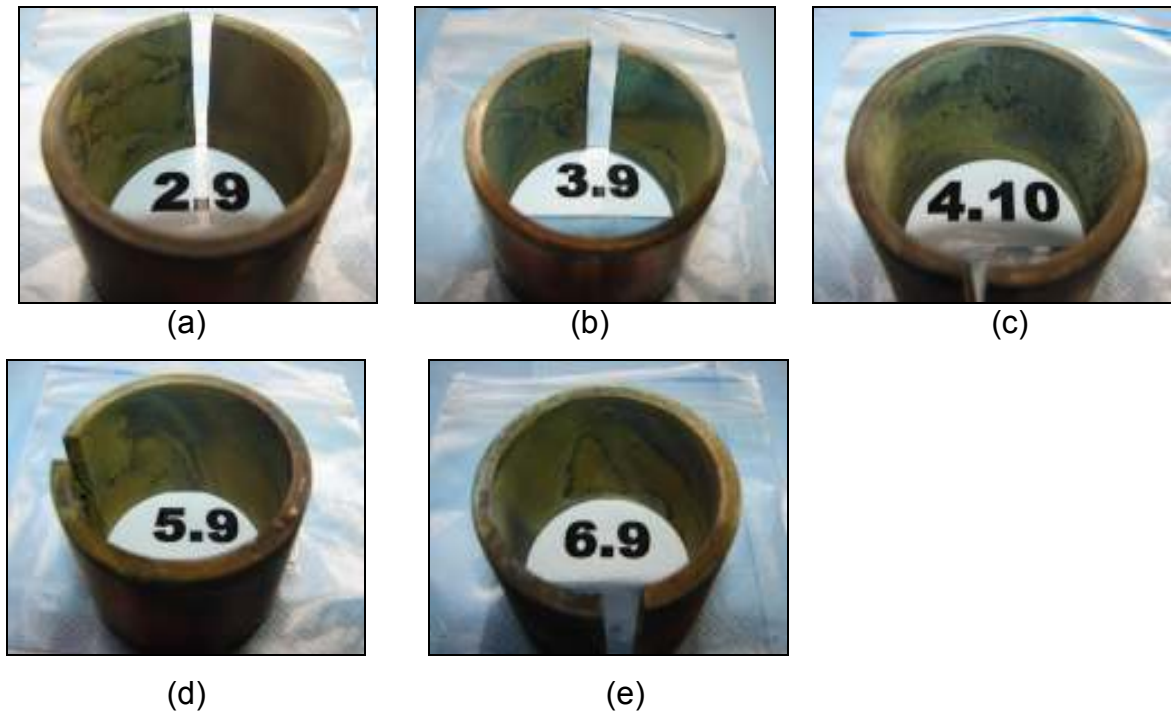
(e)

El análisis de los depósitos mediante técnicas de DRX para las 8 y 50 h determinó la presencia en todas las muestras principalmente de Anhidrita (CaSO_4), acompañada de otras fases como Trevorita (NiFe_2O_4), Hematita (Fe_2O_3), Cuarzo (SiO_2) y Magnetita (Fe_3O_4). Ver difractogramas 1 al 6 en el Anexo 1

Adicionalmente en las muestras que se tomaron a las 50h en los tubos superiores e inferiores de la caldera se encontraron vanadatos de manganeso, sodio y Potasio Ver difractogramas 2 y 4 en el Anexo 1. En las muestras tomadas a las 8 h de quema dual en ambas ubicaciones de los tubos de la caldera y en los depósitos hallados detrás de la tapa en la cara posterior presentaron un diverso contenido de minerales (silicatos) acompañantes de los principales componentes. Ver difractograma 1, 3,5 y 6 en el Anexo 1.

El análisis de los óxidos de los productos de corrosión a las 124, 203 y 305 horas indicó que las cenizas retiradas de los tubos de la caldera y de las probetas en estos tiempos de exposición muestran como fases predominantes Sulfato de Calcio tipo Anhidrita, óxido de Vanadio y Sodio y Feldespatos que posiblemente corresponden a una gamma Sódico-Cálcica. En estas muestras se observa que la concentración relativa de la Anhidrita disminuye a exposiciones de 203 y 305h (ver Anexo 2)

Figura 22. Estado de los cupones retirados a las 300 horas de exposición a la quema dual,(a) Muestra 2 acero AISI SAE 1020, (b) Muestra 3 acero inoxidable AISI 316L, (c) Muestra 4 acero 9Cr-1Mo, (d) Muestra 5 acero AISI 304H, y (e) Muestra 6 acero 2 ¼ Cr-1Mo



En los residuos de cenizas de las muestras retiradas a las 500 h se encontró que estas presentaban como fase predominantes Vanadatos de Calcio, Sodio y potasio que corresponden aproximadamente al 35% en peso. Adicionalmente, estos componentes se encuentran acompañados de Sulfato de Calcio tipo Anhidrita, Feldespatos Cálcidos tipo Anortita y en baja proporción Halita y Silicato de Calcio tipo Wollastonita. (Ver Difractogramas N.1 y 2 en el Anexo 3), los vanadatos de sodio y de potasio son sales muy corrosivas que al fundirse incrementan la solubilidad de los óxidos protectores.

En las figuras que se incluyen en los anexos se presentan los difractogramas de rayos x de los depósitos de ceniza que fueron evaluados. Cabe señalar que la sensibilidad de la técnica es, en promedio, del 5% en peso, lo cual significa que compuestos cuya concentración esté por debajo de este valor no pueden ser

identificados concluyentemente por esta técnica. Por otra parte, debe ser mencionado que algunos de los vanadatos de sodio con estequiometría muy similar tienen espectros cuyas líneas principales se traslapan entre sí, variando en algunos casos solo su intensidad y algunas líneas secundarias, lo cual hace la tarea de identificación un tanto difícil.

Es de resaltar que en todos los depósitos de cenizas retirados a los diferentes tiempos de exposición se encontró CaSO_4 , el cual se agrega en los gases de combustión como neutralizador durante el apagado de la caldera, también se identificó la presencia de Fe_2O_3 (producto de la oxidación de la aleación).

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos después de las 8, 50, 124, 203, 305 y 500 horas de exposición de las probetas de las diferentes aleaciones a la quema dual, los resultados se agrupan para los aceros ferríticos y de baja aleación y para los aceros austeníticos, después de la prueba se determinó para cada material la ganancia de peso, las probetas fueron cortadas para examinar la sección transversal, montadas en baquelita y preparadas metalográficamente para observar la composición de la capa, morfología y espesor mediante el análisis de microscopía electrónica de barrido SEM.

4.1 Aceros al Carbono y Ferríticos de baja aleación.

4.1.1 Ganancia de peso.

Los resultados obtenidos de ganancia de masa con respecto al tiempo de las muestras del acero AISI SAE 1020, aceros ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo y 9Cr-1Mo expuestas al ambiente de caldera en un rango de temperaturas entre 550 y 750°C a tiempos de exposición de 8, 50, 124, 203, 305 y 500 h se reportan en la Tabla 9.

Los resultados de gravimetría discontinua de las muestras se detallan en la Figura 27, donde se aprecia la variación de la ganancia de peso mg/cm² Vs el tiempo de exposición en horas de las probetas de acero AISI SAE 1020, acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo y 9Cr-1Mo en un rango de temperaturas entre 550°C y 750°C. Estos datos dan una medida de la velocidad de oxidación como función del tiempo de exposición, inicialmente para las tres clases de acero se observa un comportamiento de tipo parabólico, confirmando que corresponde a un proceso controlado por difusión en el estado sólido, transporte de iones metálicos que es

característico de la formación de un óxido protector de alta estabilidad termodinámica sobre la superficie metálica del acero en trabajo, a medida que aumenta el tiempo de exposición aumenta la ganancia de peso del material. En el caso del acero AISI SAE 1020 al final de la prueba no hay una gran variación en la ganancia de masa de la aleación; y en el caso de los aceros 2 ¼ Cr-1Mo y 9Cr-1Mo no se logró alcanzar un estado de estabilidad, como se observa en las curvas de las Figuras 27 (a) y (b).

Tabla 9. Resultados obtenidos por la técnica de gravimetría discontinua a diferentes tiempos de exposición para los aceros AISI SAE 1020, Aceros ferríticos 2 ¼ Cr-1Mo y 9Cr-1Mo, en un rango de temperaturas entre 550 y 750°C.

Tiempo de exposición[h]	Ganancia de masa para el acero AISI SAE 1020 [mg/cm ²]	Ganancia de masas para el acero 2 ¼ Cr-1Mo [mg/cm ²]	Ganancia de masa para el acero 9Cr-1Mo [mg/cm ²]
0	0	0	0
8	84,8	69,7	78,5
50	92,5	187,9	100,7
124	197,8	217,7	322,1
203	327,4	369,85	408,4
305	576	469,4	472,8
500	588	590,7	813,3

Haciendo un sencillo análisis de regresión lineal para las curvas de ganancia de peso y aproximando las curvas a un comportamiento parabólico obtenemos la constante de velocidad de crecimiento que nos indica que material tuvo el mayor cambio de masa es decir cual tuvo la mayor oxidación, aunque la diferencia entre las constantes de velocidad de oxidación para los 3 aceros no es muy grande se pudo observar que el acero 9Cr-1Mo es el que presentó la mayor constante de velocidad de oxidación por lo tanto mayor cambio de masa, estos resultados se muestran en la Tabla 10 en orden descendente. En una de las secciones siguientes donde se hace el análisis morfológico de las capas, se observa que las capas de óxido formadas para este tipo de aceros tienden a ser porosas, esponjosas y perder su adherencia al sustrato, este tipo de capas se forma

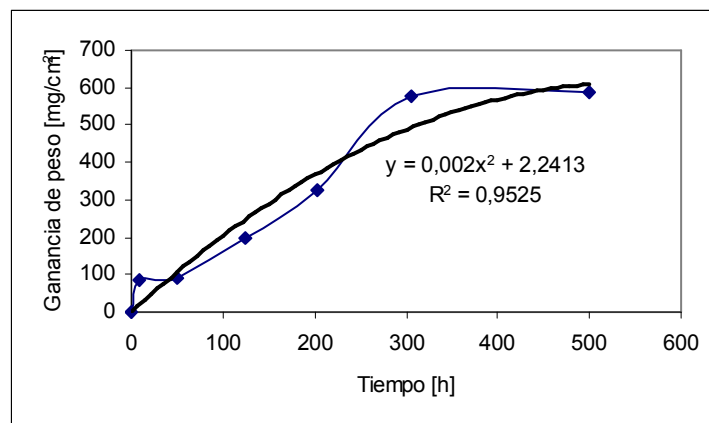
cuando la oxidación ocurre demasiado rápido y tienen poca capacidad protectora, la porosidad en este tipo de capas se desarrolla frecuentemente por fractura de la capa después de un periodo inicial de oxidación protectora.

Para el acero 9Cr-1Mo se observó un comportamiento parabólico hasta las 305 horas, a las 500 horas se reporta un gran aumento de peso, lo que indica un cambio de la curva a lineal o como se mencionó antes que el acero no ha alcanzado su estado estable de oxidación, lo que indica que en el intervalo de tiempo de 305 horas a 500 horas hay un rompimiento continuo de la costra, ver Figura 27 (c).

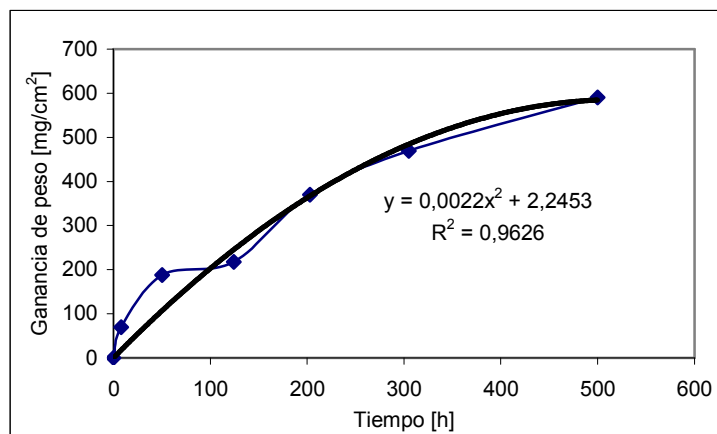
Tabla 10. Constantes de velocidad de crecimiento obtenidas para los diferentes aceros a las 500 horas de exposición.

Material	Constante de velocidad de Crecimiento [g ² cm ⁻⁴ s ⁻¹]
9Cr-1Mo	526,32
AISI SAE 1020	500
2 ¼ Cr-1Mo	454,54

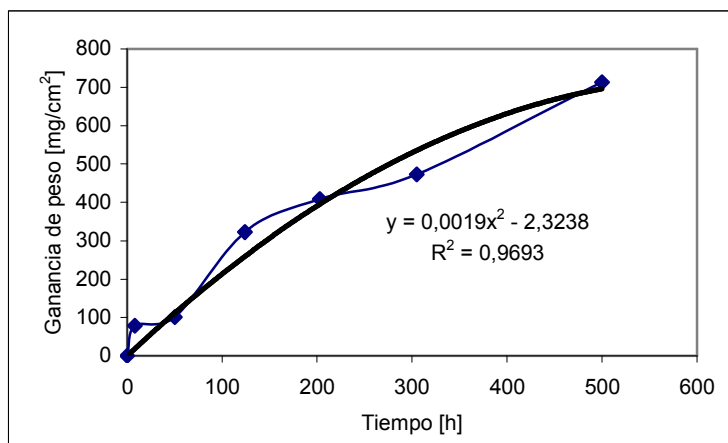
Figura 23. Ganancia de peso Vs tiempo de exposición (a) para el acero AISI SAE 1020, (b) para el acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo y (c) para el acero ferrítico 9Cr-1Mo en un ambiente de caldera entre 550 y 750°C.



(a)



(b)



(c)

4.1.2 Caracterización de las capas de óxido.

Mediante el uso de las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDAX), y microscopía óptica convencional, se procedió a caracterizar las capas de óxido y la evolución del fenómeno, estableciendo características tales como la morfología, crecimiento y composición elemental de las capas.

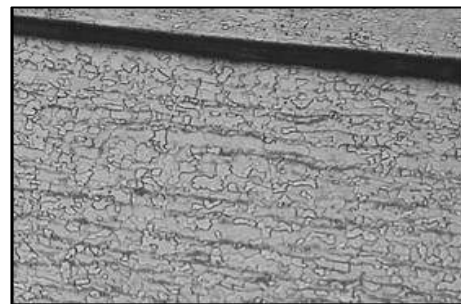
4.1.2.1 Microscopía óptica.

En el análisis metalográfico de la muestra correspondiente a un acero AISI SAE 1020 se observa en la Figura 24 que a las 8 horas ya ha disminuido la cantidad de perlita y también se observan algunos puntos de oxidación interna, morfológicamente la capa ni el metal base presentan defectos tipo grietas ni poro, las costra de los productos de corrosión parece ser compacta y homogénea, el fenómeno no presenta ninguna variación con el tiempo respecto a la morfología de la capa, esta aumento de tamaño con el tiempo de exposición hasta las 500 horas que fue la duración total de la prueba, se evidencia en todas las muestras la disminución o desaparición de las zonas de perlita y la oxidación interna de las muestra sobretodo en la muestra que estuvo sometida a las 500 horas de prueba. Se observó la segregación de elementos aleantes en la interfase metal-capa.

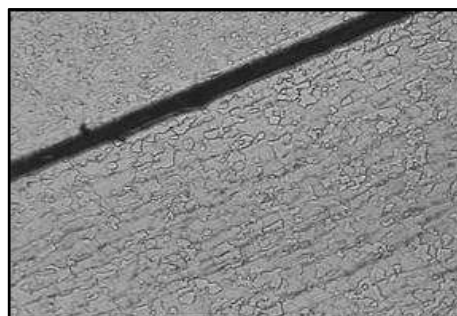
Figura 24. Micrográfica a 100x del acero AISI SAE 1020 expuesto a un ambiente de caldera. Ataque químico Nital.



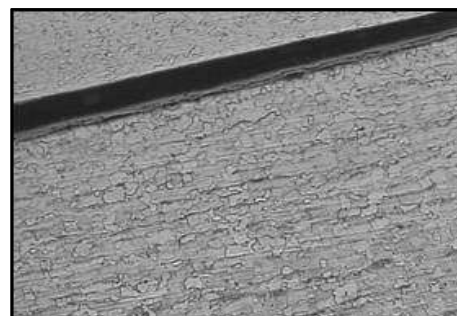
8h a 100x



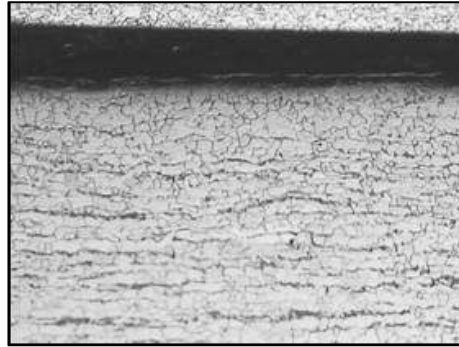
50h a 100x



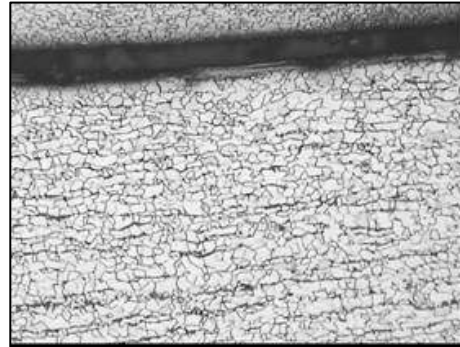
124h a 100x



203h a 100x



305h a 100x



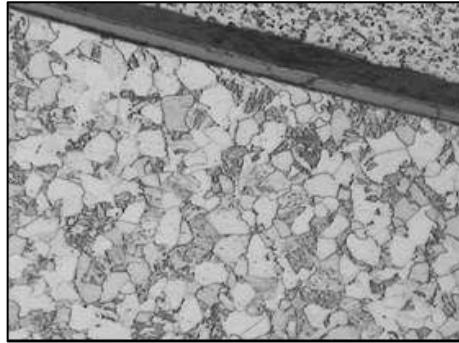
500h a 100x

La imagen obtenida en el microscopio óptico a las 8 horas de exposición del acero 2 ¼ Cr-1Mo muestra en general la presencia de una capa compacta sin evidencia de daño, ni oxidación interna de la aleación, entre las 50 y 124 horas y a pesar de que el espesor de la capa aumenta se observa su agrietamiento, a las 203 horas se aprecia que la capa se ha desprendido en ciertas zonas, en el intervalo de tiempo entre las 305 horas y las 500 horas se observa que el espesor de la capa sigue aumentando y que el crecimiento de la capa fue mas rápido, ver Figura 25, lo cual se confirma mas adelante con las micrografías y los espesores obtenidos por SEM, el acelerado crecimiento de las capas puede causar por tamaño que se formen esfuerzos de compresión que desprendan totalmente la capa protectora haciendo que el metal quede expuesto, y que nuevamente se inicie el proceso de formación de capas que pueden ser o no protectoras dependiendo de su adherencia y porosidad.³⁶

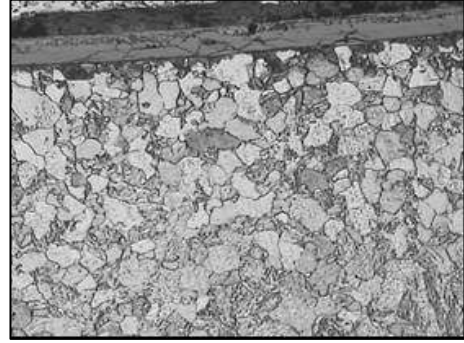
Las capas formadas pudieron haberse desprendido y dejar de ser protectoras debido a su tamaño, pero también hay que tener en cuenta que el problema es agravado por las fluctuaciones de temperatura, a que estuvieron sometidas las muestras durante el apagado de la planta.

³⁶ A. Wong Moreno, "Corrosión de Aleaciones Resistentes a Alta Temperatura Expuestas a Cenizas de Combustóleo Pesado". PhD Thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, April 1998.

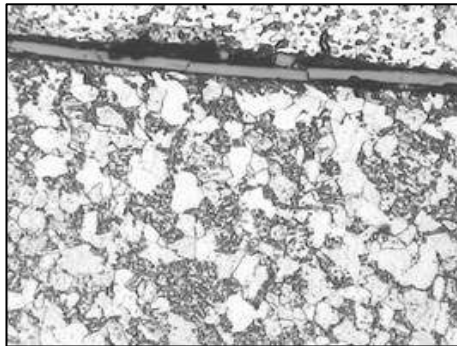
Figura 25. Micrografía a 100x del acero 2 ¼ Cr-1Mo expuesto a un ambiente de caldera. Ataque químico Nital.



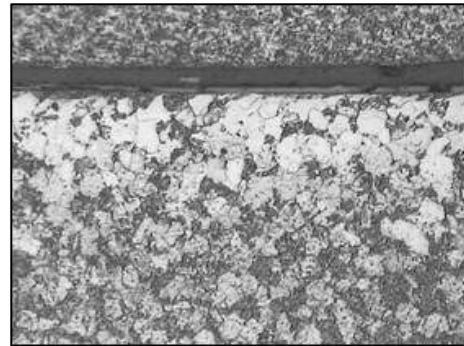
8 h a 100x



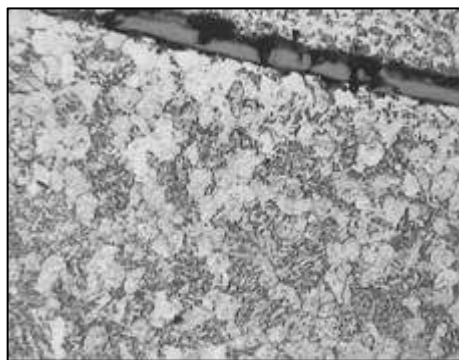
50h a 100x



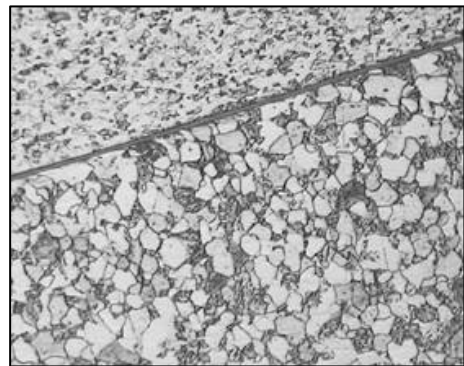
124h a 100x



203h a 100x

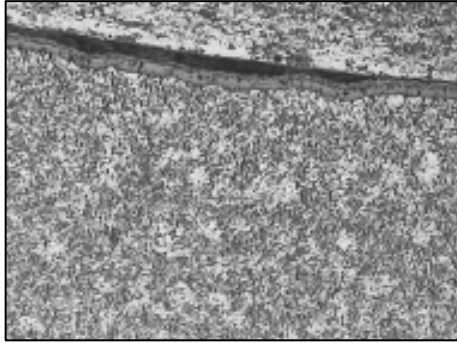


305h a 100x

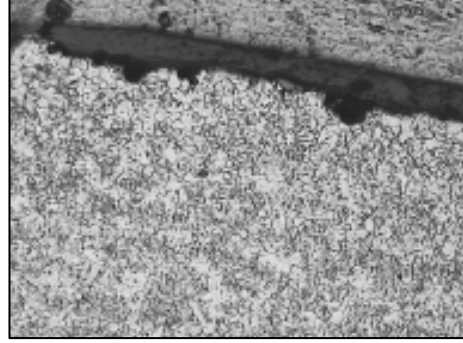


500h a 100x

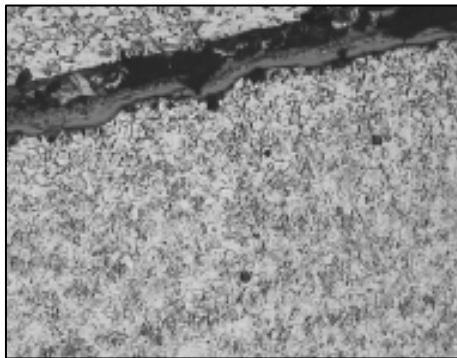
Figura 26. Micrográfica a 100x del acero 9Cr-1Mo expuesto a un ambiente de caldera. Ataque con Nital



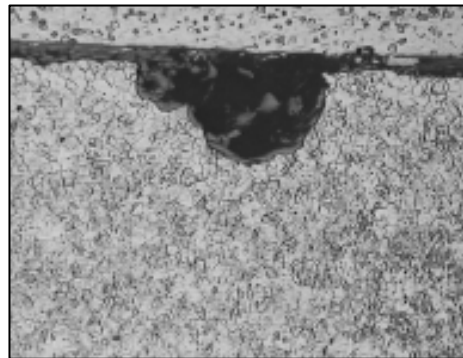
8h a 100x



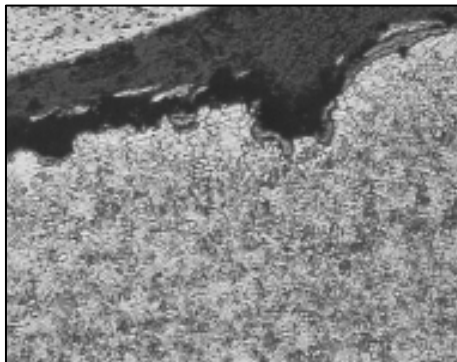
50h a 100x



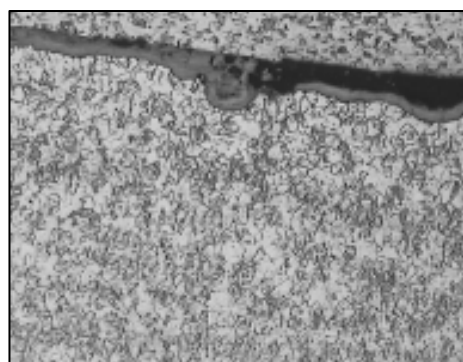
124h a 100x



203h a 100x



305h a 100x



500h a 100x

4.1.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido-SEM. La Figura 27 muestra la imagen de la sección transversal del acero AISI SAE 1020, morfológicamente los resultados obtenidos a las 8 horas de exposición en este material presentaron la formación de una capa porosa y uniforme que alcanzó un espesor de $5,9\mu\text{m}$, compuesta principalmente de óxidos de hierro, acompañado en menor proporción de carbono, manganeso, fósforo y zinc, elementos aleantes que probablemente fueron segregados al exterior, también se observa la presencia de calcio que no es un elemento aleante pero que se halló en las cenizas a las 8 horas de exposición en forma de CaSO_4 y CaO , el CaSO_4 es utilizado durante el apagado de la caldera como neutralizador en los gases de combustión y el CaO es un inhibidor utilizado para disminuir la corrosión en los ambiente de combustión. En la Tabla 11 se presenta la composición de la capa. La morfología porosa de esta capa se confirma en la Figura 28, correspondiente a la sección longitudinal donde también se observó que la capa recubrió casi toda la muestra.

Los resultados obtenidos para la muestra de acero AISI SAE 1020 después de las 50 hora de exposición son similares a los que se obtuvieron para las 8 horas, la capa recubrió casi todo el material, morfológicamente la costra de productos de

corrosión se presenta como un conjunto de granos aglomerados, bien adherida al metal y de considerable tamaño, su espesor fue de $7,2\mu\text{m}$, como se observa en la micrografía de la Figura 29, aunque el espectro muestra a diferencia del obtenido a las 8h la presencia de vanadio y zinc los cuales se supone que están presentes en el combustible y se depositaron en la capa; en las cenizas retiradas de la caldera donde se llevó a cabo la prueba se detecto a las 50 horas la presencia de vanadio en forma de V_2O_5 , el contenido de vanadio en el combustible es considerablemente alto y por esto se alcanzó a depositar en la capa. En la Figura 30 se presenta la sección longitudinal a 2500 aumentos donde se confirma la morfología porosa de la capa. En la Tabla 12 se presenta la composición de la capa.

Figura 27. Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI SAE 1020, a las 8 horas de exposición.

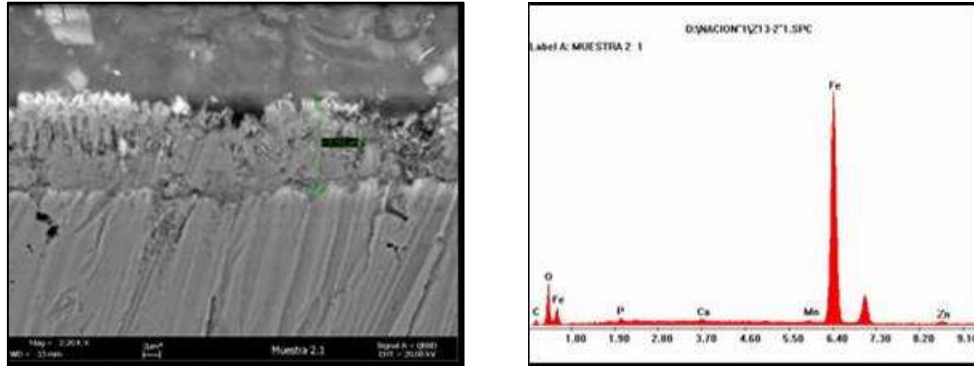


Figura 28. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI SAE 1020 con 8 horas de exposición a 2500 aumentos.

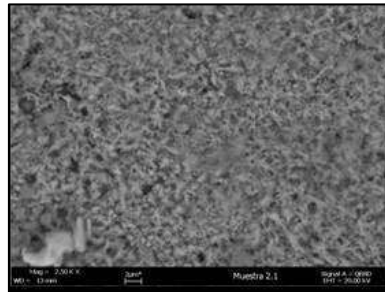


Tabla 11. Composición de la capa formada sobre el acero AISI SAE 1020 a las 8 horas de exposición

Elemento	C	O	P	Ca	Mn	Fe	Zn	Total
% en peso	7	24.61	1.29	0.36	0.57	64.55	1.63	100

La micrografía y el espectro obtenido por SEM de la composición de la capa que se presenta en la Figura 31 revelan que la muestra esta cubierta en gran parte por oxido de hierro, acompañada de algo de manganeso, cobre como en los caso anteriores, resultado de la segregación de elementos aleantes al exterior, pero al igual que a las 50 horas se observa la presencia de vanadio; a partir de este momento la aparición de azufre que no se había detectado antes, se observa que

a medida que avanza el tiempo de exposición aumenta el espesor de la capa de los productos de corrosión alcanzando en este caso un espesor de 18,8 μm ; morfológicamente se observa en la Figura 32 una costra de producto de corrosión esponjosa, sobre la cual se depositaron partículas aciculares y gránulos, la composición de la capa se presenta en la Tabla 13.

Figura 29. Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI SAE 1020, a las 50 horas de exposición.

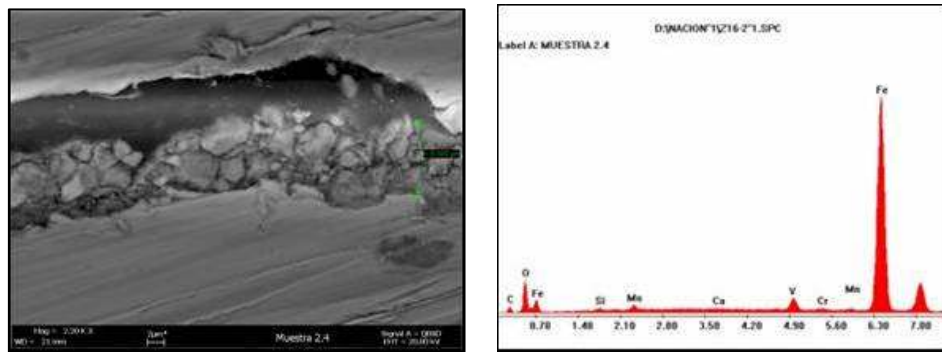


Figura 30. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI SAE 1020 a 2500 aumentos a las 50 horas de exposición.

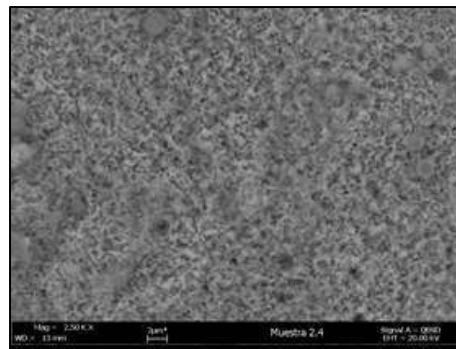


Tabla 12. Composición de la capa formada sobre el acero AISI SAE 1020 a las 50 horas de exposición

Elemento	C	O	Si	Mo	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Total
% en peso	6.1	19.26	0.87	2.24	0.23	2.3	0.15	0.56	68.28	100

Figura 31. Sección transversal 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI SAE 1020, a las 124 horas de exposición.

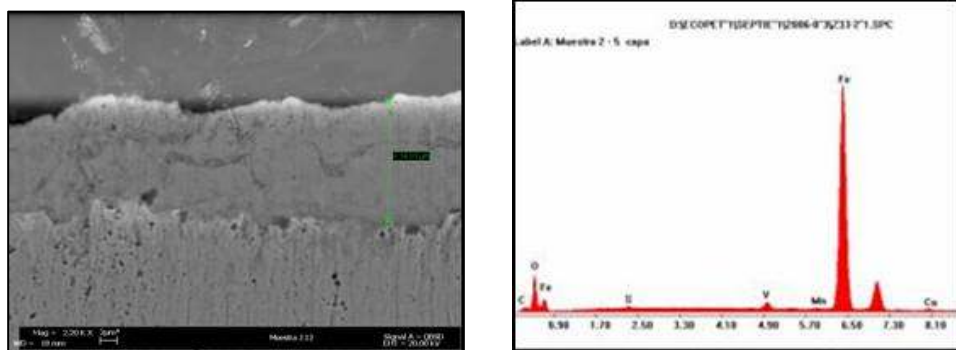


Figura 32. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI SAE 1020 a 2500 aumentos a las 124 horas de exposición a 2500 aumentos.

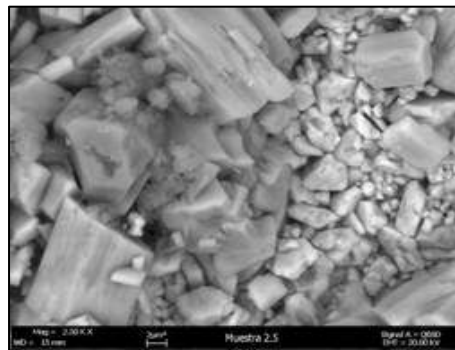


Tabla 13. Composición de la capa formada sobre el acero AISI SAE 1020 a las 124 horas de exposición

Elemento	C	O	S	V	Mn	Cu	Fe	Total
% en peso	6.1	19.26	0.48	1.32	0.43	0.88	66.37	100

A las 203 horas es evidente que el espesor de la capa ha aumentado para este tiempo tiene un tamaño de 21,61 μ m, se observa al igual que en los casos anteriores una capa porosa o esponjosa y homogénea sobre casi toda la muestra, ver Figuras 33 y 34, la capa esta compuesta de óxidos de hierro, carbono, manganeso, vanadio y azufre, su composición se presenta en la Tabla 14.

Figura 33. Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI SAE 1020, a las 203 horas de exposición.

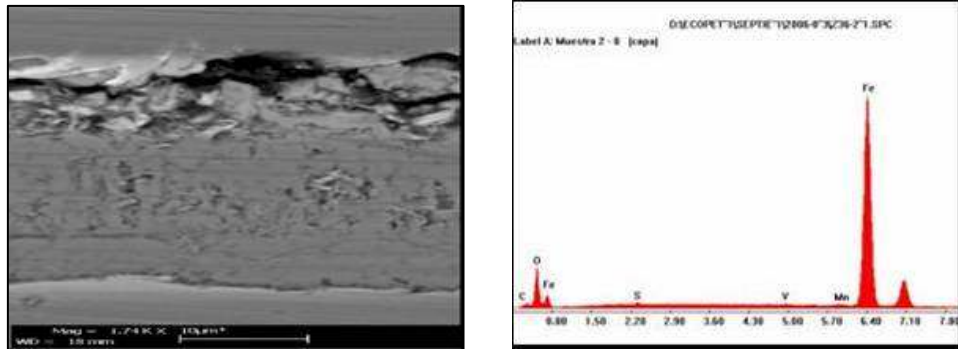


Figura 34. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI SAE 1020 a 2500 aumentos a las 203 horas de exposición a 2500 aumentos.

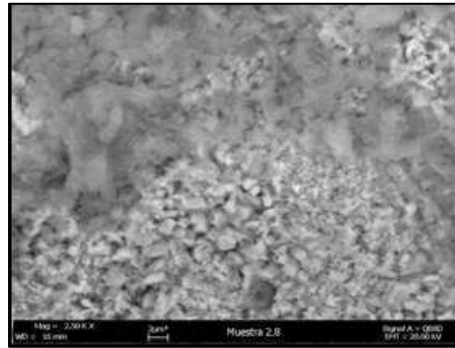


Tabla 14. Composición de la capa formada sobre el acero AISI SAE 1020 a las 203 horas de exposición

Elemento	C	O	S	V	Mn	Fe	Total
% en peso	7.95	24.45	0.44	0.43	0.56	66.18	100

A las 305 horas se observa de nuevo una capa porosa y uniforme de un espesor de 25,6 μ m, ver Figuras 35 y 36, compuesta por óxidos de hierro, el contenido de vanadio ha aumentado y la básicamente tiene la misma composición que la anteriores, carbono, azufre, manganeso, fósforo, cobre y zinc, ahora se observa la presencia de nuevos elementos como sodio, silicio, aluminio y estaño, productos de la segregación de los elementos aleantes al exterior. En la Tabla 15 se presenta la composición de la capa.

Figura 35. Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI SAE 1020, a las 305 horas de exposición.

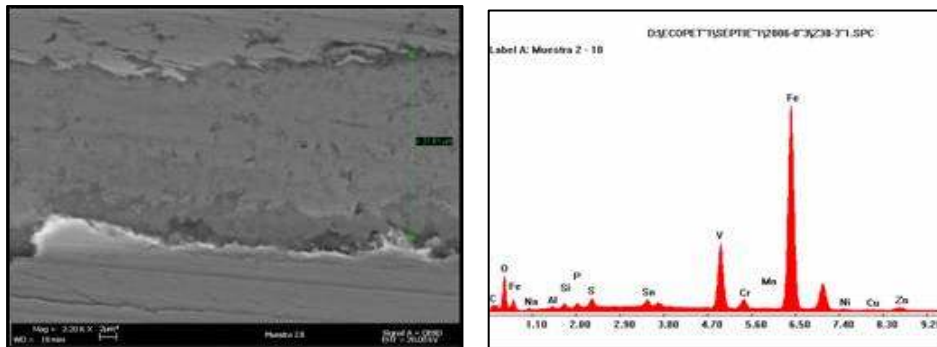


Figura 36. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI SAE 1020 a 2500 aumentos a las 305 horas de exposición a 2500 aumentos.

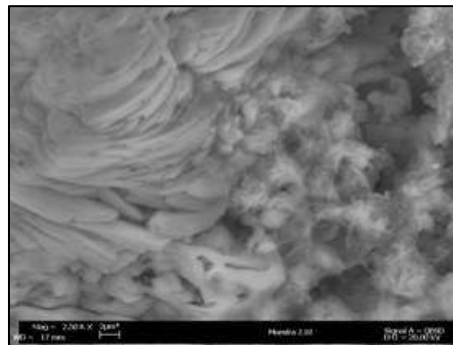


Tabla 15. Composición de la capa formada sobre el acero AISI SAE 1020 a las 305 horas de exposición.

Elemento	C	O	Na	Al	Si	P	S	Sn	V	Mn	Fe	Zn	Total
%en peso	14.25	24.48	0.83	0.73	1.09	0.76	1.36	2.18	8.98	0.12	44.09	1.14	100

A las 500 horas se observa que el espesor de la capa sigue aumentando en este tiempo la capa ya tiene un espesor de 31,29 μ m, ver Figura 37, morfológicamente la capa es compacta y bien adherida al metal y esta recubierta por laminillas, ver Figura 38. La capa esta compuesta principalmente por óxidos de hierro,

acompañada de otros elementos menor porcentaje como carbono, silicio, fósforo, azufre, cromo y manganeso que como en los casos anteriores parecen ser el resultado de la segregación de elementos aleantes al exterior. La composición de la capa se puede observar en la Tabla 16.

Figura 37. Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI SAE 1020, a las 500 horas de exposición.

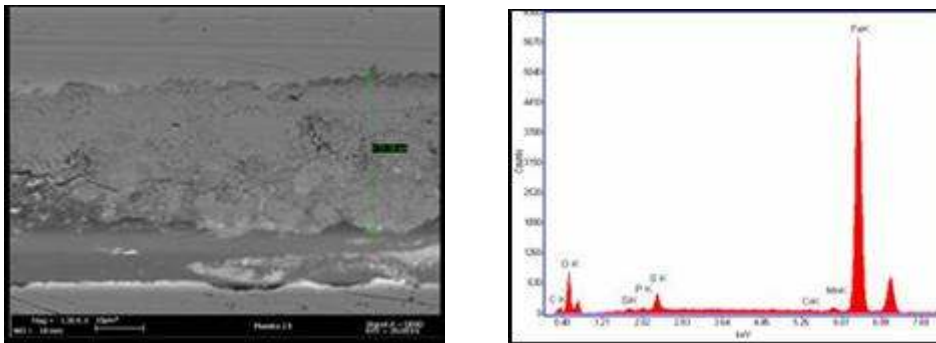


Figura 38. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI SAE 1020 a 2500 aumentos a las 500 horas de exposición a 2500 aumentos.

