

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN INTERNA Y EXTERNA DE LOS TUBOS DEL SOBRECALENTADOR PRIMARIO DE UNA CALDERA DEL CONJUNTO GENERADOR JOSEFA JOAQUINA SÁNCHEZ BASTIDAS

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Iralis V. González G.
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, 2009

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN INTERNA Y EXTERNA DE LOS TUBOS DEL SOBRECALENTADOR PRIMARIO DE UNA CALDERA DEL CONJUNTO GENERADOR JOSEFA JOAQUINA SÁNCHEZ BASTIDAS

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Francisco Yánez
TUTOR INDUSTRIAL: Ing. Lisbeth Palacios

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Iralis V. González G.
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, 2009

Caracas, Mayo de 2009

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Iralis V. González G., titulado:

“Evaluación de la corrosión interna y externa de los tubos del sobrecalentador primario de una caldera del Conjunto Generador Josefa Joaquina Sánchez Bastidas”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.

Prof. Maribel Suárez
Jurado

Prof. Jaime Hernández
Jurado

Prof. Francisco Yáñez
Tutor Académico

DEDICATORIA

Quiero dedicar este Trabajo Especial de Grado y todo lo que culmine esta gran meta conlleva a las personas más importantes de mi vida, a mi mamá, Iraima de González, a mi papá, Luis González, y a mi hermano, Luis Miguel. También a quien ocupa un espacio importante en mi vida en este momento, a mi novio José Adrián.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco antes que todo a Dios y a San Onofre, por darme la fuerza, la paciencia y la inteligencia necesaria para culminar esta importante etapa de mi vida.

A mi mamá, Iraima de González, por apoyarme siempre que lo necesité, por ayudarme a levantarme cada vez que caí, por brindarme su amor estando cerca o lejos y por ser una madre incondicional y única. A mi papá, Luis González, por estar ahí en todo momento, por priorizarme ante cualquier otra cosa y por quererme como ningún otro papá, en definitiva, gracias por sacrificar muchas cosas por mí, son los mejores padres del mundo, ¡los amo! A mi hermano, Luis Miguel, por estar conmigo y ser mi compañero, por haber sido unidos siempre y por ser más que mi hermano, mi mejor amigo, ¡te quiero muchísimo!

A mi novio, José Adrián, por estar a mi lado en los últimos momentos de la carrera, los más importantes, por apoyarme, ayudarme, soportarme y por quererme de la forma en que lo hace, eres un ser humano muy especial, y sin importar lo que nos depare el futuro agradezco a Dios el haberte traído a mi vida, ¡te amo!

A mi abuelita, María Gragirena, por tener los brazos abiertos y brindarme su abrigo y cariño cada vez que lo necesité. A mi tía Elvira, por siempre estar pendiente de mí, ayudarme en todo lo que pudo y por darme siempre el más grande cariño, ¡eres la tía que más quiero! A mis primos Roger, Daniel y Paola, por dedicarme su tiempo, cariño y espacio siempre, y todas las veces que tuve que invadirlos, ¡los quiero mucho!

Al resto de mi familia, mi tío Lothar, mi tía Libia, mis primas Evelyn e Ileana, mis primos Alfonso y Diego, a Yohanna y a Luis Medina, por tendernos su calor familiar a mi hermano y a mí al mudarnos, y en especial a mi primo Luis Enrique, por ser como nuestro hermano mayor y estar incondicionalmente para nosotros con su afecto,

su buen humor y sobre todo, por darnos un lugar especial en su vida, ¡eres el mejor primate, te quiero!

A la Electricidad de Caracas, por darme la oportunidad de formar parte de su grupo de trabajo, en especial a mi tío, y Líder de Equipo en Tocoa, T.S.U. José Manuel González por todo su apoyo, espero hacerlo sentir orgulloso con este trabajo. También al Ing. Julián Gonzalo, por la confianza y la oportunidad de ingreso, al T.S.U. Daniel Morales por su apoyo, a la Ing. Lisbeth Palacios y especialmente al T.S.U. Neil Carrero, por su dedicación y por haber emprendido este camino conmigo. También a Orson Ledezma, quien compartió sus conocimientos conmigo y me guió en la parte inicial de este trabajo y en la pasantía Industrial.

A mis mejores amigas, Eyra, mi gemela, Dulcy, Ronny, Carla, Betsy, Karem, por formar parte especial de mi vida, ser incondicionales y estar ahí cuando las necesito. Tienen un lugar especial en mi corazón. A mis amigos, especialmente a Mon, por abrirme las puertas de su casa las veces que fue necesario, y las que no, y brindarme su amistad. A Luis Miguel, David, Neglin, Jonamet, Ana María, Daniel R., Nela, Alicia, Hussein, Laurent, Taslim, Yankee, Nacho, Tupa, Jesús E., Puchi, Carlitos, Bambam, Omaira, Noraima, Liz, Patricia, Néstor, Luis Sanoja, Alberto, Channiel, Analis, Alicia E., Pedro, Manuel, Osmary, Adrián, Cristina, Alfonso, Carlos García, gracias por los buenos momentos, espero no olvidar a nadie.

A mi tutor, Prof. Francisco Yáñez, por su disposición, su cariño y toda su ayuda incondicional, a la Profa. Maribel Suárez, por dedicar su tiempo a guiarme en este trabajo y a formar parte de él, al Prof. Narciso Pérez, por su ayuda desinteresada e invaluable, a los profesores de la Escuela de Ingeniería Química que contribuyeron a mi formación como profesional, y a la Universidad Central de Venezuela, por abrir sus puertas para mí, formarme como profesional y permitirme cumplir mi sueño de graduarme bajo las Nubes de Calder.

González G., Iralis V.

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN INTERNA Y EXTERNA DE
LOS TUBOS DEL SOBRECALENTADOR PRIMARIO DE UNA
CALDERA DEL CONJUNTO GENERADOR JOSEFA JOAQUINA
SÁNCHEZ BASTIDAS**

**Tutor Académico: Prof. Francisco Yanez. Tutor Industrial: Ing. Lisbeth
Palacios. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería
Química. Año 2009, 97 p.**

Palabras Claves: Corrosión, combustión, calderas de vapor acuatubulares, azufre, vanadio.

La generación de energía es uno de los factores más importantes en el desarrollo de una sociedad. La de mayor uso es la electricidad. Particularmente en nuestro país se obtiene vía hidroeléctrica y vía centrales eléctricas, donde se aplica la combustión de un combustible pesado, para generar vapor y producir energía mecánica; la cual, se convierte luego en energía eléctrica.

Uno de los principales problemas que presentan dichas plantas es la falla de los tubos de sus calderas por efectos de la corrosión, que puede producirse por diversos factores. Es por ello que el principal objetivo de este trabajo estuvo enfocado en evaluar los factores que participan en el proceso de combustión de una caldera del Conjunto Generador Josefa Joaquina Sánchez Bastidas, y que pueden ser los causantes de los problemas de corrosión que se presentan en los tubos del sobrecalentador primario. Para ello, se realizaron caracterizaciones al material a través de análisis químico, Microscopía Electrónica de Barrido con EDX y curvas de polarización, caracterizaciones a los factores externos a los tubos, como lo son el combustible líquido (fuel oil n° 6), el combustible gaseoso (gas natural) y los aditivos (el usado antiguamente por la empresa y el nuevo), así como también se caracterizó el fluido que circula por el interior de los tubos; el cual, es vapor sobrecalentado. Adicionalmente, se analizó químicamente y superficialmente el material sin uso, para comprobar que cumple las especificaciones.

En el estudio de la superficie externa de los tubos y de los gases de combustión se comprobó la presencia elevada de azufre, cuyo origen está en el combustible y que resulta la principal causa de fallas en los tubos por corrosión. Se deduce también que el vanadio se quema completamente en la combustión, por lo que no se adhiere a los tubos. Se obtuvo que el combustible gaseoso no presentó anomalías en su composición, y que el cromatógrafo de la empresa funciona correctamente y finalmente se verificó que el aditivo más conveniente para el sistema es el que está en uso en la actualidad.

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I- Consideraciones Generales	3
I.1 Planteamiento del Problema	3
I.2 Objetivos	5
I.2.1 General	5
I.2.2 Específicos	5
CAPÍTULO II- Marco Teórico	6
II.1 Ciclo Rankine	6
II.1.1 Desviación de los ciclos de potencia de vapor real respecto de los idealizados	8
II.1.2 Incremento de la eficiencia del ciclo Rankine	8
II.1.3 Ciclo ideal Rankine de Recalentamiento y Sobrecalentam.	9
II.1.4 Ciclo ideal Rankine Regenerativo	10
II.1.5 Ciclo de Generación de Ampliación Tancoa	11
II.2 Calderas o Generadores de Vapor	13
II.2.1 Bloques de componentes de un Generador de Vapor	15
II.2.2 Clasificación de los tipos de calderas	16
II.2.2.1 Según su modo de operación	16
II.2.2.2 Según la naturaleza de los servicios prestados	17
II.2.2.3 Según el tipo de construcción	17
II.2.2.4 Según el sistema de aplicación	17
II.2.3 Sobrecalentadores	19
II.3 Problemas que se presentan en las calderas y que pueden generar corrosión	20
II.3.1 Formación de Depósitos Internos	21
II.3.2 Formación de Depósitos de Ceniza (Escorificación)	21

II.4 Corrosión en Calderas	22
II.4.1 Sobrecalentamiento de larga duración	23
II.4.2 Sobrecalentamiento de corta duración	24
II.4.3 Corrosión por ceniza de combustóleo	25
II.4.4 Corrosión por ceniza de carbón	25
II.4.5 Corrosión del lado del hogar de la pantalla de agua	26
II.4.6 Corrosión en el extremo frío durante el servicio	26
II.4.7 Corrosión en el punto de rocío durante los períodos de inactividad	27
II.4.8 Agrietamiento por fatiga con corrosión	27
II.4.9 Agrietamiento por esfuerzo con corrosión	27
II.4.10 Erosión	28
II.5 Combustibles	28
II.6 Inhibidores que se emplean con los combustibles	31
II.7 Ensayos que se realizan para detectar corrosión	34
II.7.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	34
II.7.1.1 Tipos de muestras que son analizables en MEB	35
II.7.1.2 Componentes del MEB	35
II.7.1.3 Tipos de señales: información	36
II.7.1.4 Microanálisis EDX en MEB	36
II.7.1.4.1 Ventajas y limitaciones del Microanálisis EDX en MEB	36
II.7.2 Espectroscopía de Absorción Atómica (AA)	37
II.7.3 Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES)	39
II.7.4 Análisis de Polarización	40
II.7.4.1 Polarización	41
II.7.4.2 Curvas de Polarización	41

CAPÍTULO III-Marco Metodológico	46
Procedimiento experimental	47
III.1 Análisis de los componentes del material de los tubos, de su estructura, de los depósitos externos e internos y de su comportamiento electroquímico	47
III.1.1 Espectroscopía de Absorción Atómica	47
III.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido con EDX	47
III.2 Estudio del comportamiento electroquímico del material	49
III.2.1 Curvas de polarización	49
III.3 Estudio del medio al que se encuentra expuesto el material, lado externo	49
III.3.1 Análisis del combustible líquido por Espectroscopía de Absorción Atómica	49
III.3.2 Estudio del gas natural por Cromatografía de gases	51
III.3.3 Análisis de los gases de combustión	51
III.3.4 Análisis de los aditivos por Espectroscopía de Absorción Atómica	53
III.4 Estudio del medio al que se encuentra expuesto el material, lado interno	53
III.4.1 Espectroscopía de Emisión con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES)	53
CAPÍTULO IV-Resultados y análisis	57
IV.1 Análisis de la estadística de fallas de los tubos del sobrecalentador primario de la Unidad n° 9	57
IV.2 Caracterización del material de los tubos	59
IV.2.1 Análisis químico por Espectroscopía de Absorción Atómica	59
IV.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido con EDX	60
IV.2.3 Curvas de Polarización	73

IV.3 Caracterización de los elementos externos que rodean al material	75
IV.3.1 Análisis del combustible líquido (fuel oil nº6) por Espectroscopía de Absorción Atómica	75
IV.3.2 Análisis del combustible gas natural	77
IV.3.3 Análisis de los gases de combustión	80
IV.3.4 Análisis de los aditivos	82
IV.4 Caracterización del elemento presente en la parte interna del material	84
IV.4.1 Espectroscopía de Emisión con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES) al condensado del vapor sobrecalentado	84
CONCLUSIONES	88
RECOMENDACIONES	92
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
APÉNDICE	96

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla n° 1 Temperaturas de tolerancia de aceros	24
Tabla n° 2 Clasificación de los combustibles industriales	29
Tabla n° 3 Calor de combustión de combustibles líquidos	30
Tabla n° 4 Tipos de aditivos existentes y sus principales características	32
Tabla n° 5 Ventajas y desventajas del microanálisis EDX en microscopía electrónica de barrido (MEB)	37
Tabla n° 6 Resumen de las técnicas de caracterización a emplear en el Trabajo Especial de Grado	44
Tabla n° 7 Estadística de fallas de los serpentines y tubos del sobrecalentador primario de la Unidad n° 9, C.G.J.J.S.B.	57
Tabla n° 8 Contenido de metales en los tubos de acero ferrítico A-213 T22 por Espectroscopía de Absorción Atómica	59
Tabla n° 9 Datos obtenidos al generar las curvas de polarización para los aditivos A y B	74
Tabla n° 10 Contenido de metales en el combustible por Espectroscopía de Absorción Atómica	75
Tabla n° 11 Comparación de las composiciones del gas natural obtenidas con el cromatógrafo y las composiciones teóricas	77
Tabla n° 12 Poder Calorífico del gas natural dado por cromatografía de gases y por análisis químico realizado por FUNDATEC	79
Tabla n° 13 Comparación del poder calorífico del gas natural con respecto a la composición de dióxido de carbono presente	80
Tabla n° 14 Resultados obtenidos en el estudio de los gases de combustión de la chimenea de la Unidad n° 9 del C.G.J.J.S.B.	81
Tabla n° 15 Contenido de Magnesio determinado en los aditivos A y B por Espectroscopía de Absorción Atómica	83
Tabla n° 16 Concentración de metales presentes en el condensado del vapor sobrecalentado que circula por la parte interna de los tubos del	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura n° 1 El ciclo Rankine ideal simple	7
Figura n° 2 El ciclo Rankine ideal regenerativo con un calentador abierto de agua de alimentación	10
Figura n° 3 Ciclo Rankine de Ampliación Taca, Unidades 7, 8 y 9	12
Figura n° 4 Bloques de componentes de un generador de vapor	15
Figura n° 5 Componentes de un gran generador de vapor	19
Figura n° 6 Esfuerzo en el punto de fluencia de acero simple al carbono como función de la temperatura	23
Figura n° 7 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	35
Figura n° 8 Componentes de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica	38
Figura n° 9 Curvas de polarización anódica	42
Figura n° 10 Curvas de polarización catódica	43
Figura n° 11 Estudio de los componentes del material de los tubos, de su estructura, de los depósitos externos y de su comportamiento	55
Figura n° 12 Análisis del combustible y de los aditivos	56
Figura n° 13 Estudio del medio al que se encuentra expuesto el material internamente y del gas natural	56
Figura n° 14 Fotomicrografía de la muestra n° 1, tubo de acero ferrítico nuevo a 100 μm	61
Figura n° 15 Fotomicrografía de la muestra n° 1, tubo de acero ferrítico nuevo a 10 μm	61
Figura n° 16 Fotomicrografía de la muestra n° 1, tubo de acero ferrítico nuevo a 100 μm	62
Figura n° 17 Fotomicrografía de la muestra n° 1, tubo de acero ferrítico nuevo a 20 μm	62
Figura n° 18 Espectro de la muestra n° 1, tubo de acero ferrítico nuevo	63
Figura n° 19 Fotomicrografía de la muestra n° 1, tubo de acero ferrítico nuevo a 10 μm	63

Figura n° 20 Fotomicrografía de la muestra n° 2, tubo de acero ferrítico usado parte externa (depósitos) a 10 μm	65
Figura n° 21 Espectro de la muestra n° 2, tubo de acero ferrítico usado parte externa (escoria)	65
Figura n° 22 Esquema de la caldera con las temperaturas aproximadas de cada zona	68
Figura n° 23 Esquema de la caldera donde se muestra la ubicación del tubo del sobrecalentador primario estudiado en este Trabajo Especial de Grado	69
Figura n° 24 Detalle de la ubicación del tubo del sobrecalentador primario analizado en este Trabajo Especial de Grado (tubo n° 4, serpentín n° 10)	70
Figura n° 25 Falla presentada en el tubo del sobrecalentador primario estudiado en el presente Trabajo Especial de Grado (tubo n° 4, serpentín n° 10)	71
Figura n° 26 Fotomicrografía de la muestra n° 3, tubo de acero ferrítico usado parte interna, a 100 μm	72
Figura n° 27 Espectro de la muestra n° 3, tubo de acero ferrítico usado, parte interna	72
Figura n° 28 Curva de polarización del material empleando los aditivos A y B	73
Figura n° 29 Combustible líquido, fuel oil n° 6 caracterizado	76
Figura n° 30 Cromatograma obtenido en línea del gas natural empleado por el C.G.J.J.S.B. para el 4 de abril de 2009	78
Figura n° 31 Detalle de la parte interna de un tubo del sobrecalentador primario	85
Figura n° 32 Diagrama Causa-Efecto	87

INTRODUCCIÓN

La electricidad es una de las principales fuentes de energía que se utiliza en el estilo de vida moderno, donde el uso de artefactos eléctricos y medios de comunicación son imprescindibles en el quehacer diario del ciudadano actual. La energía eléctrica se obtiene a través de las centrales eléctricas, que utilizan la energía del agua, viento, de los combustibles fósiles (gas, carbón y petróleo) y nucleares. La principal fuente de generación eléctrica en Venezuela es la hidroeléctrica, donde se utiliza la fuerza del agua como principal medio para generar electricidad.

El desarrollo de la industria y el uso de combustibles, en especial el petróleo, han cambiado la composición de la atmósfera de los centros industriales y de los grandes conglomerados urbanos, tornándola más corrosiva. Si bien la corrosión como fuerza destructiva ha existido siempre, no se le ha prestado la debida atención hasta los tiempos modernos, con el avance de la tecnología, pues constituye una de las pérdidas económicas más grandes de la civilización moderna.

En el proceso de producción de electricidad empleando combustibles fósiles, es muy importante la preservación en buen estado y el correcto funcionamiento de la caldera, la cual constituye una parte esencial en el ciclo de generación de vapor. El flujo térmico en una caldera puede aceptar la eficiencia de la operación y puede producir problemas de recalentamiento, como cuando se deja o permite que se acumulen capas de incrustación en los tubos, lo que deriva en una menor obtención de vapor para la producción de energía.

La combustión que se lleva a cabo en una caldera que emplea un combustible fósil, como el fuel oil nº 6, acarrea la formación de ceniza y escoriación mediante la reacción química del oxígeno con los elementos químicos del combustible. A medida que los productos de combustión se enfrían por las diferencias de temperaturas existentes en las diversas partes del generador de vapor, cambian de

estado e interactúan para formar nuevas familias de compuestos y complejos, los cuales pueden tener temperaturas de fusión más bajas que las de las sustancias a partir de las cuales se formaron. La presencia de estas sustancias puede ser la causa de las dificultades con la corrosión en el lado del hogar de la caldera, como las paredes de tubos de la caldera y el sobrecalentador.

El objetivo general de este estudio es analizar la influencia de los diversos elementos que participan en la combustión de una caldera del Conjunto Generador Josefa Joaquina Sánchez Bastidas, y que pueden tener preponderancia en la corrosión interna y externa de los tubos del sobrecalentador primario de la misma, para conocer el más influyente y tomar medidas preventivas y correctivas con respecto a la operatividad de la caldera, lo que contribuirá, según las recomendaciones dadas y las medidas que se tomen, a disminuir los costos y las fallas de los tubos derivadas de la corrosión en la sección del sobrecalentador primario de la Unidad N° 9, y que puede ser extrapolado a las otras Unidades pertenecientes al Conjunto Generador.

CAPÍTULO I

CONSIDERACIONES GENERALES

1.1 Planteamiento del Problema

La energía es lo que promueve el desarrollo de un país; por eso la generación de la misma es un factor de vital importancia en el crecimiento de una nación. En Venezuela existen diversas compañías que poseen plantas termoeléctricas, que a través de la combustión de un combustible pesado y de la generación de vapor mueven los equipos generadores que producen electricidad. El Conjunto Generador Josefa Joaquina Sánchez Bastidas (C.G.J.J.S.B.) es una de esas plantas termoeléctricas, que se encarga de generar energía eléctrica diariamente para la zona correspondiente a La Gran Caracas.

En general, el corazón del sistema en el C.G.J.J.S.B. lo representa la caldera; que es un recipiente cerrado a presión en el que se calienta un fluido para uso externo del mismo por aplicación directa del calor resultante de la combustión de un combustible (Kohan, L. 2000). Entre los problemas más frecuentes en el funcionamiento de la caldera se destaca la corrosión por altas temperaturas, que constituye un fenómeno presente en los compuestos de vanadio, carbonato de sodio, azufre y otros compuestos contenidos en el petróleo combustible, que quedan en ceniza como componentes corrosivos; mientras que restos que se acumulan adhiriéndose al sobrecalentador, al recalentador y a sus monturas, como la parte de alta temperatura de la caldera, ocasionan un gravísimo desgaste por corrosión, el cual es llamado ataque del vanadio (Manual Mitsubishi, 1978), y que trae como consecuencia la disminución de la eficiencia de la caldera, por lo que genera a su vez gastos para el reemplazo de las piezas corroídas.

En la actualidad se emplea un aditivo que se inyecta en el sistema para evitar la corrosión por alta temperatura y disminuir el ataque al vanadio; estos contienen compuestos de magnesio o calcio que entran al horno para hacer que reaccionen con el vanadio y aumente su punto de fusión (Manual Mitsubishi, 1978). Sin embargo, no

se ha determinado claramente cuales son los factores que intervienen en la corrosión. El estudio de estos factores ayudaría a disminuir los costos y aumentaría la eficiencia, ya que se podrían implementar acciones preventivas para evitar que este tipo de problemas se presenten en el sistema con la misma frecuencia.

Bajo este margen de ideas, este Trabajo Especial de Grado, tiene como objeto analizar la influencia de los elementos que participan en el proceso de combustión como el aditivo, el combustible y el gas, y que pueden tener vinculación con la corrosión interna y externa de los tubos del sobrecalentador primario de una caldera del Conjunto Generador Josefa Joaquina Sánchez Bastidas, Tocoa.

I.2 Objetivos**I.2.1 General:**

Determinar las principales causas asociadas al fenómeno de combustión que generan corrosión interna y externa en los tubos del sobrecalentador primario de la caldera de la Unidad N° 9 perteneciente al Conjunto Generador Josefa Joaquina Sánchez Bastidas.

I.2.2 Específicos:

- Analizar los elementos presentes en los tubos del sobrecalentador primario de la caldera de la Unidad N° 9 vía Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) y Espectroscopía de Absorción Atómica.
- Estudiar el comportamiento electroquímico del material realizando un análisis de las Curvas de Polarización.
- Evaluar y analizar el combustible y sus impurezas mediante la caracterización del mismo, a través del estudio de sus principales componentes.
- Estudiar la influencia del aditivo empleado en la actualidad y el usado anteriormente por la empresa, a partir de la caracterización del mismo.
- Evaluar los elementos presentes en el gas natural a través de una Cromatografía de Gases.
- Analizar las posibles impurezas contenidas en el vapor sobrecalentado mediante una Espectroscopía de Emisión con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES).
- Identificar el tipo de corrosión que ocurre en la parte interna y externa de los tubos del sobrecalentador primario de la caldera.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presenta la revisión bibliográfica realizada para comprender las bases teóricas relacionadas con el problema de corrosión externa que se presenta en los tubos del sobrecalentador primario de la caldera del Conjunto Generador Josefa Joaquina Sánchez Bastidas (C.G.J.J.S.B.).

La mencionada investigación teórica consta de seis secciones, que principalmente contienen temas relacionados al Ciclo Rankine, Calderas, Corrosión y sus tipos en Calderas, Combustibles, los Inhibidores que se emplean y las Técnicas empleadas en el estudio de la Corrosión.

II.1. CICLO RANKINE

La generación eléctrica puede llevarse a cabo de diversas maneras, las principales aprovechan los movimientos rotatorios originados por corrientes de agua o viento, o por un ciclo termodinámico, para generar corriente alterna. En un ciclo termodinámico, mejor conocido como ciclo Rankine, se calienta un fluido y se logra que realice el trabajo necesario para mover una turbina o un motor. (García, 2004).

El ciclo ideal Rankine para las plantas de potencia de vapor, está compuesto por los siguientes cuatro procesos:

1. Compresión isentrópica en una bomba.
2. Adición de calor a presión constante en una caldera.
3. Expansión isentrópica en una turbina.
4. Rechazo de calor a presión constante en un condensador. Ver figura nº 1. (Çengel y Boles, 1996).

Como puede observarse en la figura n° 1, el agua entra a la bomba en el estado 1 como líquido saturado y se le aplica una compresión isentrópica hasta la presión de operación de la caldera. La temperatura del agua aumenta un poco durante este proceso de compresión isentrópica debido a una ligera disminución en el volumen específico del agua. (Çengel y Boles, 1996).

El agua entra a la caldera como un líquido comprimido en el estado 2 y sale como vapor sobrecalentado en el estado 3. La caldera es un gran intercambiador de calor donde el calor que se origina en los gases de combustión, reactores nucleares u otras fuentes se transfiere al agua a presión constante. (Çengel y Boles, 1996).

El vapor sobrecalentado en el estado 3 entra a la turbina donde se expande isentrópicamente y produce trabajo al hacer girar el eje conectado a un generador eléctrico. La presión y la temperatura del vapor disminuyen durante este proceso hasta los valores en el estado 4, donde el vapor entra al condensador. En este estado, el vapor suele ser una mezcla saturada líquido-vapor con una calidad alta. El vapor se condensa a presión constante en el condensador, el cual es un intercambiador de calor, que rechaza calor hacia un medio de enfriamiento como un lago, un río o la atmósfera. El vapor abandona el condensador como líquido saturado y entra a la bomba, lo cual completa el ciclo. (Çengel y Boles, 1996).

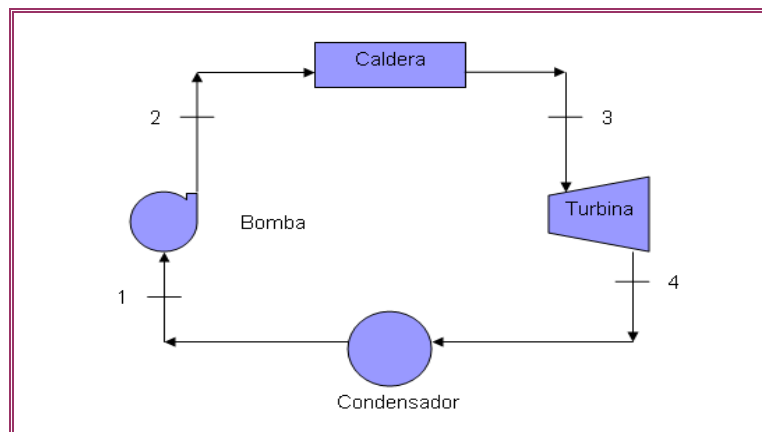


Figura n° 1 El ciclo Rankine ideal simple (Çengel y Boles, 1996)

II.1.1 Desviación de los ciclos de potencia de vapor reales respecto de los idealizados.

El ciclo de potencia de vapor real difiere del ciclo ideal Rankine, debido a las irreversibilidades en diversos componentes. La fricción del fluido y las pérdidas de calor indeseables hacia los alrededores son las dos fuentes más comunes de irreversibilidades. (Çengel y Boles, 1996).

La fricción del fluido ocasiona caídas de presión en la caldera, el condensador y las tuberías entre diversos componentes. Como consecuencia, el vapor sale de la caldera a una presión un poco menor. Además, la presión en la entrada de la turbina es un poco menor que la de la salida de la caldera debido a la caída de presión en los tubos conectores. (Çengel y Boles, 1996).

Otro efecto negativo es debido a que la temperatura del fluido de trabajo que sale del condensador es más baja que la temperatura de condensación correspondiente a la presión del condensador. Esto es una desventaja ya que se requerirá una mayor cantidad de calor en la caldera para llevar el agua hasta la presión de vapor saturado. (García, 2004).

II.1.2 Incremento de la eficiencia del ciclo Rankine.

Las plantas de potencia de vapor producen la mayor parte de la energía eléctrica en el mundo, e incluso pequeños aumentos en la eficiencia térmica significan grandes ahorros en los requerimientos de combustible. En consecuencia, es válido cualquier esfuerzo para mejorar la eficiencia del ciclo en el cual funcionan las centrales de potencia de vapor. (Çengel y Boles, 1996).

La idea básica detrás de todas las modificaciones para incrementar la eficiencia térmica de un ciclo de potencia es la misma: aumentar la temperatura

promedio a la cual el calor se transfiere al fluido de trabajo en la caldera, o disminuir la temperatura promedio a la cual el calor se rechaza del fluido de trabajo en el condensador. (Çengel y Boles, 1996). En consecuencia, una mayor temperatura media de absorción de calor, o una menor temperatura de enfriamiento, tienden a mejorar el rendimiento térmico de este ciclo. (García, 2004).

II.1.3 Ciclo ideal Rankine de Recalentamiento y Sobrecalentamiento.

En la mayoría de las máquinas de vapor se instalan sobrecalentadores y recalentadores, que modifican el ciclo normal; a este ciclo se le denomina de Hirn o Rankine con recalentamiento. (García, 2004).

El ciclo ideal Rankine de recalentamiento difiere del ciclo ideal Rankine simple en que el proceso de expansión sucede en dos etapas. En la primera (la turbina de alta presión), el vapor se expande isentrópicamente hasta una presión intermedia y se regresa a la caldera donde se recalienta a presión constante, lo más usual es que sea hasta la temperatura de entrada de la primera etapa de la turbina. Después el vapor se expande isentrópicamente en la segunda etapa (turbina de baja presión) hasta la presión del condensador. (Çengel y Boles, 1996).

El sobrecalentamiento consiste en transferir al vapor saturado seco energía adicional antes de introducirlo por primera vez en la turbina. A la combinación de caldera y sobrecalentador se la conoce como generador de vapor. El ciclo con sobrecalentamiento tiene una mayor temperatura media de absorción de calor que el ciclo sin sobrecalentamiento, por lo que el rendimiento térmico es mayor. (García, 2004).

II.1.4 Ciclo ideal Rankine Regenerativo.

La primera parte del proceso de adición de calor en la caldera sucede a temperaturas relativamente bajas, por consiguiente existe una reducción en la eficiencia del ciclo. Para remediar esta deficiencia, se debe buscar la manera de elevar la temperatura del líquido que sale de la bomba (agua de alimentación), antes de que entre a la caldera. (Çengel y Boles, 1996).

Una posibilidad es transferir calor al agua de alimentación del vapor en expansión en un intercambiador de calor a contraflujo integrado en la turbina, es decir, utilizar regeneración. (Çengel y Boles, 1996). Por lo impráctico que resultaría el diseño de tal intercambiador de calor, es preferible extraer o drenar el vapor de la turbina en diversos puntos, con el objetivo de calentar el agua de alimentación en un regenerador. La regeneración no sólo mejora la eficiencia del ciclo, sino que también brinda un medio conveniente de desaerear el agua de alimentación (eliminando el aire que se filtra en el condensador) para evitar la corrosión en la caldera. (Çengel y Boles, 1996).

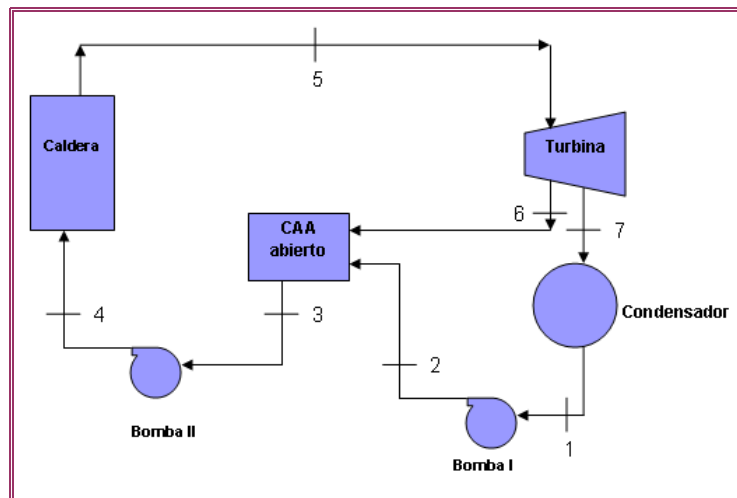


Figura nº 2 El ciclo Rankine ideal regenerativo con un calentador abierto de agua de alimentación (Çengel y Boles, 1996)

II.1.5 Ciclo de Generación de Ampliación Tocoa.

El Conjunto generador Josefa Joaquina Sánchez Bastidas posee, en la zona de Ampliación-Tocoa, tres unidades de generación: las Unidades 7, 8 y 9. Las mismas operan bajo la configuración de un ciclo Rankine con sobrecalentamiento, recalentamiento y regeneración, como el mostrado en la figura n° 3.

Este ciclo tiene en su haber seis calentadores cerrados de agua de alimentación (dos de alta presión, uno de presión intermedia y tres de baja presión) y un desaerador o precalentador de mezcla. El agua a la salida de los calentadores antes de ser alimentada a la caldera, pasa por un intercambiador de calor o economizador, que aprovecha los gases de salida de la combustión para precalentar el agua. Luego de este paso, el agua es introducida en el drum o tambor superior donde coexisten las dos fases, líquido-vapor; el líquido es enviado a la parte inferior de la caldera para ser bombeado a través de los tubos que se encuentran en el hogar u horno, siendo allí el agua llevada a estado de vapor saturado. Este vapor es enviado de nuevo al drum superior y luego sobrecalentado en los sobrecalentadores. (García, 2004).

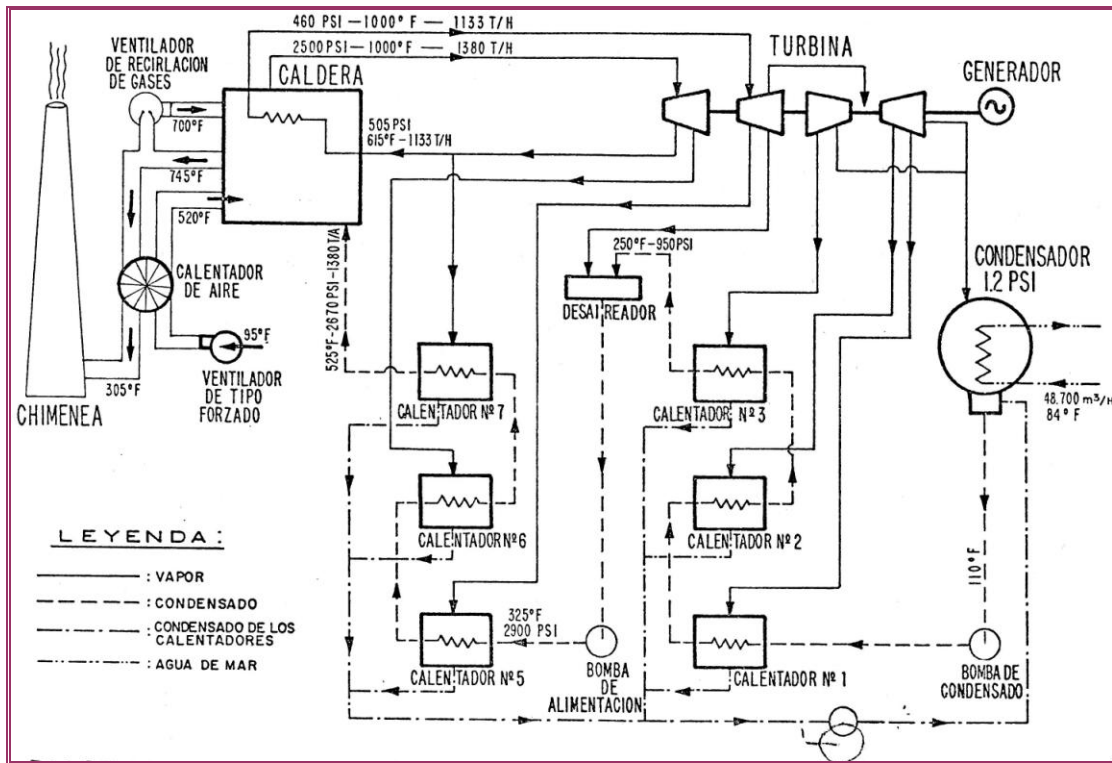


Figura nº 3 Ciclo Rankine de Ampliación Tanco, Unidades 7, 8 y 9 (La Electricidad de Caracas, Manual de Adiestramiento)

Cuando el agua alcanza las condiciones de sobrecalentamiento (540° C y 165 bar), es introducida en la turbina. La turbina posee tres etapas: alta, intermedia y baja presión. De la etapa de alta presión se realizan dos extracciones, una va al calentador y la otra al recalentamiento en la caldera y para vapor auxiliar. De la etapa de presión intermedia se toman también dos extracciones, una va a otro calentador y otra parte va para vapor auxiliar y a la turbo bomba; la otra parte va al desaireador o precalentador de mezcla. El desaireador cumple la función de desgasificador, calentador y tanque. (García, 2004).

De la etapa de baja presión se toman tres extracciones, las cuales alimentan a otros calentadores. El resto del vapor es condensado en el condensador de vacío para luego ser bombeado a los calentadores de baja presión y al desaireador. El agua se mezcla y desgasifica en el desaireador y luego se bombea, con una turbo bomba para altas cargas y con dos motor bombas en bajas cargas, a los calentadores de intermedia

y alta presión, para luego introducirse de nuevo a la caldera y cerrar el ciclo. (García, 2004).

La caldera tiene 16 quemadores de combustible que pueden operar con gas natural o con fuel oil nº6, por lo que es posible generar vapor quemando ambos combustibles. El fuel oil nº6 es traído vía marítima al C.G.J.J.S.B. y es almacenado en tanques, de donde es bombeado a cada unidad. El gas natural llega directamente a las instalaciones a través de una red de tuberías. Existe una trampa de líquidos en la entrada y un cromatógrafo en línea para el monitoreo constante de las condiciones del gas. (García, 2004).

Para la combustión en la caldera es necesario introducir aire en ella, éste es tomado de la sala de máquinas por medio de dos ventiladores de tiro forzado. El aire es precalentado con vapor auxiliar en los vapocalentadores y posteriormente por los gases de salida en los calentadores de aire de tipo regenerativo. (García, 2004).

El ciclo no es totalmente cerrado, existen fugas que no se pueden evitar, además de purgas continuas de vapor para mantener las condiciones óptimas del agua y evitar la corrosión. Debido a esto es necesario reponer el agua perdida en el ciclo; ésta es introducida directamente en el condensador. El agua empleada en el ciclo es agua de mar tratada (García, 2004) en la planta desalinizadora perteneciente al Conjunto Generador.