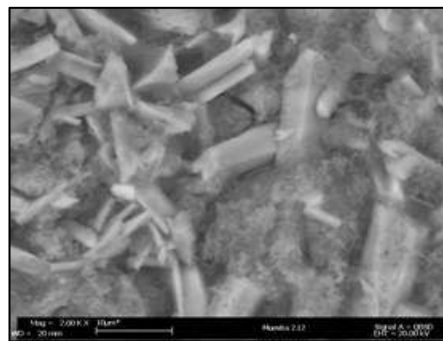


Tabla 16. Composición de la capa formada sobre el acero AISI SAE 1020 a las 500 horas de exposición.

Elemento	C	O	Si	P	S	Cr	Mn	Fe	Total
% en peso	9.83	23.34	0.95	0.66	2.98	0.25	0.87	61.13	100

En el acero 2 ¼ Cr-1Mo a las 8 hora de exposición se observó la formación de una capa compuesta principalmente de óxido de hierro, y en menor proporción de

vanadio, carbono, potasio, calcio y cromo como se presenta en la Tabla 17. morfológicamente se aprecia que la capa es homogénea, uniforme sin defectos y de considerable espesor el cual tiene una longitud de $3.27\mu\text{m}$, como se puede ver en la Figura 39, en la sección longitudinal se aprecia mejor la morfología de la capa, la cual presenta granos aglomerados y partículas aciculares depositadas sobre ésta, ver Figura 40.

Figura 39. Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo, Muestra 6 a las 8 horas de exposición.

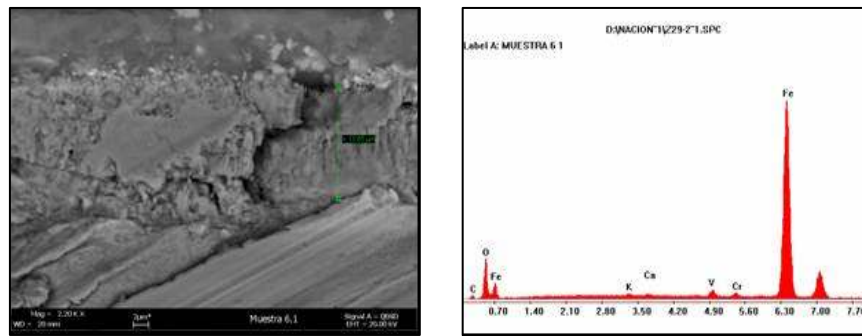
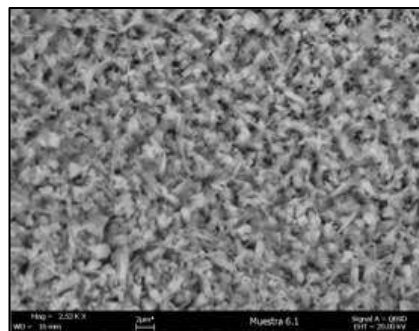


Figura 40. Sección longitudinal de la muestra de acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo, Muestra 6 a 2500 aumentos a las 8 horas de exposición.



A las 50 horas sobre este material se formó una capa de mayor espesor el cual alcanza una extensión de $5.16\mu\text{m}$, adherente, compacta y de granos aglomerados, todavía sin presencia de poros o grietas, el espectro de composición química hallado por SEM-EDX, que se puede observar en la Figura 41 indica que en la capa hay presencia en mayor proporción de óxido de hierro, en menor cantidad

otros elementos como carbono, cromo, molibdeno, vanadio y manganeso, su composición se presenta en la Tabla 18. En la Figura 42, de la sección longitudinal se observa la morfología de granos columnares y equiaxiales que se depositaron sobre la capa.

Tabla 17. Composición de la capa formada sobre el acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo a las 8 horas de exposición.

Elemento	C	O	K	Ca	V	Cr	Fe	Total
% en peso	8.72	27.31	0.33	0.35	1.17	0.62	61.51	100

Figura 41. Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo, Muestra 6 a las 50 horas de exposición.

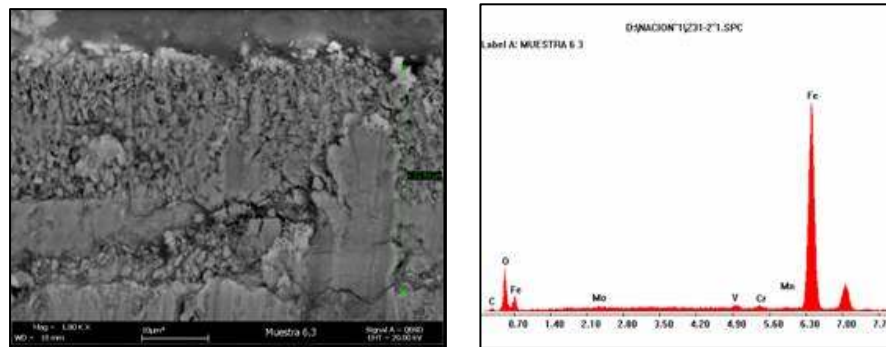


Figura 42. Sección longitudinal de la muestra de acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo, Muestra 6 a 2500 aumentos a las 50 horas de exposición.

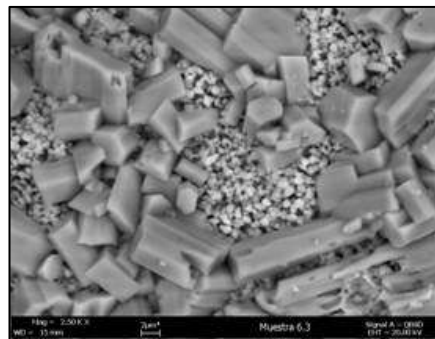
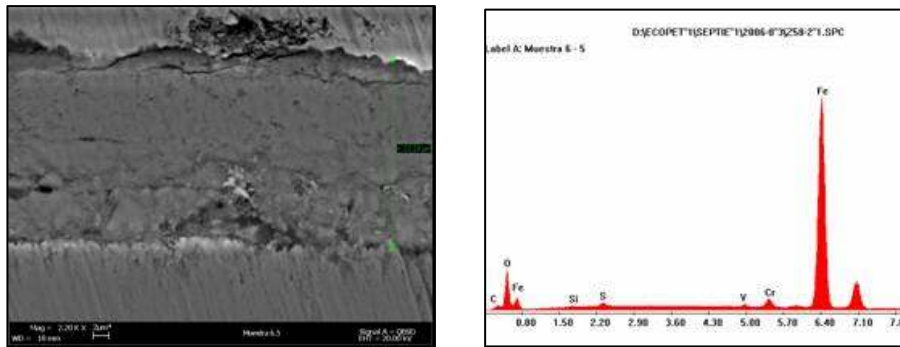


Tabla 18. Composición de la capa formada sobre el acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo a las 50 horas de exposición.

Elemento	C	O	Mo	V	Cr	Mn	Fe	Total
% en peso	8.72	27.31	1.6	0.9	0.76	0.68	61.51	100

A las 124 horas se formó una capa de óxido de hierro de mayor espesor que las anteriores alcanzo una longitud de 14.6µm, además se observa la presencia algo de azufre, el cual no se halló en las capas formadas en los tiempos anteriores, también algo de silicio, carbono, vanadio y cromo. La composición de la capa se presenta en la Tabla 19, morfológicamente se observa el inicio del agrietamiento de la capa, debido a su gran tamaño, como se observa en las Figuras 43 y 44. En los espectros y semicuantificaciones obtenidos por SEM se observa la variación de la composición del metal base ya que a partir de las 124 horas los espectros reportan la presencia de azufre en el metal base que pudo difundir al metal debido al agrietamiento de la capa. Ver Figura 48 y Anexo 4.

Figura 43. Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo, Muestra 6 a las 124 horas de exposición.



Se observó a las 203 horas la formación de una capa de mayor espesor que la formada en los tiempos anteriores de 18.28µm de longitud, esta capa esta compuesta por óxidos de hierro, carbono, silicio, azufre, vanadio y cromo, la composición de la capa se presenta en la Tabla 20. Morfológicamente se observa

Tabla 19. Composición de la capa formada sobre el acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo a las 124 horas de exposición.

Elemento	C	O	Si	S	V	Cr	Fe	Total
% en peso	7.27	24.83	0.6	0.86	0.51	1.58	64.35	100

Figura 46. Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo, Muestra 6 a las 203 horas de exposición.

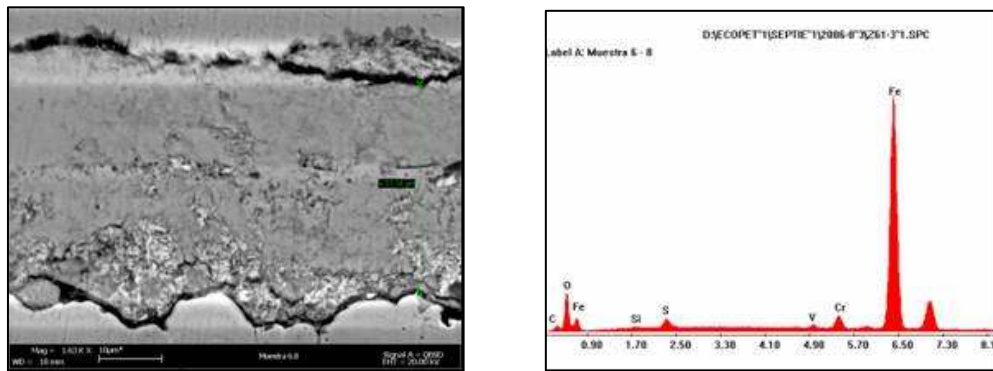


Figura 47. Sección longitudinal de la muestra de acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo, Muestra 6 a 2500 aumentos a las 203 horas de exposición.

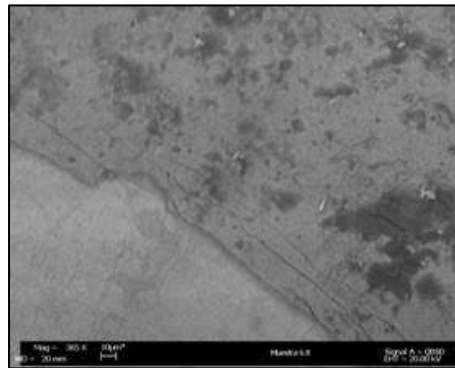


Tabla 20. Composición de la capa formada sobre el acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo a las 203 horas de exposición.

Elemento	C	O	Si	S	V	Cr	Fe	Total
% en peso	7.25	23.42	0.7	2.16	0.66	2.25	63.58	100

A las 305 horas se observa la formación de una capa que alcanzo una longitud de 30.4µm, morfológicamente se observa que la capa es porosa y esta poco adherida al metal, ver Figura 48, en la sección longitudinal es claro el inicio del ampollamiento de la capa, ver Figura 49 esto pudo ser causado por las variaciones de temperatura, la capa esta compuesta por óxidos de hierro algo de silicio, carbono, vanadio, cromo y azufre cuya concentración es mayor que la obtenida a las 124h y 203 horas. La composición de la capa se presenta en la Tabla 21.

Figura 48. Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo, Muestra 6 a las 305 horas de exposición.

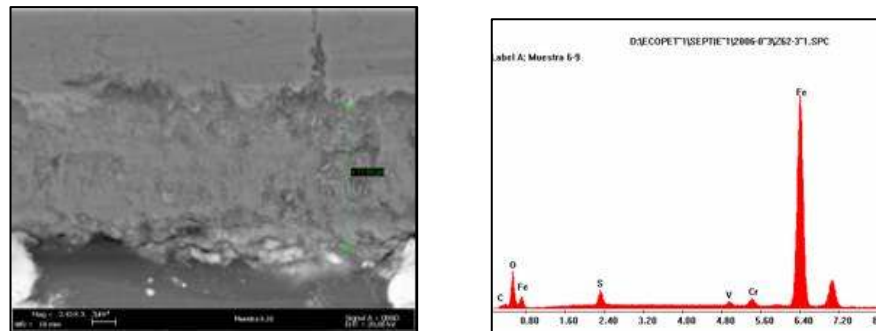


Figura 49. Sección longitudinal de la muestra de acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo, Muestra 6 a 2500 aumentos a las 305 horas de exposición.

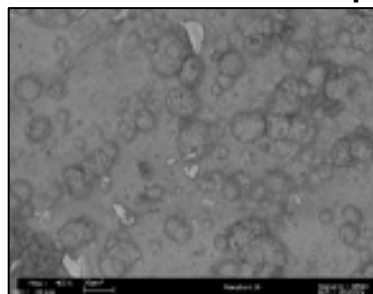
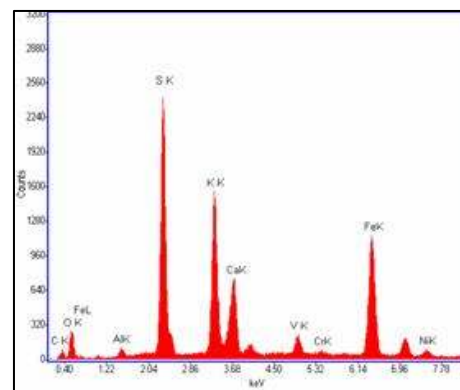
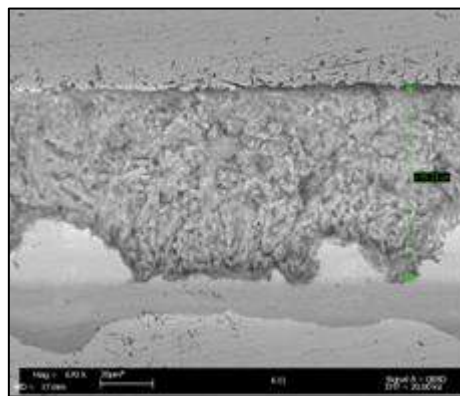


Tabla 21. Composición de la capa formada sobre el acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo a las 305 horas de exposición.

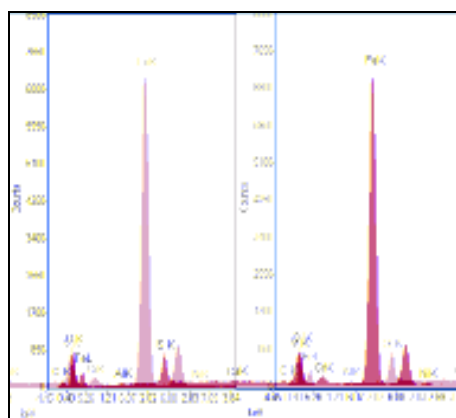
Elemento	C	O	S	V	Cr	Fe	Total
% en peso	8.79	24.34	3.32	0.79	1.37	61.39	100

A las 500 horas se observa la formación de dos capas que alcanzaron una longitud de 35.95µm, la capa interna esta compuesta por sulfuros de hierro, acompañada por algo de carbono, aluminio, calcio, vanadio, potasio, cromo y níquel, la capa externa en su gran mayoría por óxidos de hierro y aluminio, azufre, vanadio, cromo, calcio y níquel en menor concentración, la composición de las capas se presenta en la Tabla 22. Morfológicamente se observa una interna compacta, y una capa externa esponjosa, en la sección longitudinal se confirma que la capa externa es esponjosa o porosa. Ver Figuras 50 y 51

Figura 50. Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo, Muestra 6 a las 500 horas de exposición.



Capa interna



Capa externa

Figura 51. Sección longitudinal de la muestra de acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo, Muestra 6 a 2500 aumentos a las 500 horas de exposición.

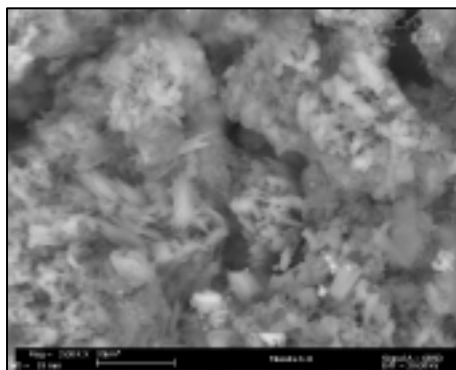


Tabla 22. Composición de la capa formada sobre el acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo a las 500 horas de exposición.

Composición de la capa interna											
Elemento	C	O	Al	S	K	Ca	V	Cr	Fe	Ni	Total
% en peso	9.43	23.51	1.29	20.9	14.18	7.8	2.42	0.2	18.93	1.34	100
Composición de la capa externa											
Elemento	C	O	Al	S	K	Ca	V	Cr	Fe	Ni	Total
% en peso	14.44	24.52	0.95	1.50	0.36	0.43	1.63	3.22	52.21	0.74	100

En las muestras de acero ferrítico 9Cr-1Mo retiradas a las 8 horas de exposición se observó la formación de una capa de considerable espesor el cual fue de

7,92 μm como se presenta en la Figura 52, La capa contiene óxidos de hierro, cromo y también algo de manganeso y carbono, de acuerdo a los espectros tomados sobre dicha capa y que se presentan en esta misma figura, además la composición de la capa se puede observar en la Tabla 23 todos los elementos hallados en la capa son elementos aleantes pero el contenido de azufre en el metal base no es mayor de 0.015% por lo tanto azufre del ambiente tuvo que depositarse sobre la capa. En la sección longitudinal, Figura 53, se aprecia mejor la morfología de la capa, se observa una capa porosa sobre la cual se depositaron granos equiaxiales y aciculares.

Figura 52. Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero ferrítico 9Cr-1Mo, Muestra 4 a las 8 horas de exposición.

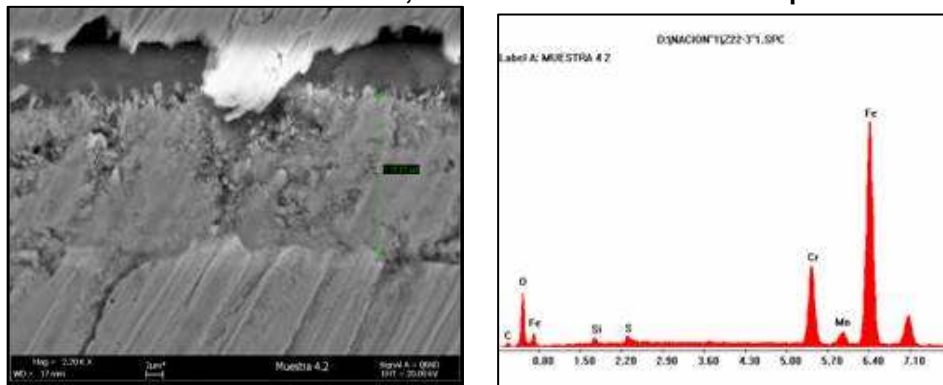


Figura 53. Sección longitudinal de la muestra de acero ferrítico 9Cr-1Mo, Muestra 4 a 2500 aumentos a las 8 horas de exposición.

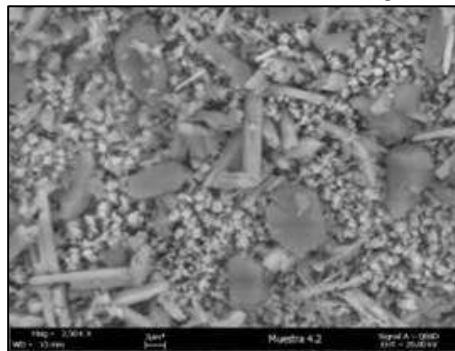


Tabla 23. Composición de la capa formada sobre el acero ferrítico 9Cr-1Mo a las 8 horas de exposición

Elemento	C	O	Si	S	Cr	Mn	Fe	Total
% en peso	0.83	23.15	1.76	1.36	13.11	0.74	59.05	100

A las 50 horas en este material se observó que se formó una capa porosa, de mayor espesor alcanzando una extensión de 11.2µm y menos compacta que la formada a las 8 horas como se presenta en la Figura 54, de acuerdo al espectro esta capa contiene óxidos de hierro y óxidos de cromo, algo de silicio, potasio, manganeso, calcio, azufre y carbono cuya concentración ha aumentado con el tiempo, la composición de la capa se presenta en la Tabla 24. En la sección longitudinal Figura 55, se aprecia mejor la morfología menos compacta y homogénea que la formada a las 8 horas.

Figura 54 Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero ferrítico 9Cr-1Mo, Muestra 4 a las 50 horas de exposición

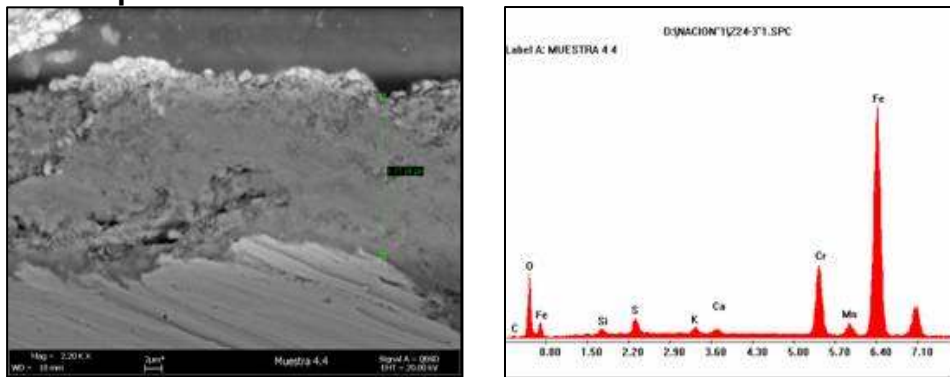


Figura 55. Sección longitudinal de la muestra de acero ferrítico 9Cr-1Mo, Muestra 4 a 2500 aumentos a las 50 horas de exposición.

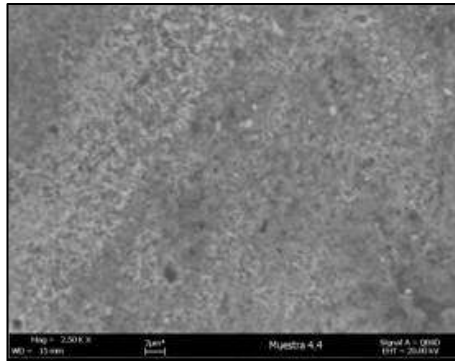


Tabla 24. Composición de la capa formada sobre el acero ferrítico 9Cr-1Mo a las 50h

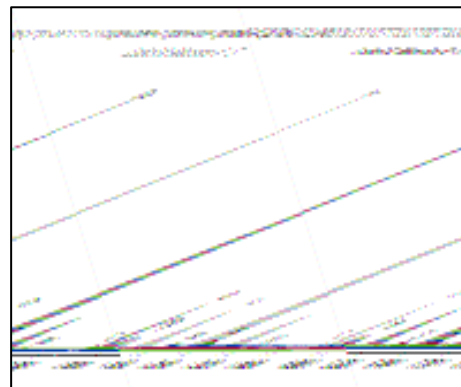
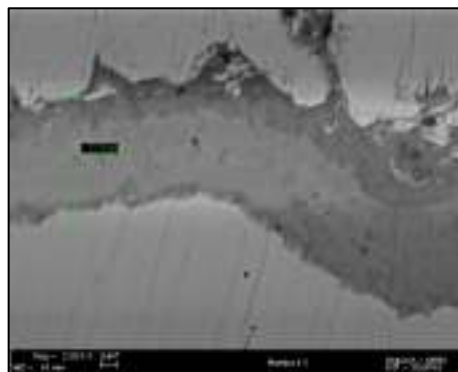
Elemento	C	O	Si	S	Cr	Mn	Fe	Total
% en peso	1.19	26.16	1.83	1.11	13.28	0.56	55.16	100

A las 124 horas se observa la presencia de una doble capa que en total tiene un espesor de $12.19\mu\text{m}$, ver Figura 56, se pueden ver laminillas que aparecen entre la capa esponjosa de óxido como se logra apreciar en la imagen de la sección longitudinal que se presenta en la Figura 57, según el espectro la capa mas próxima al metal base esta compuesta principalmente de óxidos de hierro y Cromo, pequeñas cantidades vanadio, níquel, silicio, azufre y es evidente el aumento del contenido de carbono. La capa externa esta compuesta de los mismos elementos aunque presenta pequeña variaciones en su concentración, La capas formadas a este tiempo constan básicamente de elementos aleantes probablemente por la segregación de estos al exterior. La composición de las capas se muestra en la Tabla 25. Es a partir de este tiempo que se observa la presencia de vanadio en las costras de los productos de corrosión, pero no se detecta en el metal base el cual no tiene una concentración mayor de 0.019. A partir de las 124 horas se observa en el espectro del metal base un aumento considerable en el contenido de azufre ya que en el metal base antes de la prueba su contenido no es mayor a 0.015 en este periodo la concentración de azufre

según las semicuantificaciones obtenidas por SEM es de aproximadamente 0.6% ver Figura 58 y Anexo 5. En los espectros del metal base para los tiempos anteriores no se detecta azufre porque su concentración debe ser muy baja, la porosidad de la capa debió permitir la migración de azufre y oxígeno al interior del metal.

A las 203 horas el aumento del espesor de la capa es evidente, para este intervalo de tiempo alcanzo una longitud de 21.2 μm , también se observa el agrietamiento y desprendimiento, ver Figuras 59 y 60 el espectro para la capa interna y mas cercana al metal base reporta la presencia de óxidos de hierro y cromo como principales componentes y la presencia de pequeñas cantidades de azufre, silicio y vanadio, para la capa mas externa el espectro confirma la presencia de óxidos de hierro y cromo, pequeñas cantidades de silicio, azufre, carbono, estaño, vanadio, calcio y níquel, que hacen posible la presencia de vanadatos metálicos ⁽²⁹⁾. Ver Figura 59. En la Tabla 26 se presenta la composición de la capa. Al observar la composición del metal base reportado por análisis de SEM se observa en esta nuevamente la presencia de azufre, lo cual sugiere que el metal esta siendo atacado por sulfidación, también se observa para todos los tiempos aumento en el contenido de carbono.

Figura 56. Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero ferrítico 9Cr-1Mo, Muestra 4 a las 124 horas de exposición.

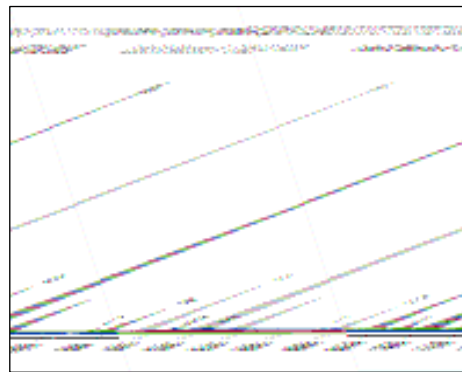
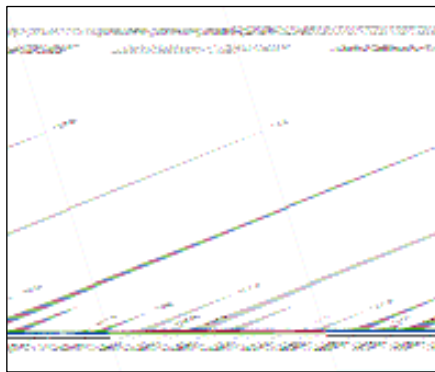


Capa interna

Tabla 25. Composición de las capas formadas a las 124 horas sobre acero ferrítico 9Cr-1Mo

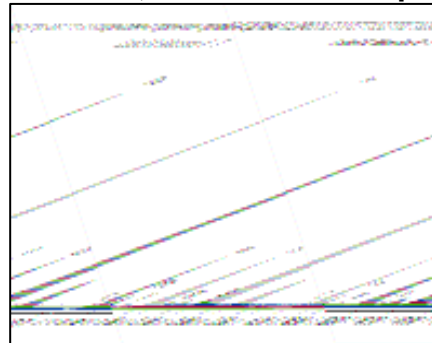
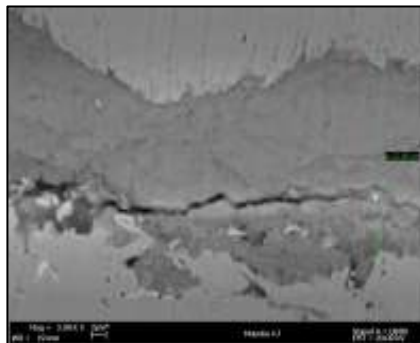
Composición de la capa interna									
Elemento	C	O	Si	S	V	Cr	Fe	Ni	Total
% peso	6,99	23,08	1,07	1,17	1,57	5,46	60,28	0,38	100
Composición de la capa externa									
Elemento	C	O	Si	S	V	Cr	Fe	Ni	Total
% peso	7,28	23,99	0,82	1,05	0,44	3,49	62,84	0,1	100

58. Espectro del metal base del acero ferrítico 9Cr-1Mo obtenido por SEM después de 124 horas de exposición.

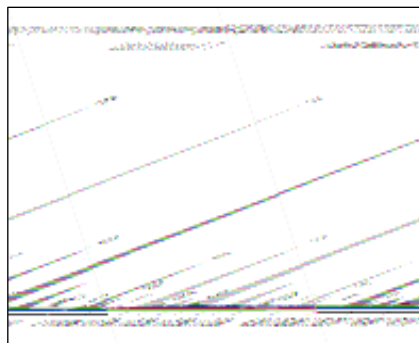


Elemento	C	Si	S	Cr	Fe	Elemento	C	Si	S	Cr	Fe
%peso	7.34	1.08	0.61	0.61	82.03	%peso	4.27	1.02	0.7	9.13	84.88

59. Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capas formadas sobre el acero ferrítico 9Cr-1Mo, 203 horas de exposición.



Capa interna



Capa externa

60. Sección longitudinal de la muestra de acero ferrítico 9Cr-1Mo, a 2500 aumentos a las 203 horas de exposición.

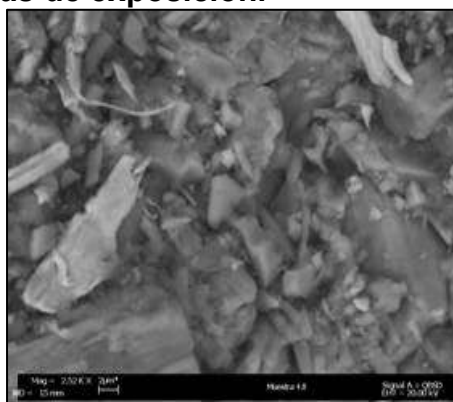


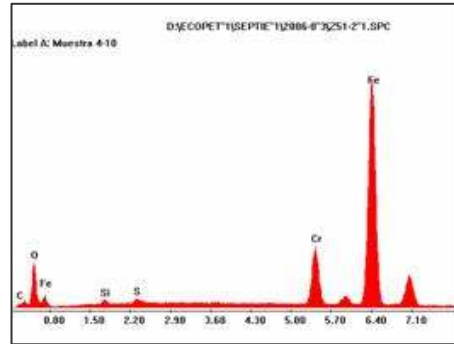
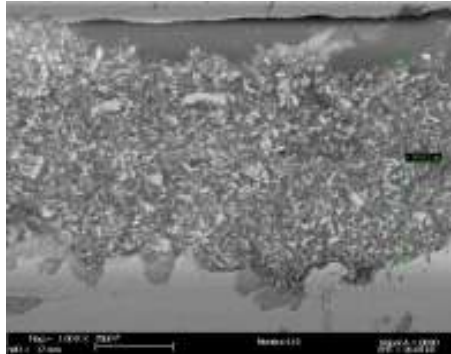
Tabla 26. Composición de las capas formadas a las 203h de exposición sobre el acero ferrítico 9Cr-1Mo

Composición de la capa interna											
Elementos	C	O	Si	S	V	Cr	Fe	Total			
% peso	8,11	25,58	1,12	0,8	0,36	7,72	56,3	100			
Composición de la capa externa											
Elementos	C	O	Si	S	V	Cr	Ni	Ca	Sn	Fe	Total
% peso	5.94	22.16	1.85	0.95	5.71	8.72	0.23	2.94	0.11	51.39	100

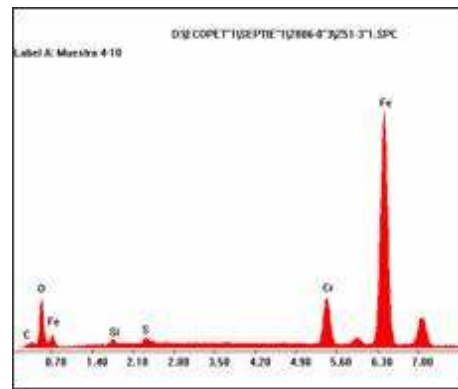
A las 500 horas de exposición se aprecia una capa de geometría irregular que alcanzo un espesor de 69,71 μ m, morfológicamente la capa es porosa y agrietada, ver Figuras 64 y 65, se observa una concentración de azufre bastante alta en la capa que esta próxima al metal base, además se aprecia que el porcentaje de

oxígeno también aumentó. La capa externa esta compuesta por óxidos de hierro y cromo y su contenido de azufre es relativamente bajo comparado con el de la capa interna. Las composiciones de las capas se presentan en la Tabla 28.

61. Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero ferrítico 9Cr-1Mo a las 300 horas de exposición.



Capa interna



Capa externa

62. Sección longitudinal de la muestra de acero ferrítico 9Cr-1Mo, Muestra 4 a 500 aumentos a las 300 horas de exposición.

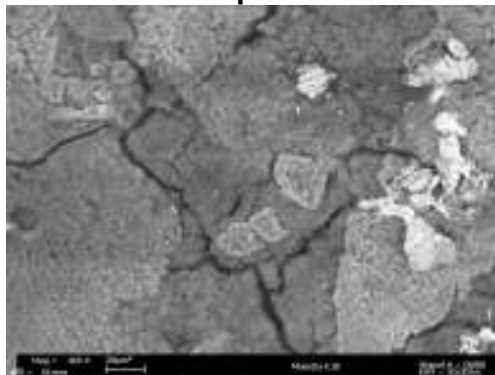
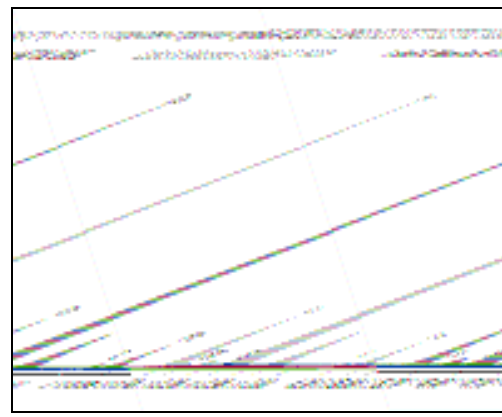
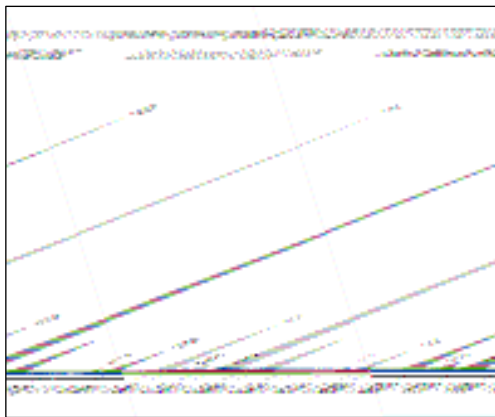


Tabla 27. Composición de las capas formadas a las 305 horas de exposición sobre el acero ferrítico 9Cr-1Mo.

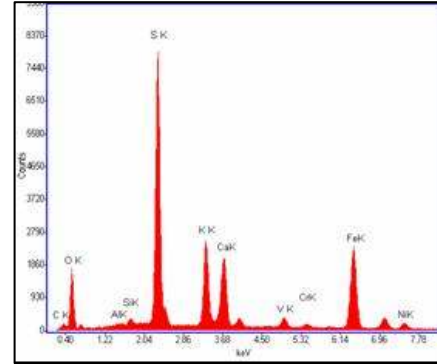
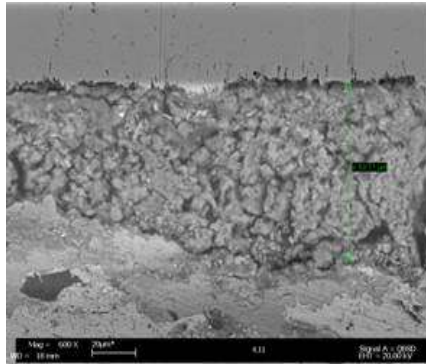
Composición de la capa interna							
Elementos	C	O	Si	S	Cr	Fe	Total
% peso	9,01	25,56	1,69	1,1	7,18	55,47	100
Composición de la capa externa							
Elementos	C	O	Si	S	Cr	Fe	Total
% peso	9.74	23.99	1.35	0.85	8.73	55.34	100

63. Espectro del metal base del acero ferrítico 9Cr-1Mo obtenido por SEM después de 300 horas de exposición a un ambiente de caldera en un rango de temperatura entre 550°C y 750°C.

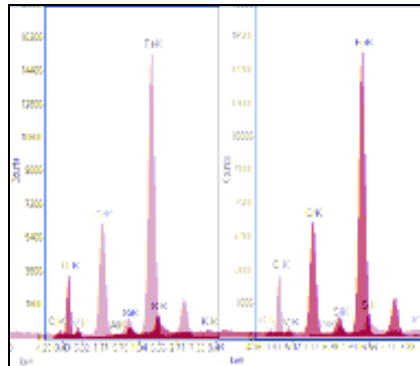


Elemento	C	Si	S	Cr	Fe		Elemento	C	Si	S	Cr	Fe
%peso	0	1.11	0.91	9.47	88.5		%peso	44.2	1.21	0.8	9.03	84.54

Figura 64. Sección transversal a 1500 aumentos y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero ferrítico 9Cr-1Mo, Muestra 4 a las 500 horas de exposición.



Capa interna



Capa externa.

64. Sección longitudinal de la muestra de acero ferrítico 9Cr-1Mo, Muestra 4 a 2500 aumentos a las 500 horas de exposición.

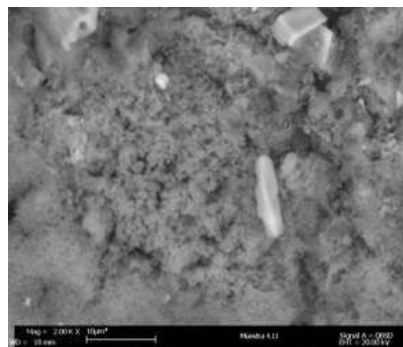


Tabla 28. Composición de las capas formadas a las 500 horas de exposición sobre el acero ferrítico 9Cr-1Mo.

Composición de la Capa interna												
Elemento	C	O	Al	Si	S	K	Ca	V	Cr	Ni	Fe	Total
%en Peso	7.55	39.11	0.51	0.96	21.41	7.89	6.96	1.22	0.33	1.22	12.84	100
Composición de la Capa externa												
Elemento	C	O	Al	Si	S	K	V	Cr	Fe	Total		
%en Peso	6.23	35.22	1.53	0.74	0.87	1.13	0.82	11.21	42.25	100		

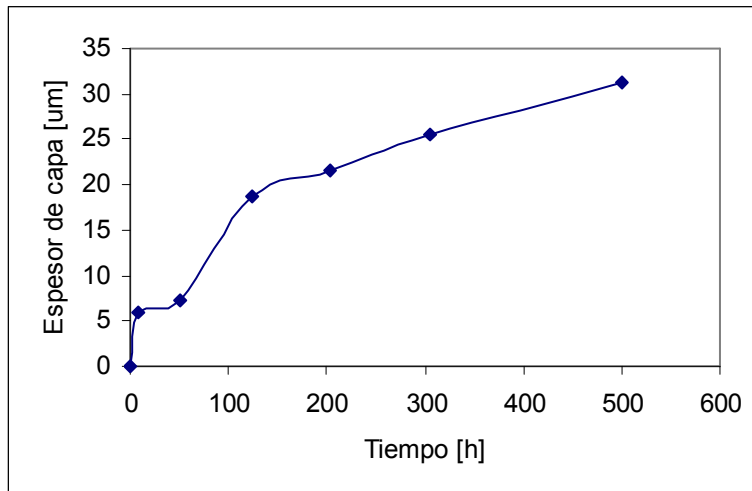
4.1.3. Espesor de capa.

Los resultados de espesores de capa obtenidos durante la prueba para el acero AISI SAE 1020 se grafican en la Figura 66 (a), (b) y (c), donde se observa inicialmente un comportamiento cinético de crecimiento de los productos de corrosión que se caracteriza por obedecer una ley de crecimiento parabólico, demostrando que es un proceso controlado por la difusión en estado sólido y sugiere que la segregación de iones de los elemento aleantes del metal al exterior para formar la capa es muy lenta, a partir de las 200 horas de exposición se observa un cambio de comportamiento de la curva a lineal. A las 500 horas de exposición la capa ha alcanzado una extensión máxima de 31,29µm.