II.2. CALDERAS O GENERADORES DE VAPOR

El generador de vapor cumple con uno de los principales procesos de un ciclo de energía térmica: llevar el agua de su estado líquido a vapor para generar energía mecánica y luego eléctrica. (La Electricidad de Caracas, Manual de Adiestramiento).

Según A.S.M.E. (American Society of Mechanical Engineers), un generador de vapor, llamado también “Caldera”, es una combinación de aparatos para producir, suministrar o recuperar calor, asociados con otros aspectos para transferir este calor al fluido de trabajo (agua en el caso de generadores de vapor en plantas termoeléctricas). (La Electricidad de Caracas, Manual de Adiestramiento).

Según la American Boiler Manufacturers Association, un generador de vapor es una unidad donde se suministra agua, combustible, aire o calor residual con el fin de producir vapor. (La Electricidad de Caracas, Manual de Adiestramiento).

El término “Generador de Vapor” es más adecuado que el de “Caldera”, por cuanto este último se refiere a un aparato hervidor que es un componente del generador de vapor. (La Electricidad de Caracas, Manual de Adiestramiento). Una caldera es un recipiente a presión cerrado en el que se calienta un fluido para uso externo del mismo, por aplicación directa del calor resultante de la combustión de un combustible (sólido, líquido o gaseoso), o por utilización de la energía nuclear o eléctrica. (Kohan, 2000).

El desarrollo de los equipos y métodos usados para generar vapor se intensificó a partir de la década de los años 20 y desde entonces ha ocurrido un continuo desarrollo que ha afectado al tamaño, forma, detalles constructivos y tipos de aparatos. De esta manera, se ha pasado de un nivel de presión en el vapor de 80 psi a un nivel actual de 4600 psi, aunque los fabricantes mantienen el nivel preferente en 2400 psi. El gran avance en las técnicas metalúrgicas ha permitido, no sólo alcanzar los niveles de presión supercrítica, sino también temperaturas de hasta 1100 °F. Recientemente, el alto costo de los combustibles ha obligado a los fabricantes a obtener mayor eficiencia térmica en sus equipos. (La Electricidad de Caracas, Manual de Adiestramiento).

El flujo térmico en una caldera puede afectar la eficiencia de la operación y puede producir problemas de recalentamiento, como cuando se deja o permite que se acumulen capas de incrustación en los tubos. El flujo de calor puede tener lugar por conducción, convección o radiación, y normalmente tiene lugar de los tres modos en el interior de la caldera. (Kohan, 2000).

II.2.1 Bloques de componentes de un Generador de Vapor.

Un generador de vapor puede representarse en un diagrama de bloques de la manera siguiente:

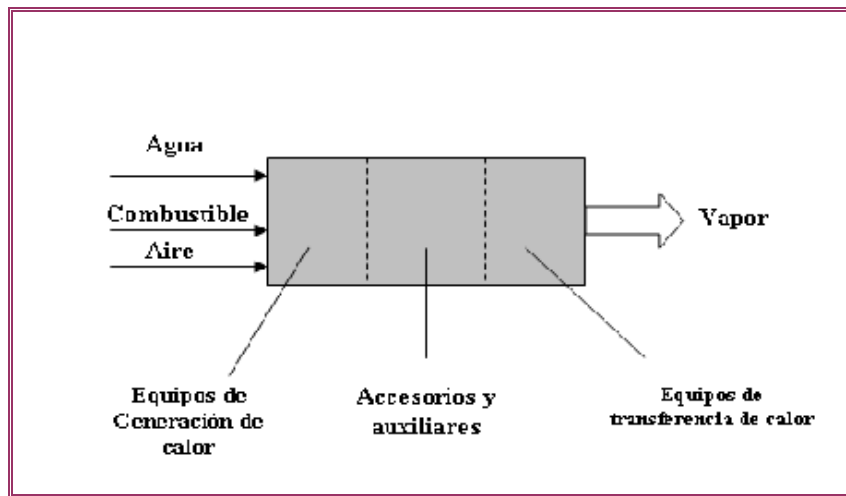


Figura n° 4 Bloques de componentes de un Generador de Vapor. (La Electricidad de Caracas, Manual de Adiestramiento).

El conjunto de aparatos que integran el generador de vapor pueden agruparse en tres bloques principales:

- a. Equipos de generación de vapor: tales como el hogar, la caldera y equipos de combustión.
- b. Equipos de transferencia de calor: tales como el tambor, las paredes de agua, los economizadores, los calentadores de aire, recalentadores y sobrecalentadores.

- c. Equipos auxiliares y accesorios: tales como equipos para preparar y manejar el combustible, ventiladores, instrumentación, sopladores de hollín, etc. (La Electricidad de Caracas, Manual de Adiestramiento).

II.2.2 Clasificación de los tipos de calderas (Kohan, 2000):

La clasificación de los diferentes tipos de calderas que existen varían según la bibliografía. A continuación se presenta una de ellas:

II.2.2.1 Según su modo de operación:

- a. Calderas de alta presión: son aquellas que generan vapor a una presión mayor de 15 psig manométricos (1.05 Kg/cm^2).
- b. Calderas miniatura de alta presión: es una caldera de alta presión que no excede las 16 plg. de diámetro interior de virola (o chapa envolvente cilíndrica); 5 ft^3 de volumen bruto de virola y aislamiento y 100 psig de presión.
- c. Calderas de potencia: son calderas de vapor de agua o de fluido que trabaja por encima de 15 psig y excede el tamaño de una caldera miniatura.
- d. Calderas de baja presión: se define como una caldera de vapor que trabaja por debajo de 15 psig de presión o una de agua caliente que funciona por debajo de 160 psig o 250°F .
- e. Calderas de calefacción por agua caliente: son calderas que no generan vapor pero en las cuales el agua caliente circula con propósitos de calefacción y después retorna a la caldera.
- f. Calderas de suministro de agua caliente: estas calderas suministran agua caliente para usarse en el exterior de ella (sin retorno).
- g. Calderas de calor perdido: utilizan subproductos térmicos y el calor residual se pasa por unas superficies de intercambio térmico para producir vapor o agua caliente para uso convencional.
- h. Calderas compactas: son calderas completamente montadas en fábrica e incluyen quemadores, controles y elementos de seguridad.

- i. Calderas supercríticas o hipercríticas: funcionan por encima de la presión crítica absoluta (224.43 Kg/cm^2) y 705.4°F de temperatura de saturación.

II.2.2.2 Según la naturaleza de los servicios prestados:

- a. Calderas estacionarias: son las instaladas permanentemente en una posición fijada en un lugar.
- b. Calderas portátiles: son aquellas que están montadas sobre un camión, barco, pequeño bote de río u otro aparato móvil.
- c. Calderas de locomotora: son calderas diseñadas especialmente para vehículos de tracción autopropulsados sobre raíles.
- d. Calderas marinas: son calderas de tipo especial de cabezal bajo destinadas para barcos de carga y pasajeros, con una capacidad de vaporización inherente rápida.

II.2.2.3 Según el tipo de construcción:

- a. Calderas de fundición: son unidades de calefacción de baja presión construidas por secciones de fundición a presión de acero, bronce o latón.
- b. Calderas de acero: pueden ser de alta o baja presión, así como de tubos de fuego o tubos de humo, y de tubos de agua; son normalmente de construcción soldada.

II.2.2.4 Según el sistema de aplicación:

- a. Sistemas de calefacción a vapor: implica que todos los condensados retornan a la caldera en un sistema de circuito cerrado.
- b. Sistemas de calefacción por agua caliente: este sistema requiere algún tipo de vaso de expansión para permitir la dilatación del agua cuando se calienta, sin permitirse un aumento correspondiente de presión.

- c. Sistemas de vapor para generación eléctrica: en estos sistemas, el vapor se desplaza sucesivamente desde la caldera a la turbina y de ésta al condensador.
- d. Sistemas de generación eléctrica nuclear de vapor: aquí, el vapor para generación eléctrica se produce por el calor producido en un reactor de energía nuclear.

En las centrales termoeléctricas es común que se utilicen calderas de acero de tubos de agua, como se da en el caso del Conjunto Generador Josefa Joaquina Sánchez Bastidas.

El término generador de vapor se utiliza para indicar una gran caldera con muchos componentes de la superficie de calefacción, como se muestra en la figura n° 4. Esto comprende paredes tapizadas de tubos de agua, economizadores, supercalentadores, recalentadores y calentadores de aire. También incluye un equipo de combustión de combustibles (carbón, fuel oil o gas natural), sistemas de tiro, de descarga de gases o eliminación de cenizas, lo mismo que bucles de tratamiento de agua de alimentación en el circuito de suministro de agua. (Kohan, 2000).

Las paredes de tubos de agua cumplen tres funciones básicas: (1) proteger el aislamiento de las paredes del hogar; (2) absorber calor del hogar para incrementar la capacidad de la unidad generadora; y (3) hacer estanco el hogar (en los hogares presurizados con tubos soldados tangentes).

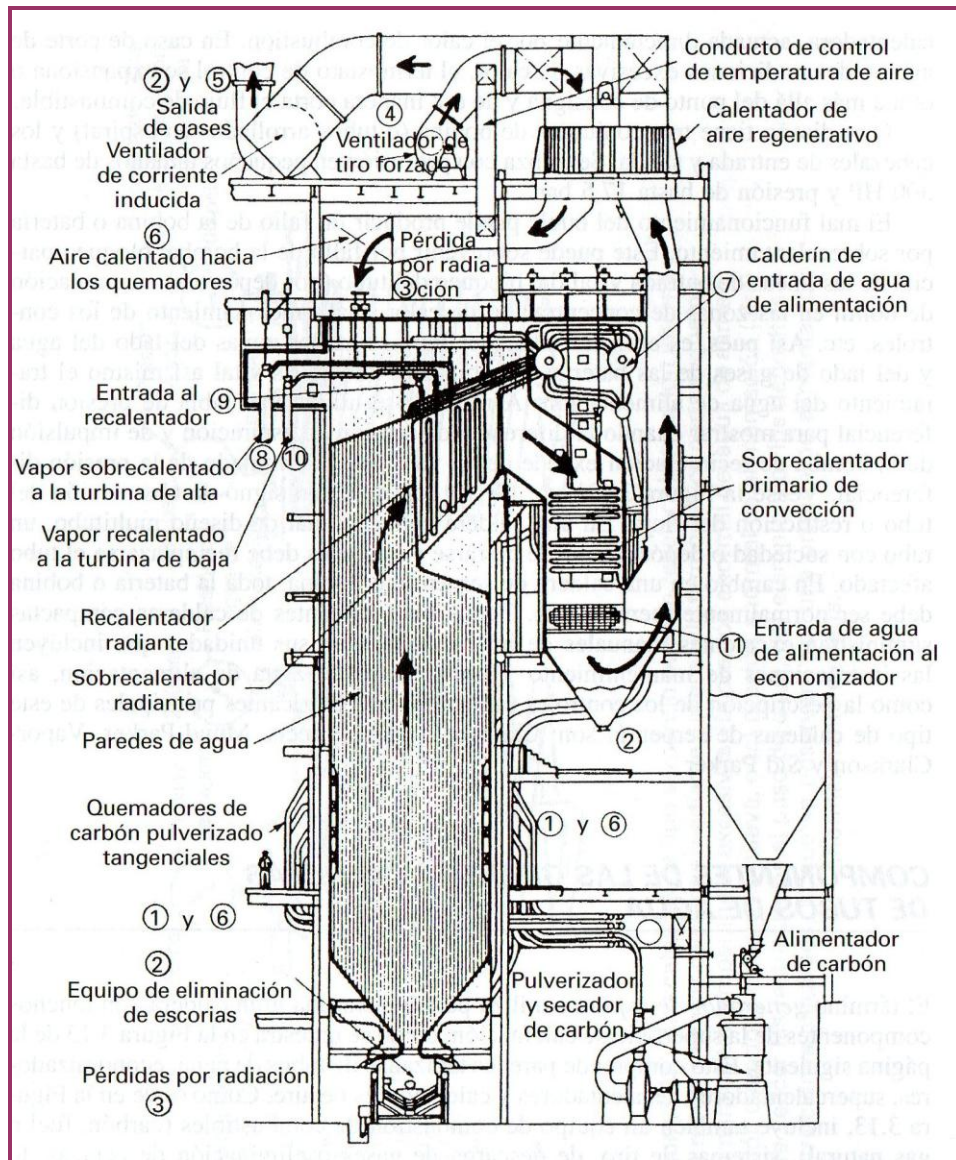


Figura nº 5 Componentes de un gran generador de vapor (Kohan, 2000).

II.2.3 Sobrecalentadores.

La función del sobrecalentador es añadir calor al vapor seco que está a la presión del vapor saturado, lo que incrementa la temperatura a un rango mayor que la indicada en la curva de saturación para la presión correspondiente. El sobrecalentamiento se produce al pasar el caudal de vapor saturado proveniente de

una caldera por un sobrecalentador de uno u otro tipo, radiante o convectivo. (Kohan, 2000).

Una temperatura constante del vapor sobrecalentado es deseada por la mayoría de los diseñadores de calderas, ya que una turbina de vapor está diseñada para una temperatura particular del vapor a la cual operará con mayor eficiencia. (Kohan, 2000). El sobrecalentador se compone de cuatro secciones, a saber, una sección de pared de techo radiante, un sobrecalentador colgante horizontal, el sobrecalentador primario y el sobrecalentador secundario. El sobrecalentador primario está situado por encima del sobrecalentador colgante. (Manual Mitsubishi, 1976).

En cuanto al flujo del vapor en el sistema, se conoce que el vapor seco saturado del tambor de vapor fluye hacia el colector de entrada del sobrecalentador colgante a través de los tubos de conexión. El vapor pasa hacia adelante a través de los tubos del sobrecalentador colgante, luego a través del colector de salida del mismo, y a través de sus conexiones con el colector de entrada de la pared enfriada por vapor. Del colector de salida de la pared enfriada por vapor, el flujo de vapor va al colector de entrada del sobrecalentador primario; al salir de allí, es llevado al sobrecalentador secundario, pasando por los ramales de conexión que contienen los desobrecalentadores del sobrecalentador; estos controlan la temperatura del vapor de salida del sobrecalentador hasta la temperatura de diseño. (Manual Mitsubishi, 1976).

II.3. PROBLEMAS QUE SE PRESENTAN EN LAS CALDERAS Y QUE PUEDEN GENERAR CORROSIÓN

Existen básicamente dos problemas claves que se presentan durante el funcionamiento continuo de las calderas en los sistemas de generación de energía eléctrica: Formación de Depósitos Internos y Formación de Depósitos de Ceniza (Escorificación).

II.3.1 Formación de Depósitos Internos:

Debido a que las tasas de transferencia de calor de diseño son normalmente altas, es esencial que los tubos se mantengan libres de formación de costras y de depósitos de óxidos de cobre y de hierro. Ello se logra mediante el tratamiento adecuado del agua de alimentación y del agua de las calderas. (Manual Mitsubishi, 1976).

La formación de costra, es el depósito de una película aislante en el lado del agua de la pared del tubo, que eleva la temperatura de la superficie caliente y puede resultar en sobrecalentamiento de la sección del tubo. El tratamiento del agua de la caldera tiende a eliminar el depósito de componentes que forman costra, sustituyéndolos por aquellos que no forman costra. (Manual Mitsubishi, 1976).

En las calderas de alta presión, los óxidos de hierro y de cobre introducidos desde el sistema previo a la caldera, pueden conducir a corrosión interna en las superficies de los depósitos y eventualmente ocasionar averías de los tubos. El tratamiento del agua de alimentación en este caso comprende el control de la corrosión en el sistema previo a la caldera. (Manual Mitsubishi, 1976).

II.3.2 Formación de Depósitos de Ceniza (Escorificación):

La cantidad y proporción de la escorificación depende en gran parte del tipo de combustible quemado. Las paredes del horno no pueden mantenerse completamente libres de depósitos, pero deben mantenerse razonablemente limpias. (Manual Mitsubishi, 1976).

El ensuciamiento gradual de las paredes del horno durante la operación comercial ocasiona un aumento de la temperatura del gas de salida del horno y altas temperaturas de vapor, que pueden resultar en exceder el rango de los controles de temperatura del vapor. (Manual Mitsubishi, 1976).

Después de un tiempo prolongado de operación, la acumulación de polvo o ceniza en las paredes del horno afecta gradualmente las temperaturas del gas de salida, las temperaturas del vapor y los controles. En este caso, las paredes del horno deben ser raspadas o lavadas para devolver la unidad a sus condiciones normales. (Manual Mitsubishi, 1976).

II.4. CORROSIÓN EN CALDERAS

La corrosión está definida como la oxidación destructiva de un metal/aleación por el medio al que se encuentra expuesto. (Rincón, 2000). También puede definirse de manera más general como la destrucción o deterioro de un material causada por su reacción con el ambiente. (Godoy, 2006).

Algunos autores sólo consideran el término de corrosión en metales. La corrosión en metales se define como el ataque destructivo no intencional de un metal; se produce por mecanismo electroquímico y por lo común se inicia sobre la superficie. (Godoy, 2006).

Por otro lado, la combustión comprende la reacción rápida del oxígeno con elementos químicos básicos de los combustibles, como carbono, hidrógeno y azufre, con una consecuente liberación de calor y la formación de productos de la combustión, como se muestra en la figura nº 5. El material “extraño” que se encuentra presente en el combustible forma el subproducto de la combustión, conocido como ceniza. (Herro y Port, 1997).

La exposición de los tubos de acero a elevadas temperaturas causa cambios en la microestructura de los constituyentes del acero. El riguroso servicio desarrollado por las calderas de fuego-combustible es mayormente la razón para las fallas, así como los efectos de tensión, temperatura, corrosión, erosión y vibración, que se combinan para producir la degradación de los tubos de acero. La corrosión por

oxidación, por los productos de combustión y por las impurezas del agua de la caldera puede reducir significativamente el espesor de los tubos de las paredes y provocar fallas en un tubo muchos años antes de lo esperado, acabando con su vida útil de servicio. (Manual EPRI, 1985).

Existen diversos tipos de mecanismos de fallas en los tubos de las calderas. En esta investigación teórica se tomarán en cuenta básicamente las fallas que ocurren del lado del hogar, o lado fuego. Entre los mecanismos existentes se pueden mencionar los siguientes:

II.4.1 Sobrecalentamiento de larga duración: es una condición en la que la temperatura del metal sobrepasa los límites de diseño durante días, semanas, meses o más tiempo. Este tipo de sobrecalentamiento es la causa de más fallas en calderas que cualquier otro mecanismo. Debido a que el acero pierde mucha resistencia mecánica a temperaturas elevadas, como se observa en la figura n° 6, las probabilidades de una rotura causada por la presión interna normal aumentan medida que se eleva la temperatura. (Herro y Port, 1997).

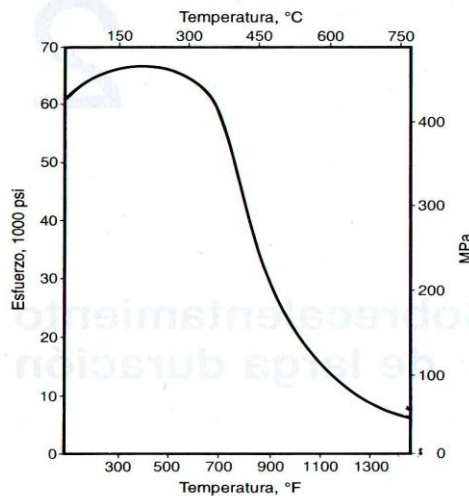


Figura n° 6 Esfuerzo en el punto de fluencia de acero simple al carbono como función de la temperatura (Herro y Port, 1997).

La temperatura máxima permisible de diseño es principalmente función de la metalurgia del tubo. Conforme se aumenta la cantidad del elemento de aleación, en particular el cromo y el molibdeno, pueden ser toleradas las temperaturas más elevadas, como se observa en la Tabla n°1. Por lo tanto, con frecuencia se usan tubos de aleación en los sobrecalentadores y recalentadores. (Herro y Port, 1997).

Tabla n° 1 Temperaturas de tolerancia de aceros (Herro y Port, 1997).

Aleación de acero	Temperatura aproximada de incrustación*	
	°F	°C
Al carbono	1025	550
1/2Mo	1050	570
1/2 Cr-1/2Mo	1070	580
1Cr-1/2Mo	1100	600
2Cr-1/2Mo	1100	600
2 1/4Cr-1Mo	1100	600
3Cr-1/2Mo-1/4Si	1400	760
5Cr-1/2Mo	1150	650
5Cr-1/2Mo-1 1/2Si	1550	850
5Cr-1/2Mo-Ti	1150	650
7Cr-1/2Mo	1250	680
9Cr-1Mo	1420	770
12Cr	1420	770
17Cr	1550	850
18Cr-8Ni	1600	870
18Cr-8Ni, Ti	1700	930
18Cr-8Ni, Cb	1650	900
18Cr-8Ni, Mo	1650	900
25Cr-12Ni	2000	1100
25Cr-20Ni	2000	1100
27Cr	2000	1100

*Temperatura a la cual la oxidación es igual a 10 mg/cm² en 1000 h.

Las fallas que resultan del sobrecalentamiento de larga duración se presentan en tubos enfriados por agua o por vapor, como las pantallas de agua, los conductos descendentes, tubos coladores, sobrecalentadores, recalentadores y tubos del techo. (Herro y Port, 1997).

II.4.2 Sobrecalentamiento de corta duración: ocurre cuando la temperatura del tubo se eleva por encima de los límites de diseño durante un breve período. En todos

los casos, las temperaturas del metal son al menos de 850°F (454°C) y, muchas veces, sobrepasan los 1350°F (730°C). (Herro y Port, 1997).

La falla suele ser causada por un trastorno en la operación de la caldera. Las condiciones que conducen a un sobrecalentamiento de corta duración son el taponamiento parcial o total del tubo y el flujo insuficiente de refrigerante, debido a condiciones alteradas o una entrada excesiva de calor del lado del hogar. (Herro y Port, 1997).

Este tipo de fallas se confinan a los tubos enfriados por vapor o por agua, incluyendo los conductos descendentes, las pantallas de agua, los techos, los coladores, los sobrecalentadores y los recalentadores. (Herro y Port, 1997).

II.4.3 Corrosión por ceniza de combustóleo: es un fenómeno de corrosión en fase líquida y a elevada temperatura que por lo general ocurre en donde las temperaturas del metal se encuentran en el rango de 1100 a 1500°F (593 a 816°C). Se encuentra en las secciones del sobrecalentador y del recalentador en la caldera. (Herro y Port, 1997).

Este tipo de corrosión se presenta cuando, sobre el tubo, se forma escoria fundida que contiene compuestos de vanadio. Se cree que la corrosión ocurre por la oxidación catalítica del metal por el pentóxido de vanadio (V_2O_5) o por vanadatos complejos. La rápida oxidación resultante del metal reduce entonces el espesor de la pared, lo cual, a su vez, reduce el área que soporta la carga. (Herro y Port, 1997).

II.4.4 Corrosión por ceniza de carbón: se puede tener corrosión por ceniza de carbón cuando se cambian la alimentación del combustible o el tipo de éste, lo que conduce a la producción de una ceniza agresiva. (Herro y Port, 1997).

Este es un fenómeno de corrosión en fase líquida a temperatura elevada que ocurre sobre los metales cuyas temperaturas superficiales se encuentran en el rango de 1050 a 1350°F (566 a 732°C). Suele restringirse a secciones del sobrecalentador y del recalentador de la caldera. Se presenta cuando la ceniza muy fina se deposita sobre las superficies metálicas; con el tiempo, los compuestos alcalinos volátiles y los compuestos de azufre presentes en el carbón mineral, se condensan sobre la ceniza y reaccionan con ella para formar sulfatos alcalinos complejos, como el $K_3Fe(SO_4)_3$ y el $Na_3Fe(SO_4)_3$, en la interfase metal/depósito. La escoria fundida fluidifica el óxido de hierro protector que cubre el tubo, con lo que expone el metal que se encuentra debajo a la oxidación acelerada. (Herro y Port, 1997).

II.4.5 Corrosión del lado del hogar de la pantalla de agua: este tipo de corrosión altera el lado del hogar de las pantallas de agua en las calderas en las que se quema carbón. Con frecuencia se encuentra en el área de la caja de viento o en la de los quemadores. (Herro y Port, 1997).

La corrosión del lado del hogar de la pantalla de agua se puede desarrollar cuando se tiene una combustión incompleta (condiciones reductoras). La combustión incompleta hace que se liberen compuestos volátiles de azufre, los cuales pueden formar piro-sulfatos, que a su vez tienen una alta actividad química. (Herro y Port, 1997).

II.4.6 Corrosión en el extremo frío durante el servicio: se tendrá este tipo de corrosión siempre que la temperatura del metal caiga por debajo del punto de rocío del ácido sulfúrico de los gases de la combustión. La mayor parte de estos problemas se presentan en los componentes de la caldera con temperaturas relativamente bajas, como el economizador, el precalentador de aire, el ventilador de tiro inducido, los lavadores de los gases de la combustión y la chimenea. (Herro y Port, 1997).

La variación en la temperatura de los gases de combustión, desde 3000°F (1650°C) en la llama, hasta 250°F (121°C) o menos, en la chimenea, puede causar numerosos cambios químicos y físicos en sus componentes. Entre los cambios que causan más problemas se encuentra la reacción entre el vapor de agua y el trióxido de azufre para formar ácido sulfúrico. Si el vapor de ácido sulfúrico hace contacto con una superficie relativamente fría, puede condensarse para formar ácido sulfúrico líquido. (Herro y Port, 1997).

II.4.7 Corrosión en el punto de rocío durante los períodos de inactividad: este tipo de daño puede ocurrir en el economizador y también en cualquier otra parte en la caldera, en donde las superficies se puedan cubrir con depósitos sulfurosos, formadores de ácidos. Conforme se enfría la caldera, la temperatura de su superficie externa puede caer por debajo del punto de rocío, permitiendo que se forme humedad sobre la superficie de los tubos. La humedad, en combinación con los depósitos sulfurosos, puede formar un electrólito de bajo pH que puede generar razones de corrosión de 12.7 mm/año. (Herro y Port, 1997).

II.4.8 Agrietamiento por fatiga con corrosión: es una forma de deterioro que se puede presentar sin tener concentración de una sustancia corrosiva. El término se refiere a las grietas que se propagan a través de un metal como resultado de esfuerzos cíclicos de tensión que actúan en un medio ambiente que es corrosivo para ese metal. Los lugares comunes de las grietas por fatiga con corrosión incluyen los tubos de las paredes, los tubos de recalentadores, los tubos de sobrecalentadores, los tubos de economizadores, los desaeradores y el extremo de la membrana en la tubería de la pantalla de agua. (Herro y Port, 1997).

II.4.9 Agrietamiento por esfuerzo con corrosión: se refiere a la falla del metal que resulta de una interacción sinérgica de un esfuerzo de tensión y un corrosivo específico al cual es sensible el metal. En ocasiones, este tipo de agrietamiento

aparece en los tubos de agua, en los tubos de los sobrecalentadores y en los tubos de los recalentadores. (Herro y Port, 1997).

II.4.10 Erosión: es la pérdida del metal causada por el impacto de sólidos y líquidos. Los mecanismos del lado del hogar causan la mayor parte de las fallas relacionadas con la erosión, y se pueden subdividir además como erosión relacionada con el soplado del hollín, el corte por vapor, el ataque por ceniza muy fina, el choque de partículas de carbón y la escoria que cae. Los cuatro lugares principales en los cuales se presenta erosión en la caldera son: en el lado del hogar, la precaldera, la postcaldera y el lado del agua y el del vapor. (Herro y Port, 1997).

II.5. COMBUSTIBLES.

Todos los combustibles industriales se caracterizan por estar constituidos por mezclas o combinaciones de pocos elementos. La mayor proporción (en peso) corresponde a carbono, hidrógeno y en muchos casos algo de azufre, elementos cuyas reacciones de combustión son exotérmicas. (García, 2001).

El resto, mucho más reducido cuantitativamente, esta constituido por oxígeno, nitrógeno, agua, y cenizas (sílices, compuestos organometálicos de vanadio y otros, arcillas, sales de sodio y otros, óxidos de hierro, etc.), su presencia representa problemas tecnológicos específicos de cada combustible. (García, 2001).

La clasificación de los combustibles convencionales puede realizarse de diferentes formas. Atendiendo a su origen, pueden ser fósiles o no fósiles, según procedan o no de restos fermentados de seres vivos, sepultados en la era secundaria. Según su grado de preparación se clasifican en naturales, su utilización es directa tal y como aparecen en origen, y elaborados o manufacturados, que deben ser sometidos a complejos tratamientos o incluso a preparación química específica. (García, 2001).

Dependiendo de la fase en que se presenten: combustibles sólidos, líquidos y gaseosos. La fase es uno de los factores determinantes en el diseño de los dispositivos de combustión, así como en el de las instalaciones de preparación y manejo del combustible. (García, 2001).

En la siguiente tabla se muestra una clasificación general de los tipos de combustible existentes:

Tabla n° 2 Clasificación de los Combustibles Industriales (García, 2001).

SÓLIDOS	NATURALES	Maderas y residuos vegetales	
		Carbón	Turbas
			Lignitos
			Hullas
			Antracita
	ARTIFICIALES	Coques (Carbón y Petróleo)	
LÍQUIDOS	ALCOHOLES	Aglomerados y Briquetas	
		Carbón vegetal	
	RESIDUALES	Naturales (Fermentación e Hidrólisis)	
		Artificiales	
	DERIVADOS DEL PETRÓLEO	Lejías Negras	
	GASEOSOS	RESIDUALES	Gasóleos
GAS NATURAL		Fuelóleos	
GASES LICUADOS DEL PETRÓLEO (GLP)		Fuel-Gas	
ARTIFICIALES O ELABORADOS		Diferentes familias	
		Propanos y Butanos	
		Gas de Alto Horno	
		Gas de Coque	
BIOGAS	Gas Pobre		
	Gas de Agua		
	Gas Ciudad		

Los combustibles líquidos pueden clasificarse en destilados o residuales. (Franklin, 2000). Los combustibles residuales son aceites residuales mezclados con destilados y/o gasóleo de otros procesos de refinación, para cumplir las especificaciones requeridas. (Norma Venezolana COVENIN 787:1998. Productos derivados del petróleo. Combustibles residuales).

De acuerdo a su uso, los combustibles residuales se clasifican de la siguiente manera: (Norma Venezolana COVENIN 787:1998. Productos derivados del petróleo. Combustibles residuales).

- a. Combustible residual pesado: se usa generalmente en quemadores industriales.
- b. Combustible N° 6 de 424 cSt (Búnker C): se usa en motores marinos, quemadores industriales y calderas.
- c. Combustible N° 6 de 650 cSt: se emplea en motores industriales y calderas.

El calor de la combustión representa el calor de la formación de los productos de la reacción de combustión (conversión de hidrocarburos a anhídrido carbónico y agua). (Franklin, 2000). La Tabla n° 3 presenta el calor de combustión de los combustibles líquidos.

Tabla n° 3 Calor de Combustión de Combustibles Líquidos (Franklin, 2000).

Combustible N°	Tipo	Densidad	Calor de Combustión GJ/m ³
1	Destilado	0.82-0.85	37.91-38.74
2	Destilado	0.86-0.90	38.91-40.28
4	Residual	0.90-0.91	40.47-40.64
5	Residual	0.92-0.95	40.98-41.70
6	Residual	0.96-0.97	42.07-42.43

La viscosidad y el contenido de azufre son factores importantes en el uso de combustibles líquidos. Aunque los Búncers N° 4, 5 y 6 son petróleos residuales, frecuentemente tienen agregado diluyente destilado, para cumplir las especificaciones de contenido de azufre y viscosidad. Los contaminantes como el azufre, material inerte y agua reducen el valor de calentamiento del combustóleo. Es importante destacar que el valor de calentamiento es función de la densidad del combustible. (Franklin, 2000).

El anhídrido carbónico, el nitrógeno, el helio y los materiales inertes presentes en los combustibles, son contaminantes porque no proveen calor. En realidad, reducen la eficiencia de los equipos fogueados, ya que absorben una porción del calor descargado durante la combustión. (Franklin, 2000).

II.6. INHIBIDORES QUE SE EMPLEAN CON LOS COMBUSTIBLES

Las emisiones de compuestos de azufre (SO_x), procedentes de los gases de combustión, se pueden reducir mediante la incorporación de sales de metales alcalinos o alcalino-térreos que forman sulfatos estables a elevadas temperaturas, los cuales se retienen en las cenizas resultantes del proceso. La efectividad de los aditivos o inhibidores dependerá de su composición y del tipo de combustible empleado (sólido o líquido), lo que condicionará en parte el contacto entre los reactantes. (Pérez, Sánchez y Requena, 2001).

Entre los beneficios más importantes derivados del uso de los aditivos para combustibles, se encuentran los siguientes:

(www.rbbertomeu.es/html/PRODUCTOS.htm, consultado el 20 de agosto de 2008):

- Disminución del consumo de combustible por unidad energética producida, tanto en motores como en calderas.
- Disminución de averías y costos de mantenimiento por corrosiones y limpiezas, sobre todo en válvulas, turbocompresores e intercambiadores de calor.
- Disminución de lodos (en el caso del fuel oil) y costos de eliminación.
- Incremento del Factor de Servicio, por disminución de paros por averías y limpiezas por aumentos del tiempo entre revisiones.

En la siguiente tabla se presentan los tipos de aditivos que se encuentran disponibles en el mercado, junto con sus principales funciones y propiedades físicas más importantes (www.rbbertomeu.es/html/PRODUCTOS.htm, consultado el 20 de agosto de 2008):

Tabla nº 4 Tipos de Aditivos existentes y sus principales características

Composición Química (Materias más importantes que contiene)	Propiedades Físicas	Funciones principales	Dosificación	Punto de inyección
<ul style="list-style-type: none"> - Disolventes orgánicos. - Aminas y amidas de cadena alquílica. <u>Principios activos:</u> - Estabilizantes. - Desemulsionantes. - Dispensantes. - Inhibidores de corrosión. - Detergentes. - Tensoactivos. - Disolventes orgánicos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Estado: líquido. - Color: Amarillo-ámbar. - Olor: a aminas y disolventes. - Densidad a 25°C (Kg/m³): 860-890. - Solubilidad en agua: insoluble. - Viscosidad a 25°C (cSt): 1-2. 	<ul style="list-style-type: none"> - Ahorra combustible. - Reduce lodos. - Evita coquizaciones en los quemadores. - Reduce la emisión de inquemados. - Retarda el envejecimiento y degradación normales del combustible. - Acelera la velocidad de decantación del agua. - Protege las partes metálicas de los circuitos de combustible. - Disminuye la tensión superficial del combustible. 	<ul style="list-style-type: none"> - Las dosis son variables en función de la calidad del fuel oil. Como dato orientativo, las dosis normales oscilan entre 0,25 y 0,50 litros de aditivo por Ton de fuel oil. 	<ul style="list-style-type: none"> - En la línea de descarga del fuel oil hacia el tanque de almacenamiento, mediante bomba dosificadora.
<ul style="list-style-type: none"> - Disolventes orgánicos no catalogados inflamables. - Aminas y amidas de cadena alquílica. - Sales organometálicas solubles de ácidos grasos. - Fosfoglicéridos. <u>Principios activos:</u> - Solución orgánica de Magnesio. - Los mismos del aditivo anterior. 	<ul style="list-style-type: none"> - Estado: líquido. - Color: amarillo-ámbar. - Olor: a aminas y disolventes alifáticos. - Densidad a 25°C (Kg/m³): 830-880. - Solubilidad en agua: prácticamente insoluble. - Viscosidad a 25°C (cSt): 8-10. 	<ul style="list-style-type: none"> - Ahorra combustible. - Reduce lodos y emisión de inquemados. - Reduce corrosión e incrustaciones. - Reduce frecuencia de disparos de las depuradoras. - Eleva el punto de fusión de los vanadatos. - Reduce la oxidación del anhídrido sulfuroso (SO₂) a anhídrido sulfúrico (SO₃), con lo cual se reduce la formación de ácido sulfúrico (H₂SO₄). 	<ul style="list-style-type: none"> - Las dosis son variables en función de la calidad del fuel oil. Como dato orientativo, las dosis normales oscilan entre 0,25 y 0,50 litros de aditivo por Ton de Fuel oil. 	<ul style="list-style-type: none"> - La aditivación debe realizarse simultáneamente con la descarga del combustible, en la línea de entrada al tanque de almacenamiento, para conseguir una mezcla perfecta. También se puede aditar, en caso necesario, en la tubería de entrada al tanque diario, aunque la efectividad en este caso es menor.
<ul style="list-style-type: none"> - Disolventes alifáticos. - Disolventes aromáticos. - Aminas y amidas de cadena alquílica. - Sal orgánica de magnesio. - Fosfoglicéridos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Estado: líquido. - Color: amarillo-ámbar. - Olor: a aminas y disolventes. - Densidad a 25°C (Kg/m³): 860-900. - Solubilidad en agua: prácticamente insoluble. - Viscosidad a 25°C (cSt): 1-2. 	<ul style="list-style-type: none"> - Ahorra combustible. - Reduce lodos y emisión de inquemados. - Reduce corrosión e incrustaciones. - Evita coquizaciones en el quemador. - Mantiene limpios los filtros. - Optimiza el rendimiento energético de las calderas. - El resto de las funciones del aditivo anterior. 	<ul style="list-style-type: none"> - Las dosis son variables en función de la calidad del fuel oil. Como dato orientativo, las dosis normales oscilan entre 0,25 y 0,50 litros de aditivo por Ton de fuel oil. 	<ul style="list-style-type: none"> - La aditivación debe realizarse simultáneamente con la descarga del combustible, en la línea de entrada al tanque de almacenamiento, para conseguir una mezcla perfecta.

Cont. Tabla n° 4 Tipos de Aditivos existentes y sus principales características

<ul style="list-style-type: none"> - Agua. - Hidróxido de magnesio. - Tensoactivos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Estado: líquido. - Color: opaco blanco. - Olor: ligero. - Densidad a 25°C (Kg/m³): 1340-1480 - Solubilidad en agua: dispersable. - Viscosidad a 25°C (cps): 1,5-3,5. 	<ul style="list-style-type: none"> - Ahorra combustible. - Reduce lodos y emisión de inquemados. - Reduce corrosión e incrustaciones. - Control de la escoria. - Ayuda a controlar los problemas ocasionados por el azufre, vanadio, sodio y otros contaminantes del combustible. - Neutraliza los depósitos ácidos de sulfatos en los calentadores de aire y economizadores. 	<ul style="list-style-type: none"> - 0,6 litros de aditivo por cada Ton de fuel oil. 	<ul style="list-style-type: none"> - Simultáneamente con la descarga del combustible, antes de llegar a los quemadores.
<ul style="list-style-type: none"> - MgO en suspensión. - Disolventes orgánicos. - Inertes. 	<ul style="list-style-type: none"> - Estado: líquido. - Color: grisáceo. - Olor: característico. - Densidad a 25°C (Kg/m³): 1450-1500 - Viscosidad (cps): 400-1000. 	<ul style="list-style-type: none"> - Ahorra combustible. - Reduce lodos y emisión de inquemados. - Reduce corrosión e incrustaciones. 	<ul style="list-style-type: none"> - 1 litro de aditivo por cada Ton de fuel oil. 	<ul style="list-style-type: none"> - Simultáneamente con la descarga del combustible, antes de llegar a los quemadores.