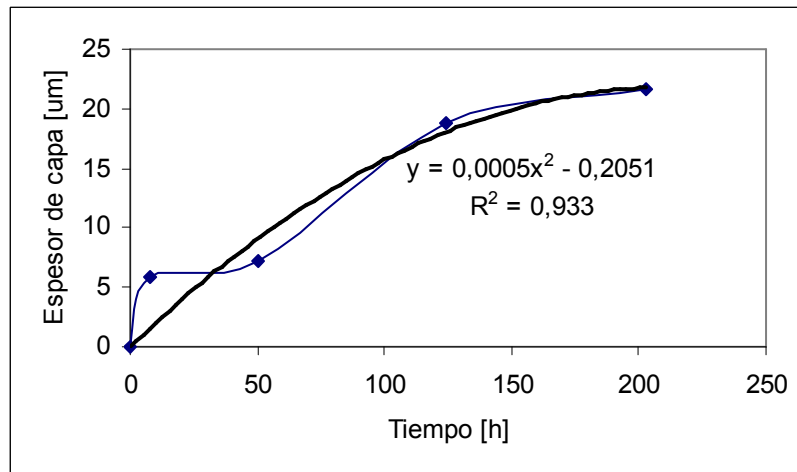
El comportamiento seguido por el crecimiento de capa para el acero 2 ¼ Cr-1Mo es de tipo parabólico tal y como se ve en la Figura 67, característico por un proceso controlado por difusión en estado sólido, pero si en este caso la difusión es demasiado rápida, lo que podría estar pasando porque este acero presentó la mayor velocidad de oxidación la cual se reportó en la Tabla 10, las capas formadas nos serian protectoras, las micrografías obtenidas por SEM muestran que las capas formadas son porosas o esponjosas, como se esperaba debido a la rápida difusión y este tipo de capas son poco o nada protectoras ya que elementos

como el azufre y el oxígeno pueden difundir a través de ellas en ambas direcciones del metal a las capa o de la capa al metal.

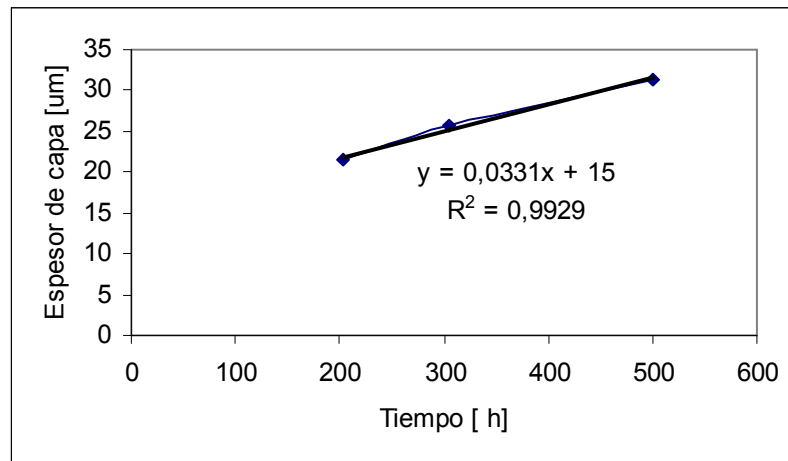
Figura 65. (a) Espesor de Capa Vs tiempo de exposición del acero AISI SAE 1020 en un ambiente real de caldera en un rango de temperaturas entre 550 y 750°C (b) Comportamiento parabólico (c) comportamiento lineal.



(a)

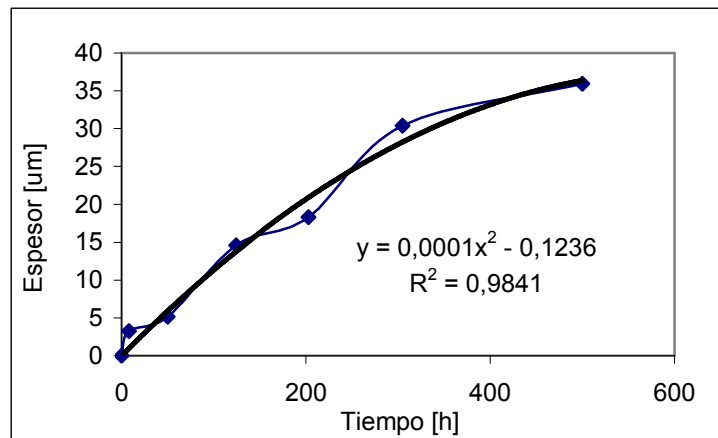


(b)



(c)

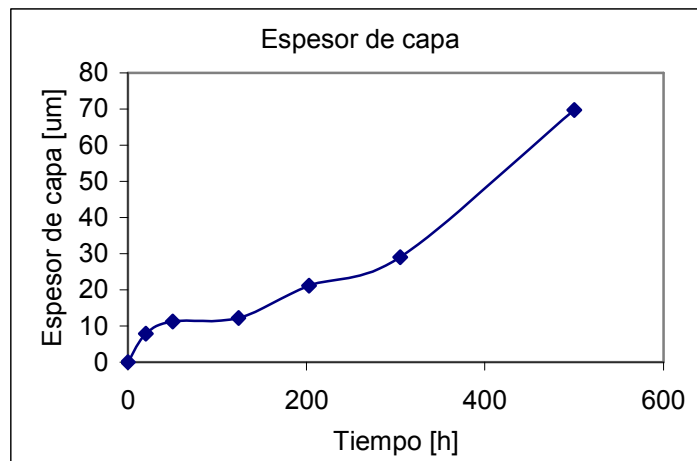
Figura 66. Espesor de capa Vs el tiempo de exposición para el acero Ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo en un ambiente real de caldera en un rango de temperaturas entre 550 y 750°C.



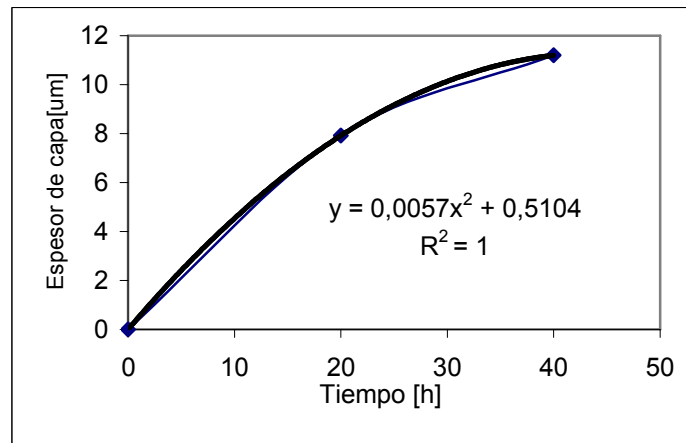
Para el acero 9Cr-1Mo se observó que el comportamiento del crecimiento de capa es de tipo parabólico hasta las 300h tal y como se ve en la Figura 68, característico de un proceso controlado netamente por difusión en el estado sólido que corresponde a la formación de un óxido protector a las 300 horas la capa de óxido alcanza una extensión de 28.99µm, a las 500h se observa el cambio de comportamiento de la curva a lineal, la extensión máxima alcanzada por la capa en este tiempo es de 69.71 µm el excesivo aumento del espesor de la capa

podría dar inicio a la formación de micro y macro grietas, conduciendo a la pérdida de adherencia de la capa, hasta llegar a la fractura o desprendimiento de ésta.

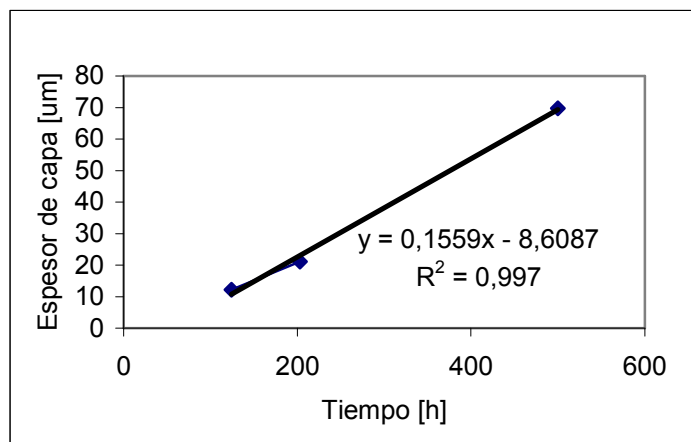
Figura 67. (a) Espesor de capa Vs el tiempo de exposición para el acero Ferrítico 9Cr-1Mo en un ambiente real de caldera en un rango de temperaturas entre 550 y 750°C (b) Comportamiento parabólico (c) Comportamiento lineal.



(a)



(b)



(c)

4.2 ACEROS AUSTENÍTICOS

Esta investigación se enfocó en las características que pueden exhibir los tubos de calderas fabricados a partir de los aceros AISI 304 H y 316 L después de 500 horas de exposición a quema dual. La composición del combustible utilizado se presenta en el Anexo 9.

4.2.1 Ganancia de peso.

En la Tabla 29 se presentan los resultados de ganancia de peso con respecto al tiempo para los aceros AISI 304H y 316L, obtenidos después de que las muestras fueron retiradas de la caldera a las 8, 50, 124, 203, 305 y 500 horas en un rango de temperaturas entre 550 y 750°C

Los resultados de gravimetría discontinua que se muestran en la Figura 69 para el acero AISI 304 H, indican que inicialmente hasta las 203h la curva tiene un comportamiento de tipo logarítmico que representa generalmente los estados iniciales de nucleación del proceso de corrosión, después la curva presenta un comportamiento parabólico asociado a la difusión de elementos aleantes a la

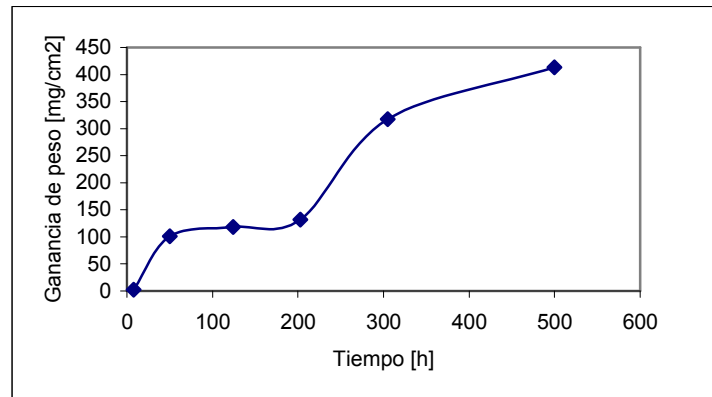
superficie para formar la capa protectora, finalmente se observa una tendencia lineal de la curva que indica que el material no ha alcanzado el estado estable de oxidación o el rompimiento continuo de las costras debido a la formación de costras porosas no protectoras, la consideración de que este comportamiento indique la formación de costras porosas se confirma mas adelante por las morfologías que se observaron en las imágenes obtenidas por SEM. Para explicar un poco mejor el comportamiento de esta curva para la ganancia de peso del acero AISI 304 H se dividió en dos, una hasta las 203 horas donde se observa un comportamiento logarítmico, ver Figura 69 (b), y otra a partir de las 203 horas donde se observa un comportamiento de tipo parabólico, ver Figura 69(c).

Tabla 29. Resultados obtenidos por la técnica de gravimetría discontinua a diferentes tiempos de exposición para los aceros AISI 304H y AISI 316L

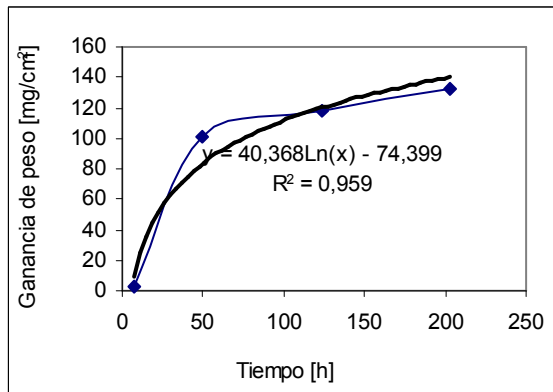
Tiempo de exposición [h]	Ganancia de peso para el acero AISI 304H [mg/cm ²]	Ganancia de peso para el acero AIS 316L [mg/cm ²]
8	2,33	47.1
50	100,9	60.8
124	118,1	122.15
203	132	372.3
305	317,3	421.9
500	413,4	717.8

La curva que se presenta en la Figura 70 representa la oxidación del acero AISI 316L en función del tiempo, en sus periodos iniciales no muestra un gran aumento de peso, al observar los resultados obtenidos por SEM hasta las primeras 50 horas no se ha formado o no hay presencia de capa así que la ganancia de masas se puede atribuir a la ganancia de carbono por parte de la aleación, pero a partir de las 124 horas se aprecia un aumento considerable de ganancia de peso que hace pensar en la formación de costras o productos de corrosión compactos, la curva muestra un comportamiento parabólico inicialmente característico de cuando se forman productos protectores, después de las 300 horas se observa un comportamiento lineal.

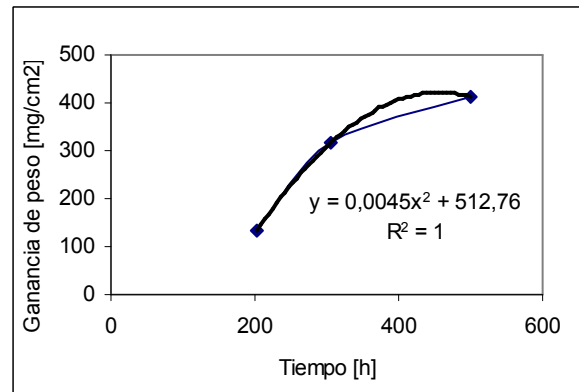
Figura 68. (a) Ganancia de peso Vs tiempo de exposición del acero austeníticos AISI 304H sometido a un ambiente de caldera en un rango de temperatura entre 550 y 750°C, (b) Comportamiento logarítmico, (c) Comportamiento parabólico.



(a)



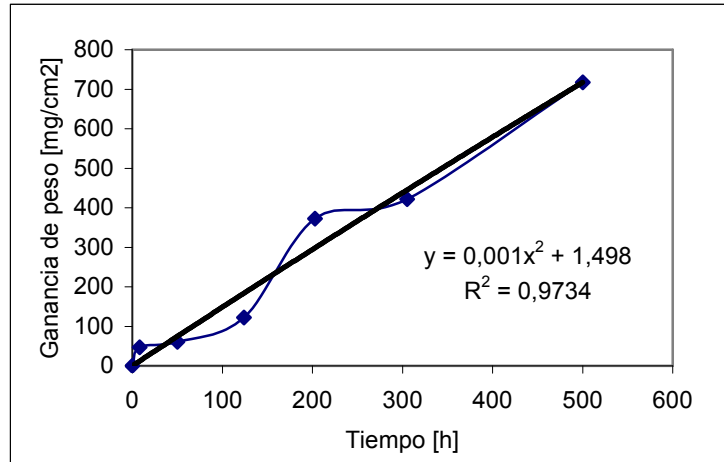
(b)



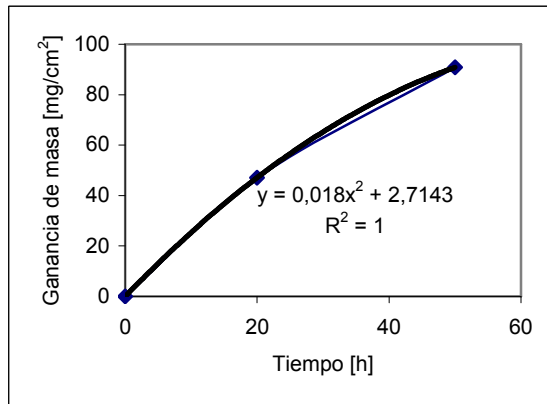
(c)

Observando los resultados de las constantes de velocidad de crecimiento para estos aceros inoxidable se determinó que el acero AISI 316L tiene el mayor valor, indicando que de estos aceros es el que tiene el peor comportamiento, como se presenta en la Tabla 30.

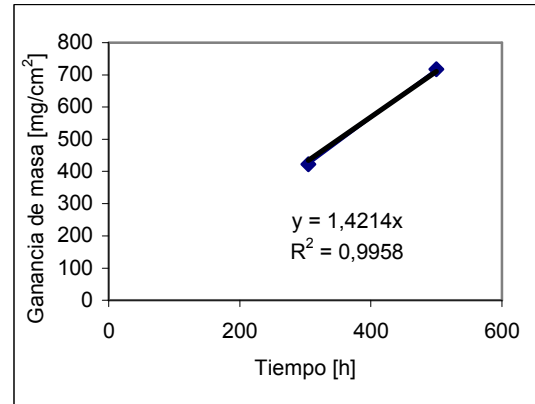
Figura 69. (a) Ganancia de peso Vs tiempo de exposición del acero AISI 316L en un ambiente de caldera en un rango de temperatura entre 550 y 750°C (b) Comportamiento parabólico, (c) comportamiento lineal.



(a)



(b)



(c)

Tabla 30. Constantes de velocidad de crecimiento para los aceros AISI 304H y AISI 316L.

Material	Constante de velocidad de Crecimiento [$g^2cm^{-4}s^{-1}$]
AISI 316L	1000
AISI 304H	333,33

4.2.2 Caracterización de las capas de óxido.

Mediante el uso de las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDAX), y microscopía óptica convencional, se procedió a caracterizar las capas de óxido y la evolución del fenómeno, estableciendo características tales como la morfología, crecimiento y composición elemental de las capas.

4.2.2.1 Microscopía óptica. Las muestras de acero AISI 304H y 316L fueron preparadas para el examen metalográfico mediante su pulido y posterior ataque con ácido oxálico al 10% (6V por 30 segundos) para revelar la microestructura.

En las imágenes obtenidas en el microscopio óptico para el acero austenítico AISI 304H, que se presentan en la Figura 71, en las muestras retiradas a las 8 horas no se observa ninguna evidencia de formación de capa, oxidación interna o precipitación de carburos, a las 50 horas aparece una capa delgada y compacta, también se observa la precipitación de carburos en los límites de grano, a las 124 horas la capa ha aumentado de espesor se observa la segregación de elementos aleantes al exterior, y la precipitación de carburos en los límites de grano, a las 203 horas aunque el espesor de la capa es mayor que el obtenido en los tiempos anteriores se observa la fractura y desprendimiento de la capa en algunas zonas, a las 305 horas se observan huecos en los límites de grano, a las 500 horas se observa que el espesor de la capa sigue aumentando, en este intervalo de tiempo el crecimiento de la capa fue más rápido, lo cual se confirma más adelante con las micrografías y los espesores obtenidos por SEM.

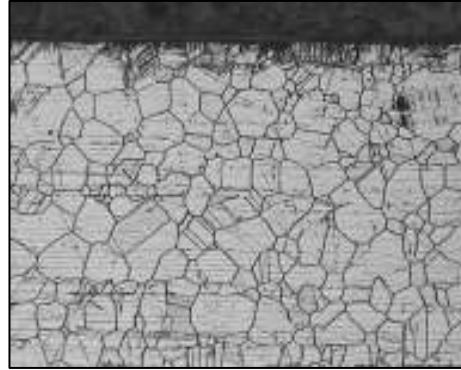
Para el acero austenítico AISI 316L se observó en las primeras 8 horas de exposición la formación de una costra delgada e irregular, la aparición de picado o pérdida de material a lo largo de toda la sección transversal, las micrografías de las muestras a las 50, 124, 203, 305 y 500 horas muestran en general que con el transcurso del tiempo la costra porosa e irregular gana espesor pero el fenómeno

de picado o pérdida de metal es mayor, lo que hace pensar que para este material ocurrió una corrosión catastrófica, también se observa para todos los tiempos la segregación de elementos aleantes, ver Figura 72.

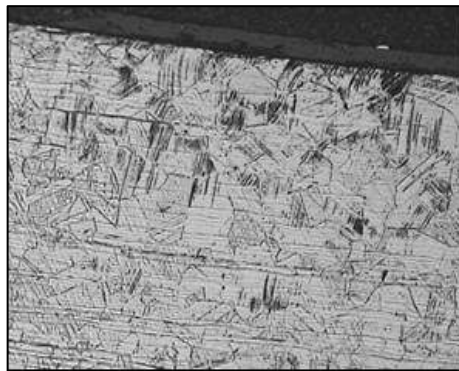
Figura 70. Micrográfica a 100x del acero AISI 304 H expuesto a un ambiente de caldera. Ataque eletrolítico con Acido Oxálico



8h a 100x



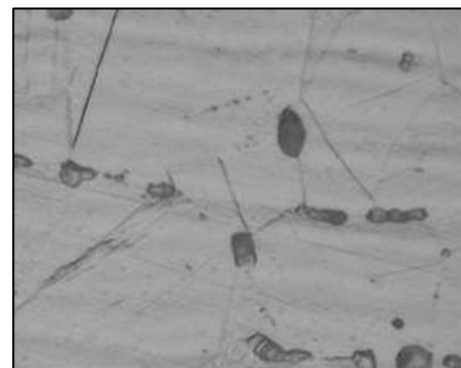
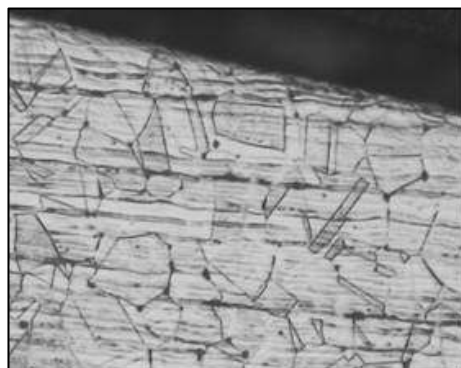
50h a 100x



124h a 100x



203h a 100x



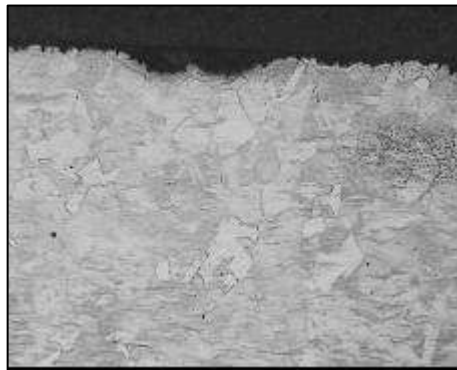
305h a 100x

305h a 500x

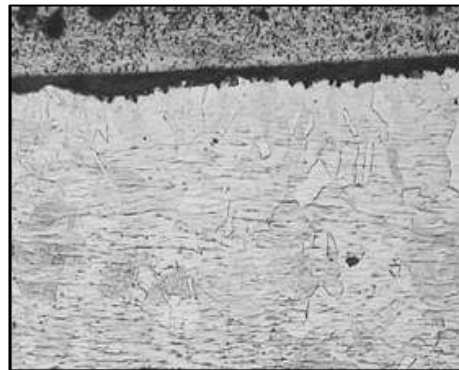


500h a 100x

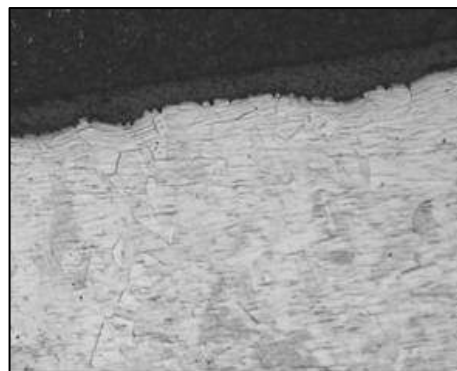
Figura 71. Micrográfica a 100x del acero 316L expuesto a un ambiente de caldera. Ataque electrolítico con ácido oxálico



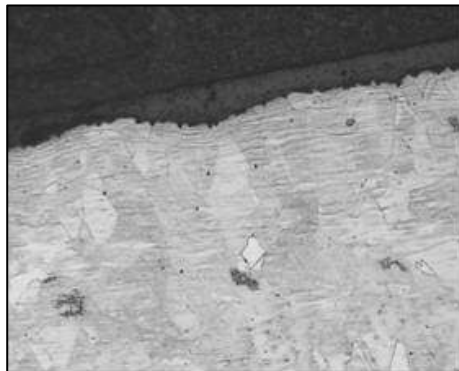
8h a 100x



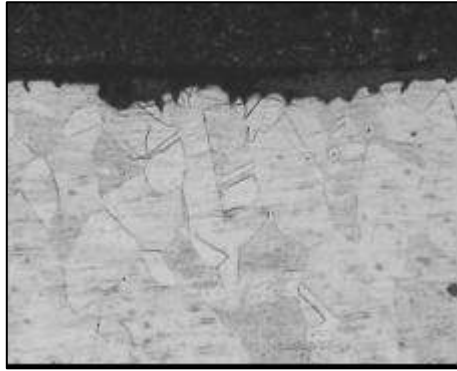
50h a 100x



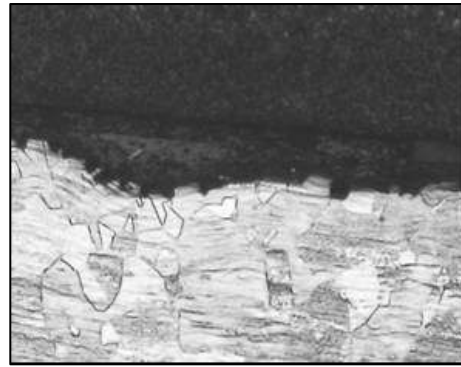
124h a 100x



203h a 100x



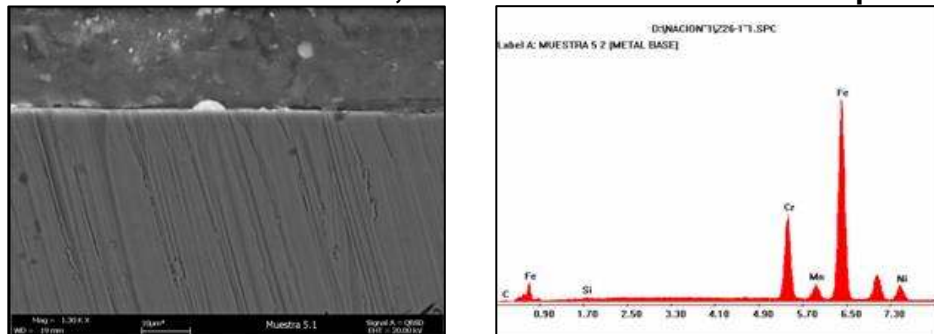
305h a 100x



500h a 100x

4.2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido SEM. En las muestras correspondientes al acero AISI 304H a las 8 horas de exposición, la capa que se formó es tan delgada que no fue posible apreciarla en la micrografía de la sección transversal. Ver Figura 73, en la sección longitudinal que se presenta en la Figura 74 se observa el inicio del crecimiento de la capa, se aprecia la aparición de granos aciculares y equiaxiales. Debido a su tamaño no fue posible hallar la composición de la capa ni su espesor.

Figura 72. Sección transversal y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI 304H, Muestra 5 a las 8 horas de exposición.



A las 50 horas de exposición en la muestra de acero AISI 304H se encontró una capa muy delgada y en un sector de la muestra que alcanzo un espesor de 1.67 μm , ver Figura 75. En la sección longitudinal, Figura 76 se aprecia que sobre la capa se depositaron granos equiaxiales y columnares, que pueden ser de

carbonatos y óxidos de hierro, en el espectro se ve que la capa contiene principalmente óxidos de hierro, también carbonatos en una alta proporción y una menor concentración de cromo, manganeso, vanadio, níquel, silicio, molibdeno que son el producto de la segregación de elementos aleantes al exterior, se encontró además un pequeña proporción de Ca que no es un elemento de aleación pero que fue hallado en los cenizas de combustión como CaO y CaSO₄, el cual es agregado en los gases de combustión como neutralizador durante el apagado de la caldera, como inhibidor o como un componente de la emulsión. En la Tabla 31 se observa la composición de la capa.

Figura 73. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI 304H a 2500 aumentos a las 8 horas de exposición.

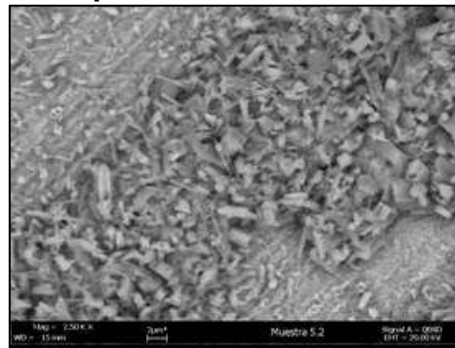


Figura 74. Sección transversal y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI 304H, a las 50 horas de exposición.

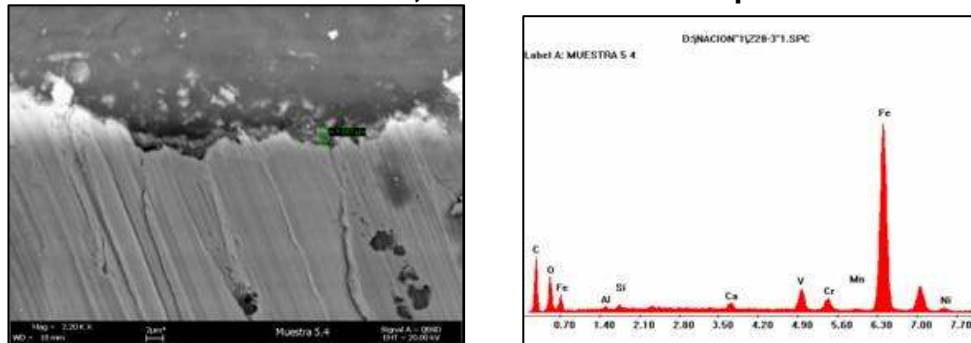


Figura 75. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI 304H a 2500 aumentos a las 50 horas de exposición.

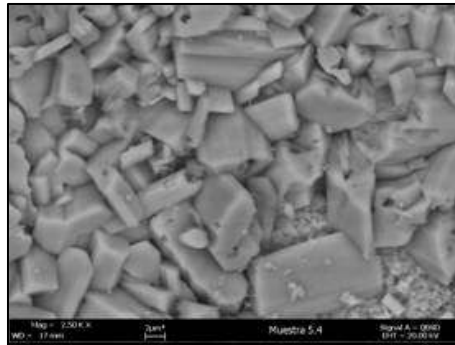


Tabla 31. Composición de la capa formada sobre el acero AISI 304H a las 50 horas de exposición

Elemento	C	O	Si	Mo	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Total
% peso	47.12	20.31	0.25	0.35	0.43	1.88	0.92	0.1	27.88	0.76	100

A las 124 horas se observó la formación de una capa de mayor espesor que las anteriores alcanzando una extensión de $3.9\mu\text{m}$, ver Figura 77, morfológicamente la capa es porosa y esta desprendida del metal, la morfología de la capa se aprecia mejor en la Figura 78. La capa esta compuesta principalmente por carbono, además la capa contiene en menor proporción óxidos de hierro, vanadio y cromo, otros elementos como silicio, aluminio, níquel, cobre, azufre en menor concentración, y elementos como potasio y calcio que no son elementos aleantes pero que también fueron reportadas en los análisis de DRX ya se hallaban en las cenizas de combustión. La composición de la capa se presenta en la Tabla 32.

A las 203 horas de exposición se formó una capa totalmente distinta a las anteriores, como se observa en las Figuras 79 y 80 donde se aprecia que la capa tiene un espesor mucho mayor que las anteriores, midiendo $16,46\ \mu\text{m}$, morfológicamente la capa parece estar formada por lamillas, es compacta, homogénea, uniforme y bien adherida al metal base, esto podría explicar el cambio en el comportamiento de la curva de ganancia de peso de logarítmico a

parabólico a las 203 horas. La capa esta compuesta en su gran mayoría por óxidos de hierro y cromo, carbono, silicio y en menor proporción por níquel, vanadio, aluminio y calcio. La composición se muestra en la Tabla 33.

Figura 76. Sección transversal y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI 304H, a las 124 horas de exposición.

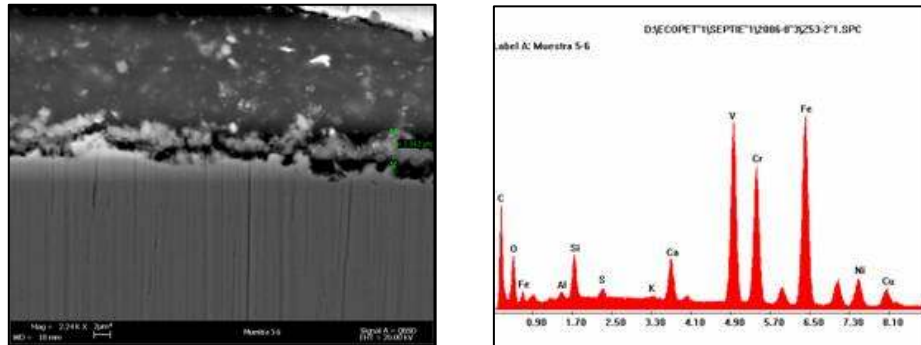


Figura 77. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI 304H, Muestra 5 a 2500 aumentos a las 124 horas de exposición

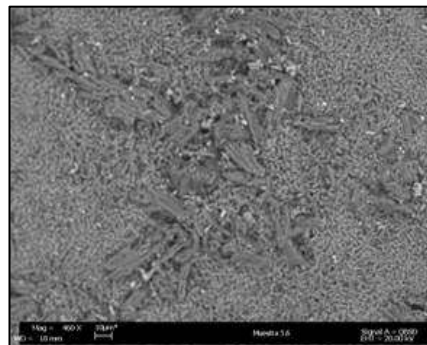


Tabla 32. Composición de la capa formada sobre el acero AISI 304H a las 124 horas de exposición

Elemento	C	O	Al	Si	S	K	Ca	V	Cr	Fe
% en peso	48.35	16.43	0.57	2.28	0.3	0.13	1.31	8.08	5.26	12.94

Ni	Cu	Total
2.48	1.87	100

Figura 78. Sección transversal y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI 304H, a las 203 horas de exposición.

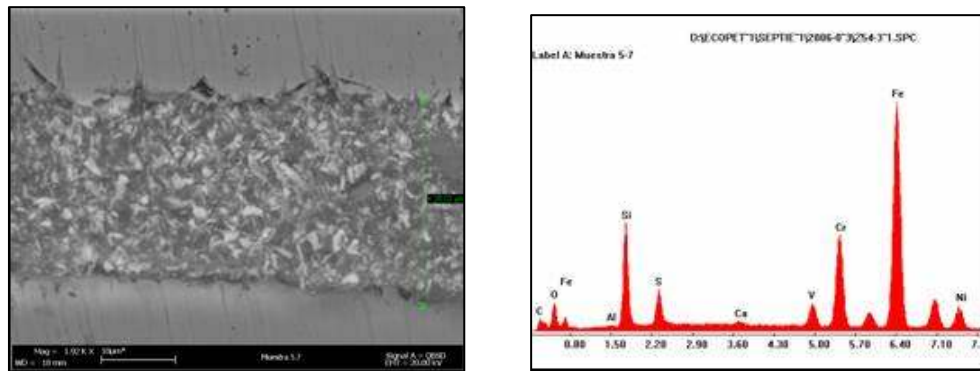


Figura 79. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI 304H, Muestra a 2500 aumentos a las 203 horas de exposición.

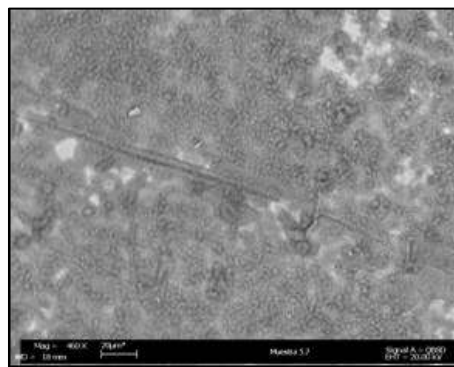


Tabla 33. Composición de la capa formada sobre el acero AISI 304H a las 203 horas de exposición

Elemento	C	O	Al	Si	S	Ca	V	Cr	Fe	Ni	Total
% en peso	21.23	12.87	0.38	13.63	3.77	0.31	2.17	8.85	32.43	4.37	100

A medida que el tiempo transcurre aumenta el espesor de la capa, a las 305 horas se formó una capa de un espesor de 18.55 μm , la capa esta formada por lamillas y partículas columnares como se observa en la Figura 81, en la Figura 82 se aprecia mejor que la capa es discontinua y esta cuarteada, además su composición como en los casos anteriores es muy heterogénea, la capa esta formada principalmente por óxidos de hierro, cromo, y carbono, a este tiempo de exposición el contenido

de azufre ha aumentado así como el de sodio, también hay presencia de vanadio en una cantidad considerable, y de otros elementos como níquel, aluminio, silicio, potasio y cobre. El potasio y el sodio no son elementos aleantes, la composición de la capa se puede observar en la Tabla 34.

Figura 80. Sección transversal y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI 304H, a las 305 horas de exposición.

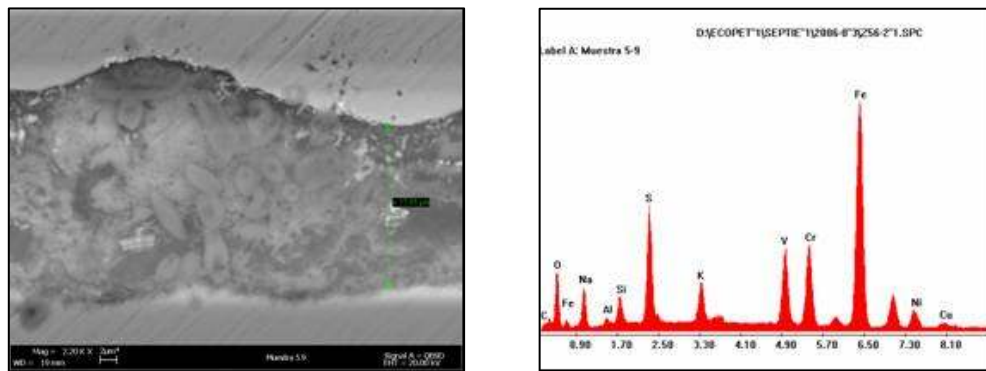


Figura 81. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI 304H, Muestra a 2500 aumentos a las 305 horas de exposición

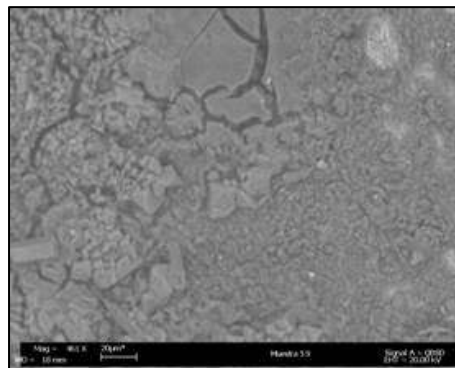


Tabla 34. Composición de la capa formada sobre el acero AISI 304H a las 305 horas de exposición

Elemento	C	O	Na	Al	Si	S	K	V	Cr
% en peso	11.37	22.46	11.19	1.24	3.37	8.55	2.58	5.53	5.35

Continuación Tabla 34.

Elemento	Fe	Ni	Cu	Total
% en peso	24.78	2.68	0.92	100

A las 500 horas de exposición se observó la formación de una capa esponjosa, cuarteada o quebrada pero bien adherida al metal que alcanzó un espesor de 24.18 μm , la morfología de las capas se presenta en las Figuras 83 y 84, la capa esta compuesta principalmente por carbonatos, óxidos de hierro, azufre, la composición de la capa es muy heterogénea, también hay un alto contenido de vanadio, la composición de cromo es mucho menor que la reportada para los casos anteriores, además hay otros elementos como estaño, sodio, aluminio, silicio, níquel y calcio. La composición de la capa se indica en la Tabla 35. Se observa la oxidación del metal y la ganancia de oxígeno por el metal base es reportada en los espectros y las semicuantificaciones obtenidas por SEM (ver Anexo 7).

En las muestras de acero inoxidable 316L a las 8 horas de exposición se encontró que se formó una capa muy delgada que alcanzó un espesor de 2.97 μm , homogénea, porosa, que parece que se desprende fácilmente, rica en óxido de hierro con un menor porcentaje de cromo, además el espectro nos indica la presencia de Ni, Mn, Mo, en una considerable proporción se encontró carbono y vanadio; como la costra no es protectora y considerando las variación de la temperatura a la que se encontraban expuestos los materiales el vanadio pudo alcanzar su punto de fusión, romper la capa y causar la pérdida de material que se observó en el análisis metalográfico de las muestras (Ver Figura 72), además hay

presencia de otros elementos como potasio y calcio que no son elementos aleantes sino que podrían estar formando parte del combustible en el caso del potasio, o de un inhidor en el caso del Calcio que se reporta en las cenizas como CaSO_4 y CaO , la composición de la capa se presenta en la Tabla 36. Como se observa en la Figura 85. En la sección transversal la capa parece ser porosa, pero al observar a más aumentos la sección longitudinal, ver Figura 90, se aprecia la presencia de partículas aciculares sobre una capa porosa, estas partículas podrían ser carbonatos u óxidos de hierro.