II.7. ENSAYOS QUE SE REALIZAN PARA DETECTAR E IDENTIFICAR CORROSIÓN Y SUS TIPOS

II.7.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB):

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) es una técnica no destructiva que permite el estudio de superficies a alta resolución mediante imagen, así como determinar paralelamente, mediante microanálisis de Rayos X, los elementos químicos presentes en la muestra, cuantificarlos y plasmar en imagen la distribución de los mismos en la superficie de la muestra. (Casallar, 2008).

Como es sabido, la utilidad del microscopio óptico se acaba cuando se desea observar detalles de tamaño inferior al rango de longitudes de onda que abarca la luz visible en el espectro electromagnético (Ley de Abbe). Es entonces cuando entra en juego el microscopio electrónico, cuya fabulosa capacidad de resolución es debida a que utiliza como fuente de luz una emisión lineal de electrones. Los electrones acelerados, como toda carga eléctrica en movimiento, producen una radiación electromagnética cuya longitud de onda es proporcionalmente inversa a la velocidad, resultando varios órdenes de magnitud inferior a la luz visible.

Todo microscopio electrónico basa su funcionamiento en tres ejes fundamentales:

- a. Fuente de electrones que ilumina la muestra, como se detalla en la figura nº 7.
- b. Lentes electromagnéticas que dirigen el haz de electrones hacia la muestra de la manera más conveniente.
- c. Sistema que capta los efectos de dicho haz al incidir sobre el espécimen y los visualiza.

El MEB muestra imágenes tridimensionales muy detalladas con mucha más amplificación que la obtenida con un microscopio óptico. La formación de la imagen

final proviene de los electrones emitidos por cada punto de la muestra. (De Armas, 2007).

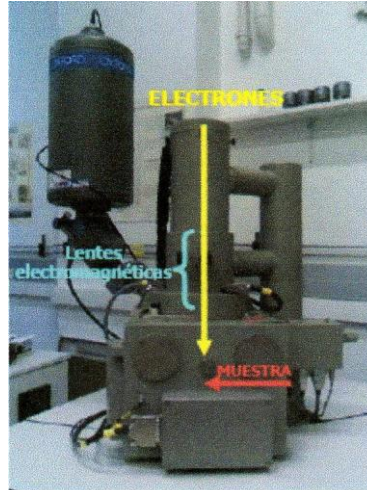


Figura n° 7 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) (Casallar, 2008)

II.7.1.1 Tipos de muestras que son analizables en MEB:

- Muestras secas con estabilidad química y dimensional.
- Resistentes a la baja presión (vacío).
- Muestras de grandes dimensiones.
- Muestras conductoras para trabajar en condiciones de alto vacío y alta resolución. (Casallar, 2008).

Ejemplos: muestras inorgánicas (suelos, polímeros, pinturas, maderas, metales, etc.) u orgánicas (tejidos animales o vegetales, cultivos celulares, etc.). (Casallar, 2008).

II.7.1.2 Componentes del MEB:

- Cañón: filamento.
- Columna: lentes condensadoras, deflector (sistema de escaneo).

- Cámara: platina portamuestras, detectores (Secundarios, Retrodispersados, Energía de RX (EDX), Longitud de onda RX (WDX), Cátodo-luminiscencia, Auger.
- Paneles de control y Monitores: Sistema de vacío, Sistema de refrigeración. (Casallar, 2008).

II.7.1.3 Tipos de señales: información:

- Electrones Retrodispersados (BSE): Imagen: Composición y Topografía.
- Electrones Secundarios (SE): Imagen: Topografía superficial.
- Rayos X: Espectroscopía de Rayos X (EDX): Microanálisis cualitativo, semicuantitativo, Mapping, Perfil de línea. (Casallar, 2008).

II.7.1.4 Microanálisis EDX en Microscopía Electrónica de Barrido:

Un mismo elemento químico puede presentar uno o varios picos de Rayos X característicos. La energía del Rayo X emitido depende de los orbitales implicados en la desexcitación del átomo. (Casallar, 2008).

En el microanálisis de RX se detectan y analizan los RX característicos que se producen al impactar el haz electrónico con la muestra. La radiación X característica de cada elemento, se caracteriza por presentar energías y longitudes de onda determinadas. Los microscopios pueden estar equipados con detectores que analizan la energía de los RX característicos, dando lugar a análisis EDX (Energy Dispersive X-Ray Microanalysis), o bien la longitud de onda de los mismos, denominándose en este caso análisis WDX (Wavelength Dispersive Spectrometers). (Casallar, 2008).

II.7.1.4.1 Ventajas y limitaciones del Microanálisis EDX en MEB: en la siguiente tabla se presentan las ventajas y desventajas asociadas a la técnica de Microanálisis EDX en MEB:

Tabla n° 5 Ventajas y desventajas del Microanálisis EDX en Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Ventajas	Desventajas
El microanálisis EDX es una técnica no destructiva.	Baja sensibilidad para elementos ligeros.
Determina elementos químicos con número atómico mayor a 4 (Berilio Z=4).	No distingue entre estados de oxidación.
Resolución energética ≥ 129 ev.	Menor sensibilidad que las técnicas analíticas de Absorción atómica o Fluorescencia de RX.
Determinación simultánea de todos los elementos de la muestra en tiempos de análisis muy cortos ($<60^\circ$).	Análisis semicuantitativo limitado a superficies lisas y pulidas.
Análisis “in situ” precisos (error relativo 1-2%) de áreas muy pequeñas ($1 \mu\text{m}^2$).	>Rugosidad \rightarrow >Interferencia electrónica \rightarrow >Error en el análisis.

II.7.2 Espectroscopía de Absorción Atómica (AA):

La Espectroscopía Atómica es un método instrumental que se basa en la absorción, emisión y fluorescencia de radiación electromagnética por partículas atómicas. Se emplean principalmente radiaciones del espectro ultravioleta (UV) y visible, y rayos X. (Centro Atómico Bariloche, 2008).

Para obtener un espectro de radiaciones de longitudes de ondas específicas, o rangos pequeños en lugar de bandas, es necesario que las partículas de la muestra se descompongan en partículas elementales gaseosas, proceso conocido como atomización. Entre las ventajas de este método se cuentan: gran especificidad, amplio campo de aplicación en la química analítica, excelente sensibilidad a pequeñas concentraciones del orden de las ppm y 1000ppm, rapidez en la determinación y gran selectividad. (Centro Atómico Bariloche, 2008).

Dentro de este método instrumental pueden emplearse dos tipos de espectroscopía como emisión atómica (la muestra es atomizada en la llama y actúa

como fuente de radiación) y absorción atómica (donde la muestra se atomiza en la llama pero existe una radiación externa que produce la excitación de los electrones al estado excitado). (Centro Atómico Bariloche, 2008).

La Espectroscopía de Absorción Atómica constituye un método sensible para la cuantificación de más de 60 elementos. Pueden analizarse elementos metálicos como aluminio, calcio, cadmio, cromo, litio, hierro, magnesio, potasio y sodio, en un orden de detección entre las 3×10^{-4} ppm a las 20 ppm. (Centro Atómico Bariloche, 2008).

Durante el ensayo la muestra es aspirada por el quemador, donde es atomizada. Luego es conducida a través de las diferentes zonas de la llama, para ser excitada por radiación proveniente de la lámpara. Luego la radiación absorbida por estos átomos ahora excitados será registrada por el tubo fotomultiplicador, para ser traducida y amplificada. La lectura de la absorbancia, de acuerdo a la Ley de Beer, sirve para la calibración del aparato:

$$A = a.b.c$$

Siendo:

A: Absorbancia medida en el aparato

a: absortividad molar de la muestra, Lt/cm mg

b: camino óptico recorrido por la radiación a través de la muestra, cm

c: concentración de la muestra, mg/Lt. (Centro Atómico Bariloche, 2008).

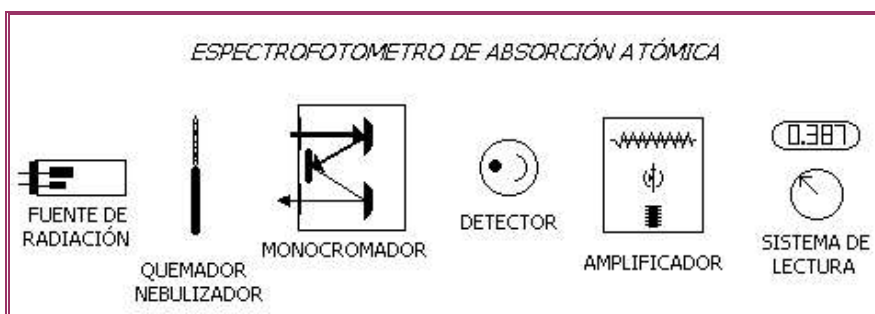


Figura nº 8 Componentes de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica. (Facultad de Ciencias Químicas, UAC.)

II.7.3 Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES):

Esta técnica se emplea para estudiar las características del medio al que se encuentra expuesto el material, en este caso será el fluido interno del tubo, el cual es vapor sobrecalentado. La espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo es una técnica que se utiliza para determinar de forma cualitativa y semicuantitativa la mayoría de los elementos de la tabla periódica a niveles de traza, con un límite de detección en el rango de partes por billón, partiendo de muestras en disolución acuosa. (De Armas, 2007).

La muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador donde es transformada en aerosol gracias a la acción de gas argón. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados. Los iones pasan al interior del filtro cuadrupolar a través de una interfase de vacío creciente, allí son separados según su relación carga/masa. Cada una de las masas sintonizadas llega al detector donde se evalúa su abundancia en la muestra (Jarvis I. y Jarvis K; 1992).

La mayor parte de los elementos de la tabla periódica se pueden ionizar en un ICP y detectar posteriormente en el Espectrómetro de Masas (los elementos que no se pueden determinar son H, C, N, O, F y los gases nobles) (Jarvis I. y Jarvis K; 1992).

Los sistemas de introducción de muestras disponibles para este tipo de técnica son muy variados, pudiéndose utilizar para el análisis de muestras sólidas, líquidas o gaseosas. El equipo utiliza un recirculador de agua con circuito cerrado para la refrigeración de varias partes del mismo (bombas turbomoleculares, bomba

peristáltica, conos de la interfase, bobina de radiofrecuencia) (Akbar y Golighly, 1992).

II.7.4 Análisis de Polarización:

A temperatura ambiente, la forma de corrosión más frecuente y más seria es de índole electroquímica. Este tipo de corrosión implica un transporte de electricidad a través de un electrolito. En los procesos de corrosión electroquímica circulan sobre el material expuesto a corrosión, corrientes eléctricas. Las causas más frecuentes de estas corrientes eléctricas son:

- El contacto entre dos materiales diferentes.
- Presencia de fases diferentes de una misma aleación. Por ejemplo, aceros inoxidable.
- Presencia de óxidos conductores de electrones.
- Diferentes grados de aireación de una pieza metálica.
- Corrientes inducidas por circuitos eléctricos mal aislados.
- Impurezas, tensiones en el metal, etc. (www.ing.unlp.edu.ar/quimica/corrosion.htm, consultado el 22 de agosto de 2008)

Los factores anteriormente mencionados hacen que en el metal existan zonas de diferente potencial, es decir, aparecen zonas anódicas y zonas catódicas (microelectrodos), que convierten al cuerpo metálico junto con el medio agresivo en un gran conjunto de micropilas electroquímicas. El medio agresivo puede ser la delgada capa de humedad que casi inevitablemente recubre a todo cuerpo expuesto al aire atmosférico. (www.ing.unlp.edu.ar/quimica/corrosion.htm, consultado el 22 de agosto de 2008)

II.7.4.1 Polarización:

La polarización es la variación en el potencial de los electrodos de una pila, cuando por ellos se hace circular corriente. Entre las causas más frecuentes de polarización se encuentran:

- Concentración iónica localizada en las zonas anódicas y catódicas aumentadas o disminuidas debido a que la difusión de iones en un medio líquido es lenta.
- Películas de superficie. (www.ing.unlp.edu.ar/quimica/corrosion.htm, consultado el 22 de agosto de 2008)

II.7.4.2 Curvas de Polarización:

Las curvas de polarización muestran la interdependencia entre la intensidad de corriente y el potencial del electrodo (i en función de E , respectivamente). Las curvas de polarización pueden determinarse aplicando una corriente constante y midiendo el potencial, repitiendo este procedimiento para diversos valores de corriente y midiendo en cada caso el nuevo potencial alcanzado. (www.ing.unlp.edu.ar/quimica/corrosion.htm, consultado el 22 de agosto de 2008)

Las curvas de polarización anódica brindan información sobre el mecanismo de corrosión de un material, mientras que las de polarización catódica lo hacen sobre la reacción de reducción. Estas curvas resultan de gran valor cuando se requiere conocer el comportamiento del proceso de corrosión de un material en un medio dado y se pueden establecer criterios para la evaluación y selección de materiales. (Vega, 2006).

Si la reacción catódica se detiene o se acelera, se afectará directamente el desarrollo de la reacción anódica. En general, las reacciones catódicas son las más lentas y controlan la velocidad de los procesos por los efectos siguientes (Vega, 2006):

Activacional: Si hay suficientes especies en la interfase y el transporte de cargas es el paso limitante.

Difusional: Si no hay suficientes especies en la interfase y se debe esperar a que lleguen.

Debido a la naturaleza electroquímica de la corrosión, este fenómeno se ve influenciado por el potencial, concentración y velocidad del fluido. (Vega, 2006).

En la siguiente figura se muestra las formas posibles que puede tomar una curva de polarización anódica:

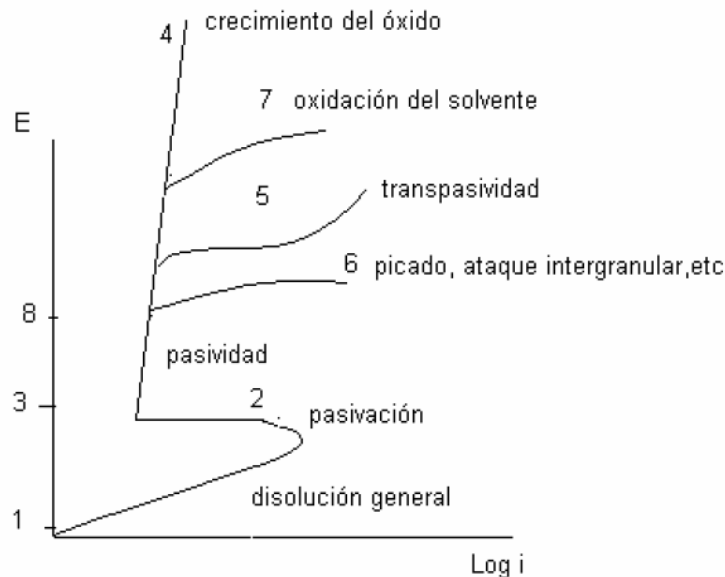


Figura nº 9 Curvas de polarización anódica (Vega, 2006).

Como puede apreciarse en la curva, en la zona 1-2 se dice que el metal se disuelve en forma activa. En la región 2-3 aparece una zona de pasividad, o lo que es lo mismo, sobre el metal se forma una película muy delgada de óxido que dificulta su disolución. Si la película pasivante es aisladora, al aumentar el potencial el óxido pasivante irá aumentando su espesor sin que se note un aumento importante de la corriente, es la zona 3-4. La curva 5 corresponde a la zona de transpasividad, y es cuando la película pasivante está formada por elementos que pueden oxidarse a una valencia mayor y dar productos solubles.

La curva 6 describe el comportamiento cuando existen ciertos iones agresivos y la película pasivante pierde estabilidad, por ende se produce un fenómeno de corrosión localizada. En la curva 7 se alcanza el potencial de desprendimiento de oxígeno y aumenta la corriente de corrosión, pues la solución comienza a desprenderse.

En la siguiente figura se presentan las características más frecuentes de las curvas de polarización catódica:

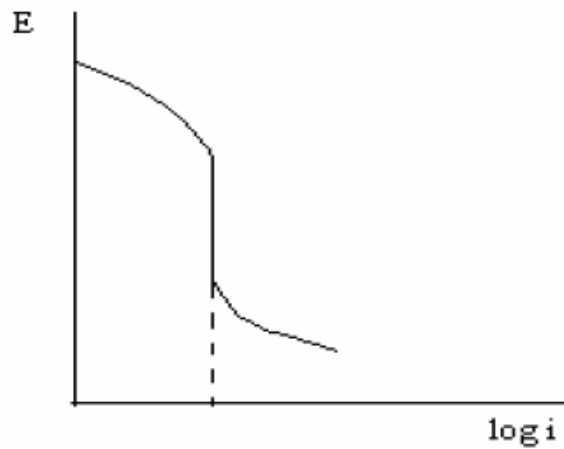


Figura n° 10 Curvas de polarización catódica

Tabla n° 6 Resumen de las técnicas de caracterización a emplear en el Trabajo Especial de Grado.

Técnica	Objetivos	Resultados que arroja
Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	Observar detalles de tamaño inferior al rango de longitudes de onda que abarca la luz visible en el espectro electromagnético. Utiliza como fuente de luz una emisión lineal de electrones.	El resultado es la presentación de imágenes tridimensionales muy detalladas y con mucha amplificación, con un poder de resolución de 1,6 nm a 1 Kv y 1 nm a 15 Kv.
Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)	Realizar microanálisis químico semicuantitativo y cualitativo a través del estudio de las longitudes de onda y de la medida de su intensidad, a partir de la emisión de Rayos X por la excitación de los átomos de la muestra.	En este sistema se obtiene un espectro con los elementos químicos de los cuales está formada la muestra. Los resultados vienen dados en porcentajes de peso atómico y en porcentaje de número de elementos de los cuales está formada la muestra analizada.
Espectroscopía de Absorción Atómica (AA)	Detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos del sistema periódico, pudiéndose analizar una amplia variedad de tipos de muestras. Verificar la pérdida de material y composición química del mismo.	Esta técnica produce o genera una curva (espectro) de Absorbancia en función de la Concentración de cada elemento presente en la muestra. El espectro provee información cualitativa y cuantitativa sobre la muestra. La información se obtiene midiendo la cantidad de energía electromagnética absorbida por el analito al llegar a su estado excitado.
Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS)	Se utiliza para determinar de forma cualitativa y semicuantitativa la mayoría de los elementos de la tabla periódica a niveles de traza, con un límite de detección en el rango de partes por billón,	Como esta técnica es capaz de analizar los elementos de la tabla periódica en forma de trazas, presenta resultados en forma de intensidad de presencia o concentración de cada elemento

Cont. Tabla n° 6 Resumen de las técnicas de caracterización a emplear en el TEG.

Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS)	partiendo de muestras en disolución acuosa. El ICP-MS tiene también la posibilidad de realizar determinaciones semicuantitativas de elementos de los cuales no se dispone de patrón, con un error inferior al 15%.	presente en la muestra analizada.
Análisis de Polarización	Obtener información sobre el mecanismo de corrosión de un material. Las curvas muestran la relación de interdependencia entre el potencial del electrodo y la intensidad de corriente. Nos permiten determinar si un metal es susceptible a la corrosión uniforme o al ataque localizado.	Curvas del Logaritmo del Potencial del electrodo en función de la Intensidad de Corriente (E Vs. Log(i)), que pueden ser anódicas o catódicas según la aplicación del potencial.

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

El procedimiento experimental del presente Trabajo Especial de Grado se dividió en cinco partes fundamentales, que involucraron el estudio de los elementos que pueden influir en la corrosión interna y externa de los tubos del sobrecalentador primario de la caldera objeto de estudio. Dichos elementos son: el material afectado (tubos ASTM 213 T22), el combustible (Fuel Oil n° 6), los aditivos (A, el empleado anteriormente por la empresa y B, el usado en la actualidad), el medio al que se encuentra expuesto el material internamente (vapor sobrecalentado) y el gas que se maneja para generar la combustión en la caldera (gas natural). Cabe destacar que los gases de combustión fueron también analizados, pero a partir de la data disponible de pruebas que se realizaron con anterioridad en la empresa, pues no resultó posible tomar las muestras deseadas para examinar las cenizas debido a las características poco accesibles de la zona en donde se encuentra el toma muestras.

Para determinar los lugares en donde se realizaron las pruebas, la empresa emprendió un proceso de licitación entre la Universidad Simón Bolívar, el Instituto Universitario de Tecnología (IUT Región Capital), la Universidad Central de Venezuela y el Instituto Nacional de Geología y Minería (INGEOMIN), resultando escogidos éste último para la Microscopía Electrónica de Barrido con Microanálisis de Energía Dispersiva, la Universidad Simón Bolívar para la Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo, y la Universidad Central de Venezuela, para la Espectroscopía de Absorción Atómica. Por otro lado, se realizó el análisis de las Curvas de Polarización en la Escuela de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Central de Venezuela.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

II.1 Análisis de los componentes del material de los tubos, de su estructura, de los depósitos externos e internos y de su comportamiento electroquímico:

III.1.1 Espectroscopía de Absorción Atómica (AA).

Este ensayo se realizó en el Laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Ciencias, de la Universidad Central de Venezuela. El procedimiento experimental debió realizarse siguiendo los siguientes pasos:

- Se pesaron 0,12 g aproximadamente de la muestra, que se encontraba en forma de virutas, en el caso de los tubos, y se disolvió la misma en 5 ml de ácido nítrico o ácido clorhídrico, dependiendo del tipo de muestra.
- Se pasó la muestra a un balón y se añadió agua destilada hasta completar los 100 ml de solución.
- Se calibró el equipo con un patrón, que dependió de la sustancia a analizar.
- Luego de calibrar el equipo, se colocó el tipo de lámpara necesaria, que dependió de la sustancia a determinar.
- Se introdujo cada muestra en el equipo y se midió hasta la obtención de resultados (De Armas, 2007).

III.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con Microanálisis por Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).

Esta prueba se realizó en el Instituto Nacional de Geología y Minería (INGEOMIN). El procedimiento fue el siguiente:

Se prepararon las muestras de la siguiente forma:

- Se lijó el tubo usado en su parte externa para retirar la mayor cantidad de escoria posible, realizando lo mismo en su parte interna, pero con la ayuda de una lima redonda. Para el tubo nuevo, se colocó el mismo en un torno y se limó, obteniendo así las virutas.

- Se colocaron las virutas en la embutidora una a la vez, y se le agregó 5 mg de polvo de embutido marca Buehler, tipo Transoptic Powder N° 20-3400-080. Este procedimiento se realizó a 150°C de temperatura y 70 psi de presión, por 10 minutos.
- Se colocó la chaqueta de calentamiento y se encendió.
- Se dio presión con la manilla durante aproximadamente 10 minutos, variando el nivel de presión.
- Se retiró la chaqueta de calentamiento y se colocó la de enfriamiento. Posteriormente se retiró la probeta lista.
- Se pasó la probeta por una lija 180, luego se pasó por un tren de lijas de 320, 400 y 600.
- Se pulió la probeta en una rueda giratoria con alúmina de 1 μ , 0,3 μ y 0,05 μ , hasta lograr una apariencia de espejo.
- Se colocó la probeta en un desecador por 24 horas aproximadamente.
- Se verificaron las condiciones de operación, en especial el parámetro de vacío.
- La muestra se recubrió con grafito para hacerla conductora en un equipo de evaporación al vacío marca JEOL, modelo JEE-4X, el cual trabaja a una presión de 10⁻⁴ Pa.
- Se montó la muestra sobre un porta muestra de aluminio y se fijó con cinta adhesiva.
- Se realizó una conexión a tierra de la muestra con pintura de plata.
- Se introdujo la muestra en el microscopio con alto vacío (10⁻⁹ ó 10⁻⁷ torr) y se realizó el ensayo por medio de la aplicación disponible a diferentes aumentos.
- El Microanálisis por Energía Dispersiva se realizó con observaciones puntuales de la zona.

III.2 Estudio del comportamiento electroquímico del material:

III.2.1 Curvas de Polarización.

Esta prueba se hizo en el Laboratorio de Corrosión de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Central de Venezuela. El procedimiento práctico se realizó de la siguiente manera:

- Se comenzó el examen con el potencial de corrosión medido cuando el proceso corrosivo alcanzó el estado estacionario, esto se logró dejando la muestra inmersa en el ambiente 30 minutos aproximadamente, hasta que el potencial se volvió constante.
- Se aplicó un voltaje entre un electrodo hecho de la aleación bajo estudio y un electrodo contrario inerte que se reemplazó en una continua y lenta frecuencia por un electrodo de referencia usando un potencióstato.
- El voltaje se incrementó primero en la dirección anódica o noble (examen anverso).
- La dirección del voltaje se revertió en algunas corrientes escogidas para que progresara en la dirección catódica o pasiva (examen reverso).
- El examen se terminó con otro voltaje seleccionado.
- Luego de esto, se analizaron las curvas de polarización obtenidas, con la ayuda del software empleado.

III.3 Estudio del medio al que se encuentra expuesto el material, lado externo:

III.3.1 Análisis del Combustible líquido por Espectroscopía de Absorción Atómica.

Esta técnica se aplicó en el Laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela. El método que se explica a continuación sirve para determinar en petróleo crudo, fracciones de craqueo, residuales, destilados y productos de petróleo, tales como aceites lubricantes, algunos metales. El procedimiento es el siguiente:

- Se prepararon soluciones que sirvieron como supresores de interferencia requeridos para cada metal, en las concentraciones requeridas usando productos químicamente puros.
- Se prepararon soluciones patrón de 1000 ppm de acuerdo al metal a determinar.
- Se prepararon soluciones patrón diluidas de 100 ppm, tomando 10 ml de cada solución de referencia en una pipeta y diluyéndolas con agua.
- Se prepararon soluciones patrón de calibración en matraces volumétricos de 100 ml, tomando alícuotas apropiadas según el metal a determinar, más un blanco reactivo.
- En un crisol de zirconio o cuarzo limpiado previamente con ácido y agua, se pesaron de 10 a 15 g de muestra. Se calentó con el mechero suavemente por los lados el crisol hasta que la muestra entró en combustión.
- Al finalizar la combustión, se dejó enfriar y se agregaron varias gotas de ácido nítrico.
- Se introdujo la muestra en la mufla a 600°C por 2 horas o hasta observar un residuo claro o ligeramente pardo.
- Se retiró de la mufla, se dejó enfriar y se le agregó 0,5 ml de ácido nítrico. Se calentó sobre una plancha hasta la total disolución del residuo.
- Para la calibración del equipo, se fijó y se ajustó el espectrofotómetro de acuerdo con el manual de instrucciones del fabricante.
- Se aspiró el blanco de reactivo para fijar el “cero” y luego se aspiró la solución patrón de calibración; se ajustó la lectura de concentración a la concentración del patrón.

Se aspiró la solución de muestra y se registró la lectura de concentración. (Norma Venezolana COVENIN 2044-83. Determinación de metales por Espectrofotometría de Absorción Atómica en crudos y productos afines).

III.3.2 Estudio del gas natural por Cromatografía de gases:

Para el estudio del gas natural que se emplea en el proceso de combustión de las calderas se tomó lectura del Cromatógrafo de Gases que se encuentra instalado en la empresa, el cual analiza el gas a diario directamente en la línea de inyección del mismo. El equipo funciona como se explica a continuación:

- La muestra es trasladada por varias líneas conectadas directamente al equipo.
- El gas de arrastre (Helio) traslada la muestra a través de la columna y el detector.
- El regulador del arrastre mantiene una presión constante del gas de arrastre, lo cual genera un flujo constante del mismo.
- La válvula de muestra inyecta una cantidad medida de muestra.
- Posteriormente, la columna separa la muestra en componentes individuales.
- El detector censa los componentes individuales contenidos en la muestra al tiempo que va fluyendo de la columna. Al mismo tiempo, el aparato va comparando con un patrón que sirve de referencia para comparar e identificar los elementos presentes.
- La señal producida se envió a una Unidad Analizadora de Interfase, la cual se encarga de distribuir la información a diversas computadoras encargadas de procesar la data diaria. (Manual del Totalflow BTU-8000 cromatógrafo de gas, 2000).

III.3.3 Análisis de los gases de combustión:

Por la dificultad de tomar muestras en el área de la chimenea, se analizaron los gases de combustión a partir de la data disponible de un estudio que realizó la empresa Enviromental Assessments Acasia en junio de 2007, en el cual se determinó la concentración de partículas en los gases de combustión, los óxidos de nitrógeno presentes, presencia de dióxido de azufre y de monóxido de carbono. Según el reporte, el procedimiento se realizó como se describe a continuación:

- La determinación de la concentración de partículas en el gas que sale por una chimenea o por un ducto, se realizó analizando una muestra del mismo en un plano donde el flujo tuvo un régimen no ciclónico, aspirando un aerosol (mezcla de gases, líquidos y sólidos) a la misma velocidad a la cual se movía en la chimenea.
- Se determinó en el plano: perfil de velocidad y presión estática usando un tubo Pitot tipo “S”, conectado a un manómetro diferencial.
- Se determinó el perfil de temperatura, usando una sonda con termopar tipo “K” con registrador digital de 0 a 600°C.
- Se calculó el contenido de humedad, aspirando un volumen de gas, usando una bomba de capacidad de 25 pulgadas de mercurio de vacío, condensando y absorbiendo el agua en cuatro frascos lavadores de gas en serie, dos con agua destilada, uno vacío y el cuarto con gel de sílice con indicador de humedad, y luego, por gravimetría y la aplicación de relaciones con el volumen muestreado, determinado con un medidor de volumen de gas seco.
- Se calculó el peso molecular mediante el método Orsat, lo que permitió determinar las fracciones de dióxido de carbono y oxígeno y por diferencia, de nitrógeno, y luego conocidos los pesos moleculares de cada compuesto, se conoció el peso molecular seco de la mezcla de gases.
- Se determinó en el sitio de muestreo la presión barométrica con un barómetro aneróide; también la temperatura ambiental.
- Para la determinación de óxidos de nitrógeno, la muestra fue recolectada en un envase al vacío con una solución de peróxido de hidrógeno en ácido sulfúrico diluido, el ión nitrato resultante se hizo reaccionar con ácido fenildisulfónico para producir un ión coloreado de amarillo, cuya absorbancia se determinó espectrofotométricamente a 410 nm.
- El dióxido de azufre se determinó extrayendo la muestra simultáneamente con el material particulado. Las fracciones de dióxido de azufre, más las nieblas

de ácido sulfúrico y trióxido de azufre fueron medidas por el método de titulación Bario-Torino.

- La muestra de monóxido de carbono y gases de combustión se extrajo de la chimenea, y se analizó con un equipo electroquímico marca ENERAC POCKEC 60. (Environmental Assessments Acasia, 2007).

III.3.4 Análisis de los Aditivos por Espectroscopía de Absorción Atómica.

El análisis se realizó en el Laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela. Se examinaron dos tipos de aditivos, el denominado Aditivo A, que es aquel que la empresa utilizó anteriormente por un período considerable de tiempo, y el Aditivo B, que es el que se emplea actualmente. Esto, con el objeto de establecer un marco comparativo entre la posible influencia de los dos aditivos en el proceso de corrosión externa de los tubos del sobrecalentador primario de la caldera, y comprobar que la cantidad de magnesio que contiene cada uno corresponde a lo que estipula el fabricante. El procedimiento es similar al descrito en la sección anterior para el análisis de absorción atómica del material de los tubos.

III.4 Estudio del medio al que se encuentra expuesto el material, lado interno:

III.4.1 Espectroscopía de Emisión con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES).

Esta técnica de caracterización se puso en práctica en el Laboratorio de Desechos Tóxicos de la Universidad Simón Bolívar. Para obtener los resultados requeridos se operó de la siguiente forma:

- Se encendieron las bombas para generar el vacío necesario; posteriormente se refrigeró el equipo a una temperatura menor a 17° C.
- Se calibró el equipo con un patrón de Mg, Rh, Pb de 10 ppm.

- Se colocó la muestra, previamente envasada, en la bomba peristáltica y se bombeó al nebulizador hasta obtener lectura de las concentraciones de cada elemento.

A continuación se presenta esquemáticamente la metodología experimental que se siguió en la realización del presente Trabajo Especial de Grado:

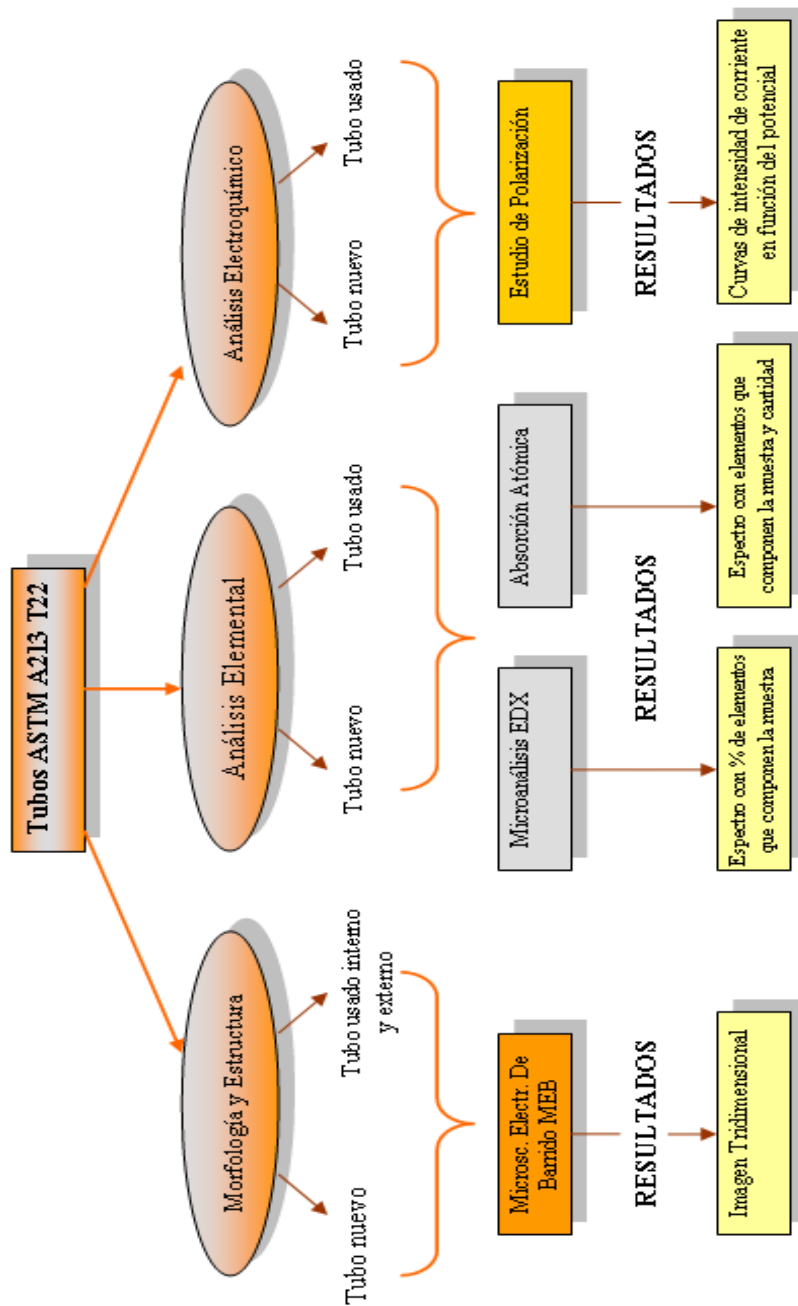


Figura n° 11 Estudio de los componentes del material de los tubos, de su estructura, de los depósitos externos y de su comportamiento

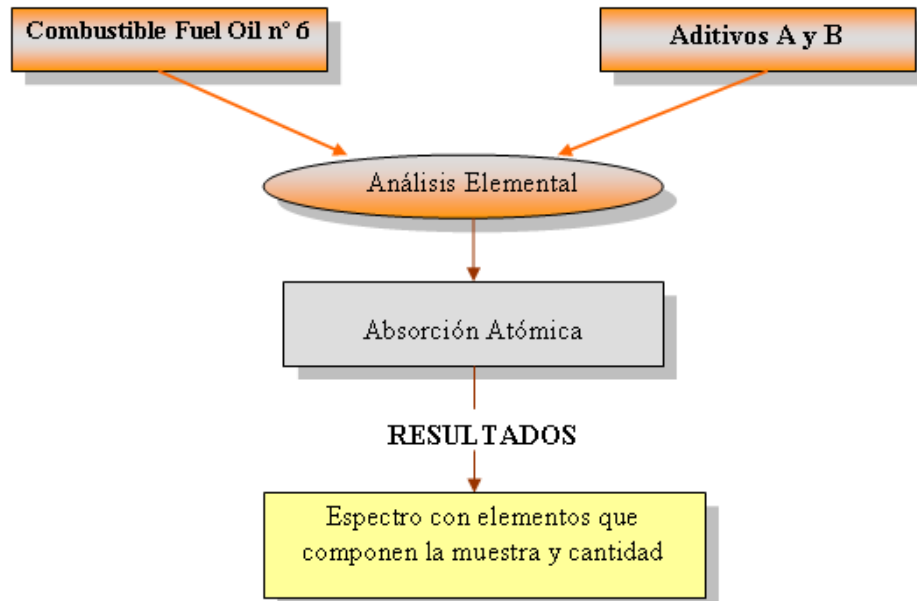


Figura n° 12 Análisis del Combustible y de los Aditivos

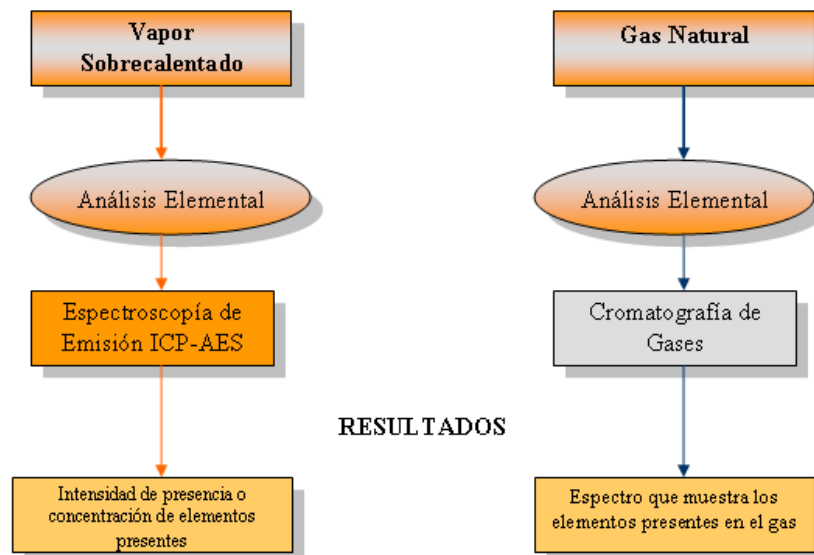


Figura n° 13 Estudio del medio al que se encuentra expuesto el material internamente y del gas natural

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos y sus análisis luego de aplicar la metodología descrita en el Capítulo III, y que permitieron cumplir con los objetivos propuestos en el presente Trabajo Especial de Grado.