Figura 82. Sección transversal y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI 304H, a las 500 horas de exposición.

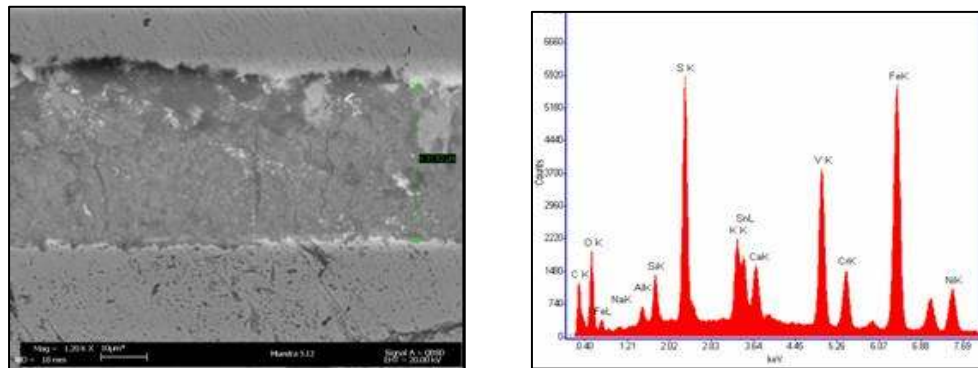


Figura 83. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI 304H, Muestra a 2500 aumentos a las 500 horas de exposición.

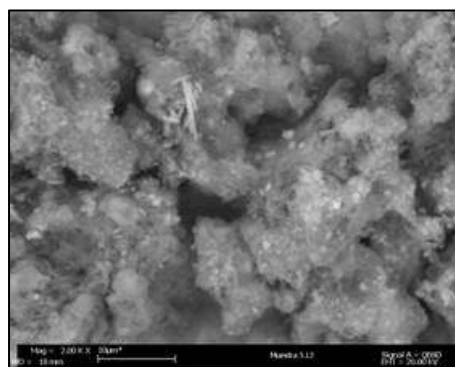


Tabla 35. Composición de la capa formada sobre el acero AISI 304H a las 500 horas de exposición

Elemento	C	O	Na	Al	Si	S	K	Sn	Ca
% en peso	33.57	21.94	0.85	1.42	2.48	7.43	2.18	5.01	0.89

Continuación Tabla 34

Elemento	V	Cr	Fe	Ni	Total
% en peso	6.18	1.45	13.44	3.15	100

Figura 84. Sección transversal y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI 316L, a las 8 horas de exposición.

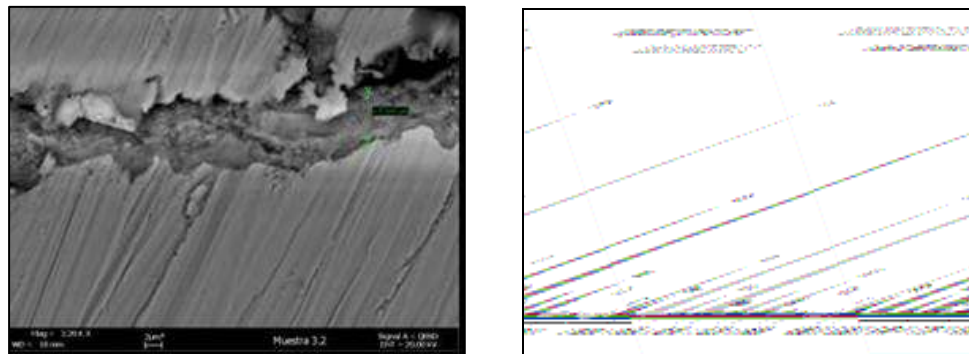


Figura 85. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI 316L a 2500 aumentos a las 8 horas de exposición.

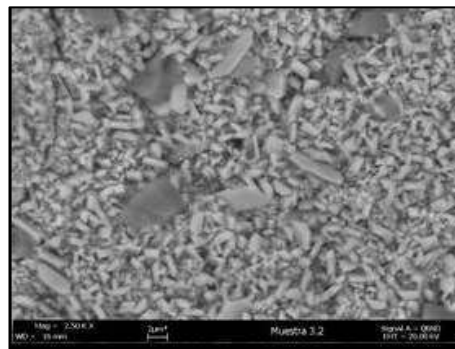


Tabla 36. Composición de la capa formada sobre el acero AISI 316L a las 8 horas de exposición

Elemento	C	O	Mo	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Total
% en peso	6.17	21.99	1.16	0.34	0.4	2.31	14.2	1.25	41.12	11.06	100

A las 50 horas de exposición las micrografías obtenidas de la muestra de acero AISI 316L no se observa la presencia de capa, en la sección transversal en algunas zonas del material se aprecian residuos de lo que pudo haber sido una capa, en la sección longitudinal también se observan residuos de lo que pudo haber sido la capa entre los límites de granos, contrario a lo que sucedió a las 8 horas de exposición para este mismo material, esto puede deberse a que la capa no se formó sobre todo el material, las capas formadas son muy delgadas, poco adherentes y se desprenden con facilidad, ver Figura 87 y 88. También se aprecia en la composición del metal base la aparición de azufre (Ver Anexo 8) el cual no es un elemento aleante, por lo que se puede pensar que pudo haberse iniciado el proceso de sulfidación del metal y la difusión de azufre a través de los límites de grano, también se observa en la composición del metal base que el contenido de carbono aumento por esto se puede explicar la ganancia de peso en este tiempo de exposición, ver Figura 89 donde se presenta la composición del metal base. En la Tabla 37 se presenta la composición del metal base después de la prueba.

Figura 86. Sección transversal y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI 316L, a las 50 horas de exposición.

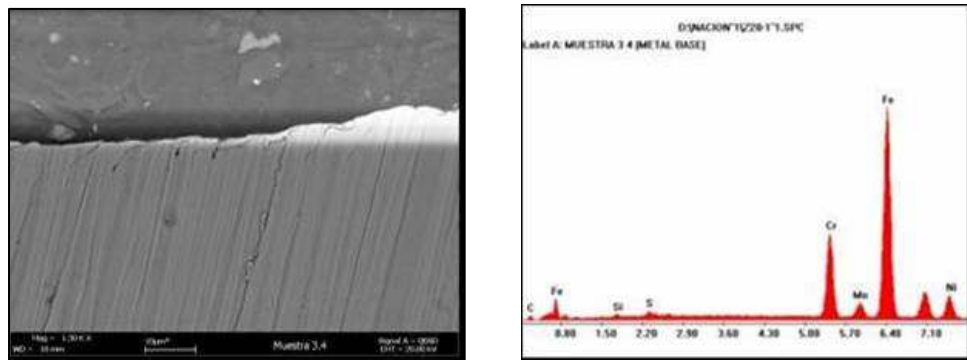


Figura 87. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI 316L, a 2500 aumentos a las 50 horas de exposición.

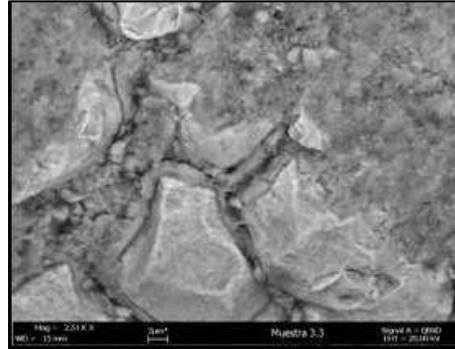


Figura 88. Espectro de la composición del metal base para la muestra de acero AISI 316L después de 50 horas de exposición a una ambiente de caldera en un rango de temperatura entre 550°C y 750°C.

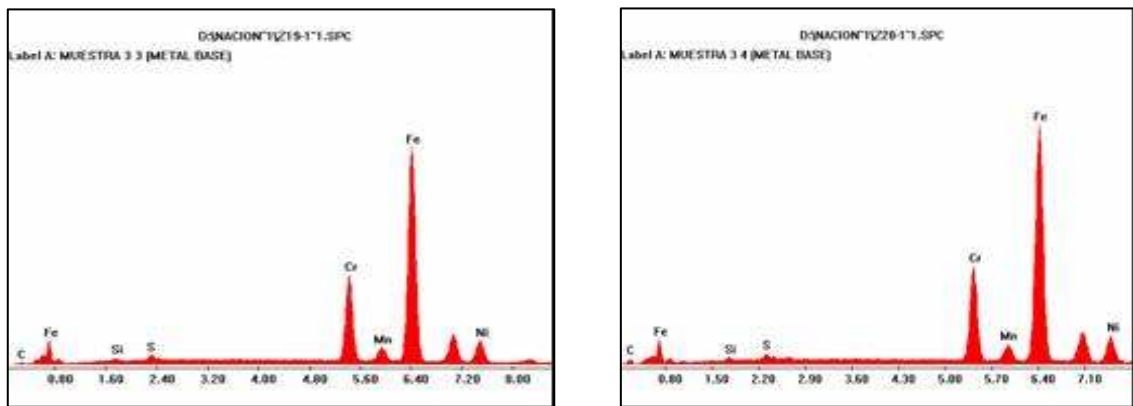


Tabla 37. Composición del metal base de acero 316L después de 50 horas de exposición

Elemento	C	Si	S	Cr	Mn	Fe	Ni
%peso	1.58	1.28	1.26	16.8	1.17	66.68	11.22

Elemento	C	Si	S	Cr	Mn	Fe	Ni
%peso	4.71	1.24	1.18	16.46	1.21	64.01	11.19

En la muestra retirada a las 124 horas de exposición se observó la formación de una nueva capa, muy delgada con un espesor de $8.61\mu\text{m}$, irregular y poco adherida al metal, como se puede ver en las Figuras 90 y 91, la costra esta compuesta principalmente, por óxidos de hierro y vanadio, también por carbonatos y cromo en un alto porcentaje y otros elementos de aleación en mas baja concentración, además se encontró algo de potasio, sodio y aluminio que no son elementos aleantes sino que podrían ser componentes del combustible o la emulsión. En la Tabla 38 se presenta la composición de la capa.

Figura 89. Sección transversal y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI 316L, a las 124 horas de exposición.

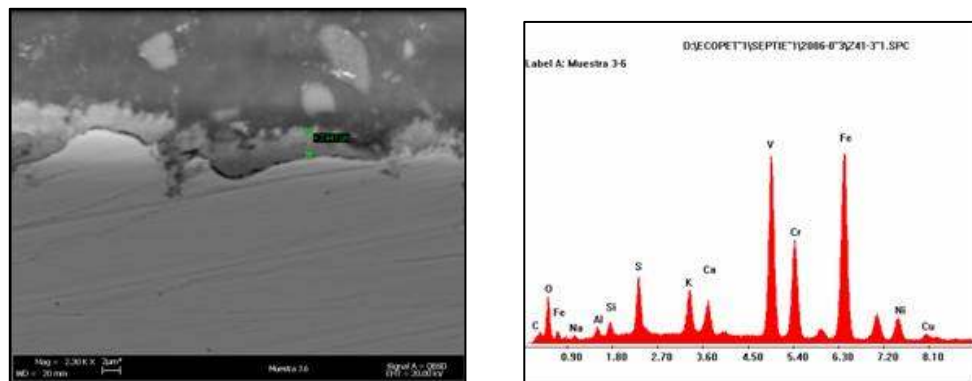


Figura 90. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI 316L, a 2500 aumentos a las 124 horas de exposición.

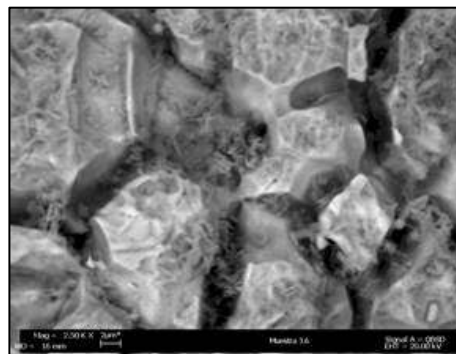


Tabla 38. Composición de la capa formada sobre el acero AISI 316L a las 124 horas de exposición.

Elemento	C	O	Na	Al	Si	S	K	Ca	V	Cr
% en peso	9.56	23.4	1.52	1.74	1.79	4.92	2.96	2.18	15.54	6.29

Fe	Ni	Cu	Total
24.99	3.96	1.16	100

En la Figura 92 se presenta la morfología de la capa en la sección transversal y el espectro correspondiente a la costra formada a las 203 horas de exposición la cual es porosa e irregular y alcanzó un espesor de 9.54 μm , esta costra esta compuesta en una alta proporción por óxidos de hierro, vanadio, cromo, carbonatos y otros elementos como silicio, níquel, aluminio, azufre y calcio en menor concentración. La morfología de la capa o costra de los productos de corrosión se aprecia mejor en la Figura 97 donde se presenta la sección longitudinal de la muestra y en la Tabla 39 se puede observar la composición de la costra.

Figura 91. Sección transversal y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI 316L, a las 203 horas de exposición.

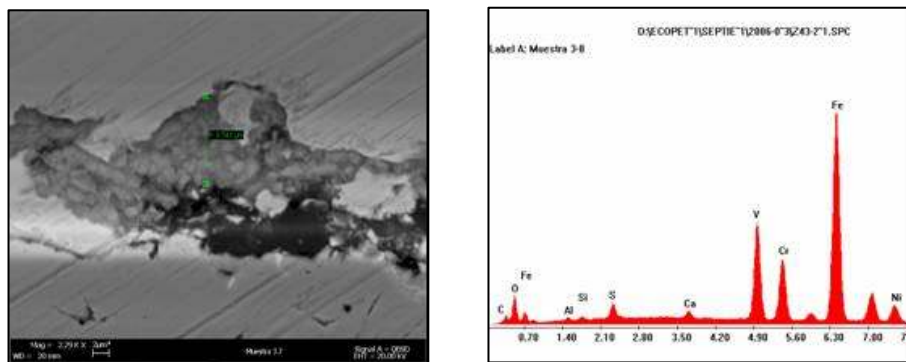


Figura 92. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI 316L, a 2500 aumentos a las 203 horas de exposición.

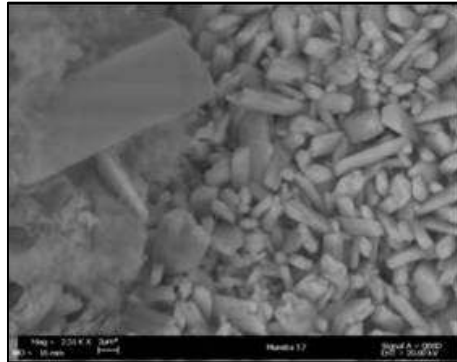


Tabla 38. Composición de la capa formada sobre el acero AISI 316L a las 203 horas de exposición

Elemento	C	O	Al	Si	S	Ca	V	Cr	Fe	Ni	Total
% en peso	5.79	18.49	1.11	0.88	2.37	0.77	13.07	6.85	45.2	5.46	100

A las 305 horas se observó la formación de una capa compacta y bien adherida al metal base cuyo espesor tiene una longitud de $13.6\mu\text{m}$, ver Figuras 94 y 95, la costra esta compuesta por óxidos de hierro, vanadio y cromo, también una considerable proporción de níquel, además de otros elementos como azufre, silicio y estaño en menor concentración, la composición de la capa se presenta en la Tabla 40 se observó a diferencia de las costras formadas en los tiempo anteriores que esta no contenía carbono, el cual posiblemente difundió al metal base, aunque en las microscopias ópticas no se observó precipitación de carburos para este tiempo, el espectro de la composición del metal base indicó que el contenido de carbono en el metal a aumentado considerablemente pasando de 0.019 a 7.92%. El espectro y la composición del metal base de presentan en la Figura 96, (ver Anexo 8), además se observa la presencia de azufre en el metal base.

Figura 93. Sección transversal y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI 316L, a las 305 horas de exposición.

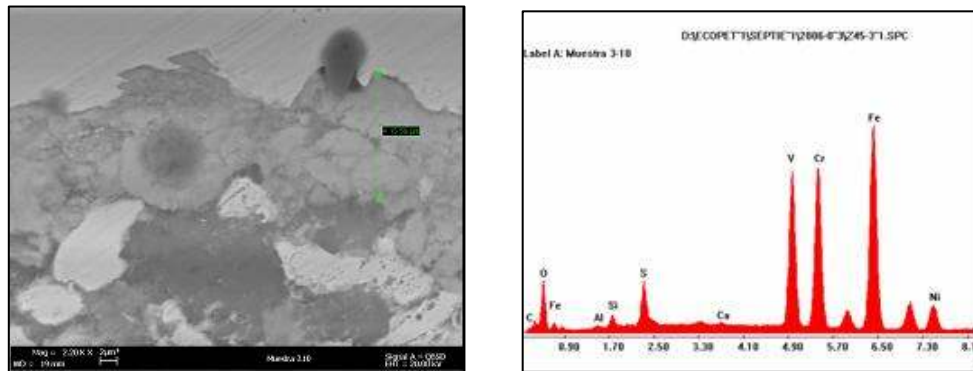


Figura 94. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI 316L, a 500 y a 2500 aumentos a las 305 horas de exposición.

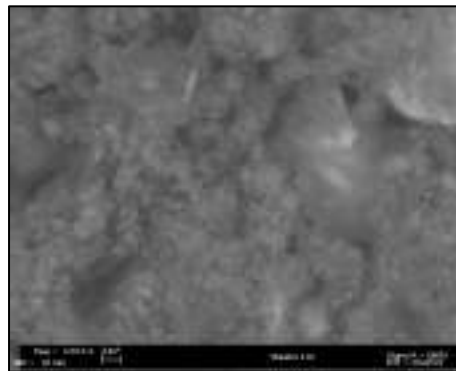
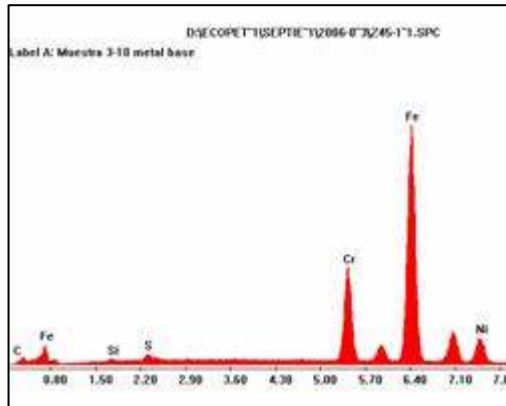


Tabla 39. Composición de la capa formada sobre el acero AISI 316L a las 305 horas de exposición

Elemento	O	Si	S	Sn	V	Cr	Fe	Ni	Total
% en peso	25.02	1.9	4.81	0.7	15.24	14.02	32.76	5.87	100

Figura 95. Espectro de la composición del metal base para la muestra de acero AISI 316L después de 305 horas de exposición a una ambiente de caldera en un rango de temperatura entre 550°C y 750°C.



Elemento	C	Si	S	Cr	Fe	Ni
%peso	7.92	1.17	1.08	15.97	65.57	11.28

En las Figuras 97 y 98 se presenta la morfología de la capa formada a las 500 horas de exposición la capa alcanzo un espesor de 25.35µm, se observa que la costra es porosa y agrietada, pero uniforme y bien adherida al metal base, la capa esta compuesta principalmente por sulfuros, carbonatos, una alta concentración de potasio, calcio y óxidos de cromo y hierro en proporciones un poco mas bajas y en un menor contenido aluminio, silicio y níquel. En cuanto a la composición del metal base como se puede observar en la Figura 99 (ver Anexo 8), después de la prueba se observó un alto contenido de carbono, oxígeno, y la presencia de azufre, el metal podría estar presentando oxidación y sulfidación simultáneas. En la Tabla 41 se presenta la composición de la capa formada después de 500 horas de exposición a la quema dual.

Figura 96. Sección transversal y el correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero AISI 316L, a las 500 horas de exposición.

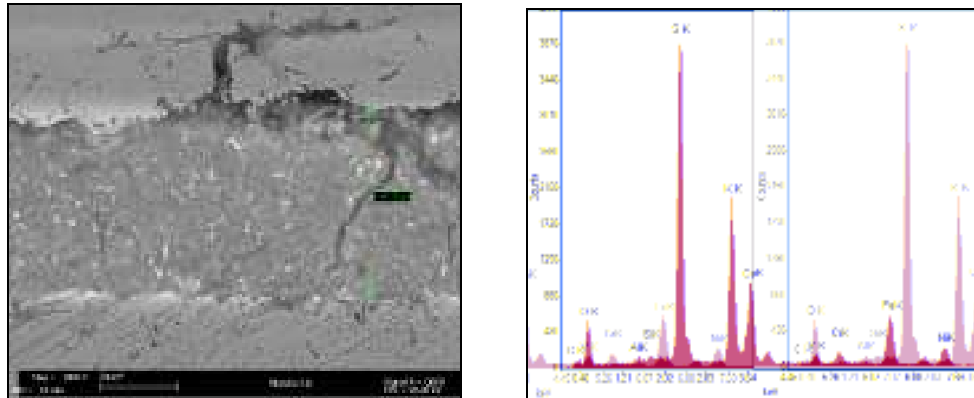


Figura 97. Sección longitudinal de la muestra de acero AISI 316L, a 2500 aumentos a las 500 horas de exposición.

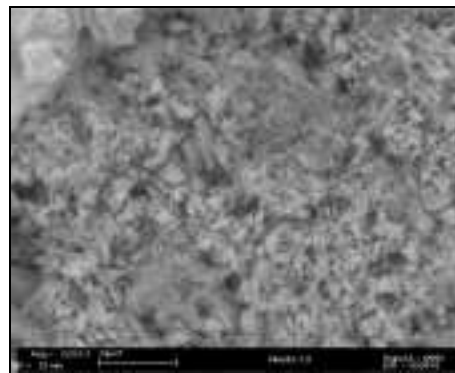
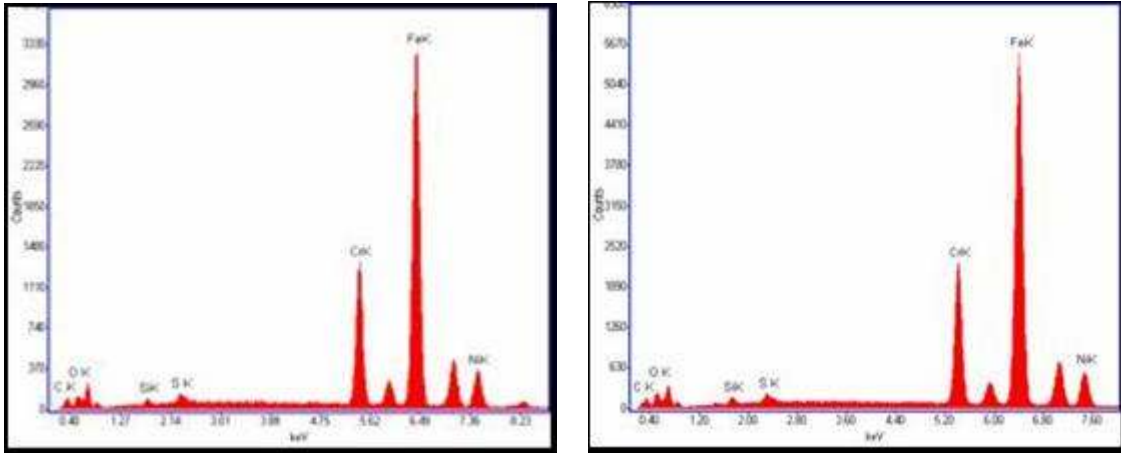


Tabla 40. Composición de la capa formada sobre el acero AISI 316L a las 500 horas de exposición

Elemento	C	O	Al	Si	S	K	Ca	V	Cr	Fe	Ni
% en peso	11.16	31.67	0.57	0.46	21.93	13.11	7.78	1.12	7.78	7.26	3.62

Figura 98. Espectro de la composición del metal base para la muestra de acero AISI 316L después de 500 horas de exposición a una ambiente de caldera en un rango de temperatura entre 550°C y 750°C



Elemento	C	O	Si	S	Cr	Fe	Ni	C	O	Si	S	Cr	Fe	Ni
%peso	10.61	4.84	1.37	1.14	14.66	57.74	9.65	10.39	5.98	1.57	1.14	14.64	56.83	9.46

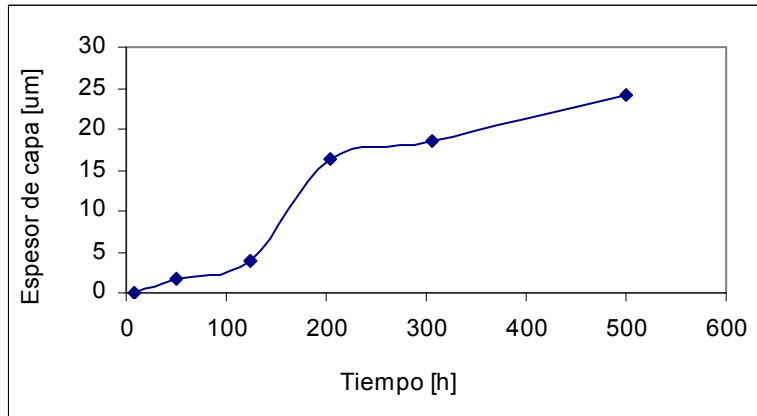
4.2.3 Espesor de Capa.

Las Figuras 100 (a), (b) y (c) demuestran que el comportamiento de crecimiento de la capa para el acero AISI 304 H es de tipo paralineal, durante las primeras 124 horas la capa se forma por el proceso de difusión de elementos aleantes a la superficie, la composición de la capa durante este tiempo es principalmente de óxido de hierro y vanadio, a partir de las 203 horas la curva presenta un comportamiento de tipo lineal característico del rompimiento continuo de o de que el material no ha alcanzado su estado estable de oxidación.

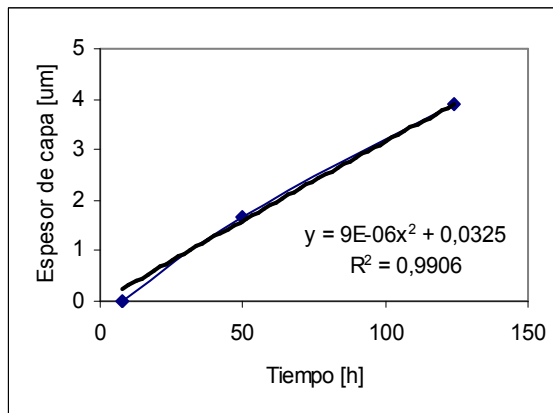
Para el acero austenítico AISI 316L se presenta el comportamiento del crecimiento de las costras productos de corrosión en la Figura 101, al inicio se observa la un comportamiento parabólico característico de la difusión de elementos aleantes para formar la capa protectora; luego del rompimiento continuo de estas como lo indica el comportamiento lineal de la curva después de las 200 horas, aunque al

igual que en los casos anteriores este material tampoco ha alcanzado su estado estable de oxidación.

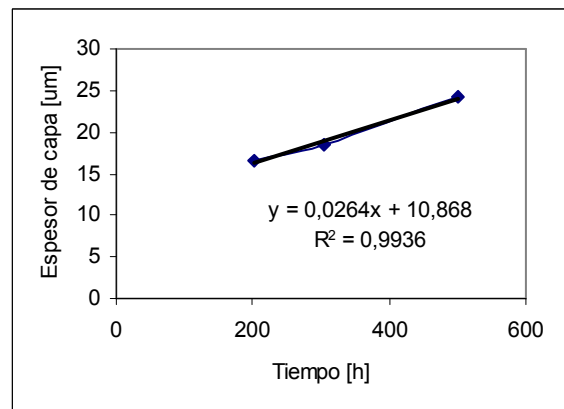
Figura 99. (a) Espesor de capa Vs el tiempo de exposición para el acero austenítico AISI 304H, (b) Comportamiento parabolico, (c) Comportamiento lineal.



(a)

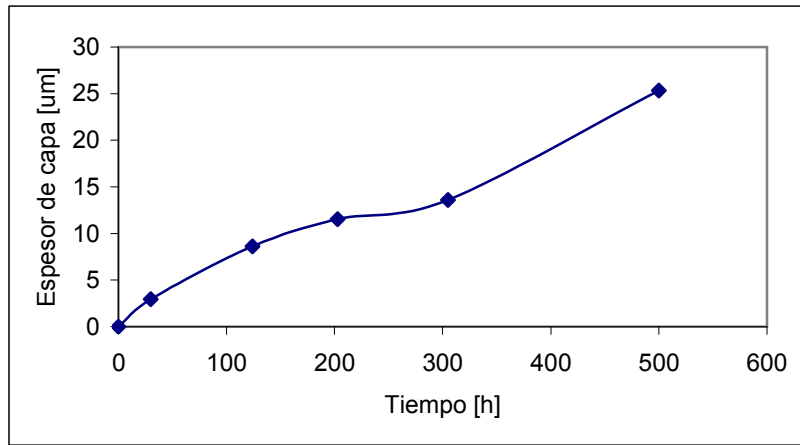


(b)

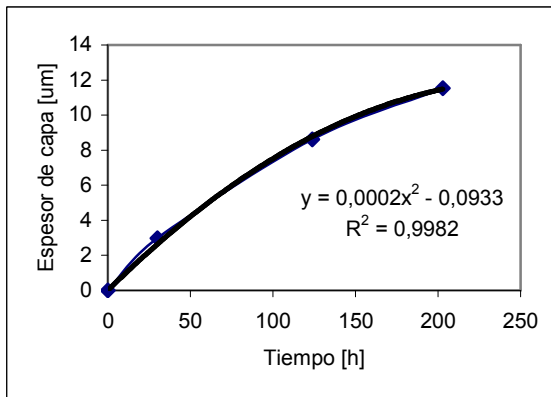


(c)

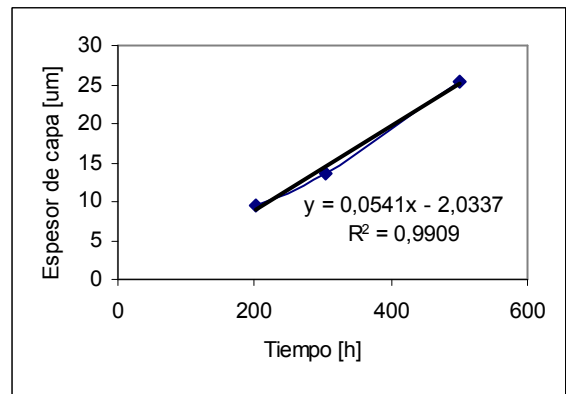
Figura 100. (a) Espesor de capa Vs el tiempo de exposición para el acero austenítico 316L (b) Comportamiento parabólico, (c) Comportamiento lineal.



(a)



(b)



(c)

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA EL ACERO AISI SAE 1020

En el análisis metalográfico se observó la disminución de las zonas de perlita (ver Figura 28) a medida que avanzaba el tiempo de exposición, esto se debe a la captación de carbono por parte de la muestra, lo que también la endurece.

Se observó la formación de capas de óxido compactas, bien adheridas al metal, que recubrían casi toda la muestra, a medida que avanzaba el tiempo se observó el aumento en el espesor de las capas, su comportamiento es característico de la formación de óxidos protectores. En la capa formada a las 8 horas no hay presencia de azufre ni vanadio (Ver Figuras 28 y Tabla 11), a las 50 horas se detectó vanadio en la capa (Ver Figura 29 y Tabla 12), a partir de las 124 horas las capas contienen vanadio y azufre.

Se observó que la composición de la capa de óxido a medida que aumenta el tiempo de exposición del material a la quema dual gana elementos tales como el Cr, Mn, Si, Al y Fe que son los responsables de darle la alta estabilidad en el crecimiento de esta.

Mediante la técnica SEM-EDAX se pudo establecer de manera semicuantitativa la composición química del óxido y del metal base, se observó que la composición del metal base no tuvo mayor variación, no se detectó en él, elementos como oxígeno, vanadio o azufre, pero sí se ve que el contenido de hierro fue disminuyendo con el transcurso del tiempo y el contenido de carbono aumentó. Ver Anexo 6, aunque a las 500 horas se aprecia la aparición de oxígeno en el metal base, en una concentración muy pequeña.

Las capas están compuestas en su mayoría por elementos aleantes y empobrecen a la aleación en estos causando su debilitamiento, por eso en la micrografías de la Figura 24 se observa la disminución de las zonas de perlita.

5.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA EL ACERO FERRÍTICO 2 ¼ Cr-1Mo

En las primeras 8 y 50 horas (ver Figuras 39, 40, 41 y 42) se observó la formación de una capa compacta y con una buena adherencia al sustrato, a partir de las 124 horas se observó su agrietamiento y el desprendimiento en algunas zonas (ver Figuras 43 y 45), a las 203 horas se observa un desprendiendo total de la capa al sustrato metálico (ver Figura 46) a las 305 horas (ver Figura 49) se aprecia el ampollamiento de la capa de acuerdo a Wong Moreno y Brito³⁹ el ampollamiento de la capa se debe a las variaciones de la temperatura, también se observa a partir de este momento la formación de dos capas. Se observa que las variaciones de la temperatura afectan la adherencia de la capa al sustrato metálico. En algunos casos, el enfriamiento causa la ruptura del óxido desarrollada en los ciclos previos y en otros el enfriamiento incrementa la aparición del ampollamiento.

En cuanto a la morfología de las capas en general se observó que las capas tienen algunas características comunes, la superficie externa es porosa y tiene algunas impurezas que pueden ser Fe_2O_3 . A las 500 horas se presenta la formación de dos capas, como se puede ver en la Figura 50, se observa que la capa externa es porosa y esta compuesta en su mayoría por óxidos de hierro la mas interna es mas compacta y esta compuesta por sulfuros.

Las graficas de las Figuras 27 (b) y 67 muestran que el comportamiento del acero obedece la ley parabólica. Generalmente, la sulfidación a alta temperatura de metales y aleaciones también sigue la ley parabólica, similar a la oxidación a alta temperatura, y la capa formada puede ser uniforme y adherente de acuerdo a

Wong Moreno y Brito ³⁷, es posible que el metal se este sulfidando debido a que en los espectros y semicuantificaciones reportadas por SEM para el metal base a partir de las 124 horas se observa la presencia de azufre en una concentración mayor a la que poseía el metal base antes de iniciar las pruebas, ver Anexo 4.

El incremento del peso de las muestras inicialmente no fue uniforme, por la entrada de SO₂ en las muestras, ya que este en la pruebas tuvo una alta concentración que vario entre 9 y 457 ppm, pero después de las 124 horas el incremento de peso fue mas uniforme.

En cuanto al crecimiento de las capas se observa que la velocidad de crecimiento de las capas fue aproximadamente parabólica, lo que significa que el proceso fue controlado por difusión en estado sólido, esto quiere decir que pudo haber difusión de los reactantes a través de las capas (Mecanismo de Wagner) o difusión del gas dentro del metal, Sin embargo cuando las películas de óxido formadas a alta temperatura son porosas y no protectoras usualmente se presenta una reacción interfacial ³⁸. Frecuentemente cuando la oxidación ocurre rápidamente la capas de oxido tiende a ser porosa, (ver Figuras 48 y 49) esponjosa (Figuras 50 y 51) o perder su adherencia al sustrato (Ver Figuras 46 y 47), obviamente la capa porosa tiene poca capacidad protectora, la porosidad frecuentemente es desarrollada por fractura y roturas de la capa después de un periodo inicial de de oxidación protectora, según Wong Moreno y Brito³⁹, la porosidad de la capa se incrementa con un aumento de la temperatura de oxidación, por lo tanto mejora el transporte de oxidante a las interface metal-oxido (es decir el transporte interno de azufre y oxígeno).

37 Wong, A.C. Brito, A.L "High Temperature Oxidation of 1.25Cr-0.5Mo Steel in SO₂" Oxidation of Metals, Vol 35, Nos 3/4 , 1991 p. 245-258

38 The Institute of Materials. Guidelines for methods of testing and research in high temperature corrosion. Ed. Grabke and Meadowcroft, London: Pub. No. 14, 1995, 223p.

En las Figura 42 de la capa formada a las 50 horas de exposición se observan cristales en la superficie de la capa, estos cristales están asociados a óxidos (es decir tienen sus propios sitios de nucleación y se originan en la base de la película de óxido y no en el metal directamente) el crecimiento de estas impurezas puede ser resultado de efectos secundarios y cambios en la película asociados con la generación de esfuerzos en esta.

La estructuras y composición de las fases de las capas formadas en la aleación depende del tipo y concentración de elementos de aleación. El bajo contenido de cromo en esta aleación puede resultar en una rápida velocidad de sulfidación.

5.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA EL ACERO FERRÍTICO 9Cr-1Mo

A partir de las 124 horas se observa la formación de dos capas sobre el metal bases y la aparición de vanadio y azufre en ambas, ver Figura 56. Y la presencia de azufre en el metal base, él cual pudo difundir al metal aumentando su concentración debido a la porosidad o al desprendimiento de las capas. Ver Anexo 5.

De manera general la formación de las capas fue muy rápida en las primeras horas de exposición, hasta las 300 horas donde se observó que debido a su gran tamaño se desprendió, generando que el metal quedara nuevamente expuesto a los gases de combustión en la caldera. A las 500 horas se observó la aparición de una capa interna rica en azufre, ver Figura 64.

En los espectros de las capas formadas se observa la presencia de silicio y su existencia contribuye a la resistencia a la corrosión de la aleación, ya que representa una barrera física a la difusión de las especies y no reacciona

químicamente con las sales fundidas constituyentes de los depósitos, es decir, no es disuelto por ellas.^{39, 40,41}

El cambio del comportamiento cinético de parabólico a lineal que presentó el acero 9Cr-1Mo puede deberse a factores como que el material no ha alcanzado su estado estable de oxidación, a la excesiva ganancia de peso y por consiguiente, al aumento de espesor de las capas, que junto a los esfuerzos generados dentro de la capa dan inicio a la formación de microgrietas o macrogrietas, conduciendo a la pérdida de adherencia de la capa, hasta llegar a la fractura o desprendimiento de la capa formada⁴², el rompimiento de las capas también puede atribuirse a las variaciones de la temperatura como consecuencia del apagado y encendido de la caldera, debido a las diferencias de expansión térmica entre el metal y la capa. La oxidación fue el fenómeno dominante en el estudio del efecto de los productos de combustión generados durante la combustión de emulsiones de crudo pesado y gas sobre las aleaciones 9 Cr-1Mo hasta las 203 horas que es donde se reporta el fisuramiento de las capas, ver Figura 63, a partir de este periodo de tiempo se observó un aumento en el contenido de azufre en el metal base, ver Anexo 5, y en los espectro obtenidos para el metal base a las 500 horas se reporta la presencia de oxígeno en el metal base, por lo tanto se puede concluir que a partir de las 124 horas las capas dejaron de ser protectoras y empieza a difundir oxígeno y azufre dentro del metal.

5.4 ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA EL ACERO INOXIDABLE AISI 304H

Después de la prueba al examinar las muestras mediante microscopía óptica el acero AISI 304 H presentaba ataque interno, observado como huecos, ver Figura

39 B.D. Bastow, G.C. Wood and D.P. Whittle. Oxid Met. 16, 1-28 (1981)

40 R. A. Holms, H.E. Evans " The Resistance of 20Cr/25 Ni Steels to Carbon Deposition. IV: The Influence of Alloy Silicon Content" *Werkstoffe und Korrosion* 38, 1987, pp. 224-229.

41 R.C.Lobb, H.E. Evans, "The Role of Silicon in Maintaining Protective Oxidation in a 20%Cr Austenitic Stainless Steel To High Temperature". *Microscopy of Oxidation*, Eds. MJ Bennett GW Lorimer, Inst. Metals, Londres 1991, pp. 119-124.

42 Liang W., Kent H., Elliot J.F., Proc. Of the Int. Symp. On Metal Slag Reactions and Processes, Toronto, Canada (1975), pp. 608-624.

71 a 500 aumentos para la muestra retirada a las 305 horas, se ve claramente que los huecos se forman en las fronteras de grano, ya que estos son las rutas de rápida difusión del elemento aleante en que la reacción se ha empobrecido. Como consecuencia del empobrecimiento selectivo de la aleación en uno de sus constituyentes, el cual ha difundido para formar la costra de productos de corrosión, puede desarrollarse un proceso de oxidación interna de la aleación.²⁹

En general se observó que todas la capas son ricas en óxidos de hierro, de morfologías esponjosas y porosas, aunque en la mayoría de ellas hay un considerable contenido de vanadio no se observa picaduras en las sección transversal debido a que no hay un presencia de sodio en las capas sino hasta las 305 horas.

A las 124 horas se observó un notable aumento en la concentración de carbono en la capa, en los espectros del metal base y en las semicuantificaciones obtenidas por SEM se observa que en el metal base ha aumentado la concentración de carbono y ha disminuido en una pequeña proporción la concentración de cromo como se puede ver en el Anexo 7, según López- López,¹³ para que se inicie el proceso de carburación es suficiente con que el contenido de cromo de la aleación disminuya en un 5 % en peso.

En los espectros obtenidos para la composición de las capas se detecto la presencia de Ca a partir de las 124 horas, en los análisis de DRX para las cenizas de combustión fue reportado como CaSO_4 el cual es un aditivo que se agrega para neutralizar los gases de combustión durante el apagado de las calderas, también fue reportada la presencia de CaO el cual es un inhibidor para combatir la corrosión por cenizas, reduciendo la velocidad de corrosión en caliente, pero se depositan sobre el metal, por eso se reporta su presencia en la capa formada a las 124 horas.

A las 203 horas se observó la formación de una capa completamente distinta a la que se formó en los tiempos anteriores, ver Figuras 79 y 80, en la gráfica de ganancia de peso, ver Figura 69, se observa para este tiempo la variación del comportamiento de la curva de logarítmico a parabólico de un estado inicial de nucleación y crecimiento, pasa a un estado de difusión en estado sólido.

A partir de las 305 horas (Figura 81) se observó una capa de óxido cuarteada y agrietada, el agrietamiento de la capa de óxido expone la superficie del acero haciéndola vulnerable al carbono y a otras especies corrosivas, las grietas indican que durante el proceso hubo cambios de temperatura y estos son asociados al apagado y encendido de la caldera. Según Wong y López,⁴³ los aceros inoxidables austeníticos son sensibles a la aparición de grietas en sus capas de óxido debido al alto coeficiente de expansión térmica del acero comparado con el de la capa, este problema es menos severo en aceros ferríticos de bajo cromo.

A las 305 horas se observa la presencia de potasio (K), aunque no se reporta como un componente o impureza del combustible utilizado para la quema dual, puede estar formando parte de la emulsión, generalmente el potasio es una impureza de los combustibles, la combustión incompleta hace que se generen compuestos volátiles de azufre, los cuales pueden formar piro sulfatos de potasio ($K_2S_2O_7$) este puede tener un punto de fusión de 427°C y una alta actividad química. Esta escoria fundida puede afectar la capa protectora de la superficie de los tubos, lo que provoca el deterioro acelerado del metal⁴⁴.

Al observar los espectros y las semicuantificaciones para el metal base después de la prueba obtenidos por SEM no se detectó la presencia de azufre en ningún tiempo de exposición solo el aumento considerable en el contenido de carbono y

43 D. Lopez-Lopez and A. Wong Moreno "Unusual Superheater Tube Waste Associated with Carburization" *Materials Performance*, Vol 33, No. 12, p. 245-258. December 1994.

44 H.E. Evans, D.A Hilton, R. A. Holm, S.J. Webster, "Influence of Silicon Additions on the Oxidation Resistance of a Stainless Steel. *Oxidation of Metals*, Vol .19,

una pequeña disminución en el contenido de cromo como se mencionaba en los párrafos anteriores, pero a las 500 horas se observa el reporte de la aparición de oxígeno en el metal base, lo que confirmaría la oxidación interna del metal y posiblemente la carburización simultáneas. Ver Anexo 7

En cuanto a las características químicas de la costra desarrollada por la aleación con apoyo del SEM –EDX pudo documentarse que las capas de óxido tiene una composición bastante heterogénea, pero en general son ricas en óxidos de hierro y contienen en mucha menor proporción óxidos de cromo.

La porosidad de las capas se relaciona al tipo de transporte involucrado en la formación de las mismas. El transporte de cationes ⁶⁵ (en este caso Fe, Cr, Al, Ni y Si) está asociado con la generación de vacancias en la aleación subyacente, y la condensación de vacancias en la interfase metal/costra conduce a la formación de poros y al eventual desprendimiento del óxido, ver Figura 77, en donde se observa que el óxido ha perdido su adherencia al sustrato o metal base.

5.5 ANÁLISIS DE RESULTADOS EL ACERO INOXIDABLE AISI 316L

Se observó en el análisis metalográfico para todas las muestras la presencia de picaduras en la sección transversal en las probetas en donde en las capas se encontró vanadio y potasio o sodio, sugiriendo que el mecanismo de corrosión involucra la disolución del metal por los vanadatos de sodio (ver Figura 72).

A las 50 horas en el espectro del metal base no se detectó la presencia de elementos aleantes como fósforo, Cobre, Vanadio, niobio, titanio y cobalto, hay un notable aumento en el contenido de carbono, disminución del contenido de cromo y hierro y la aparición de azufre que no es un elemento aleante (ver Anexo 8 y Figuras 87 y 88).

A partir de las 124 horas se observa un gran aumento en la concentración de vanadio en la capa el cual contribuye a la porosidad de la capa, a las 500 horas la concentración de vanadio en la capa ha disminuido y la de azufre aumenta notablemente, ver Tabla 38.

El fisuramiento y desprendimiento de las capas de óxido en algunas zonas sugiere que las capas no son protectoras, además la presencia de vanadatos de sodio reportados en la ceniza y que también se reportan en las capas, que pudieron alcanzar la temperatura de fusión, indican que puede estar involucrado un mecanismo de oxidación acelerado para el acero 316L

A las 500 horas El contenido de sulfatos presente en el depósito, promueve la sulfidación de la aleación y el ataque corrosivo se da en forma de picaduras, el análisis químico semicuatitativo de las capas reveló que esta zona estaba empobrecida en cromo y por consiguiente debería ser rica en Ni. La formación de sulfuros empobrece el metal que los rodea en Cr, lo cual causa una oxidación más rápida del metal empobrecido⁴⁵.

5.6 COMPARACIÓN GENERAL DE RESULTADOS

En general para las cinco aleaciones estudiadas se observó que inicialmente se presentaba un fenómeno de oxidación, ya que las capas iniciales parecían ser el resultado de una oxidación protectora; debido a la agresividad del medio, a la gran cantidad y variación de sus componentes, así como a los cambios bruscos de temperaturas se generó el rompimiento de las capas iniciales de óxido, en el caso de los inoxidables, el rompimiento de las capas permitió la difusión de azufre al metal base.

⁴⁵ A. Wong Moreno, "Corrosión de Aleaciones Resistentes a Alta Temperatura Expuestas a Cenizas de Combustóleo Pesado". PhD Thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, April 1998.

De acuerdo con los resultados obtenidos para la velocidades de oxidación el acero que tuvo la mayor velocidad de oxidación entre los ferriticos fue el acero 9Cr-1Mo y entre los austeniticos el acero AISI 316 L, lo que se observa en la Figura 102 que presenta el diagrama de barras para la ganancia de peso Vs. Tiempo de exposición para las diferentes muestras expuestas al ambiente de caldera en un rango de temperatura entre 550°C y 750°C y en los resultados obtenidos para las constantes de velocidad de oxidación, que se presentan en la Tabla 42.

Figura 101. Diagrama de barras para la ganancia de peso Vs el tiempo de oxidación de las cinco aleaciones sometidas a un ambiente de caldera en un rango de temperatura entre 550 y 750°C.

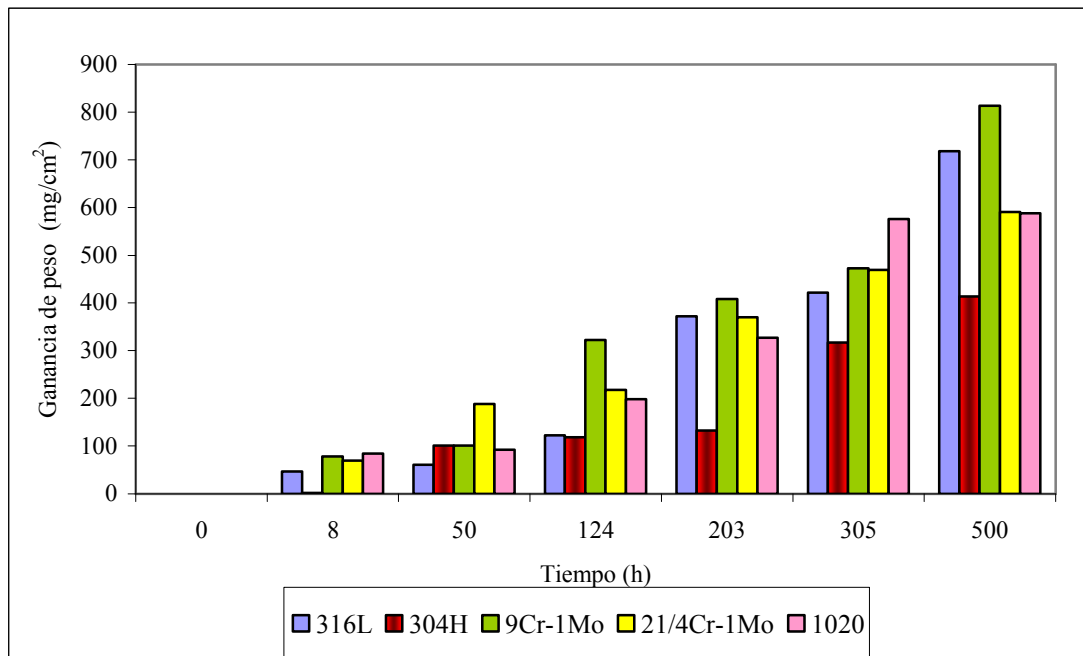


Tabla 41. Constantes de velocidad de crecimiento obtenidas por regresión lineal a partir de las curvas de Ganancia de peso para las 5 aleaciones.

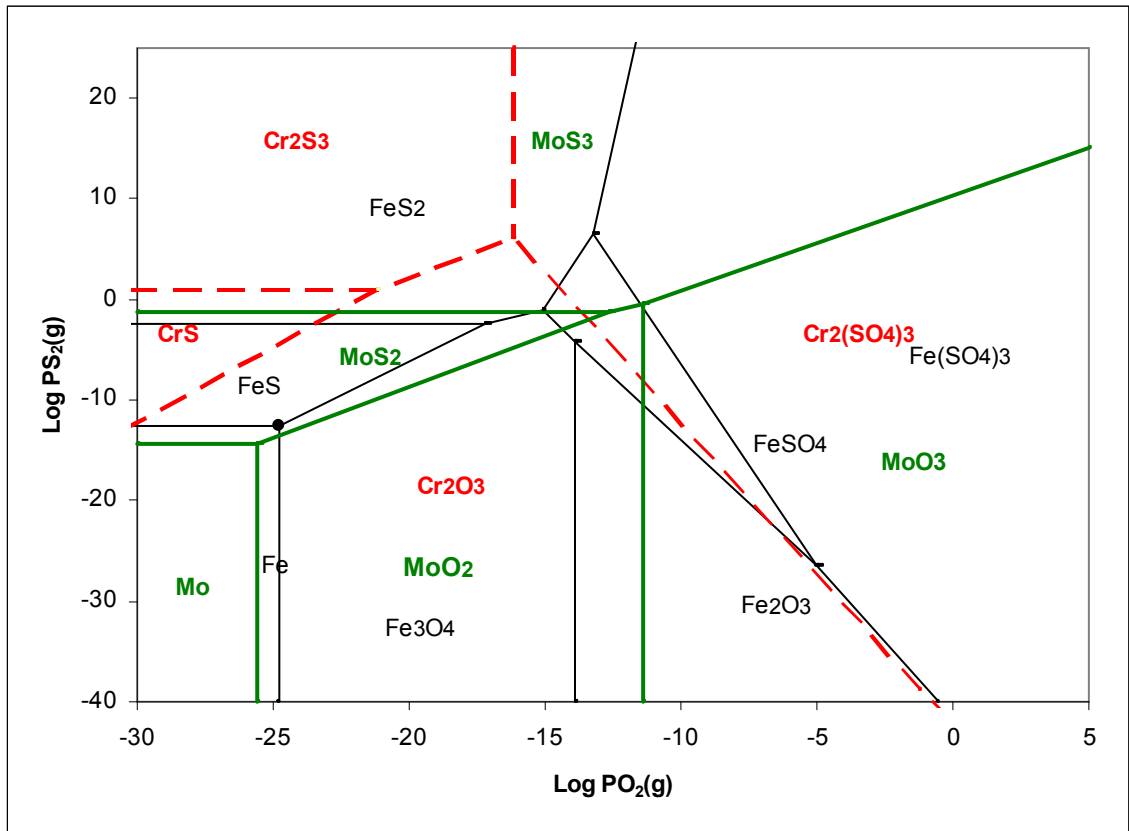
Material	Constante de velocidad de Crecimiento [$g^2cm^{-4}s^{-1}$]
AISI 316L	1000
9Cr-1Mo	526,32
AISI SAE 1020	500
2 ¼ Cr-1Mo	454,54
AISI 304H	333,33

De acuerdo con el análisis termodinámico realizado con la ayuda de los diagramas isotérmicos de estabilidad de fase que se presenta en la Figura 103 se analiza que los elementos como el molibdeno y el hierro a temperaturas entre 600 y 700°C son estables a muy bajas presiones parciales de oxígeno y azufre, también se observan las respectivas zonas de estabilidad para óxidos y sulfuros. Una situación protectora puede ser esperada para ambientes que están en las regiones del metal y de los óxidos, en este caso se puede decir que solo los óxidos de hierro y cromo muestran la suficiente estabilidad termodinámica para garantizar un efecto protector de la capa de óxido, los óxidos de molibdeno están muy cerca de las fases límites entre los sulfuros y los óxidos o dentro del campo de los sulfuros así que no se espera que haya protección, en este ambiente de combustión de emulsiones de crudo pesado a esta temperatura por parte de este elemento, además la incorporación de MoO_3 según lo reportado por Misra⁴⁶ produce corrosión catastrófica, y lo atribuye a que este óxido disminuye la aNa_2O del fundido, de modo que la disolución ácida es autosostenida, dando como resultado altas velocidades de corrosión. Lian et. al. han también mostrado el efecto negativo de la adición de estos óxidos sobre la corrosividad de vanadatos fundidos⁴⁷. Esta es la causa de que acero 316L exhibiera el peor comportamiento comparado con el acero 304 H cuyo contenido de Mo es mucho menor.

46 A. K. Misra, "Studies on the Hot Corrosion of a Nickel-Base Superalloy, Udimet 700" Oxidation of Metals, vol. 25, Nos. ¾, 1986. pp. 129-161.

47 Liang W., Kent H., Elliot J.F., Proc. Of the Int. Symp. On Metal Slag Reactions and Processes, Toronto, Canada (1975), pp. 608-624.

Figura 102. Diagrama isotérmico de estabilidad de fases para el sistema Fe-Cr- Mo-S-O a (a) 600°C. y (b) 700°C.

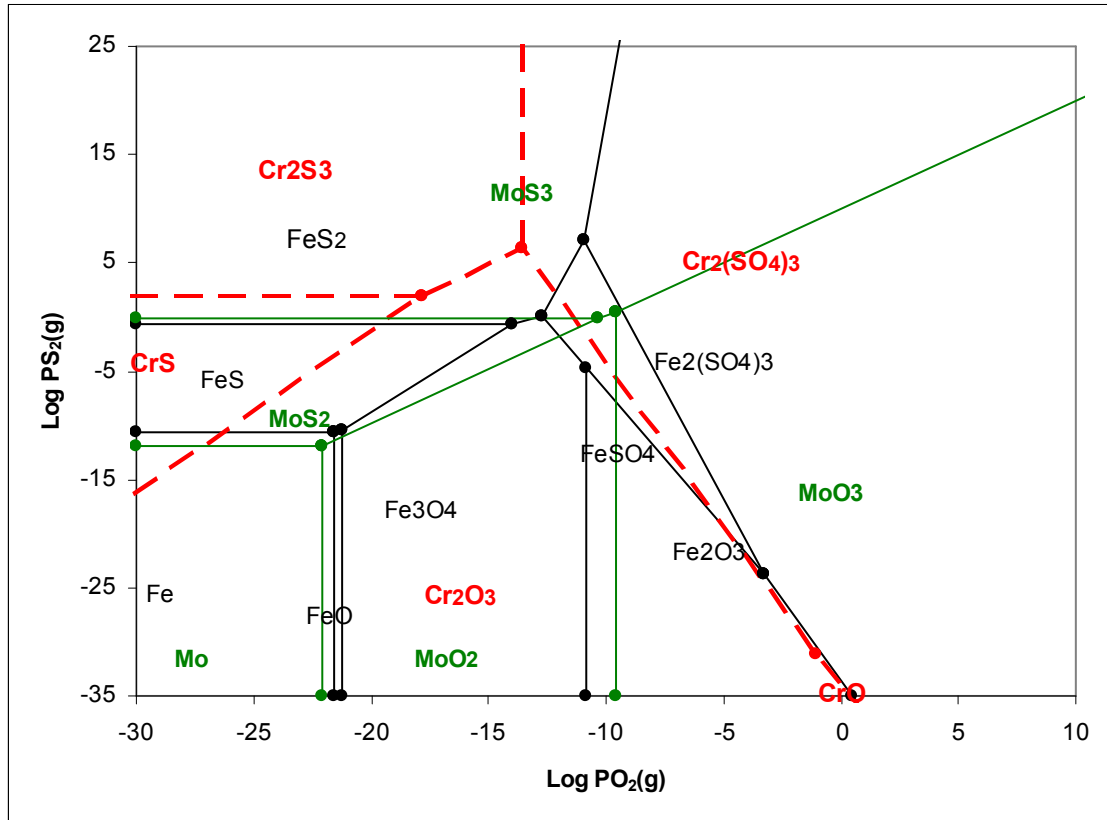


(a)

5.7 MECANISMOS PROPUESTOS.

Esta investigación se enfocó en el análisis de las películas o capas formadas mediante técnicas como SEM EDX y microscopía óptica, se observó que las películas de los aceros inoxidable son poco adherentes por lo tanto presentan un comportamiento paralineal, para el caso de los aceros ferríticos y de baja aleación se observó el crecimiento uniforme de películas, de tipo parabólico, el cual esta regido por fenómenos controlados por difusión y esta a su vez esta determinada por procesos de adsorción, nucleación y crecimiento.

Figura 103. Diagrama isotérmico de estabilidad de fases para el sistema Fe-Cr- (b) 700°C.



(b)

Se proponen 3 posibles mecanismos uno para los aceros de baja aleación, uno para los aceros ferríticos y otro para los austeníticos, en base a la información termodinámica, resultados de ganancia de masa en el tiempo, SEM, EDX, microscopía óptica y mecanismos propuestos por otros autores ^{48, 4970}

5.71 Mecanismo propuesto para aceros al carbono. el mecanismo para los aceros de baja aleación involucra los siguientes procesos:

48 A. Wong Moreno, "Corrosión de Aleaciones Resistentes a Alta Temperatura Expuestas a Cenizas de Combustóleo Pesado". PhD Thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, April 1998

49 J. R. Wilson, "Understanding and Preventing Fuel Ash Corrosion", CORROSION'76, Paper 12, (Houston, TX, NACE International, 1976).

1. Difusión de O₂, S y C a través de la capa porosa de productos de reacción
2. Adsorción de O₂, S y C por el fundido
3. Transporte de O₂, S y C a través del fundido
4. Adsorción de O₂, S y C por el óxido metálico
5. Transporte de O₂ y C a través de los óxidos metálicos
6. Reacción selectiva del ión O₂ y el S atómico con el metal, reacción del vanadato líquido con el metal
7. Difusión de iones metálicos a la interfaz
8. Transporte de iones metálicos a través del óxido (S, Cr, V, Ni, entre otros)
9. Disolución de óxidos metálicos
10. Transporte de iones a través del fundido
11. Formación de la capa porosa de productos de reacción

Estos procesos permiten que haya un aumento en el contenido de carbono en el metal base y una disminución en las zonas de perlita, el mecanismo se presenta gráficamente en la Figura 104.

En este estado se presenta la descomposición gradual de la capa de oxido que esta expuesta al ambiente gaseoso, debido a la reacción que se presenta entre el carbono y los componentes metálicos, la aleación se empieza a enriquecer en carbono y si se alcanza la actividad de carbono adecuada los óxidos se transformar a un carburo como lo indica la reacción:

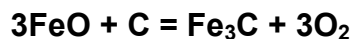
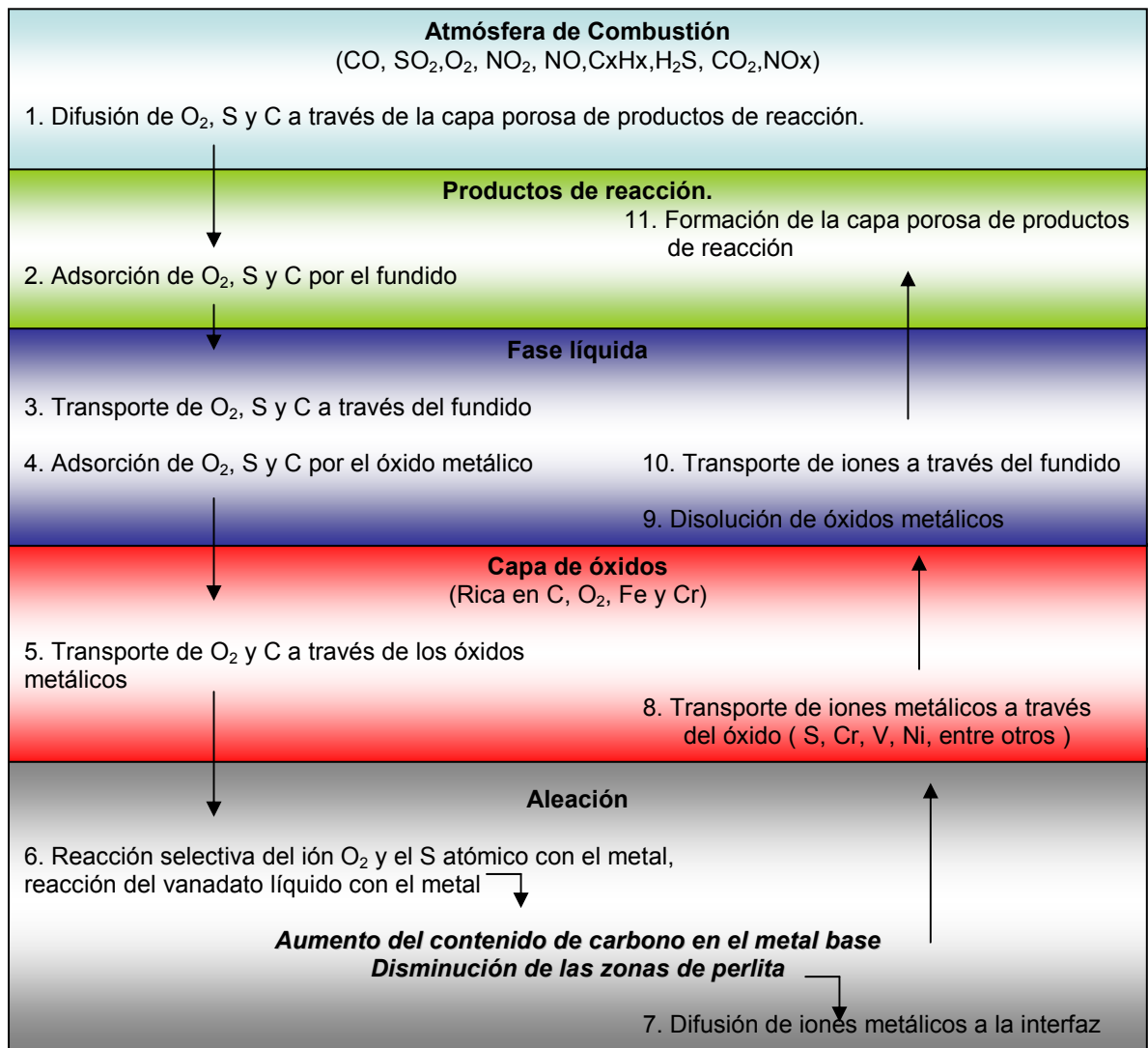


Figura 104. Procesos involucrados en el mecanismo de corrosión para los aceros al carbono por efecto de los productos de combustión de emulsiones de crudo pesado.

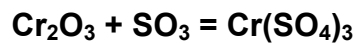
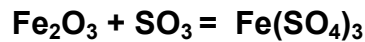


5.7.2 Mecanismo propuesto para aceros ferríticos de baja aleación. El mecanismo para los aceros ferríticos involucra:

1. La difusión de O₂ y SO_x a través de la capa porosa de productos de reacción.
2. Adsorción de O₂, SO_x por el fundido
3. Transporte de O₂, SO_x a través del fundido

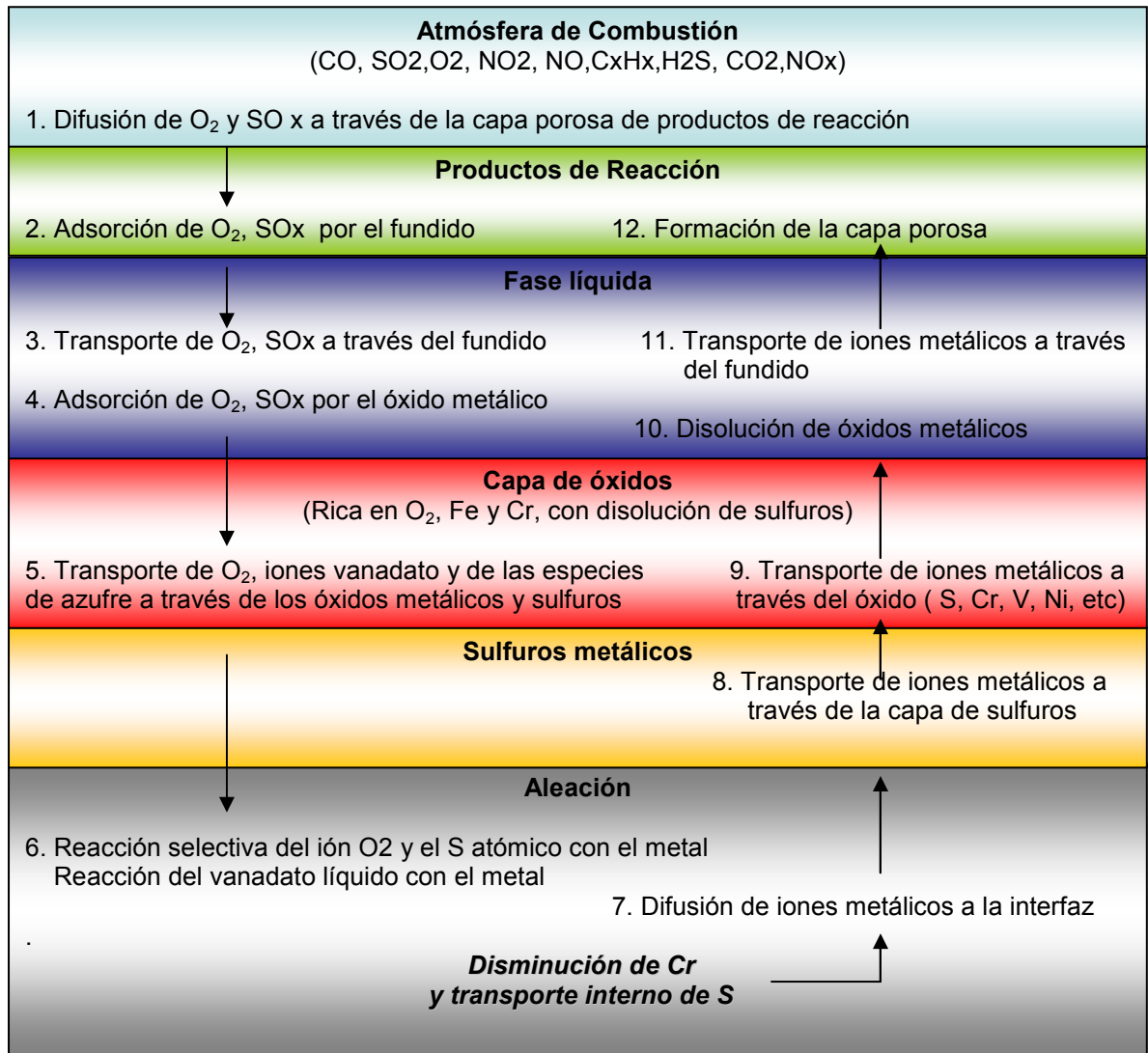
4. Adsorción de O₂, SO_x por el óxido metálico
5. Transporte de O₂, iones vanadato y de las especies de azufre a través de los óxidos metálicos y sulfuros
6. Reacción selectiva del ión O₂ y el S atómico con el metal
7. Difusión de iones metálicos a la interfaz
8. Transporte de iones metálicos a través de la capa de sulfuros
9. Transporte de iones metálicos a través del óxido (S, Cr, V, Ni, etc)
10. Disolución de óxidos metálicos
11. Transporte de iones metálicos a través del fundido
12. Formación de la capa porosa

Como consecuencia de estos procesos en el metal va haber una disminución del contenido de cromo, y transporte interno de azufre, las reacciones que describen este fenómeno son las siguientes:



Un esquema del modelo propuesto se presenta en la Figura 109.

Figura 105 Procesos involucrados en el mecanismo de corrosión para los aceros ferríticos por efecto de los productos de combustión de emulsiones de crudo pesado

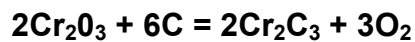


5.7.3 Mecanismo propuesto para aceros austeníticos.

El mecanismo propuesto para aceros austeníticos involucra:

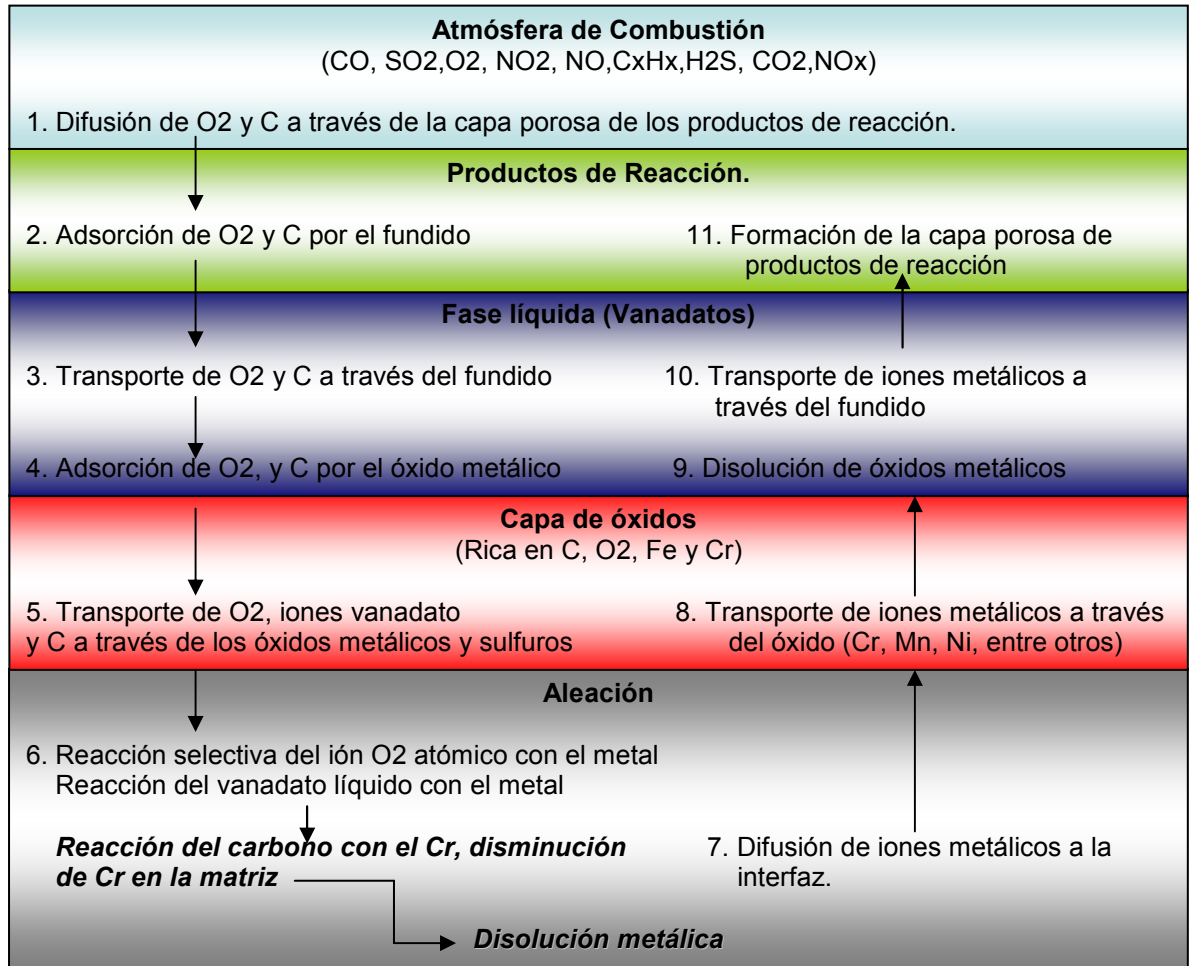
1. Difusión de O₂ y C a través de la capa porosa de los productos de reacción.
2. Adsorción de O₂ y C por el fundido
3. Transporte de O₂ y C a través del fundido
4. Adsorción de O₂, y C por el óxido metálico
5. Transporte de O₂, iones vanadato y C a través de los óxidos metálicos y sulfuros
6. Reacción selectiva del ión O₂ atómico con el metal
7. Difusión de iones metálicos a la interfaz
8. Transporte de iones metálicos a través del óxido (Cr, Mn, Ni, entre otros)
9. Disolución de óxidos metálicos
10. Transporte de iones metálicos a través del fundido
11. Formación de la capa porosa de productos de reacción

Los procesos anteriores facilitan la reacción del carbono con el Cr (precipitación de carburos de cromo), produciendo la disminución de cromo en la matriz y la Disolución metálica.



Un esquema de estos procesos se presenta en la Figura 110

Figura 106. Procesos involucrados en el mecanismo de corrosión para los aceros austeníticos por efecto de los productos de combustión de emulsiones de crudo pesado.



6. CONCLUSIONES

La investigación experimental realizada sobre las características del fenómeno de corrosión a alta temperatura de los aceros y aleaciones expuestas a ambientes de combustión de emulsiones de crudo pesado, atomizadas con gas natural, permite establecer las siguientes conclusiones:

Para los aceros ferríticos 2 ¼ Cr-1Mo y 9Cr-1Mo se formaron capas que contenían en su mayoría elementos aleantes, y pequeñas cantidades de calcio en las primeras 50 horas, azufre y silicio a partir de las 124 horas; aunque no se alcanzó plenamente el estado estable de oxidación, las curvas de ganancia de peso y crecimiento de capa tuvieron un comportamiento cinético que obedece la ley parabólica, lo cual indica que el proceso de formación de la capa de los productos de corrosión es controlado por el transporte de iones y cationes en la capa formada.

En los aceros inoxidable AISI 316 L y 304 H, hubo un cambio de comportamiento cinético de logarítmico a lineal, dando lugar a una excesiva ganancia de peso y por consiguiente a un aumento de espesor de capa, que junto a los esfuerzos generados dentro de la capa dieron inicio a la formación de microgrietas y macrogrietas, conduciendo a la pérdida de adherencia de la capa, hasta llegar a la fractura o desprendimiento de la misma, presentando una tendencia de crecimiento paralineal.

El acero 316L mostró un comportamiento catastrófico a pesar de su alto contenido de cromo, debido a que los vanadatos de sodio alcanzaron su punto de fusión sobre la superficie, rompiendo la capa de óxido formada inicialmente, provocando que la aleación fuera atacada internamente causando disolución metálica y

permitiendo el ingreso de azufre al metal, lo que incrementó la velocidad de oxidación.

El acero al carbono y los aceros ferríticos presentaron un comportamiento de tipo parabólico, lo cual corresponde a procesos controlados por transporte de aniones y cationes en la capa. Las aleaciones austeníticas presentaron un comportamiento paralineal, característico de rotura y reacciones de superficie por disolución de capas protectoras

Las constantes de velocidad de oxidación y la caracterización morfológica para los aceros utilizados en la investigación indican que el acero que presenta el peor comportamiento en ambientes de quema de emulsiones de crudo pesado es el acero AISI 316L, y el acero que presenta el mejor comportamiento en este ambiente es el AISI 304H.

En la presente investigación no fue posible determinar con exactitud la influencia de una temperatura fija, ya que las pruebas se llevaron a cabo en una caldera de planta piloto en donde se quemó un combustible líquido emulsionado y atomizado con gas, no siendo posible mantener un valor de temperatura constante por mucho tiempo, dando origen a variaciones. El rango de temperatura en el que se mantuvo el proceso fue entre 550 ° C y 750 ° C.

De acuerdo con los resultados experimentales, para las aleaciones utilizadas en esta investigación se propusieron 3 posibles mecanismos de corrosión a alta temperatura: a) para los aceros al carbono, la carburación, debida al aumento de carbono en el metal como consecuencia de una alta actividad del mismo en los gases de combustión; b) para los aceros ferríticos de baja aleación, la oxidación promovida por la reactividad del cromo de la matriz metálica con el oxígeno, adicional a la sulfidación debida al transporte interno de azufre; y c) para los aceros austeníticos la fragilización por la precipitación de carburos metálicos, la oxidación por la reactividad del cromo de la matriz y la reacción química en

superficie que condujo a la disolución de los óxidos metálicos protectores por la acción de los vanadatos fundidos.

7. SUGERENCIAS PARA FUTUROS TRABAJOS

-Se propone la realización de pruebas que involucren exposiciones durante tiempos prolongados a temperatura constante, con mezclas de gases invariables que simulen los gases de combustión y ensayos cíclicos para verificar el desempeño de las aleaciones en paradas y arrancadas de equipos. Esto permitirá tener la certeza de su comportamiento en condiciones reales de caldera, particularmente en el caso de depósitos de ceniza con alto contenido de azufre, níquel y vanadio.

- Documentar a nivel microscópico la incorporación de vanadio, azufre y sodio en la red de óxidos, inicialmente protectores, para entender cómo se incrementa la difusión de especies a través de ellos; determinar los niveles máximos que pueden ser incorporados en los óxidos típicos de las aleaciones utilizadas en ambientes de combustión, antes de que se lleve a cabo la reacción de disolución entre las especies incorporadas y el óxido para formar vanadatos metálicos.

BIBLIOGRAFIA

ALBERT, A.M. , Emulsiones de aceite en agua y de agua en aceite, Introducción a la química de superficies coloidales, Editorial Alambra, S.A, Madrid; 1 Edición Capitulo 10, 1980

A. K. Misra, "Studies on the Hot Corrosion of a Nickel-Base Superalloy, Udimet 700" Oxidation of Metals, vol. 25, Nos. ¾, 1986. pp. 129-161.

A. Wong Moreno, L. Martinez, "Molten Salt Corrosion of Heat Resistant Alloys", Proc. CORROSION'95, Paper 465, (Houston TX: NACE Intl. 1995).

A. Wong Moreno, "Corrosión de Aleaciones Resistentes a Alta Temperatura Expuestas a Cenizas de Combustóleo Pesado". PhD Thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, April 1998.

A. Wong, L. Martinez, "Molten Salt Corrosion of Heat Resistant Alloys", Proc. CORROSION'95, Paper 465, (Houston TX: NACE Intl. 1995).

A. Wong-Moreno, D. López- López and L. Martinez, "Understanding the corrosion behavior of 35Ni19Cr alloy using X-ray Microanalysis", accepted to be published in Latin American Journal of Metallurgy and Materials, vol 21, no. 2.

A. Wong, Lopez, Ma. A. Gutiérrez Vásquez, L. Martinez. "Corrosion of High Chromium Alloys by Sulfated Slags at Elevated Temperatures". Proc. CORROSION'96, Paper No. 168, (Houston TX: NACE Intl. 1996).

BANDSBACH P.Z., The How and Why of Emulsions, The Oil and Gas Journal, September 7, 1980.

Barrera, E., Estudio Teórico Experimental En La utilización de Emulsiones Inversas de Crudo Pesado O/W Como Combustible no Convencional, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga; 1991.

B.D. Bastow, G.C. Wood and D.P. Whittle. Oxid Met. 16, 1-28 (1981)

Bertrand, G. Chaix, J.M. Larpin J.P "Multilayered Corrosion Scales on Metals and Alloys: Experimental Study of the Sulfidation of a FeCrAl Alloy and Interpretation as a Far-from-Equilibrium Phenomenon" Laboratoire de Recherches.

C.A. Steams, F.J. Kohl, D.E. Rosner, "Combustion System Process Leading to Corrosive Deposits" in High Temperature Corrosion, 441-449, R.A. Rapp, Editor, Publ. by NACE (1981).

Conceptos Básicos en Ingeniería de Materiales-2003, Ensayos Mecánicos en Materiales por Alexander Martínez Ramírez

D.B. Meadowcroft, 2: Corrosion Control in Power Plants. Surf. Stab. Proc. Seminar 6th 1989, pp 52-94

D. Lopez-Lopez and A. Wong Moreno "Unusual Superheater Tube Waste Associated with Carburization" Materials Performance, Vol 33, No. 12, p. 245-258. December 1994.

ERA Technology. First Draft Code of practice for discontinuous corrosion testing in high temperature gaseous atmospheres. England, Dec. 1996, 39p.

Ericsson, T. Corrosion of Heat Transfer surfaces in Co-Combustion of fossil and Biomass Fuel. Institute Thomas Eriksson. Sweden, 1997.