IV.1 Análisis de la Estadística de fallas de los tubos del sobrecalentador primario de la Unidad n° 9:

Con el fin de conocer los antecedentes de fallas y la cantidad de las mismas que se han suscitado en un período de tiempo determinado, se muestra en la siguiente tabla la cantidad de tubos y serpentines que han presentado problemas en el área de interés:

Tabla n° 7 Estadística de fallas de los serpentines y tubos del sobrecalentador primario de la Unidad n° 9, C.G.J.J.S.B. (La Electricidad de Caracas, 2009)

Fecha	Serpentín	Tubo
Julio 1996	45	11
Agosto 1999	6	5
Diciembre 2000	6	5
Mayo 2002	13	8
Febrero 2003	6	8
Octubre 2005	6	6
Octubre 2005	13	8
Marzo 2006	6	8
Abril 2006	13	8
Junio 2006	6	9
Julio 2006	6	6
Julio 2006	6	9
Enero 2007	10	4

En la tabla n° 7 se observa la incidencia de fallas tanto de los serpentines como de los tubos desde el año 1996. Se puede apreciar que en el año 1996 ocurrió una sola falla en el serpentín n° 45, tubo n° 11. A partir de allí, ocurrió una recurrente

falla en el serpentín n° 6, tubo n° 5, en los años 1999 y 2000, repitiéndose para el mismo serpentín en los años 2003 y 2005 en diferentes tubos. Se denota un alto índice de rupturas en el año 2006 durante varios meses, presentando mayor frecuencia los tubos del serpentín n° 6.

Estas interrupciones del servicio en la caldera por problemas en los tubos del sobrecalentador fueron atribuidas, en su mayoría, al sobrecalentamiento prolongado o de larga duración, a excepción de la falla ocurrida en julio del año 2006, a la cual se le agrega como causa la deformación plástica del tubo, según los informes y reportes que se presentaron para el momento.

Se puede ver que existe un alto índice de fallas en áreas específicas del sobrecalentador primario, pues según la estadística la mayoría de las veces fueron los mismos serpentines, o los mismos tubos los que presentaron problemas. Esto puede atribuirse a su ubicación, ya que el tipo de falla que se les imputó suele ocurrir en áreas con depósitos significativos, que pueden formarse por factores diversos. El sobrecalentamiento de larga duración depende de la temperatura, el tiempo que se mantuvo esa temperatura y la metalurgia del tubo.

El tubo que se analizó en el presente Trabajo Especial de Grado corresponde a la falla presentada en enero del año 2007.

Como se observa en la tabla n° 1 del Capítulo II, para un acero ferrítico con contenido de $2\frac{1}{4}$ Cr - 1 Mo, la temperatura a la que la oxidación térmica se vuelve excesiva ronda los 600 °C. Si la temperatura del vapor en los sobrecalentadores es aproximadamente igual a 537 °C, quiere decir que la temperatura de los gases del hogar es mucho mayor, y debe rondar los 1100°C, con lo que se somete al material a elevadas temperaturas, provocando la pérdida de resistencia mecánica del acero y aumentando la probabilidad de rotura del mismo.

IV.2 Caracterización del material de los tubos:

IV.2.1 Análisis químico por Espectroscopía de Absorción atómica:

En la tabla n° 8 se muestran los resultados obtenidos en los análisis de absorción atómica realizados a los tubos de acero ferrítico ASTM 213 T22, tanto a un tubo nuevo, como a un tubo usado.

Tabla n° 8 Contenido de metales en los tubos de acero ferrítico A-213 T22 por Espectroscopía de Absorción Atómica.

Tubo nuevo A-213 T22		Tubo usado A-213 T22	
Elemento	Porcentaje en peso (% p/p)	Elemento	Porcentaje en peso (% p/p)
<i>Manganeso</i>	0,400	<i>Manganeso</i>	0,369
<i>Silicio</i>	1,876	<i>Silicio</i>	0,200
<i>Molibdeno</i>	0,87	<i>Molibdeno</i>	0,933
<i>Titanio</i>	<0,2	<i>Titanio</i>	<0,2
<i>Vanadio</i>	<0,2	<i>Vanadio</i>	<0,2

El propósito de añadir elementos de aleación al acero al carbono, como en este caso se tiene un acero ferrítico, es impartir con producto acabado propiedades químicas que no están disponibles en piezas de acero al carbono fabricadas por procedimientos normales. Estas propiedades le agregan al material características como resistencia a la corrosión, elevada resistencia o límite de rotura a temperaturas elevadas o bajo cero, entre otras características físicas deseables. (Kohan, 2000). Como se puede apreciar en los resultados obtenidos, dichas características se van perdiendo con el uso continuo del material, ya que el contenido de elementos de aleación del tubo nuevo al usado en general disminuye.

El manganeso en el material evita o previene la formación de sulfuro de hierro en las proximidades o entorno del grano, lo que mejora significativamente la calidad

de la superficie después del laminado del acero, pues minimiza las roturas superficiales. Se puede notar en la tabla n° 8 que hay una pequeña disminución del contenido del mismo en el tubo ya usado, que puede deberse a la pérdida de material producto de los efectos corrosivos. Por su parte, el silicio se combina con el carbono para formar carburos duros que, cuando están distribuidos adecuadamente en la aleación, tienen el efecto de aumentar la resistencia elástica sin pérdida de ductilidad. Su disminución puede tener la misma causa ya descrita para el manganeso.

El molibdeno no se oxida en el proceso de fabricación del acero, lo que facilita un control preciso de temple. Mejora mucho la resistencia a temperatura elevada y reduce la susceptibilidad del acero a la fragilidad del temple. El aumento del contenido del mismo del tubo nuevo respecto al tubo usado puede deberse a su presencia en el combustible, que puede acarrear un aumento en la composición de molibdeno en el material. Por otro lado, el vanadio actúa como agente desoxidante; forma carburos muy duros, incrementando así la resistencia elástica de las aleaciones de acero de bajo y medio carburo.

El contenido de metales en los tubos de acero ferrítico, referido al tubo nuevo, cumple con las especificaciones establecidas por la norma ASTM 213/A213 M-01, que se presenta en el anexo A, por lo que se descartan fallas en el material debido a defectos de fabricación.

IV.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido con Microanálisis de Energía Dispersiva EDX:

En esta sección se presentan las fotomicrografías y espectros de las muestras de polvos metálicos correspondientes a un tubo nuevo, la parte externa o escoria de un tubo usado, y las virutas de la parte interna de un tubo usado.

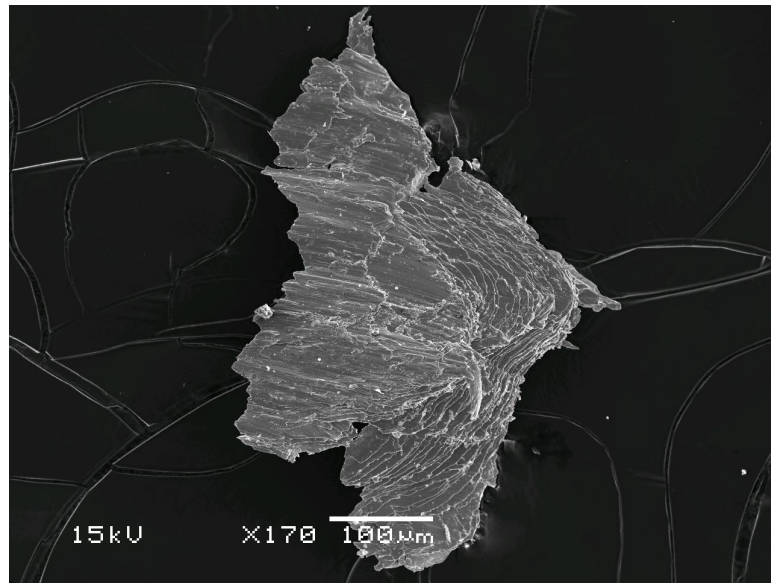


Figura n° 14 Fotomicrografía de la muestra n° 1, tubo de acero ferrítico nuevo a 100 μm.

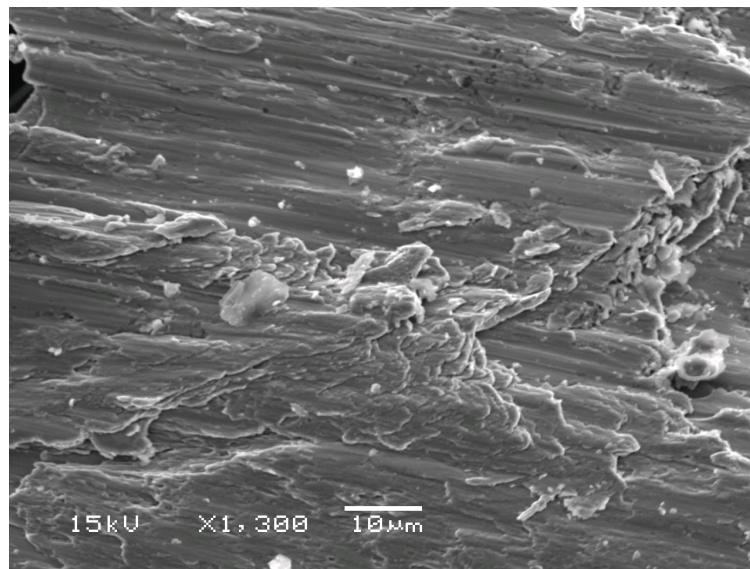


Figura n° 15 Fotomicrografía de la muestra n° 1, tubo de acero ferrítico nuevo a 10 μm.

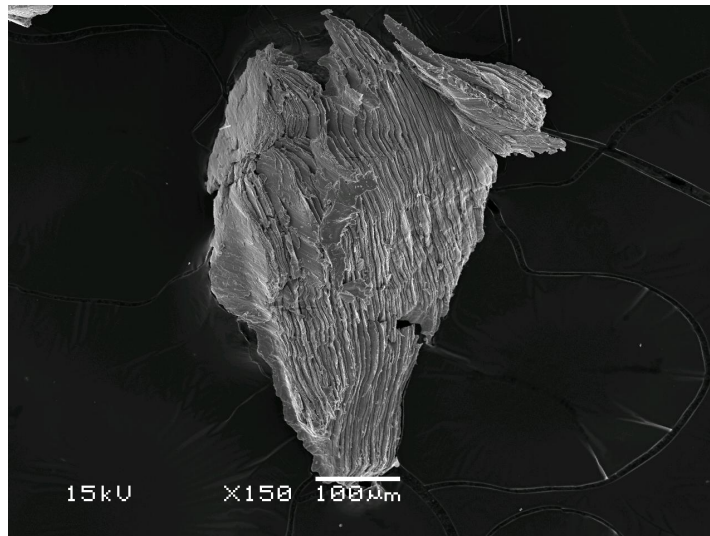


Figura n° 16 Fotomicrografía de la muestra n° 1, tubo de acero ferrítico nuevo a 100 μm.

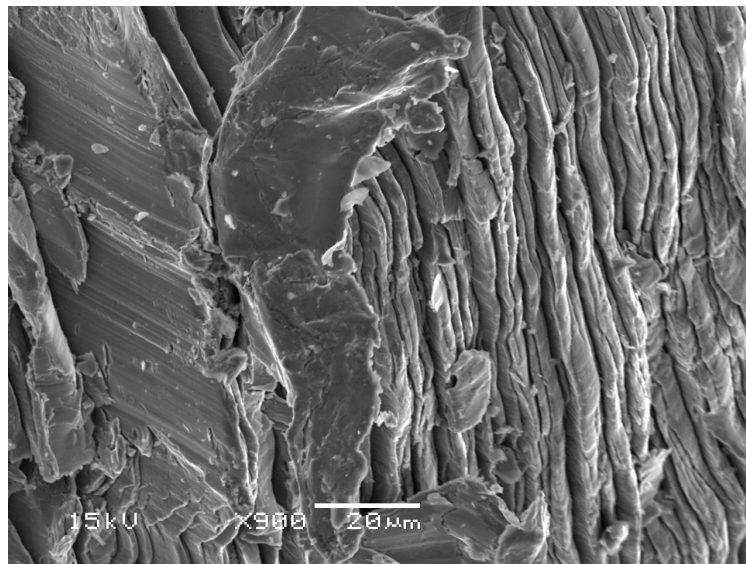


Figura n° 17 Fotomicrografía de la muestra n° 1, tubo de acero ferrítico nuevo a 20 μm.

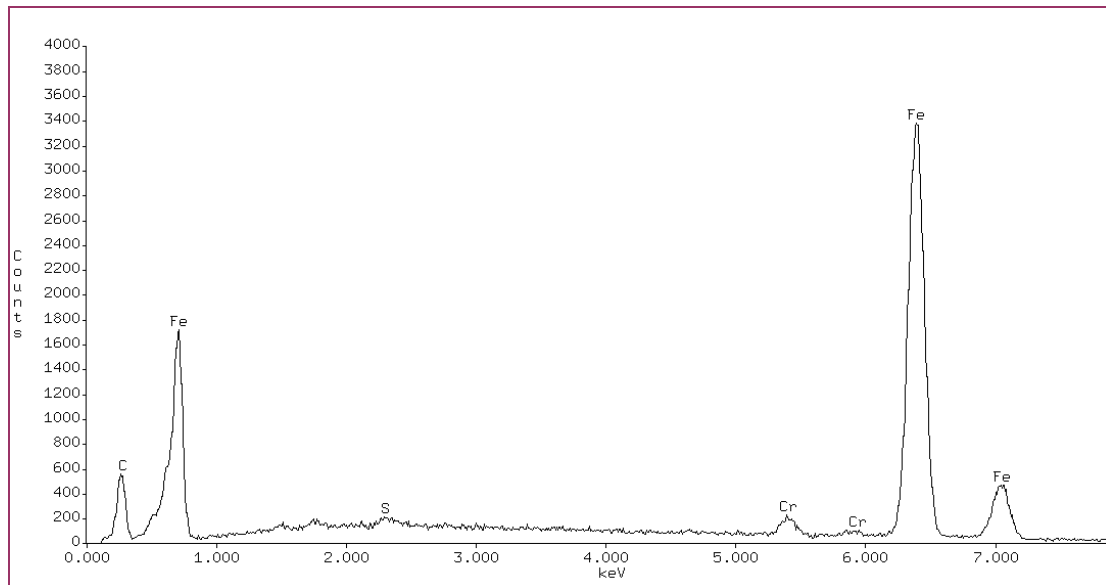


Figura n° 18 Espectro de la muestra n° 1, tubo de acero ferrítico nuevo.

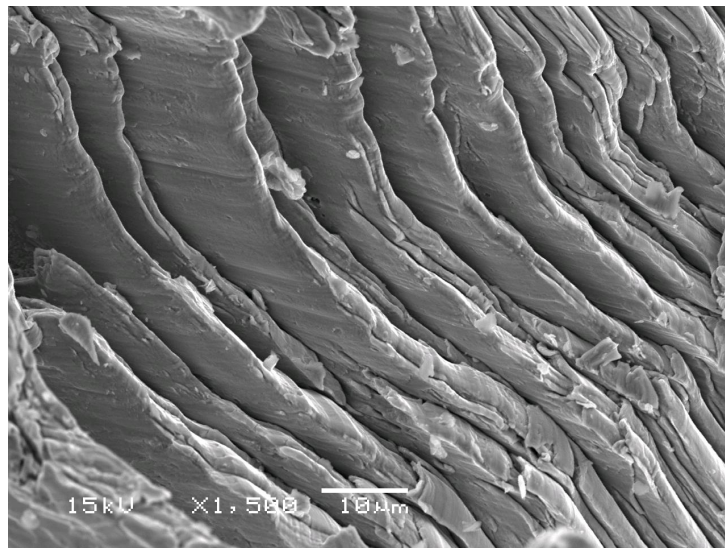


Figura n° 19 Fotomicrografía de la muestra n° 1, tubo de acero ferrítico nuevo a 10 µm.

Se puede observar en las fotomicrografías realizadas a la muestra del tubo nuevo que la misma presenta unos granos angulares con laminaciones y estriaciones paralelas, compuestas por hierro y cromo. Existe un contenido de azufre que, aunque no se puede hablar de cantidad presente ya que el análisis no la determina, por la

dimensión del pico en el espectro se puede inferir que es bajo, lo que concuerda con las especificaciones establecidas en la norma ASTM para aceros austeníticos y ferríticos usados en calderas, sobrecalentadores y tubos de intercambiadores de calor (A 213/A 213 M-01), la cual establece que un tubo de acero ferrítico T22 debe contener máximo 0,025% de azufre. Sucede lo mismo con el carbono, comparándolo con los demás picos, se deduce que la cantidad presente en la muestra según el espectro es similar a lo establecido en la norma, la cual dice que debe existir un 0,05% mínimo y un 0,15% máximo de carbono.

En el caso del cromo, el espectro revela dos picos pequeños, lo que denota poca intensidad de presencia en la muestra, y lo que se comprueba con el análisis químico de absorción atómica. Se puede decir entonces que el tubo nuevo cumple con las especificaciones que establece la normativa, y que por ende, el fabricante proporciona a la empresa tubos con una calidad que entra dentro de los parámetros esperados.

Las siguientes fotomicrografías corresponden a la muestra de la parte externa de un tubo usado (depósitos):

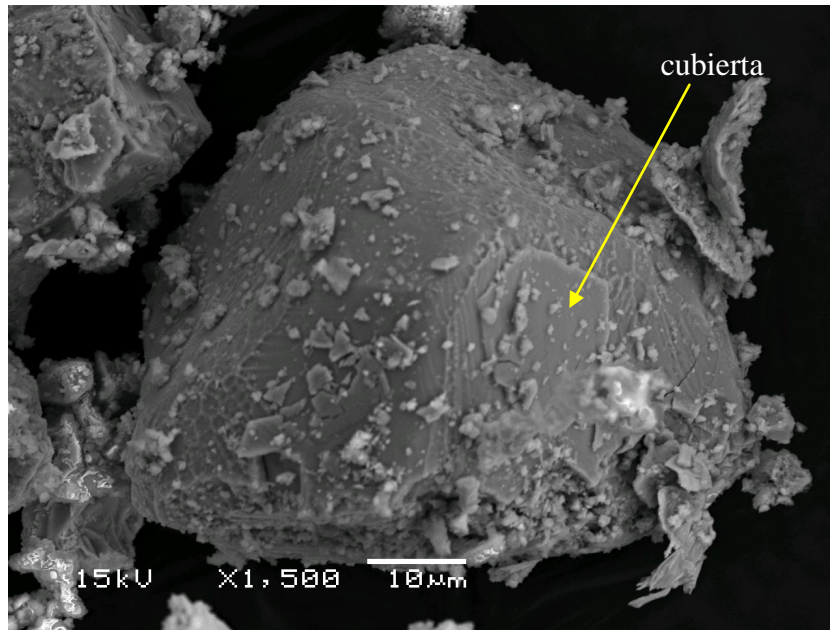


Figura n° 20 Fotomicrografía de la muestra n° 2, tubo de acero ferrítico usado parte externa (depósitos) a 10 µm.