Gregory, J. Yurek and Kazimierz Przybylski "Oxidation-Sulfidation of an Fe-25Cr-10Al Alloy in H₂-H₂O-I-I₂S Gas Mixtures" H. H. Uhlig Corrosion Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139 (U.S.A.) 1986.

Guía NALCO para el Análisis de Fallas en Calderas. Mc Graw Hill. 1997. Páginas 121-142)

H Beske, W.J. Quadackers, H. Holzbrecher, H.Schuster, H.Nickel, "SIMS Investigation on the Mechanisms of Protective Chromia and Alunina Surface Scales" Mikrochim Acta (Wien), 1990, II, p.109-119.

H.E. Evans, D.A Hilton, R. A. Holm, S.J. Webster, "Influence of Silicon Additions on the Oxidation Resistance of a Stainless Steel. Oxidation of Metals, Vol .19,

John, R.C "New Understanding on Corrosion of Alloys in High-Temperature Sulfidizing Gases" Shell Global Solutions (US), Houston, Texas A. L. YoungHumberside Solutions Ltd. Toronto, Ontario Canada, 2002.

J.R. Lewis, "Physical Properties of Stainless Steels" en Handbook of Stainless Steels, Cap. 19, Peckner.)

J. R. Wilson, "Understanding and Preventing Fuel Ash Corrosion", CORROSION'76, Paper 12, (Houston, TX, NACE International, 1976).

KANURY, A. M., Introduction to Combustion Phenomena; Ed. Gordon and Breach Science Publishers; Vol 2, 1985

Kai,W. Huang,K.H. Huang,R.T. Effects of sulfur pressure on the sulfidation behavior of Fe-Mo alloys at 700-900°C. Institute of Material Engineering, National Taiwan Ocean University, Keelung 202 Taiwan, December 1997.

Kung, S. C. Babcock y Wilcox "Prediction of Corrosion Rate for Alloys Exposed to Reducing/Sulfidizing Combustion Gases" Alliance Research Center 1562 Beeson Street Alliance, OH 4460, paper N°136, Corrosion, 1997.

L.A. Morris "Resístanse to Corrosion in Gaseous Atmospheres" en Handbook of Stainless Steels, Cap. 17. Peckner.

Lee, W.H. y Lin, R.Y "Oxidation, sulfidation and hot corrosion of intermetallic compound Fe₃Al at 605°C and 800°C" a. Department of Mechanical Engineering, National Taipei University of Technology, 1, Sec. 3, ChungHsiao E. Road, Taipei, Taiwan, 1999. b. Department of Material Science and Engineering, University of Cincinnati, Cincinnati, OH 45221, USA, December 1998.

Liang W., Kent H., Elliot J.F.,. Proc. Of the Int. Symp. On Metal Slag Reactions and Processes, Toronto, Canada (1975), pp. 608-624.

Lopez, Lopez, D. Wong, Moreno, A. y Teran Sarabia, A "Mechanistic aspects of carburization in oil-fired power plants" Materials and Corrosion 49 p 272-277, 1998.

L.R. Scharfstein, "Effects of Composition, Structure, and Heat Tratament on the corrosion Resístanse of Stainless Steel" Cap. 15 del Handbook of Stainless Steels, Peckner.

Manual del Ensayo de Dureza, Laboratorio de Resistencia de Materiales, Tecnología de Materiales, ECOPETROL ICP

Manual del Espectrómetro, Laboratorio de Caracterización de Materiales, Tecnología de Materiales, ECOPETROL ICP

McADAM, G. and YOUNG, D.J. "Mechanisms of the Simultaneous Sulfidation and Oxidation of Fe-Mn Alloys" School of Chemical Engineering and Industrial Chemistry, Aeronautical and Maritime Research Laboratory, The University of New South Wales. Sydney, Australia. Corrosion Science, Vol. 38, No. 2, pp 241-266, 1996.

MCKETTA, J.J., Encyclopedia of Chemical Processing and design; Vol 4, Ed. Mcketta., 1987

Moreno Téllez, "Sulfidación de la aleación Fe-9Cr-1Mo Modificada en Ambientes Reductores con Hidrocarburos a Alta Temperatura". Tesis de Maestría, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2002.

Norma ASTM E 1019 de 2003

Normas ASTM A 192 ASTM A 335 y A 213

Norma ASTM E-10 de 2001

Norma ASTM E-3 de 2001

Norma ASTM E-45 de 2001

Norma ASTM E-407 de 1999

Normas ASTM G1

Normas ASTM G31

Otsuka, N, "Effects of fuel impurities on the fireside corrosion of boiler tubes in advanced power generating systems a thermodynamic calculation of deposit chemistry", Sumitomo Metal Industries Ltd., 1-8 Fusocho, Amasaki 660-0891, Japan, 2000.

PERCY, C.N., Manual Práctico de la Combustión Industrial; Pub. Servicios Integrados S.A., 1989

PERRY, H.R., Manual del Ingeniero Químico, Quinta Edición; McGraw Hill; Volumen 2, Cap. 9

Philip D. Harvey. Editor. Engineering Properties of Steel. AMERICAN SOCIETY FOR METALS. METALS PARK, OHIO 44073

P.J. Ficalora, Oxidation of Metals, 18, Nos.1/2 (1982).

P.I. Yanko, E.V. Kuznetsov, L.G. Madoyan, Thermal Engineering, 37, 2 (1990): p. 71 -73.

R. A. Holms, H.E. Evans " The Resistance of 20Cr/25 Ni Steels to Carbon Deposition. IV: The Influence of Alloy Silicon Content" *Werstoffe und Korrosion* 38, 1987, pp. 224-229.

R.C.Lobb, H.E. Evans, "The Role of Silicon en Maintaining Protective Oxidation in a 20%Cr Austenitic Stainless Steel To High Temperature". *Microscopy of Oxidation*, Eds. MJ Bennett GW Lorimer, Inst. Metals, Londres 1991, pp. 119-124.

Reyes, F. A. Reyes, V.H. Reyes, B. J. A. Saucedo D., E “Effect of the Mexican Crude Oil Mixture (heavy/light) corrosivity in 5%Cr, 9%Cr, 12%Cr- 8%Ni, 18%Cr- 8%Ni stainless steels” Corporación Mexicana de Investigación en Materiales S.A. Mexico, 2001.

Riaño, I y Salgado, J, “Inhibición de la Corrosión Inducida por Vanadatos de Sodio en un Acero Ferrítico 21/4Cr-1Mo a Alta Temperatura”. Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, 2001.

R.L. Jones, “Low – Quality Fuel Problems with Advanced Engine Materials” High Temperature Technology, vol 6, No 4, November 1988.

R.N. Blount, J.W. Taylor, “The United Kingdom Programme on the Application of P 91 Steel to Boiler Headers and PipeWork”, Second Int. Conf. On Improved Coal Fired Power Plants, Palo Alto, CA, EPRI Report GS-6422, pp. 30-43. 1989.

S. Barker, G.J. Lloyd, R. Pilkington “Creep Fracture of a 9Cr-1Mo Steel” Materials Science and Engineering, Vol 89, (1986), pp. 49-64.

SINGER, J.G., Combustion Fossil Power Systems, 3rd. Ed., Ed. Combustion Engineering Inc. 1988

The Institute of Materials. Guidelines for methods of testing and research in high temperature corrosion. Ed. Grabke and Meadowcroft, London: Pub. No. 14, 1995, 223p.

Tristancho, J. Evaluación de la Corrosión en Caliente de Aleaciones, en un Electrolito de 80% V₂O₅ – 20% Na₂SO₄ entre 550°C Y 750°C por Medio de Métodos Electroquímicos, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga; 2004

UNITAR., The Future of Heavy Crude and Tar Sand; First International Conference, Edmonton, Alberta, Canadá; June 4 – 12, 1979.

VIAN, A., Elementos de Ingeniería Química, 5ª Ed., Ed. Wiley, 1989.

W.D. Halstead, "Progress Review No. 60: Some Chemical Aspects of Fireside Corrosion in Oil –Fired Boilers", J. Inst. Fuel, Julio 1970, pp. 234-239.

Wong, A.C. Brito, A.L "High Temperature Oxidation of 1.25Cr-0.5Mo Steel in SO₂" Oxidation of Metals, Vol 35, Nos 3/4 , 1991 p. 245-258.

Wong Moreno, A y Gomez Barrios, D "Corrosión por Vanadatos de Sodio asistida por Carburización" Primer Congreso de Corrosión Venezolano del 6 al 11 de Noviembre de 1994.

Y.S. Hwang, R.A. Rapp, Corrosion, 45, 11 (1989): p. 933-937.

Yuan Li,C. "Influences of vanadium compound on burning characteristics of emulsified marine fuel oil C" Department of Marine Engineering and Technology, National Taiwan Ocean University, Keelung20224, Taiwan, ROC Received 4 June 1998; accepted 9 February 1999.

ANEXOS



ANEXO 1.

INSTITUTO COLOMBIANO DEL PETROLEO
DIVISIÓN DE SERVICIOS TÉCNICOS Y LABORATORIOS
LABORATORIO DRX

ICP-UST-ID0153-06-041

Agosto-18-2006

PARA: JOSÉ ANIBAL SERNA
DE: LABORATORIO DRX.

De acuerdo con su solicitud No 2330030001-06-08-0002-1 se realizó análisis de Difracción de Rayos X (DRX) a seis muestras, recibidas en el laboratorio el 03 de Agosto de 2006.

IDENTIFICACION LABORATORIO	DESCRIPCION DE LA MUESTRA	ARCHIVO
06082-1	A-1.2	1-1872
06082-2	A-3.4	2-1873
06082-3	B-1.2	3-1874
06082-4	B-3.4	4-1875
06082-5	F-1.2	5-1876
06082-6	F-3.4	6-1880

El análisis de óxidos y productos de corrosión se realiza de acuerdo con el PTE 153.007 del manual de procedimientos Técnicos del laboratorio.

Se anexan los Difractogramas con los posibles compuestos presentes en las muestras. El cálculo de la concentración relativa, análisis semicuantitativo, no se realizó debido a que no tenemos patronados dichos compuestos ni aparecen las respectivas constantes en el software disponible en el laboratorio. Las muestras presentan alto nivel de ruido lo cual indica la presencia de material amorfo especialmente en la muestra F-3.4.

En todas las muestras se observó como principal componente Anhidrita (CaSO_4), acompañada de otras fases como Trevorita (NiFe_2O_4), Hematita (Fe_2O_3), Cuarzo (SiO_2) y Magnetita (Fe_3O_4). Ver difractogramas 1 al 6.

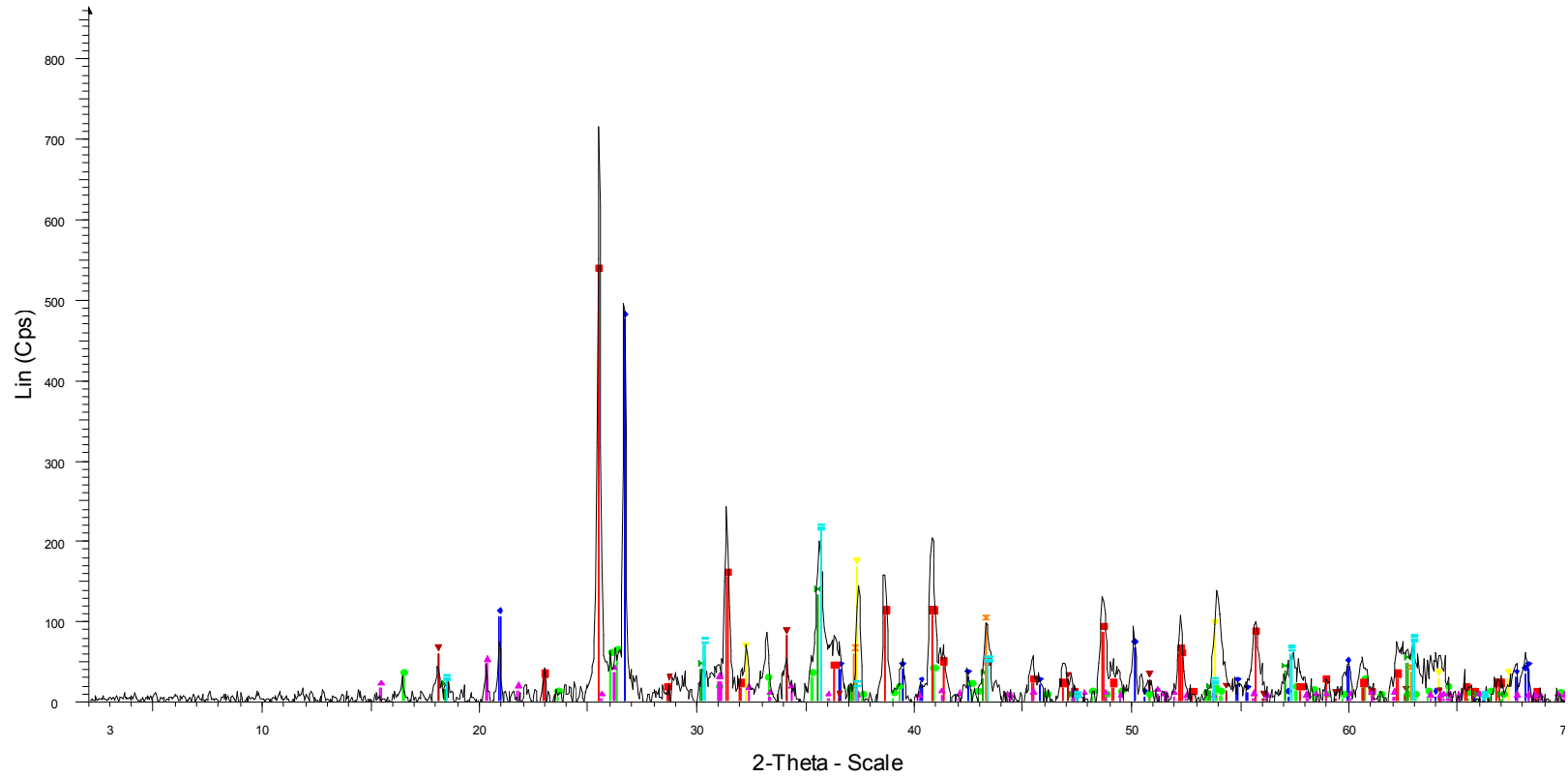
Adicionalmente, en las muestras A-3.4 y B-3.4, se encontraron Vanadatos de Manganeso, Sodio y Potasio. Ver difractogramas 2 y 4

En las muestras (A-1.2, B-1.2, F-1.2 y F-3.4) presentaron un diverso contenido de minerales (silicatos) acompañantes de los componentes principales mencionados anteriormente. Ver difractograma 1,3,5 y 6

Analizo

CARMEN CECILIA BENAVIDES
Líder Laboratorio DRX - UST

A-1.2

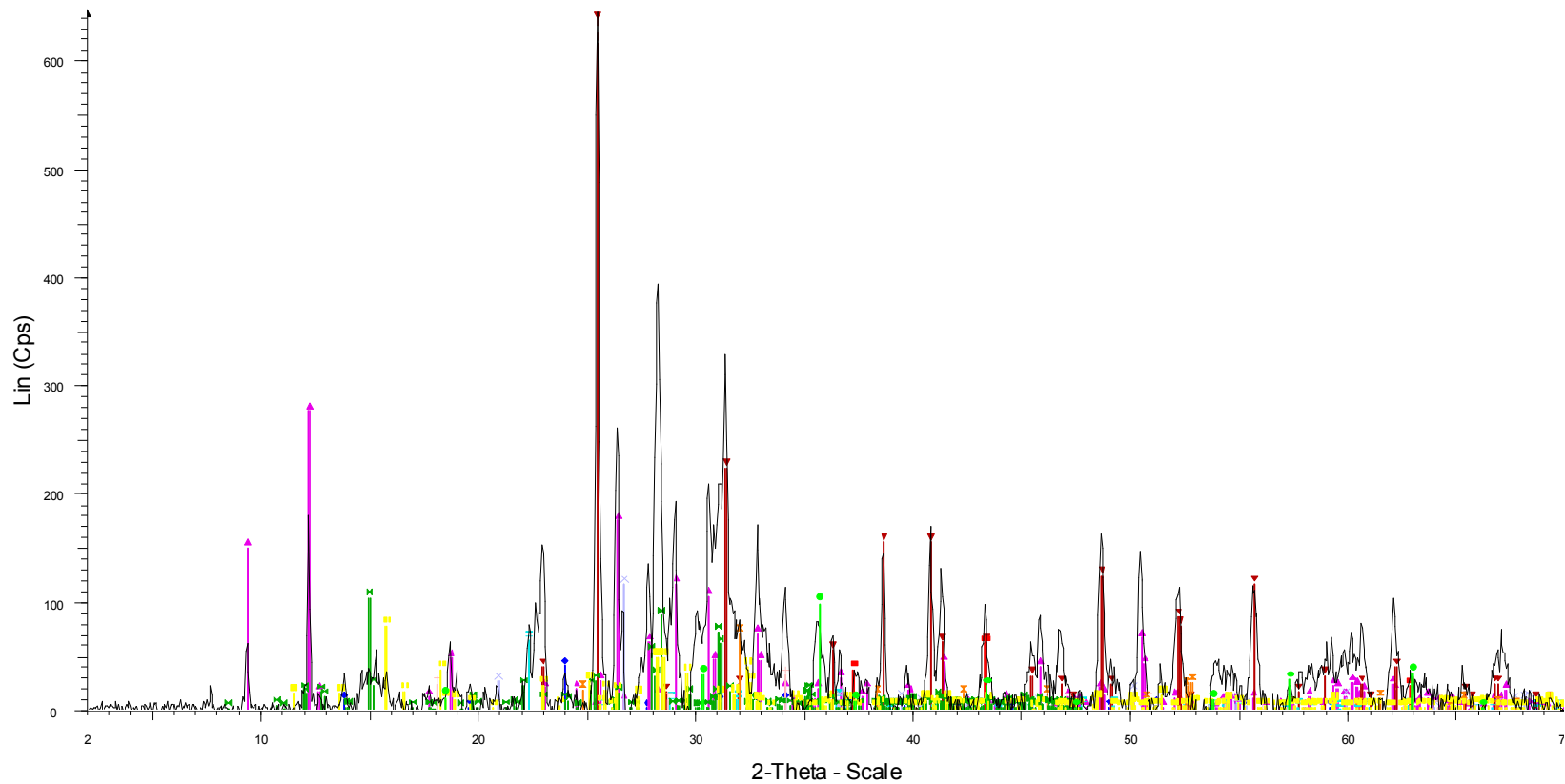


A-1.2 - File: 1-1872.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.018 ° - End: 70.015 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 2. s - T
 Operations: Displacement -0.031 | Displacement 0.021 | Displacement -0.042 | Background 0.457,1.000 | Impo

- ◆ 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂ -
- ▼ 00-037-1497 (*) - Lime, syn - CaO -
- ▼ 00-044-1481 (*) - Portlandite, syn - Ca(OH)₂ -
- 00-015-0776 (I) - Mullite, syn - Al₆Si₂O₁₃ -
- 00-037-1496 (*) - Anhydrite, syn - CaSO₄ -
- 01-088-0315 (C) - Magnetite - synthetic - Fe₃O₄ -
- ▲ 00-041-1426 (*) - Shcherbinaité, syn - V₂O₅ -
- × 00-047-1049 (*) - Bursenite, syn - NiO -
- 00-044-1485 (D) - Trevorite, syn - NiFe₂O₄ -

Diffractograma N.1

A-3.4

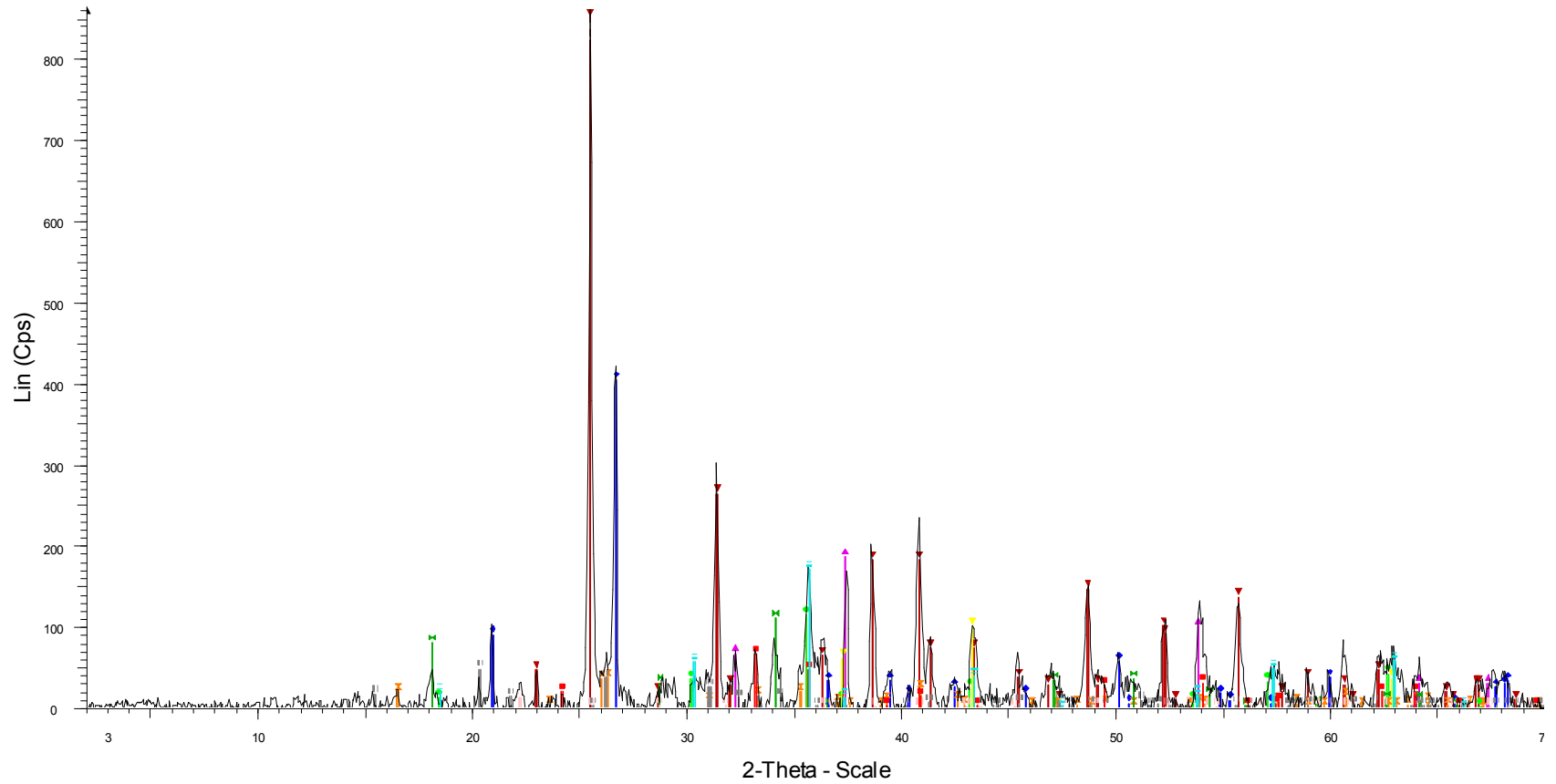


A-3.4 - File: 2-1873.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 2. s - T
 Operations: Background 0.676,1.000 | Import
 00-025-0802 (D) - Hauyne, syn - Na₆Ca₂Al₆Si₆O₂₄(SO₄)₂ -
 01-077-0146 (A) - Sodium Vanadium Oxide - NaV₆O₁₅ -
 00-037-1496 (*) - Anhydrite, syn - CaSO₄ -
 00-047-1049 (*) - Bunsenite, syn - NiO -
 00-044-1485 (D) - Trevorite, syn - NiFe₂O₄ -
 01-082-1406 (C) - Cristobalite alpha, syn - SiO₂ -
 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂ -
 00-044-1481 (*) - Portlandite, syn - Ca(OH)₂ -
 00-029-0696 (*) - Siderite - FeCO₃ -
 01-086-2424 (C) - Potassium Vanadium Oxide Sulfate - K₄(VO)₃(SO₄)₅ -
 01-086-0722 (C) - Manganese Vanadium Oxide Hydrate - Mn(V₂O₆)(H₂O) -

ifractograma N.2

D

B-1.2

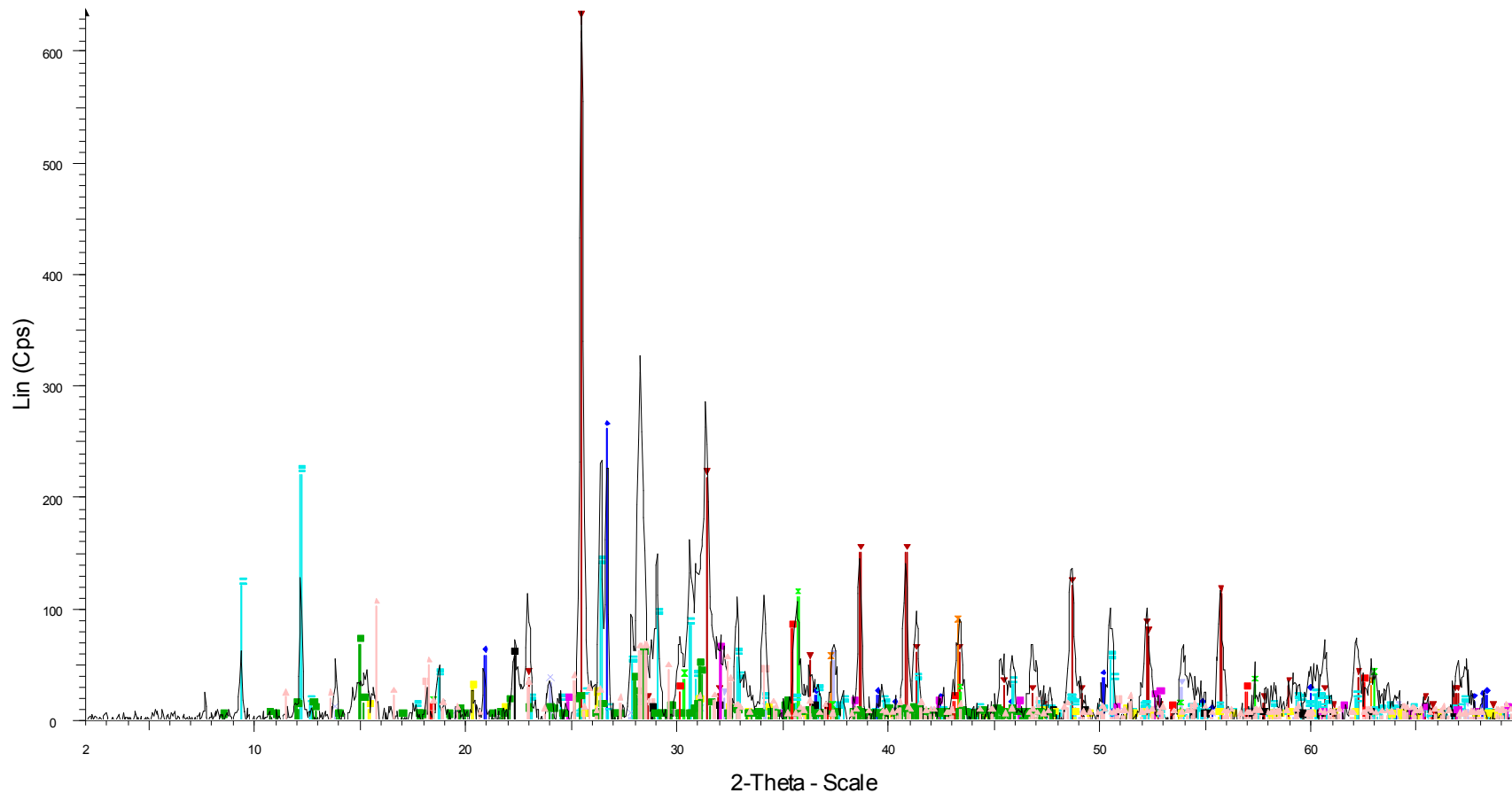


B-1.2 - File: 3-1874.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.012 ° - End: 70.010 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 2. s - T
Operations: Displacement-0.021 | Background 1.202,1.000 | Import

00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO2 -	00-044-1481 (*) - Portlandite, syn - Ca(OH)2 -
00-037-1496 (*) - Anhydrite, syn - CaSO4 -	01-082-1405 (A) - Cristobalite alpha, syn - SiO2 -
01-088-0315 (C) - Magnetite - synthetic - Fe3O4 -	00-041-1426 (*) - Shcherbinaite, syn - V2O5 -
00-037-1497 (*) - Lime, syn - CaO -	00-033-0664 (*) - Hematite, syn - Fe2O3 -
00-047-1049 (*) - Bunsenite, syn - NiO -	00-044-1485 (D) - Trevorite, syn - NiFe2O4 -
00-015-0776 (I) - Mullite, syn - Al6Si2O13 -	

Diffractogram N.3

B-3.4

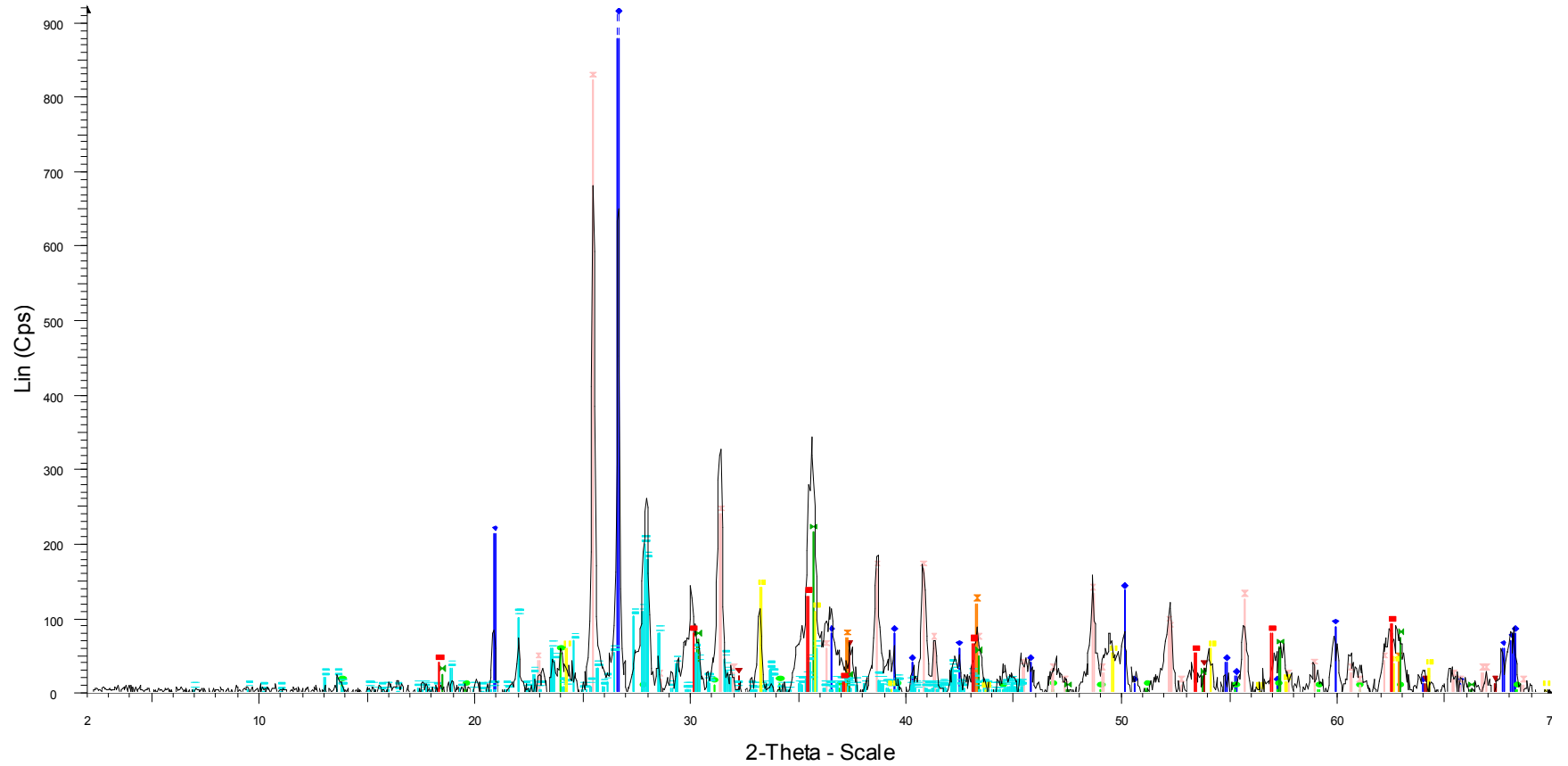


B-3.4 - File: 4-1875.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 1.994 ° - End: 69.995 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 2. s - T
 Operations: Displacement 0.010 | Background 1.202,1.000 | Import

00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO ₂ -	00-044-1481 (*) - Portlandite, syn - Ca(OH) ₂ -
00-037-1496 (*) - Anhydrite, syn - CaSO ₄ -	00-025-0802 (D) - Hauyne, syn - Na ₆ Ca ₂ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ (SO ₄) ₂ -
00-037-1497 (*) - Lime, syn - CaO -	01-082-1406 (C) - Cristobalite alpha, syn - SiO ₂ -
00-047-1049 (*) - Bursenite, syn - NiO -	00-041-1426 (*) - Shcherbinaite, syn - V ₂ O ₅ -
00-044-1485 (D) - Trevoite, syn - NiFe ₂ O ₄ -	00-029-0696 (*) - Siderite - FeCO ₃ -
01-077-0146 (A) - Sodium Vanadium Oxide - NaV ₆ O ₁₅ -	01-086-2424 (C) - Potassium Vanadium Oxide Sulfate - K ₄ (VO) ₃ (SO ₄) ₅ -
	00-019-0629 (*) - Magnetite, syn - Fe ₃ O ₄ -
	01-086-0722 (C) - Manganese Vanadium Oxide Hydrate - Mn(V ₂ O ₆)(H ₂ O) -

Diffractograma N.4

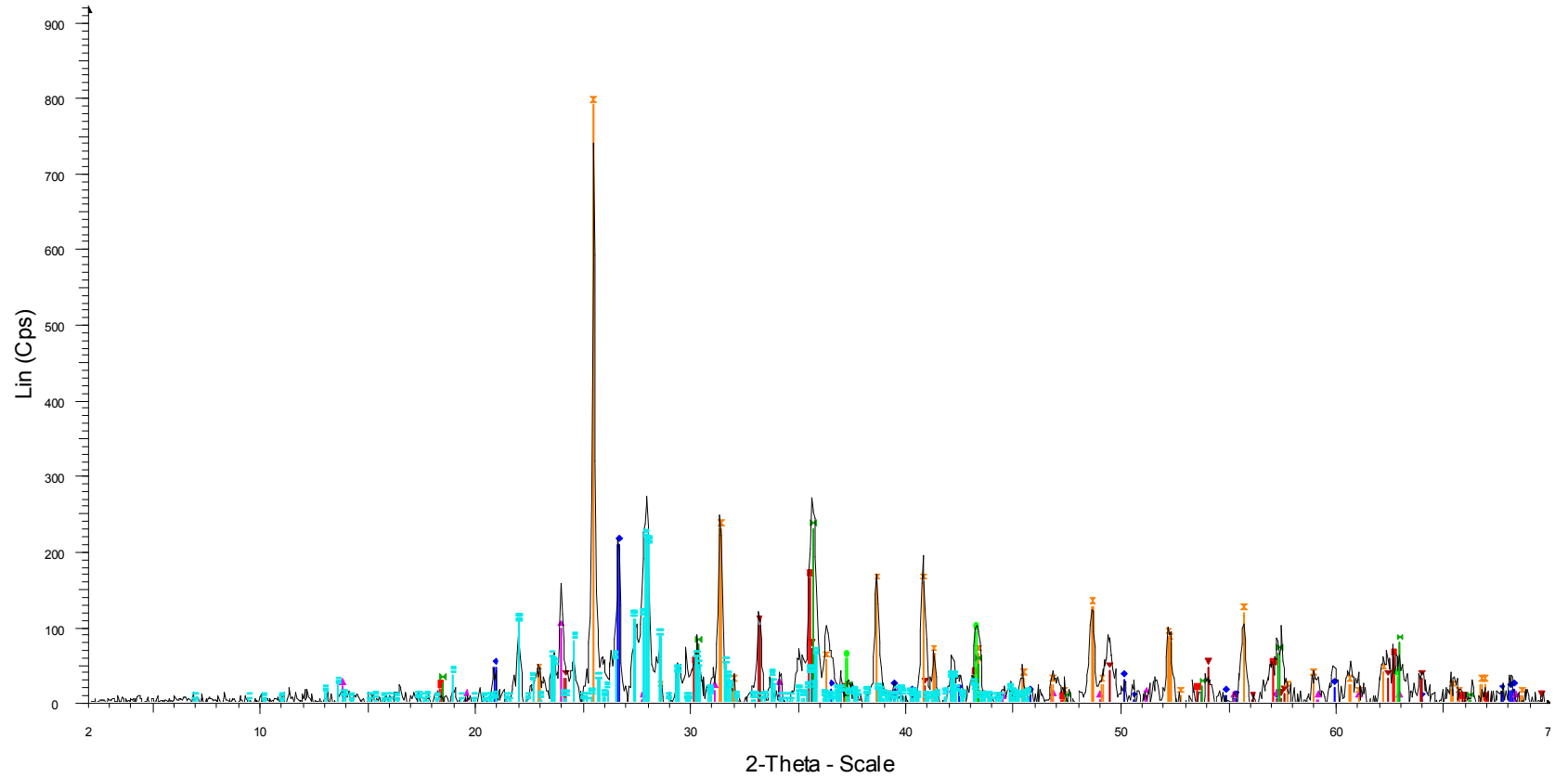
F-1.2



F-1.2 - File: 5-1876.raw - Type: 2ThTh locked - Start: 2.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 2. s - T
Operations: Background 0.977,1.000 | Import

Diffractograma N.5

F-3.4



F-3.4 - File: 6-1880.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.018 ° - End: 70.015 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 2. s - T
Operations: Displacement -0.031 | Displacement -0.073 | Displacement -0.010 | Displacement 0.031 | Backgro

- 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂ -
- 00-025-0802 (D) - Hauyne, syn - Na₆Ca₂Al₆Si₆O₂₄(SO₄)₂ -
- 00-033-0664 (*) - Hematite, syn - Fe₂O₃ -
- 00-037-1496 (*) - Anhydrite, syn - CaSO₄ -
- 01-088-0315 (C) - Magnetite - synthetic - Fe₃O₄ -
- 00-047-1049 (*) - Bunsenite, syn - NiO -
- 00-044-1485 (D) - Trevorite, syn - NiFe₂O₄ -
- 01-070-0287 (C) - Anorthite - CaAl₂Si₂O₈ -

Diffractograma N.6



ANEXO 2.

INSTITUTO COLOMBIANO DEL PETROLEO
DIVISIÓN DE SERVICIOS TÉCNICOS Y LABORATORIOS
LABORATORIO DRX

ICP-UST-ID0153-06-074
 Octubre-24-2006

PARA: JOSÉ ANIBAL SERNA
DE: LABORATORIO DRX.

De acuerdo con las solicitudes Nos. 2330030001-06-09-0033-1 y 2330030001-06-10-0018-1 se realizó análisis de Difracción de Rayos X (DRX) a dieciséis (16) muestras, recibidas en el laboratorio el 15 de Septiembre de 2006.

No.	IDENTIFICACION LABORATORIO	DESCRIPCION DE LA MUESTRA	ARCHIVO
1	06109-1	A.P-5.6 – cenizas retiradas de las probetas ubicadas arriba a las 100h de exposición	1-2151
2	06109-2	A -5.6 – cenizas depositadas en los tubos superiores de la caldera a las 100h de exposición	2-2152
3	06109-3	B -5.6 – cenizas depositadas en los tubos inferiores de la caldera a las 100h de exposición	3-2153
4	06109-4	B.P-5.6 – cenizas retiradas de las probetas ubicadas abajo a las 100h de exposición	4-2154
5	06109-5	F -5.6 –cenizas depositadas en la puerta posterior de la caldera alas 100h de exp	5-2155
6	06109-6	A -7.8 – cenizas depositadas en los tubos superiores de la caldera a las 200h de exposición	6-2180
7	06109-7	B -7.8 – cenizas depositadas en los tubos inferiores de la caldera a las 200h de exposición	7-2181
8	06109-8	A.P-7.8 – cenizas retiradas de las probetas ubicadas arriba a las 200h de exposición	8-2182
9	06109-9	B.P -7.8 – cenizas retiradas de las probetas ubicadas abajo a las 200h de exposición	9-2183
10	06109-10	F -7.8 –cenizas depositadas en la puerta posterior de la caldera alas 200h de exp	10-2184
No.	IDENTIFICACION LABORATORIO	DESCRIPCION DE LA MUESTRA	ARCHIVO
11	06109-11	A -9.10 – cenizas depositadas en los tubos superiores de la caldera a las 300h de exposición	11-2197
12	06109-12	B -9.10 – cenizas depositadas en los tubos inferiores de la caldera a las 300h de exposición	12-2198
13	06109-13	A.P-9.10 –cenizas retiradas de las probetas ubicadas arriba a las 300h de exposición	13-2199
14	06109-14	B.P-9.10 – cenizas retiradas de las probetas ubicadas abajo a las 300h de exposición.	14-2200
15	06109-15	F -9.10 –cenizas depositadas en la puerta posterior de la caldera alas 300h de exp	15-2211
16	06109-16	Z.R-9.10 – cenizas encontradas en la caldera en la zona por donde va la llama a las 300 h de quema dual o exposición de las probetas	16-2210

El análisis de óxidos y productos de corrosión se realiza de acuerdo con el PTE 153.007 del manual de procedimientos Técnicos del laboratorio.

Se anexan Difractogramas y tabla con los posibles compuestos presentes en las muestras y su concentración relativa, análisis semicuantitativo, calculada con base a la altura relativa de los picos y las constantes de difracción del sistema DIFRAC PLUS⁵⁰.

Las cenizas depositadas en los tubos (muestras Nos. 2,3,6,7,11,12) y retiradas de las probetas (muestras Nos. 1,4,8,9,13,14) de la caldera muestran como fases predominantes Sulfato de Calcio tipo Anhidrita, Óxido de Vanadio y Sodio y Feldespatos que posiblemente corresponden a una gamma Sódico-Cálcica. En estas muestras se observa que la concentración relativa de la Anhidrita disminuye a exposiciones de 200 y 300h.

Las cenizas depositadas en la puerta posterior de la caldera (muestras Nos. 5,10,15) no revela la presencia de Oxido de Vanadio y Sodio, las fases predominantes siguen siendo Anhidrita y Feldespatos, donde la primera presenta mayor proporción a medida que aumenta el tiempo de exposición.

Las cenizas encontradas en la caldera en la zona por donde va la llama a las 300h muestran como fase mayoritaria Anhidrita, acompañada de Feldespatos y baja concentración de Óxido de Vanadio y Sodio.

Adicionalmente en las muestras se encontraron minerales accesorios como Halita, Cuarzo, Óxidos de Hierro tipo Hematita, Magnetita y Trevorita, Aluminosilicatos de Sodio tipo Natrolita y Sodalita, y Carbonatos de Calcio tipo Calcita, Dolomita y Gaylusita. (Ver Difractogramas N.1-16).

En todas las muestras se observaron reflexiones de baja intensidad que no fueron posible identificar plenamente por la baja relación intensidad del pico/nivel de ruido. Se estima que los componentes identificados corresponden al 95% en peso de las muestras.

Analizo

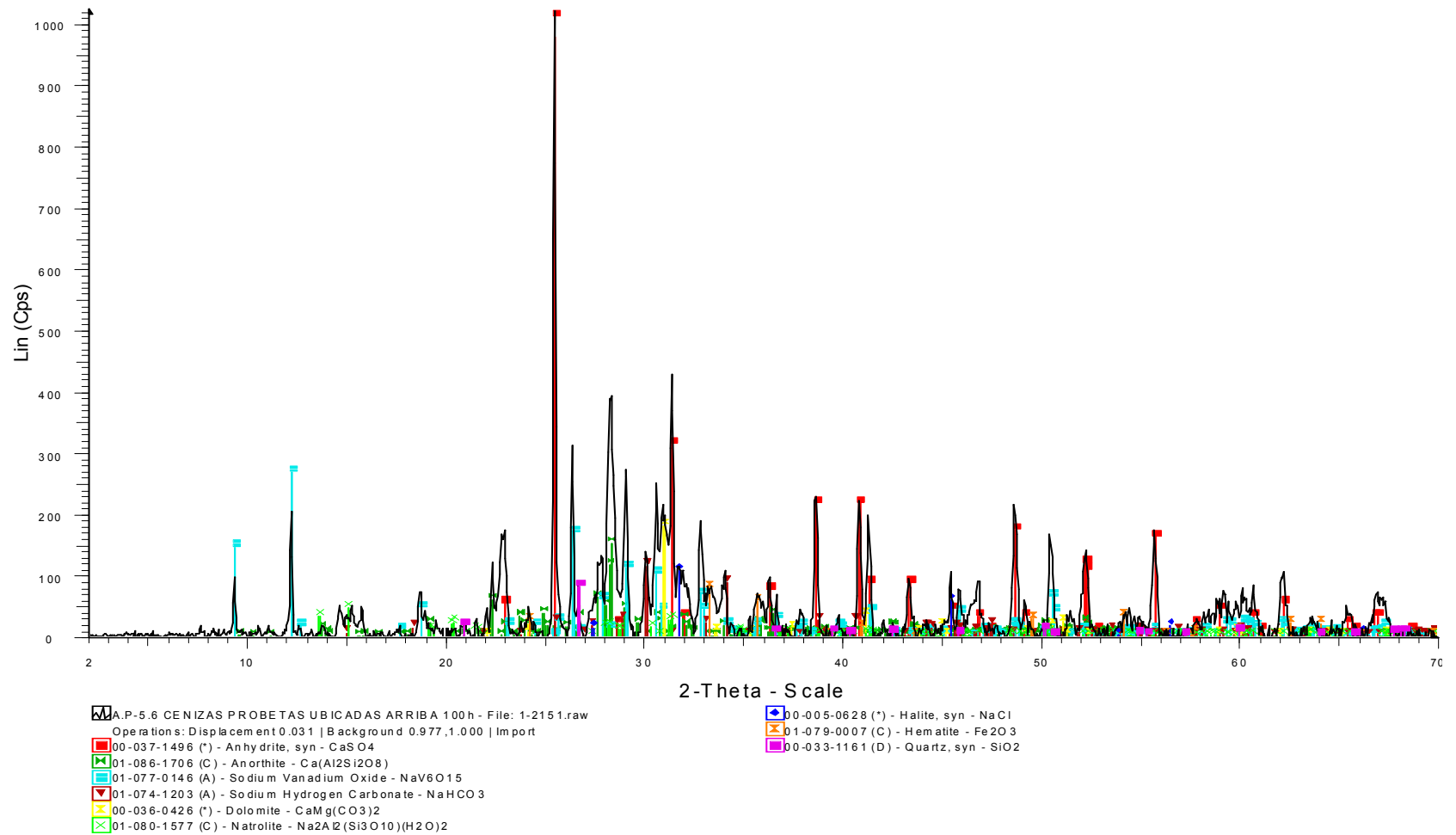
CARMEN CECILIA BENAVIDES
Líder Laboratorio DRX - UST

⁵⁰ PCPDFWIN versión 2.1, release 2001 database

CONCENTRACIÓN RELATIVA PORCENTUAL

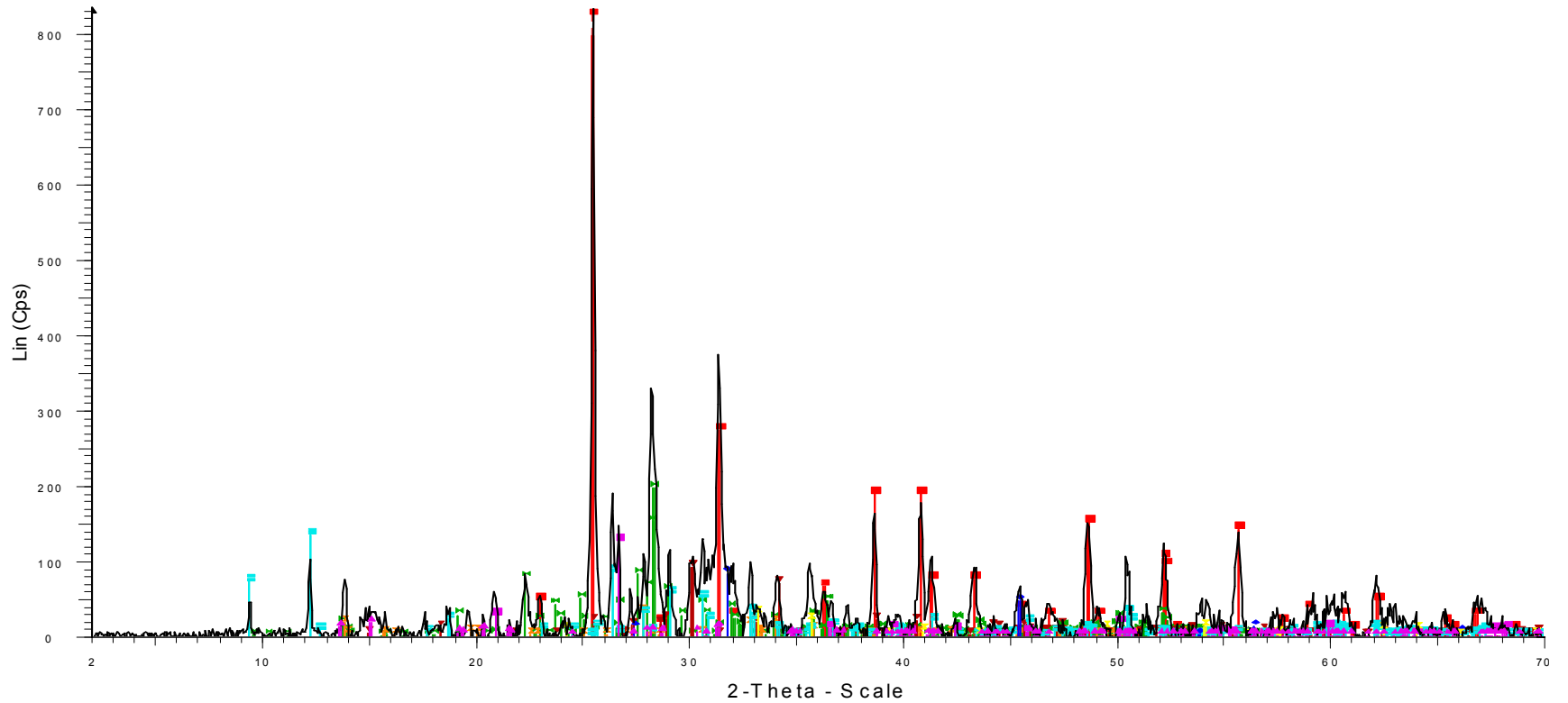
Compound Name	Formula	S-Q (%)															
		06109-1	06109-2	06109-3	06109-4	06109-5	06109-6	06109-7	06109-8	06109-9	06109-10	06109-11	06109-12	06109-13	09109-14	06109-15	06109-16
Anhydrite, syn	CaSO ₄	48	47	44	48	44	33	29	32	31	51	32	28	31	36	63	60.4
Anorthite	Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)	18	26	25	22	28	43	46	37	36	25	34	38	36	41	23	36.1
Sodium Vanadium Oxide	NaV ₆ O ₁₅	11	6	12	14	-	11	12	11	16	17	9	12	18	10	-	3.5
Gaylussite	Na ₂ Ca(CO ₃) ₂ ·5H ₂ O	-	6	6	4	-	10	10	10	6	-	8	10	7	5	-	-
Natrolite	Na ₂ Al ₂ (Si ₃ O ₁₀)(H ₂ O) ₂	4	2	1	1	-	2	2	2	1	2	2	1	1	1	-	-
Halite, syn	NaCl	2	1	1	1	-	2	2	2	1	-	1	1	1	1	-	-
Sodium Hydrogen Carbonate	NaHCO ₃	10	9	6	6	-	-	-	7	9	-	12	8	6	6	-	-
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	4	-	2	2	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	3	-
Quartz, syn	SiO ₂	2	3	3	-	2	-	-	-	-	-	2	1	-	-	-	-
Hematite	Fe ₂ O ₃	2	1	1	1	4	-	-	-	-	1	-	-	-	-	4	-
Magnetite	Fe ₃ O ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	4	-
Calcite	CaCO ₃	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-
Sodalite	Na ₈ (AlSiO ₄) ₆ (ClO ₄) ₂	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nepheline (Na-rich), syn	K _{0.48} Na _{0.48} Na ₃ (Al _{0.99} Si _{1.01} O ₄) ₄	-	-	-	-	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Trevorite, syn	NiFe ₂ O ₄	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

A.P-5.6 CENIZAS PROBETAS UBICADAS ARRIBA 100h



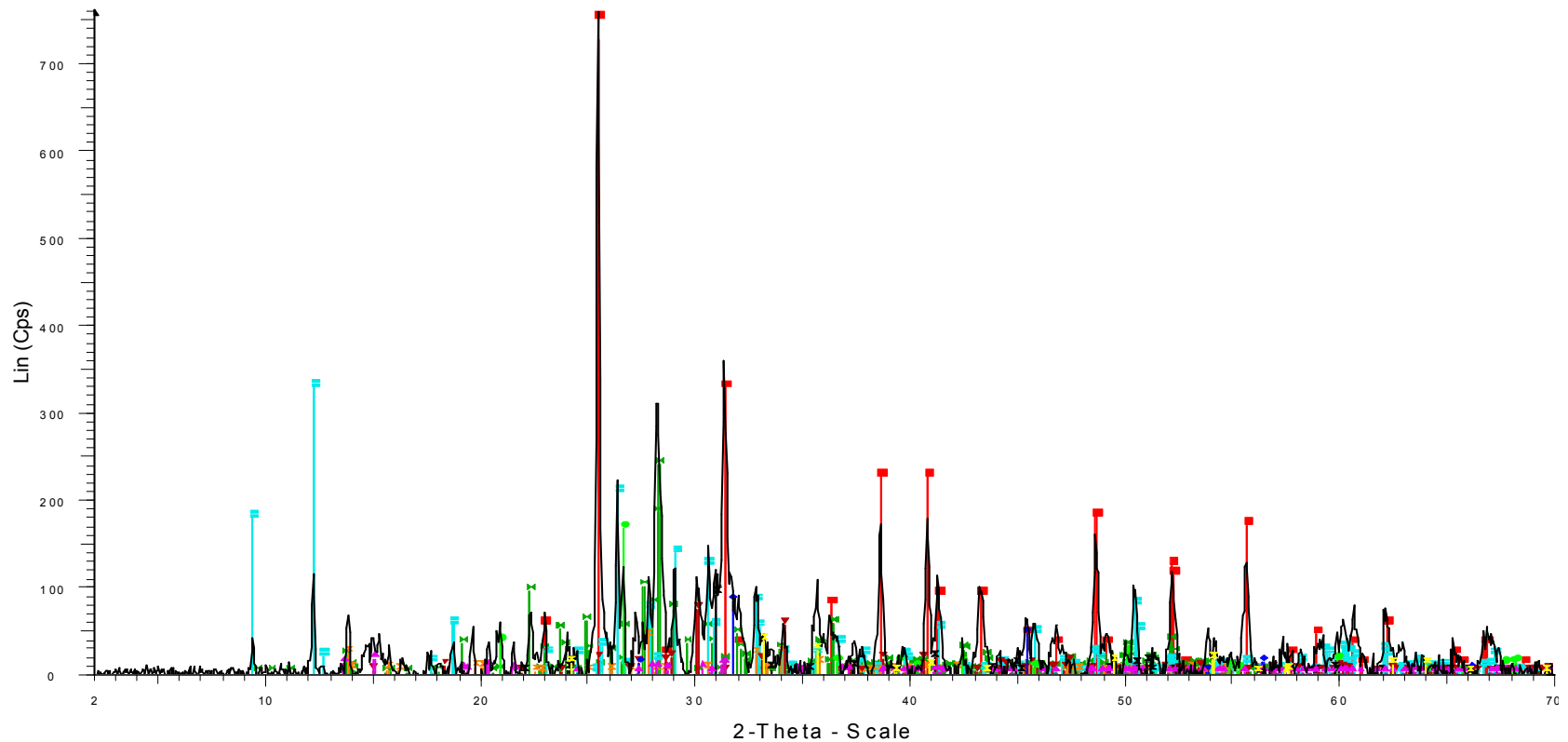
Diffractograma N.1

A-5.6 CENIZAS TUBOS SUPERIORES CALDERA 100h



Difractograma N.2

B-5.6 CENIZAS TUBOS INFERIORES CALDERA 100h

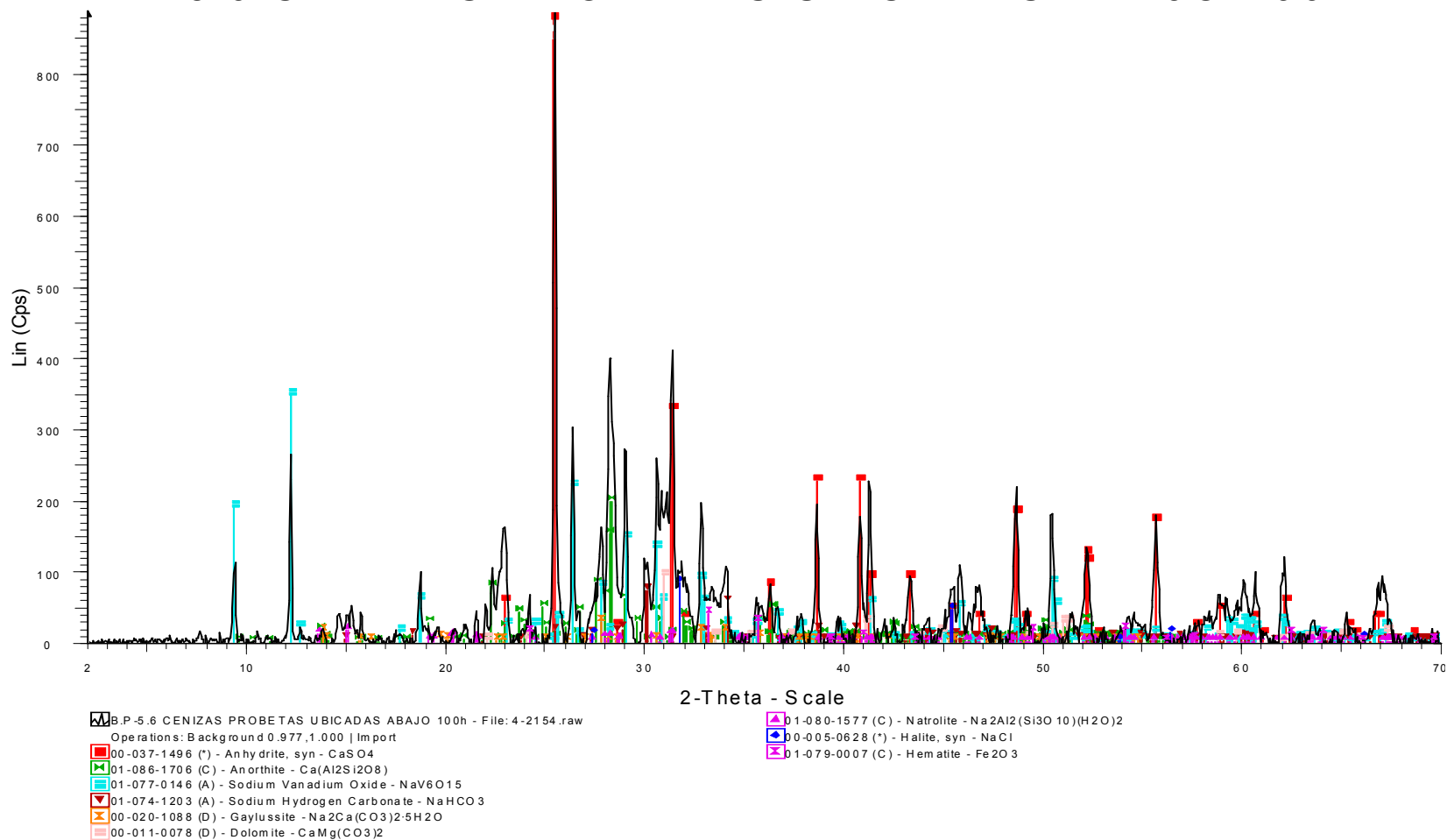


B-5.6 CENIZAS TUBOS INFERIORES CALDERA 100h - File: 3-2153.raw
 Operations: Background 1.000,1.000 | Import
 00-037-1496 (*) - Anhydrite, syn - CaSO₄
 01-086-1706 (C) - Anorthite - Ca(Al₂Si₂O₈)
 01-077-0146 (A) - Sodium Vanadium Oxide - NaV₆O₁₅
 00-020-1088 (D) - Gaylussite - Na₂Ca(CO₃)₂·5H₂O
 01-074-1203 (A) - Sodium Hydrogen Carbonate - NaHCO₃
 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂

00-036-0426 (*) - Dolomite - CaMg(CO₃)₂
 00-005-0628 (*) - Halite, syn - NaCl
 01-080-1577 (C) - Natrolite - Na₂Al₂(Si₃O₁₀)(H₂O)₂
 01-079-0007 (C) - Hematite - Fe₂O₃

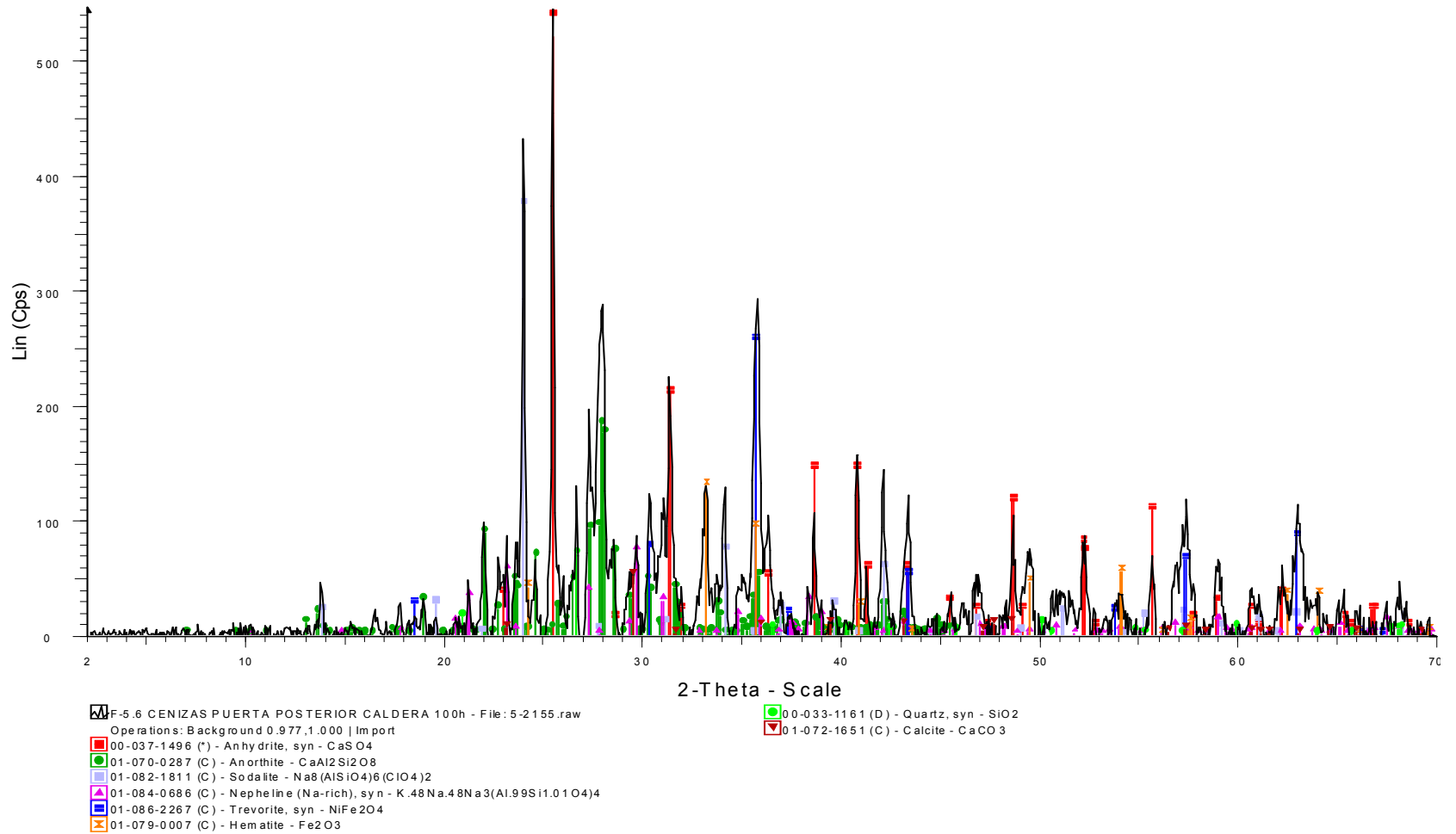
Difractograma N.3

B.P-5.6 CENIZAS PROBETAS UBICADAS ABAJO 100h



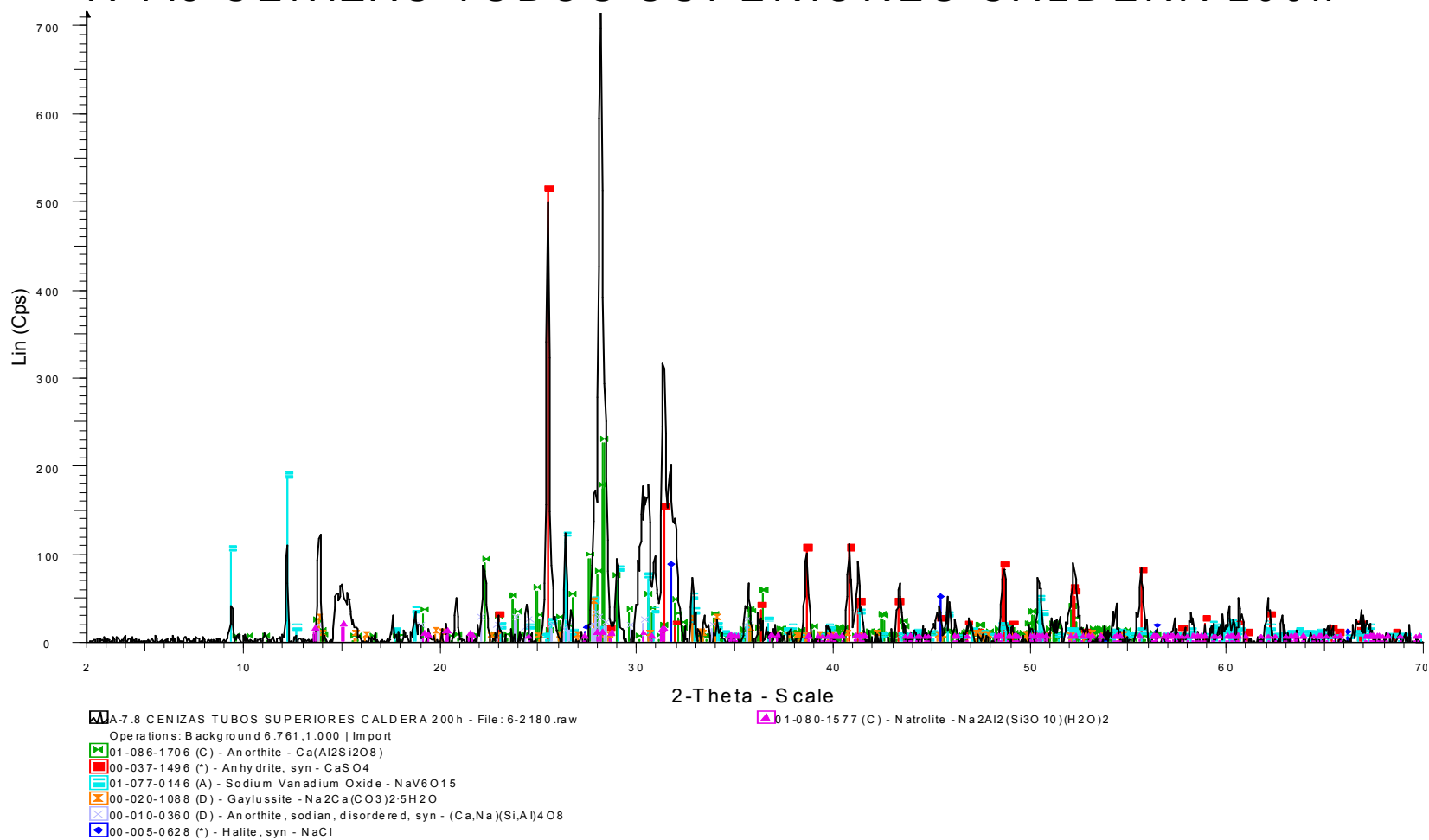
Difractograma N.4

F-5.6 CENIZAS PUERTA POSTERIOR CALDERA 100h



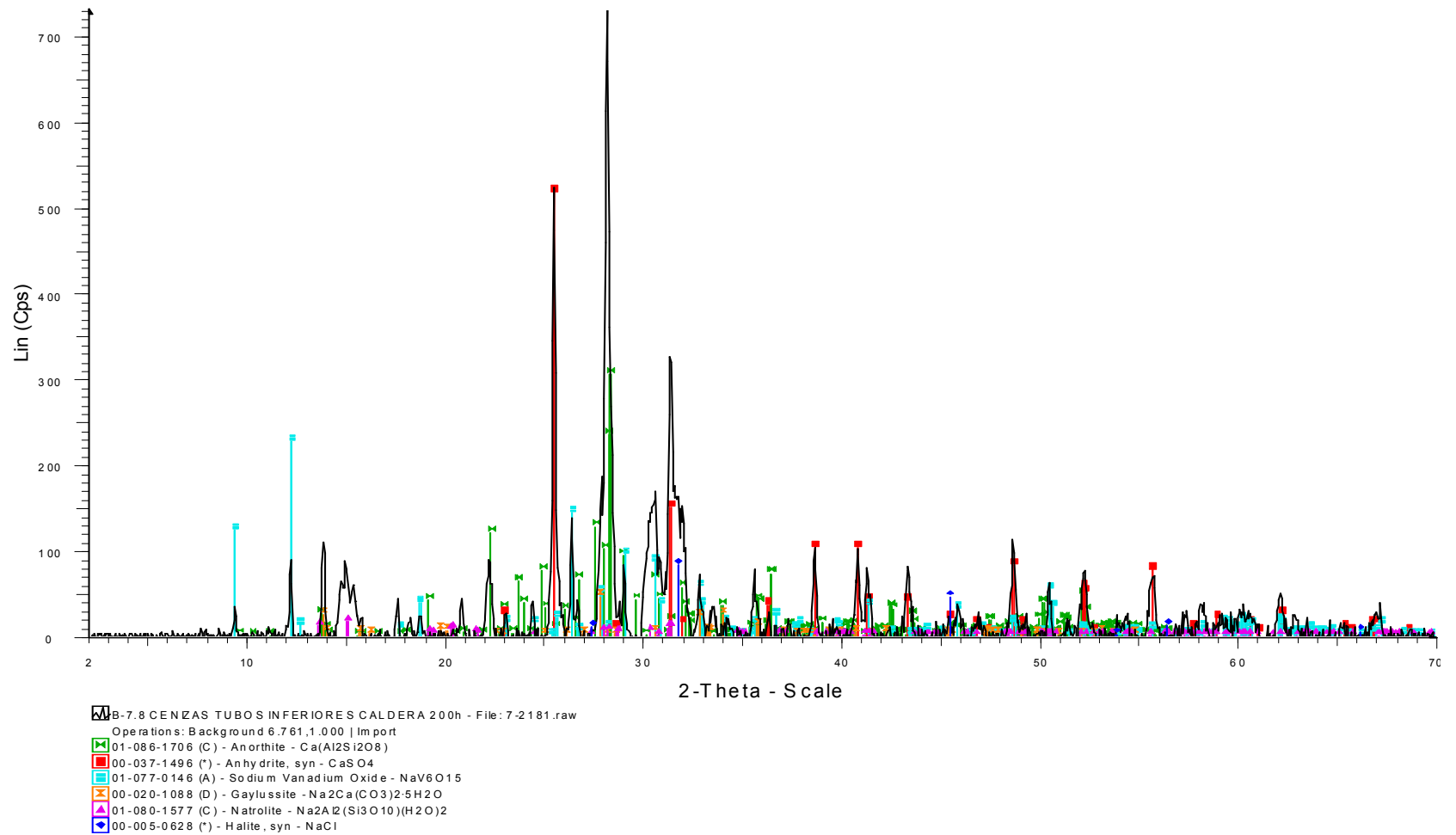
Diffractograma N.5

A-7.8 CENIZAS TUBOS SUPERIORES CALDERA 200h



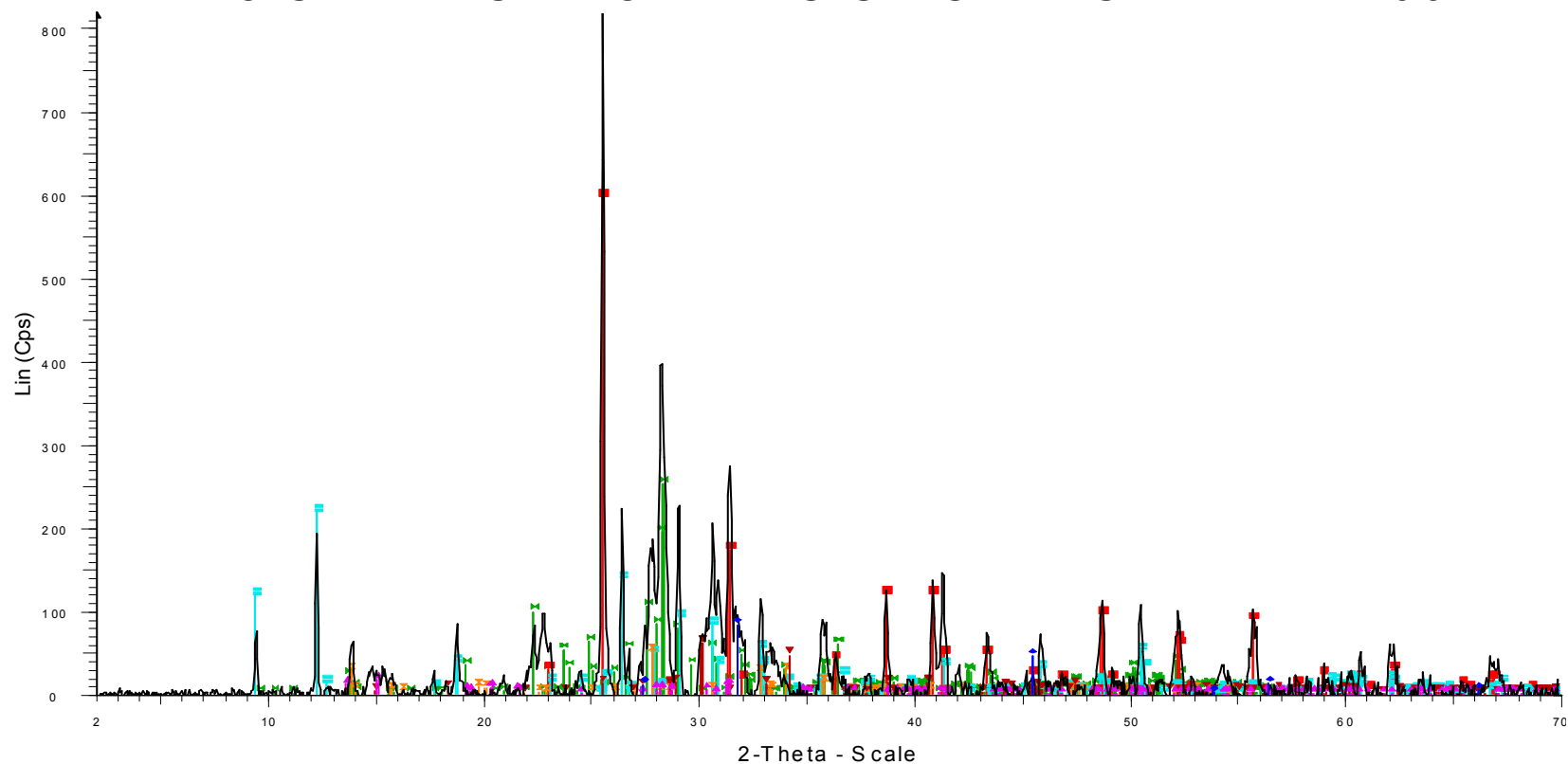
Difractograma N.6

B-7.8 CENIZAS TUBOS INFERIORES CALDERA 200h



Difractograma N.7

A.P-7.8 CENIZAS PROBETAS UBICADAS ARRIBA 200h

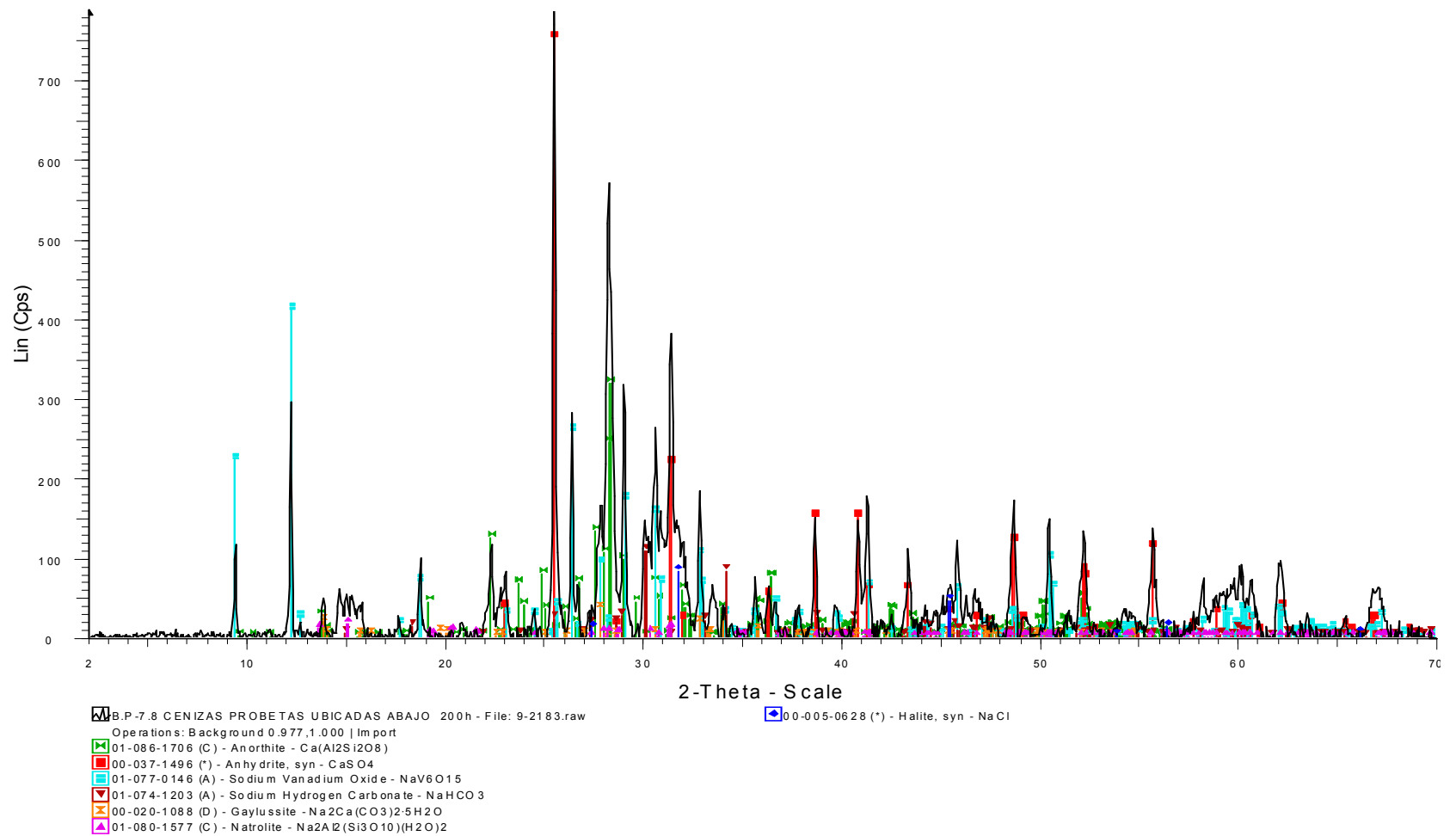


Operations: Background 6.310,1.000 | Import

- 01-086-1706 (C) - Anorthite - Ca(Al₂Si₂O₈)
- 00-037-1496 (*) - Anhydrite, syn - CaSO₄
- 01-077-0146 (A) - Sodium Vanadium Oxide - NaV₆O₁₅
- 00-020-1088 (D) - Gaylussite - Na₂Ca(CO₃)₂·5H₂O
- 01-074-1203 (A) - Sodium Hydrogen Carbonate - NaHCO₃
- 01-080-1577 (C) - Natrolite - Na₂A₂(Si₃O₁₀)(H₂O)₂
- 00-005-0628 (*) - Halite, syn - NaCl

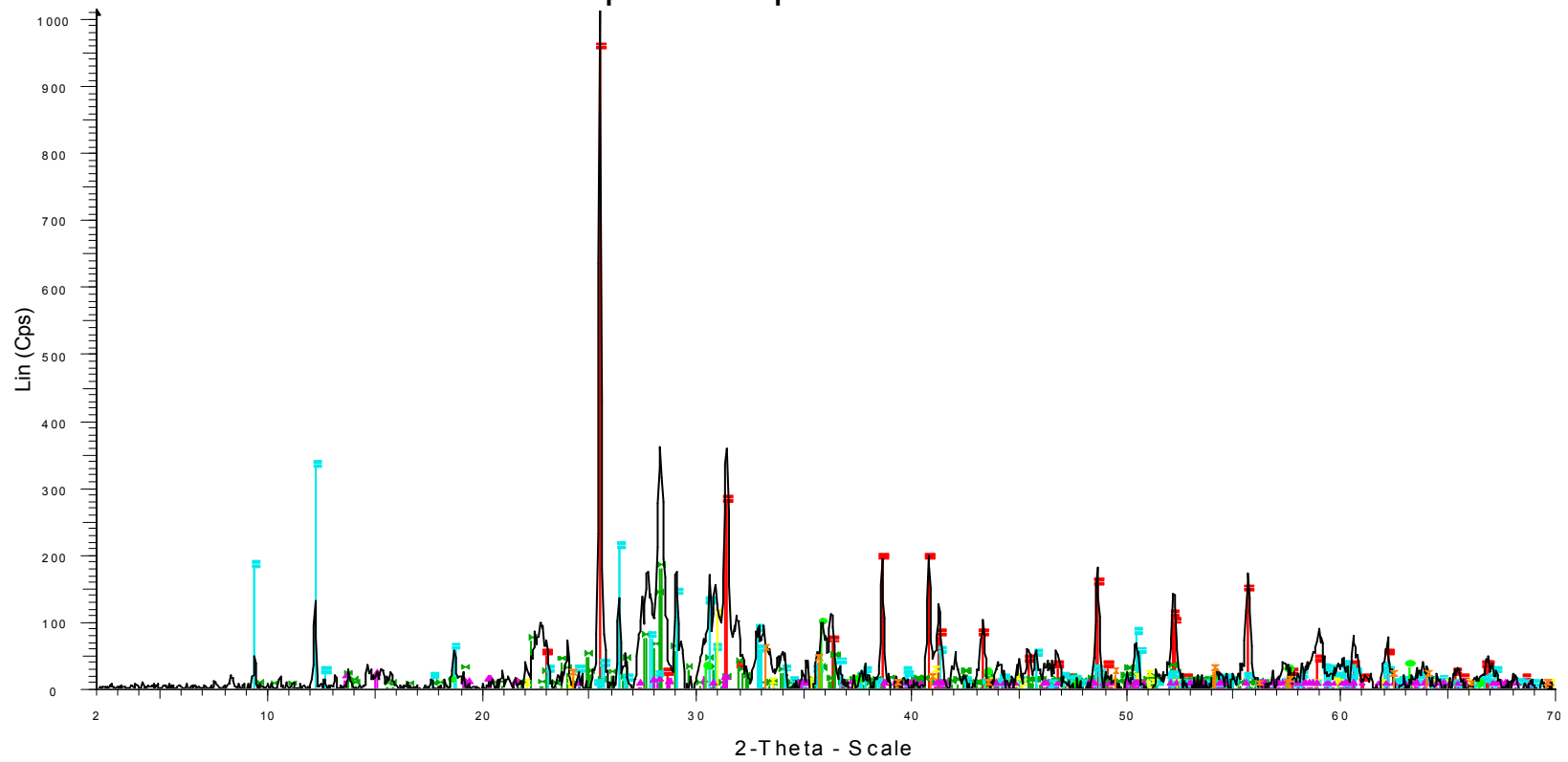
Difractograma N.8

B.P-7.8 CENIZAS PROBETAS UBICADAS ABAJO 200h



Diffractograma N.9

F-7.8 cenizas puerta posterior caldera 200h

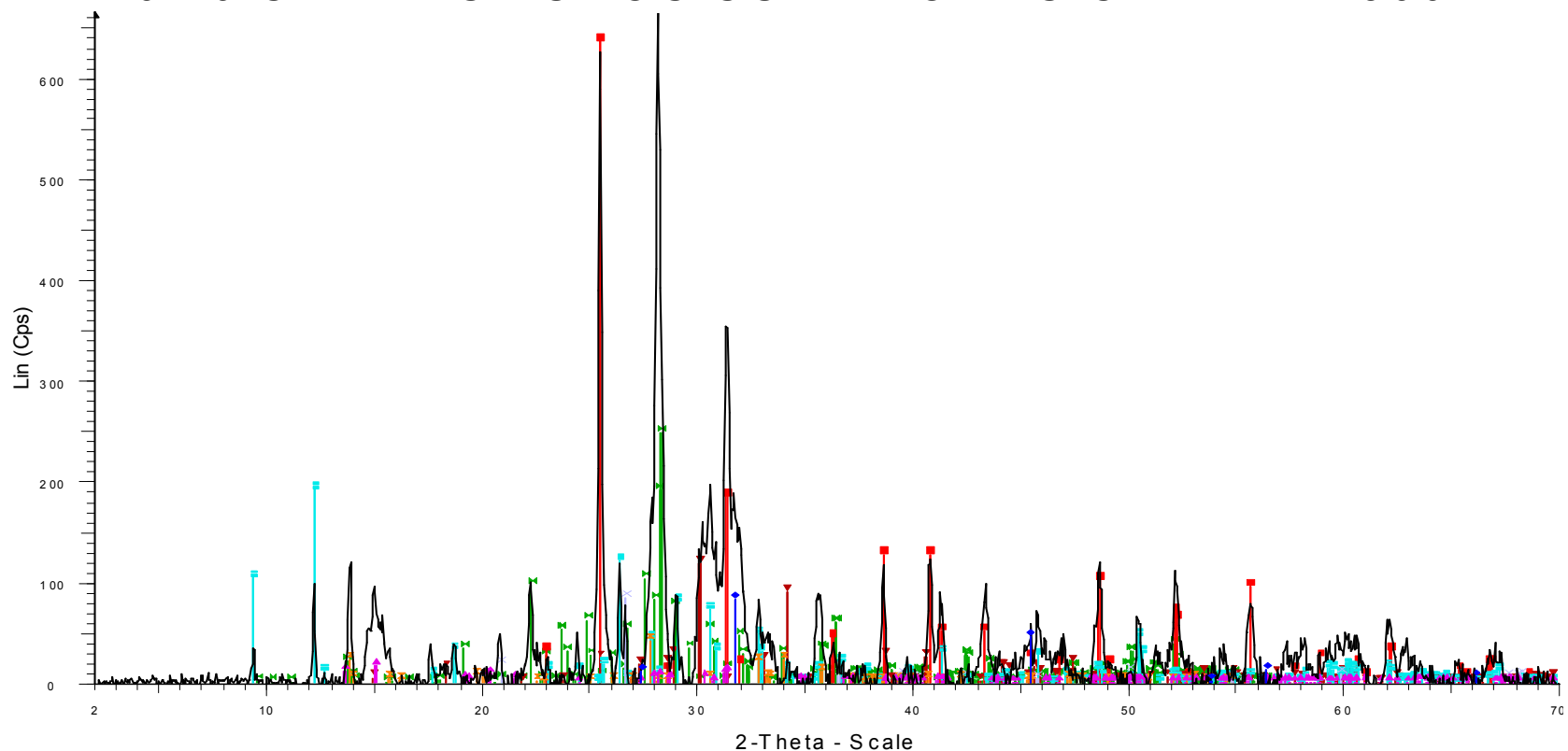


F-7.8 cenizas puerta posterior caldera 200h - File: 10-2184.raw
 Operations: Background 0.977,1.000 | Import

- 00-037-1496 (*) - Anhydrite, syn - CaSO₄
- 01-086-1706 (C) - Anorthite - Ca(Al₂Si₂O₈)
- 01-077-0146 (A) - Sodium Vanadium Oxide - NaV₆O₁₅
- 00-036-0426 (*) - Dolomite - CaMg(CO₃)₂
- 01-080-1577 (C) - Natrolite - Na₂A₂(Si₃O₁₀)(H₂O)₂
- 01-075-0449 (C) - Magnetite - Fe₃O₄
- 01-079-0007 (C) - Hematite - Fe₂O₃

Difractograma N.10

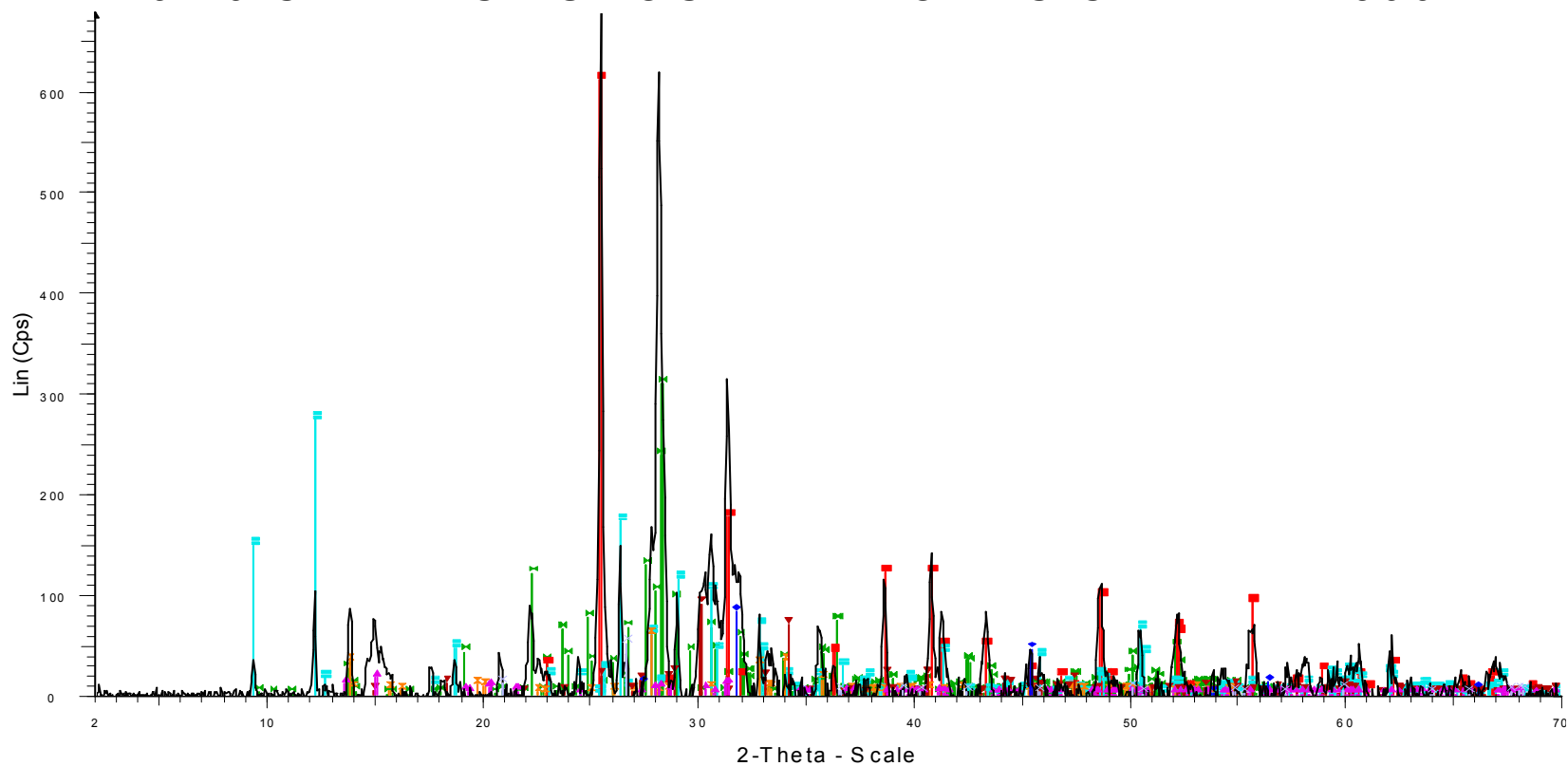
A-9.10 CENIZAS TUBOS SUPERIORES CALDERA 300h



- A-9.10 CENIZAS TUBOS SUPERIORES CALDERA 300h - File: 11-2197.raw
 ▲ 01-080-1577 (C) - Natrolite - Na₂Al₂(Si₃O₁₀)(H₂O)₂
 - 01-086-1706 (C) - Anorthite - Ca(Al₂Si₂O₈)
 ▲ 00-005-0628 (*) - Halite, syn - NaCl
 - 00-037-1496 (*) - Anhydrite, syn - CaSO₄
 - ▼ 01-074-1203 (A) - Sodium Hydrogen Carbonate - NaHCO₃
 - 01-077-0146 (A) - Sodium Vanadium Oxide - NaV₆O₁₅
 - 00-020-1088 (D) - Gaylussite - Na₂Ca(CO₃)₂·5H₂O
 ■ 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂
 - 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂
- Operations: Background 0.977,1.000 | Import

Diffractograma N.11

B-9.10 CENIZAS TUBOS INFERIORES CALDERA 300h

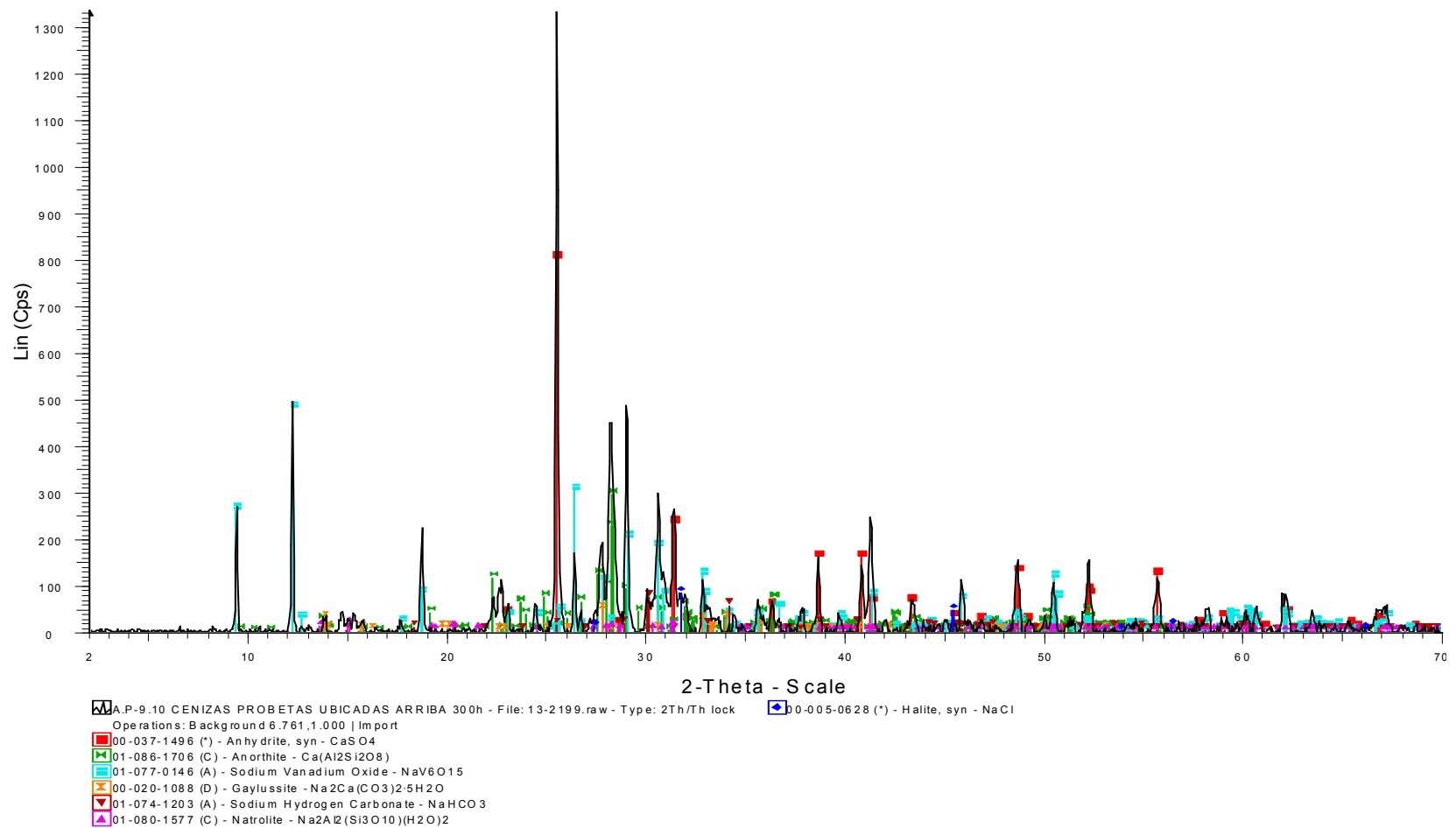


■ B-9.10 CENIZAS TUBOS INFERIORES CALDERA 300h - File: 12-2198.raw
Operations: Background 6.166,1.000 | Import
■ 01-086-1706 (C) - Anorthite - Ca(Al₂Si₂O₈)
■ 00-037-1496 (*) - Anhydrite, syn - CaSO₄
■ 01-077-0146 (A) - Sodium Vanadium Oxide - NaV₆O₁₅
■ 00-020-1088 (D) - Gaylussite - Na₂Ca(CO₃)₂·5H₂O
■ 01-074-1203 (A) - Sodium Hydrogen Carbonate - NaHCO₃
■ 01-080-1577 (C) - Natrolite - Na₂A₂(Si₃O₁₀)(H₂O)₂

■ 00-005-0628 (*) - Halite, syn - NaCl
■ 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂

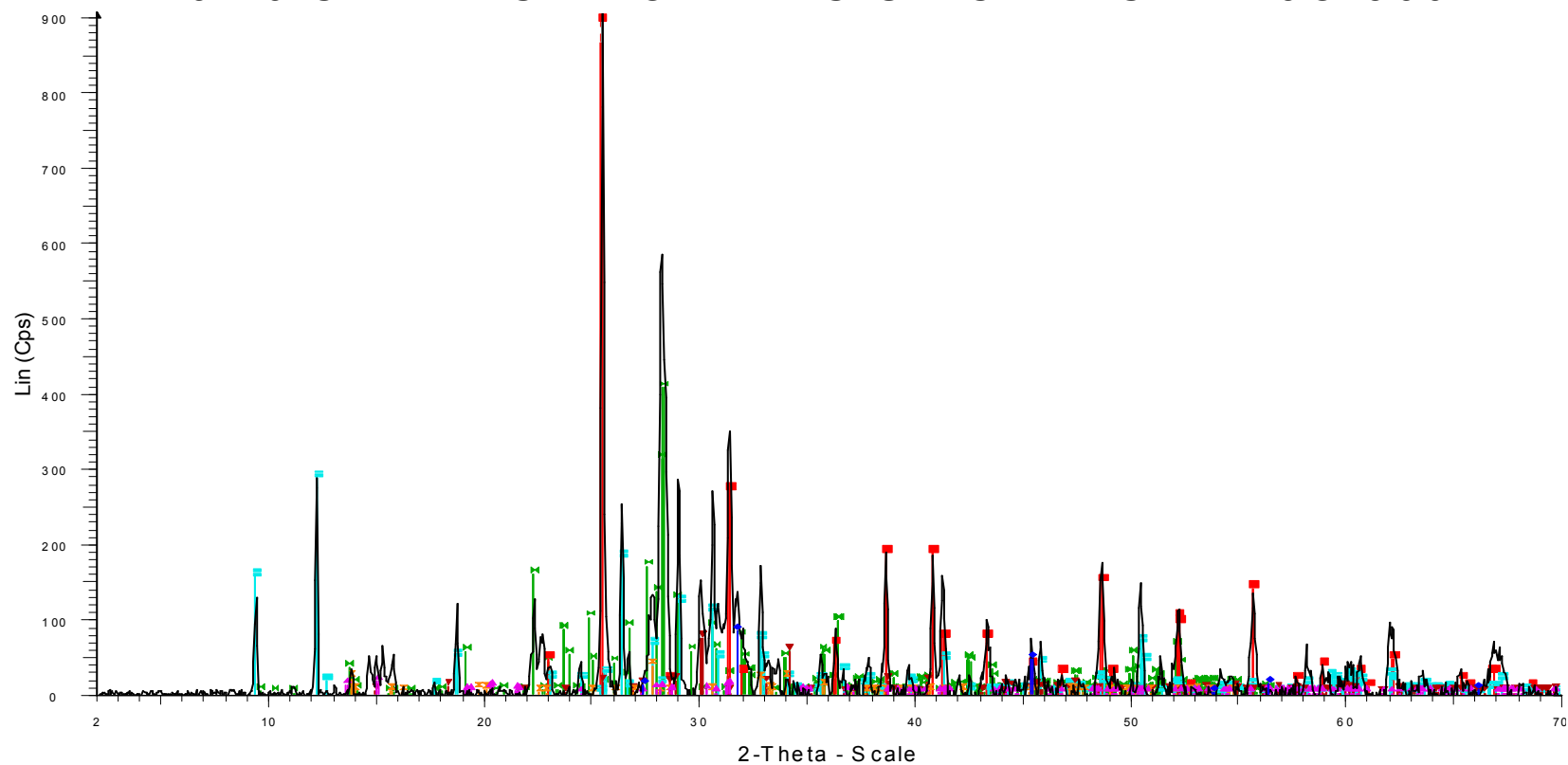
Diffractograma N.12

A.P-9.10 CENIZAS PROBETAS UBICADAS ARRIBA 300h



Diffractograma N.13

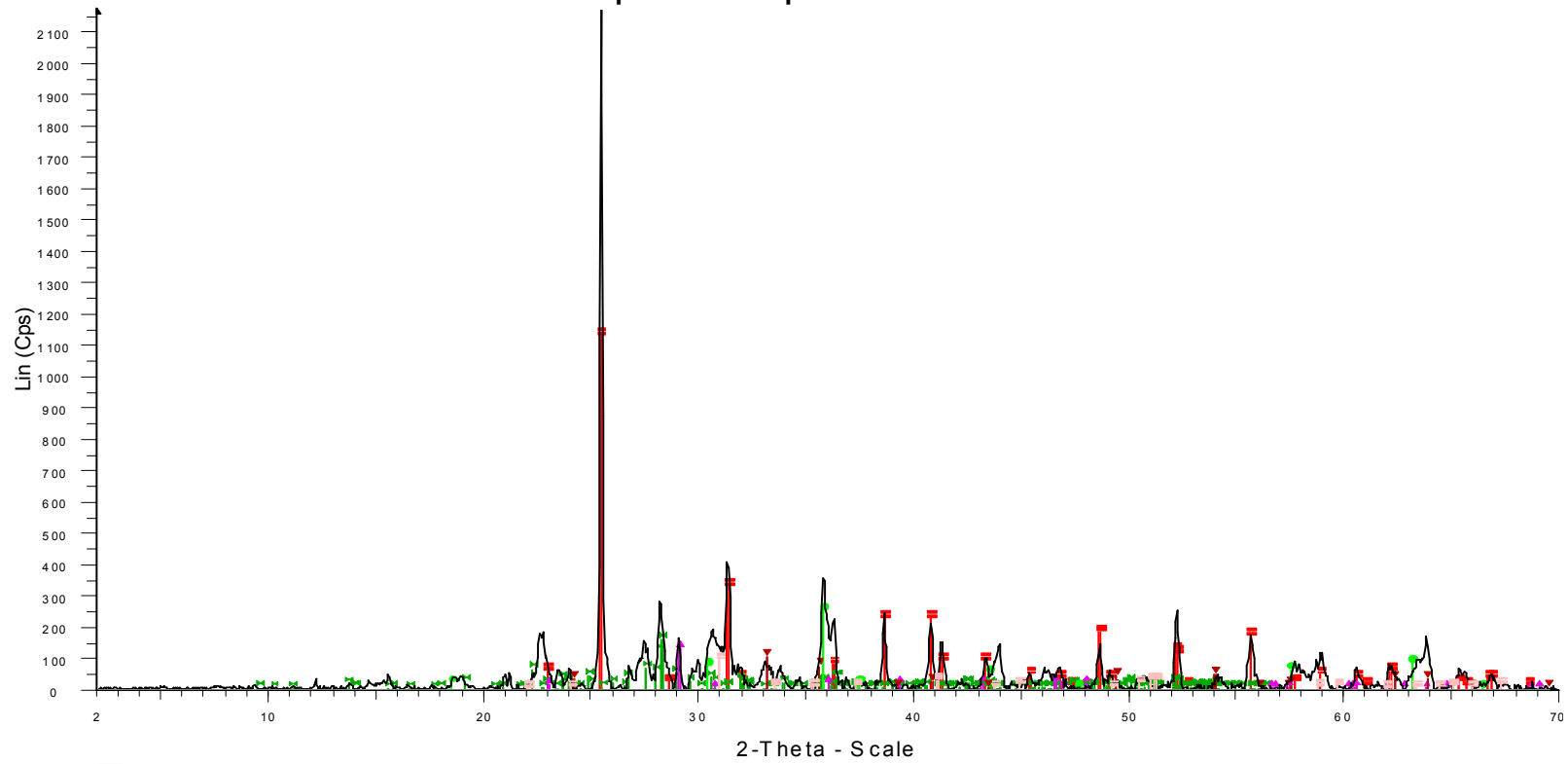
B.P-9.10 CENIZAS PROBETAS UBICADAS ABAJO 300h



- B.P-9.10 CENIZAS PROBETAS UBICADAS ABAJO 300h - File: 14-2200.raw
■ 01-086-1706 (C) - Anorthite - Ca(Al₂Si₂O₈)
■ 00-037-1496 (*) - Anhydrite, syn - CaSO₄
■ 01-077-0146 (A) - Sodium Vanadium Oxide - NaV₆O₁₅
■ 01-074-1203 (A) - Sodium Hydrogen Carbonate - NaHCO₃
■ 00-020-1088 (D) - Gaylussite - Na₂Ca(CO₃)₂·5H₂O
■ 01-080-1577 (C) - Natrolite - Na₂A₂(Si₃O₁₀)(H₂O)₂
■ 00-005-0628 (*) - Halite, syn - NaCl

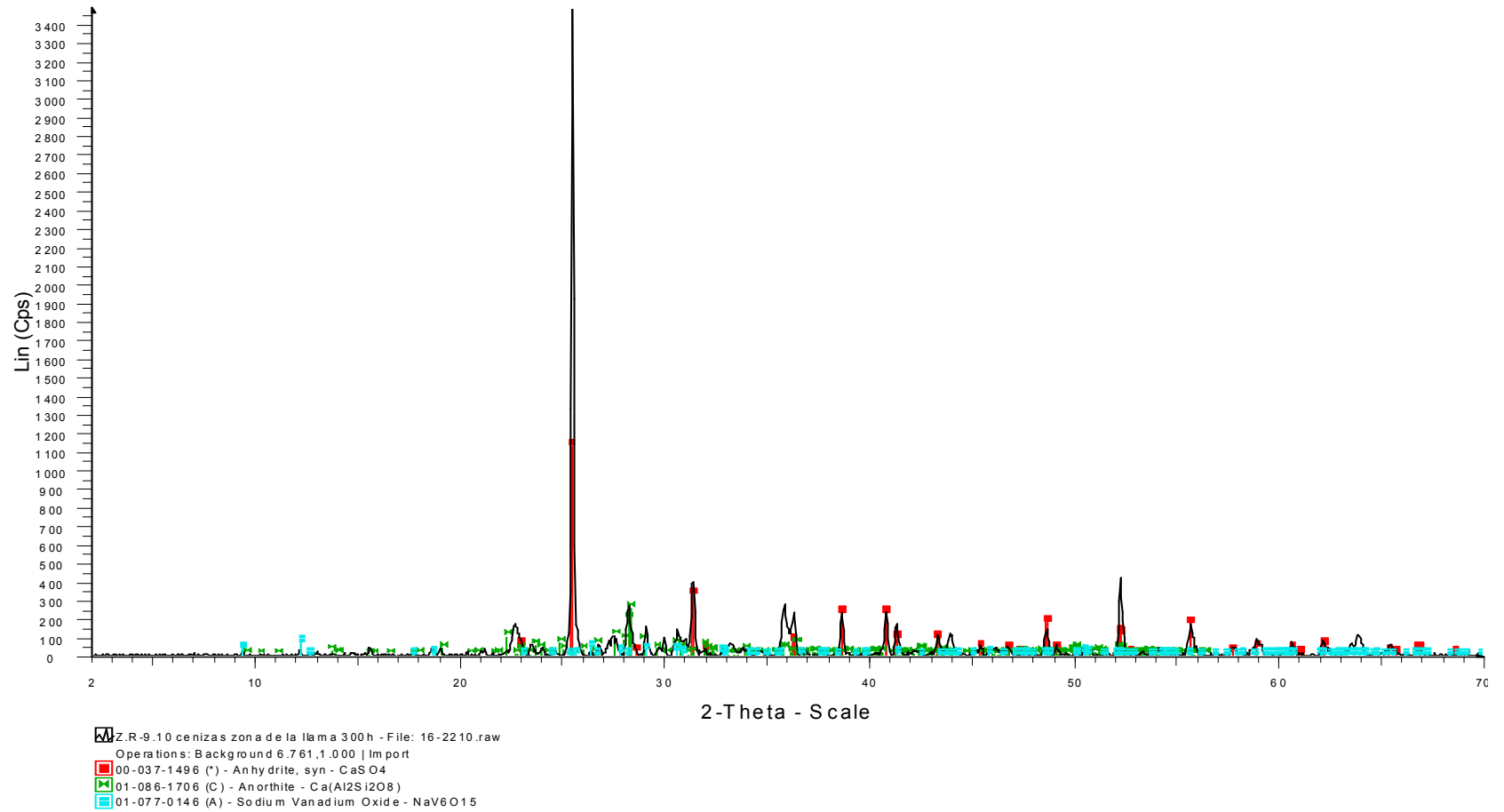
Difractograma N.14

F-9.10 cenizas puerta posterior caldera 300h



Diffractograma N.15

Z.R-9.10 cenizas zona de la llama 300h



Diffractograma N.16



ANEXO 3.

INSTITUTO COLOMBIANO DEL PETROLEO
DIVISIÓN DE SERVICIOS TÉCNICOS Y LABORATORIOS
LABORATORIO DRX

ICP-UST-ID0153-06-086
 Noviembre-2-2006

PARA: JOSÉ ANIBAL SERNA
DE: LABORATORIO DRX.

De acuerdo con las solicitudes Nos. 2330030001-06-10-0047-1 se realizó análisis de Difracción de Rayos X (DRX) a dos muestras, recibidas en el laboratorio el 25 de Octubre de 2006.

IDENTIFICACION LABORATORIO	DESCRIPCION DE LA MUESTRA	ARCHIVO
06131-1	A.P 11-12 Cenizas retiradas de las probetas ubicadas arriba a 500h de exposición	1-2308
06131-2	B.P 11-12 Cenizas retiradas de las probetas ubicadas abajo a 500h de exposición	2-2309

El análisis de óxidos y productos de corrosión se realiza de acuerdo con el PTE 153.007 del manual de procedimientos Técnicos del laboratorio.

Se anexan Difractogramas y tabla con los posibles compuestos presentes en las muestras y su concentración relativa, análisis semicuantitativo, calculada con base a la altura relativa de los picos y las constantes de difracción del sistema DIFRAC PLUS⁵¹.

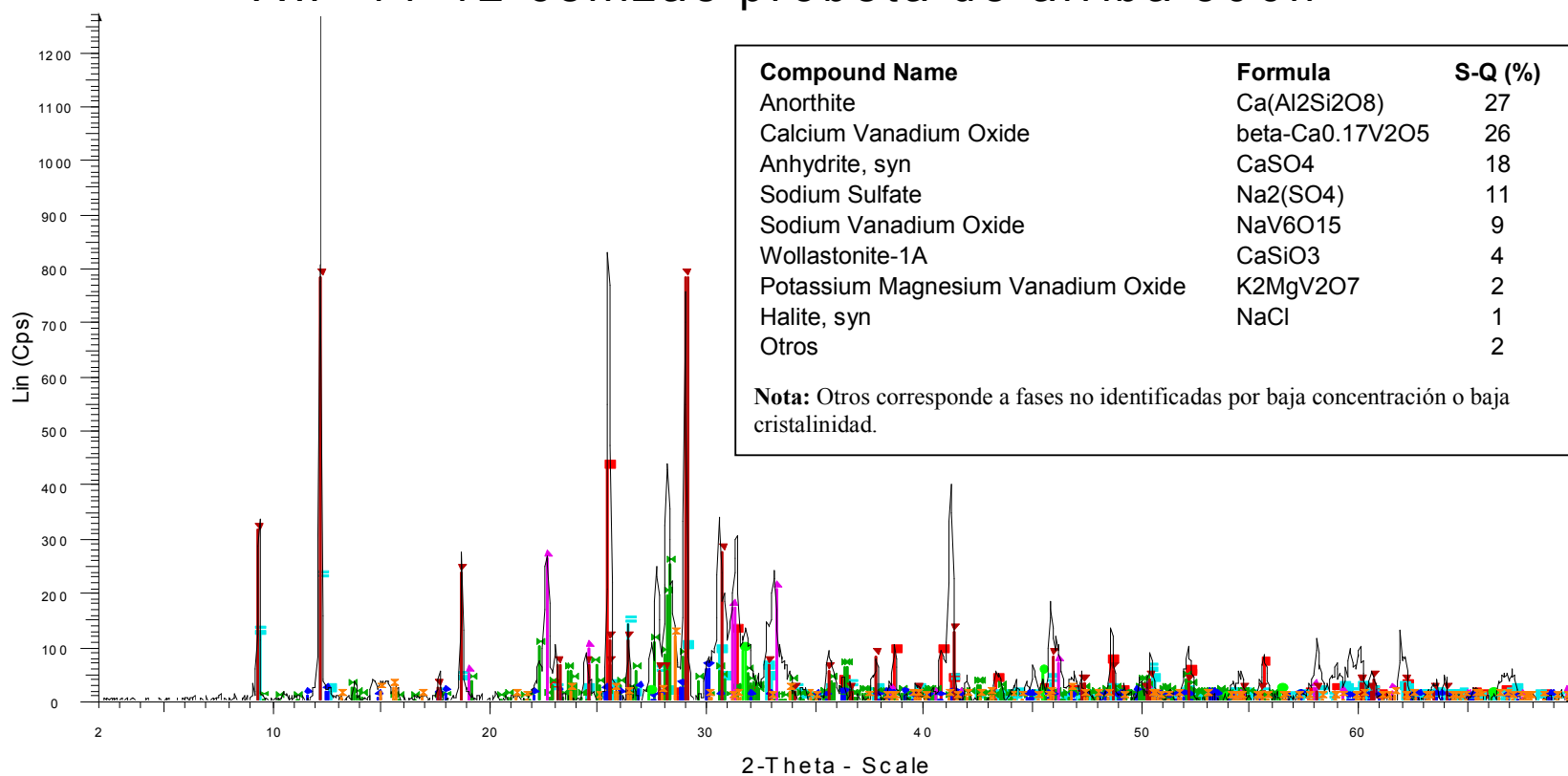
Las muestras presentan como fases predominantes Vanadatos de Calcio, Sodio y potasio que corresponden aproximadamente al 35% en peso. Adicionalmente, estos componentes se encuentran acompañados de Sulfato de Calcio tipo Anhidrita, Feldespatos Cálcidos tipo Anortita y en baja proporción Halita y Silicato de Calcio tipo Wollastonita. (Ver Difractogramas N.1 y 2).

Análisis

CARMEN CECILIA BENAVIDES
Líder Laboratorio DRX - UST

⁵¹ PCPDFWIN versión 2.1, release 2001 database

A.P 11-12 cenizas probeta de arriba 500h



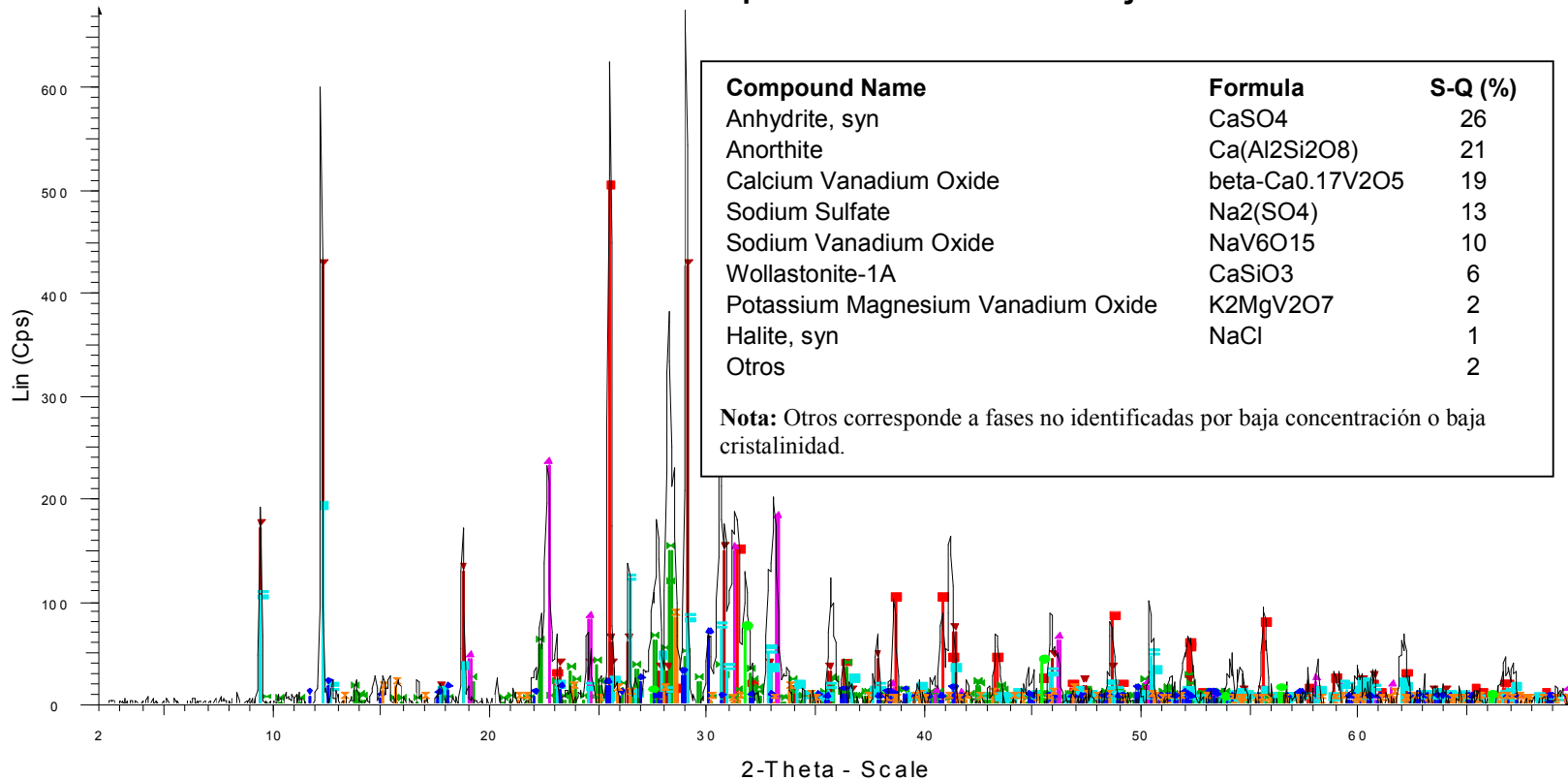
A.P 11-12 cenizas probeta de arriba 500h - File: 1-2308.raw
 Operations: Displacement 0.083 | Background 0.977,1.000 | Import

00-026-1165 (I) - Calcium Vanadium Oxide - beta-Ca_{0.17}V₂O₅
 01-084-1806 (C) - Potassium Magnesium Vanadium Oxide - K₂MgV₂O₇

00-037-1496 (*) - Anhydrite, syn - CaSO₄
 01-077-0146 (A) - Sodium Vanadium Oxide - NaV₆O₁₅
 01-086-1706 (C) - Anorthite - Ca(Al₂Si₂O₈)
 01-086-0800 (C) - Sodium Sulfate - Na₂(SO₄)
 00-042-0550 (C) - Wollastonite-1A - CaSiO₃
 00-005-0628 (*) - Halite, syn - NaCl

Difractograma N.1

B.P 11-12 cenizas probeta de abajo 500h



B.P 11-12 cenizas probeta de abajo 500h - File: 2-2309.raw
 Operations: Displacement 0.125 | Background 6.166,1.000 | Import
 00-037-1496 (*) - Anhydrite, syn - CaSO4
 01-086-1706 (C) - Anorthite - Ca(Al2Si2O8)
 00-026-1165 (I) - Calcium Vanadium Oxide - beta-Ca0.17V2O5
 01-086-0800 (C) - Sodium Sulfate - Na2(SO4)
 01-077-0146 (A) - Sodium Vanadium Oxide - NaV6O15
 00-042-0550 (C) - Wollastonite-1A - CaSiO3
 01-084-1806 (C) - Potassium Magnesium Vanadium Oxide - K2MgV2O7
 00-005-0628 (*) - Halite, syn - NaCl

Difractograma N.2