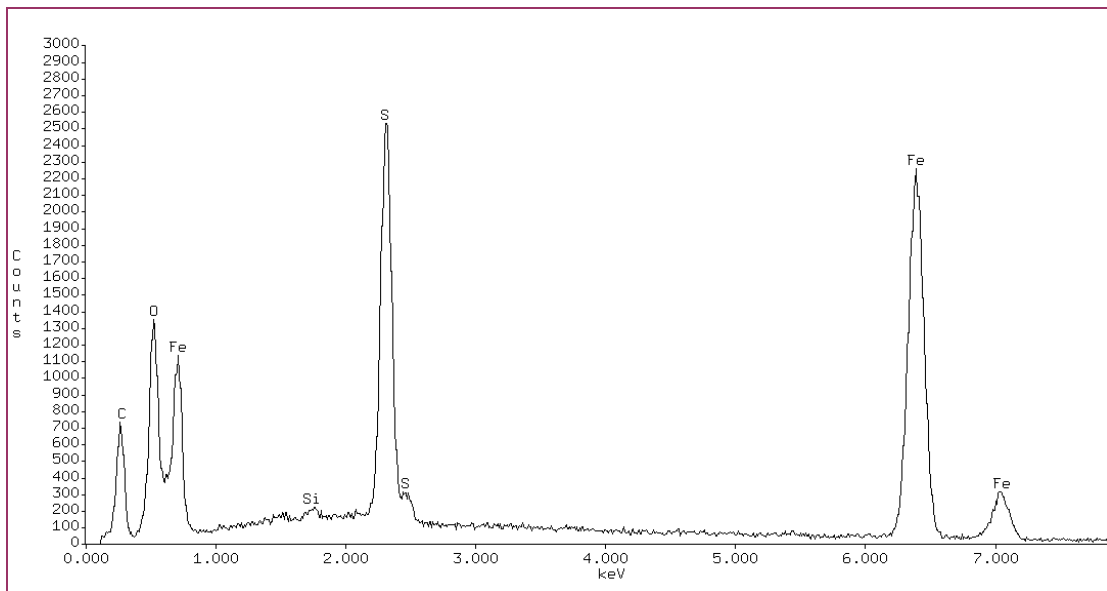


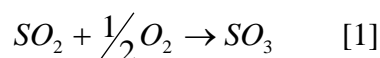
Figura n° 21 Espectro de la muestra n° 2, tubo de acero ferrítico usado parte externa (escoria).

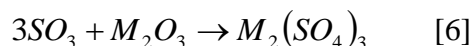
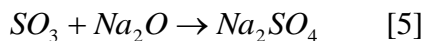
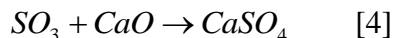
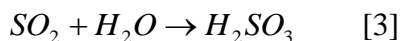
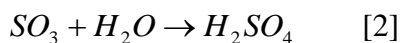
En las fotomicrografías obtenidas para la muestra n° 2 correspondiente al tubo de acero ferrítico usado en su parte externa (depósitos), se puede apreciar la presencia de unos granos redondeados que contienen hierro y oxígeno, formando óxido de

hierro. Por otro lado, se observaron granos con la misma composición del grano anterior pero con una cubierta que contiene hierro, oxígeno y azufre.

En la figura nº 21 se puede ver que existe una presencia elevada de azufre en la superficie externa de los tubos, lo que hace pensar que el mismo proviene del combustible; esto resulta perjudicial para la vida útil del material pues combinándose con el oxígeno, que también se encuentra presente en altas proporciones, es capaz de formar dióxido de azufre (SO₂). También se aprecia que existe una ausencia de cromo, elemento que se encuentra presente en el material nuevo y que por ende, debería aparecer en este espectro. La desaparición del cromo puede deberse a que posiblemente el elemento sea afín a alguna sustancia presente en los gases de combustión, y el mismo sea capaz de reaccionar para formar nuevas sustancias, que puedan quemarse en el proceso de combustión.

Por otra parte, el dióxido de azufre (SO₂) tiene la habilidad de oxidarse con el oxígeno para formar trióxido de azufre (SO₃), en presencia de un catalizador como por ejemplo, pentóxido de vanadio (V₂O₅), que también puede formarse en el proceso de combustión debido a la presencia de vanadio en el combustible. A pesar de que el combustible posee vanadio (en pequeña cantidad), como se constata con el análisis químico, se puede inferir que el mismo se quema completamente en la combustión, ya que en la microscopía electrónica no aparece ningún indicio de contenido de vanadio sobre los tubos. Por otro lado, el SO₃ puede transformarse directamente en ácido sulfúrico (H₂SO₄) en presencia de vapor de agua, lo que resulta extremadamente corrosivo para el material expuesto. Estas reacciones, y otras menores que ocurren en el proceso de combustión y que están relacionadas con las impurezas de azufre contenidas en el combustible son las siguientes (www.rbbertomeu.es, consultada el 20 de abril de 2009):

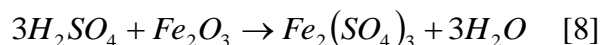




Donde M significa metal.

Como se dijo anteriormente, la reacción [1] es catalizada por la presencia de óxidos metálicos, especialmente por el pentóxido de vanadio. Sin embargo, esta reacción puede darse por condiciones adecuadas de presión y temperatura sin la presencia de un catalizador, de manera que es posible encontrar óxidos de azufre independientemente del contenido de vanadio que exista en el combustible, que como ya se mencionó, se quema completamente en la combustión.

El equilibrio de la reacción [2] se sitúa entre 200° C y 500° C. Entre ambas temperaturas coexiste el H₂SO₄ en estado vapor con el SO₃ y el agua. Por debajo de 200° C se tiene ácido sulfúrico en forma de vapor semicorrosivo, mientras que por encima de los 500° C el H₂SO₄ es muy inestable y se disocia en SO₃ y agua. Una de las teorías dice que el ácido sulfúrico vapor empieza a condensar por debajo de 150° C aproximadamente, con lo que se convierte en altamente corrosivo al atacar las superficies ferrosas según las siguientes reacciones:



En las cuales se forma sulfato ferroso hidratado en la [7], y sulfato férrico en la [8]. Debido a esto, este tipo de corrosión ocurrirá en las zonas de la caldera con temperaturas por debajo de los 200 °C, es decir, las zonas de baja temperatura, o en diversas zonas durante los períodos de inactividad. (www.rbbertomeu.es, consultada el 20 de abril de 2009). En la caldera existen diversos gradientes de temperatura,

dependiendo del lugar, pues en la zona de la llama se tendrá una temperatura más elevada que la existente en los sobrecalentadores o en los recalentadores, por ejemplo. El hecho de que existan temperaturas diferentes, propicia que se cree cierta humedad sobre la superficie del material y que sea más fácil la formación de ácido sulfúrico con la presencia del trióxido de azufre. El tubo analizado en este trabajo especial de grado, como se muestra en la tabla n° 7 es el n° 4 y pertenece al serpentín n° 10, lo que por su ubicación en el sobrecalentador lo hace un buen candidato para presentar el problema antes descrito. En la figura n° 22 se puede decir que el sobrecalentador primario se ubica en la zona 2, que va de 500° C a 1400° C.

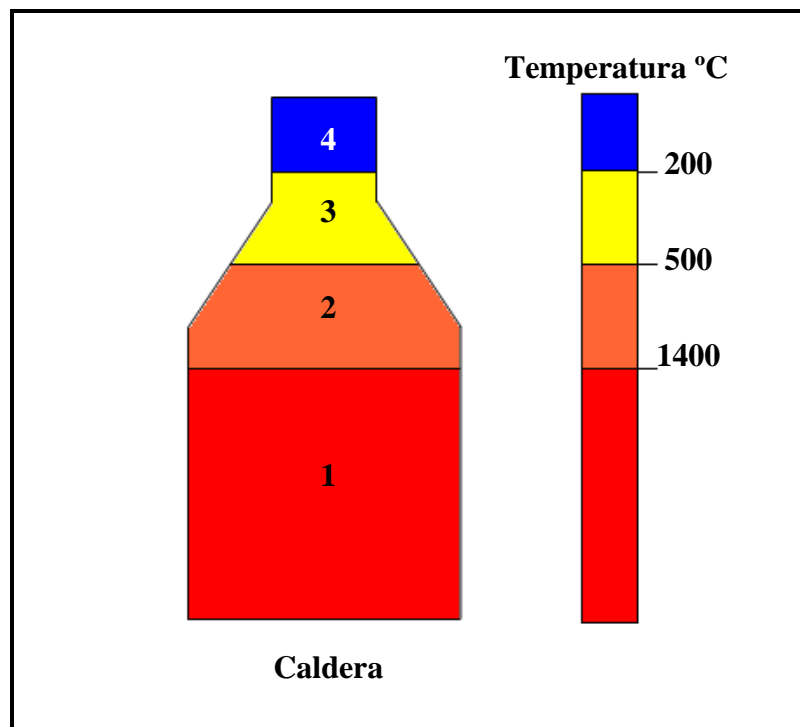
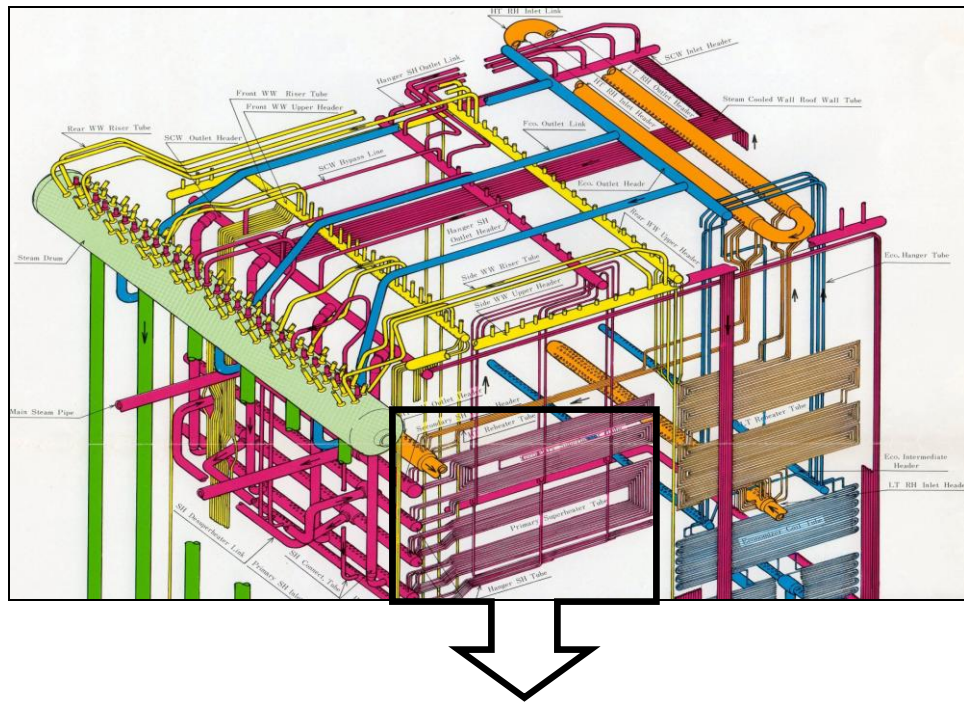


Figura n° 22 Esquema de la caldera con las temperaturas aproximadas de cada zona

El efecto pernicioso del azufre deriva también en que el mismo, al quemarse, produce dióxido de azufre que, cuando se mezcla con agua o vapor de agua, forma ácido sulfuroso que es corrosivo para los tubos, colectores y secciones del economizador de las calderas grandes. Se debe tener en cuenta el punto de rocío de los gases (especialmente con combustibles de alto contenido de azufre), ya que los

gases se enfrían cada vez más en su recorrido a través del hogar, de forma que se puede evitar la combinación de vapor de agua con el dióxido de azufre. El azufre en calderas de combustible líquido petrolífero produce la corrosión de los tubos del lado fuego, especialmente en aquellas calderas que funcionan en modo de regulación todo-nada. En el enfriamiento durante el período “nada” (o desconectado), el dióxido de azufre se combina con el vapor de agua y con el agua de las fugas para atacar los tubos por medio del ácido resultante reformado.



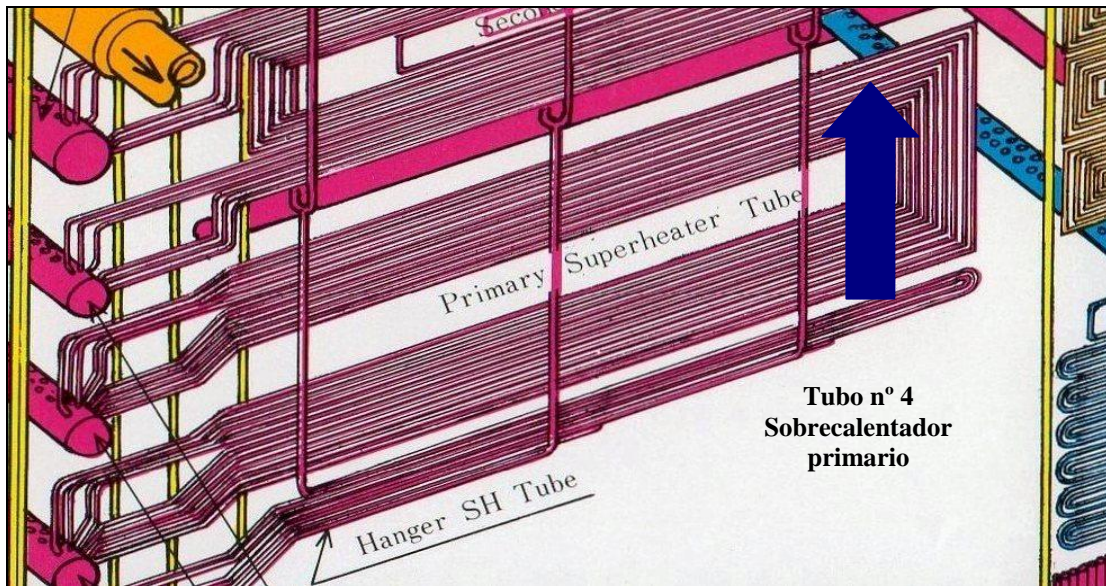


Figura n° 23 Esquema de la caldera donde se muestra la ubicación del tubo del sobrecalentador primario estudiado en este Trabajo Especial de Grado.



Figura n° 24 Detalle de la ubicación del tubo del sobrecalentador primario analizado en este Trabajo Especial de Grado (tubo n° 4, serpentín n° 10).

El SO_3 formado puede combinarse con los óxidos metálicos presentes para formar sulfatos. De aquellos sulfatos que pueden formarse, se ha comprobado que el sulfato sódico (Na_2SO_4) es el principal responsable de la corrosión en superficies metálicas. Todas las sales sódicas son muy poco corrosivas a temperatura ambiente, pero a temperaturas elevadas la velocidad de corrosión se incrementa considerablemente cuando se alcanza el punto de fusión de la sal. En el caso del sulfato sódico que funde a 888°C , cuando se encuentra fundido y contacta con

especies ferrosas, se produce corrosión del hierro posiblemente por formación de sulfatos dobles de hierro y sodio. El mecanismo real de estas reacciones no es ampliamente conocido, aunque en la actualidad es ampliamente admitido el efecto corrosivo del sulfato sódico a altas temperaturas. Este tipo de efecto corrosivo se verá presente en zonas sometidas a alta temperaturas, cercanas al foco de combustión y antes que el efecto del aire haga bajar la temperatura más allá de los 850° C. (www.rbbertomeu.es, consultada el 20 de abril de 2009).



Figura n° 25 Falla presentada en el tubo del sobrecalentador primario estudiado en el presente Trabajo Especial de Grado (tubo n° 4, serpentín n° 10).

Se puede decir por tanto, que la presencia de depósitos de ceniza sulfurosa sobre la superficie de los tubos y la reducción de las temperaturas del metal en el interior de la caldera hasta por debajo del punto de rocío causan un efecto corrosivo significativo. Dichos depósitos pueden formar un electrólito de bajo pH cuando existe humedad, que se forma conforme se enfría la caldera durante las paradas por mantenimiento u otras causas. (Herro y Port, 1997). También se debe acotar, que el exceso de azufre ocasiona la formación de ácido sulfuroso en las zonas de alta temperatura, y por consiguiente se generan más efectos de corrosión sobre los tubos.

A continuación se presentan las fotomicrografías obtenidas del polvo metálico de acero ferrítico usado, en su parte interna:

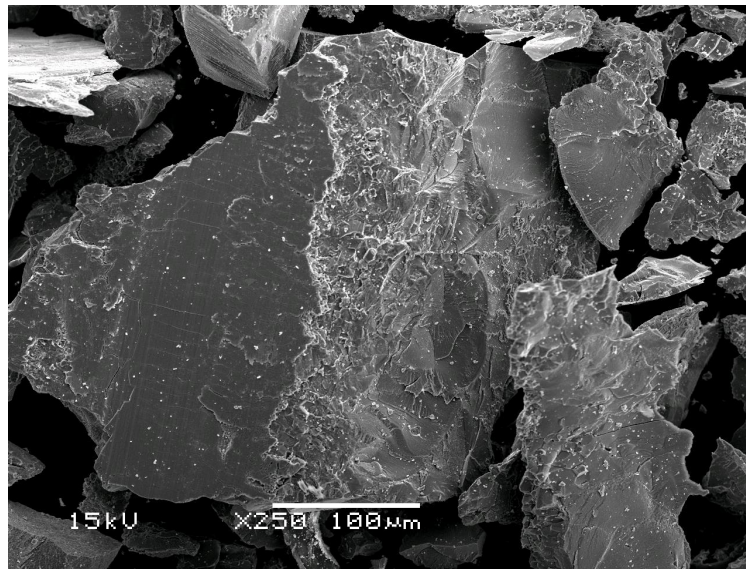


Figura n° 26 Fotomicrografía de la muestra n° 3, tubo de acero ferrítico usado parte interna, a 100µm.

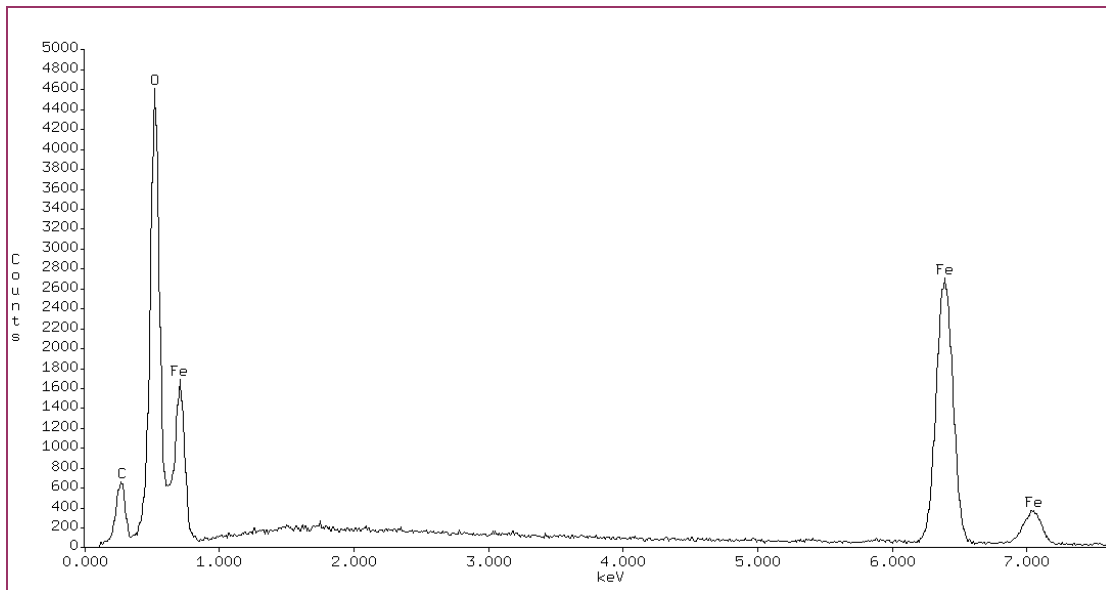


Figura n° 27 Espectro de la muestra n° 3, tubo de acero ferrítico usado, parte interna.

La muestra n° 3 correspondiente a la parte interna de un tubo usado de acero ferrítico presenta unos granos angulares compuestos por hierro y oxígeno, como se observa en las figuras n° 26 y 27. Aquí existe un alto contenido de oxígeno, el cual se infiere es proveniente del vapor sobrecalentado que circula por el interior de los tubos. Este oxígeno puede tender a formar óxidos de hierro que pueden ser pasivantes

dependiendo de su composición; podría saberse cuál es exactamente el óxido allí presente realizando una difracción de rayos X a los depósitos internos de los tubos.

Curvas de polarización:

En esta sección se presentan las curvas de polarización obtenidas en el estudio de la influencia del aditivo sobre el acero ferrítico:

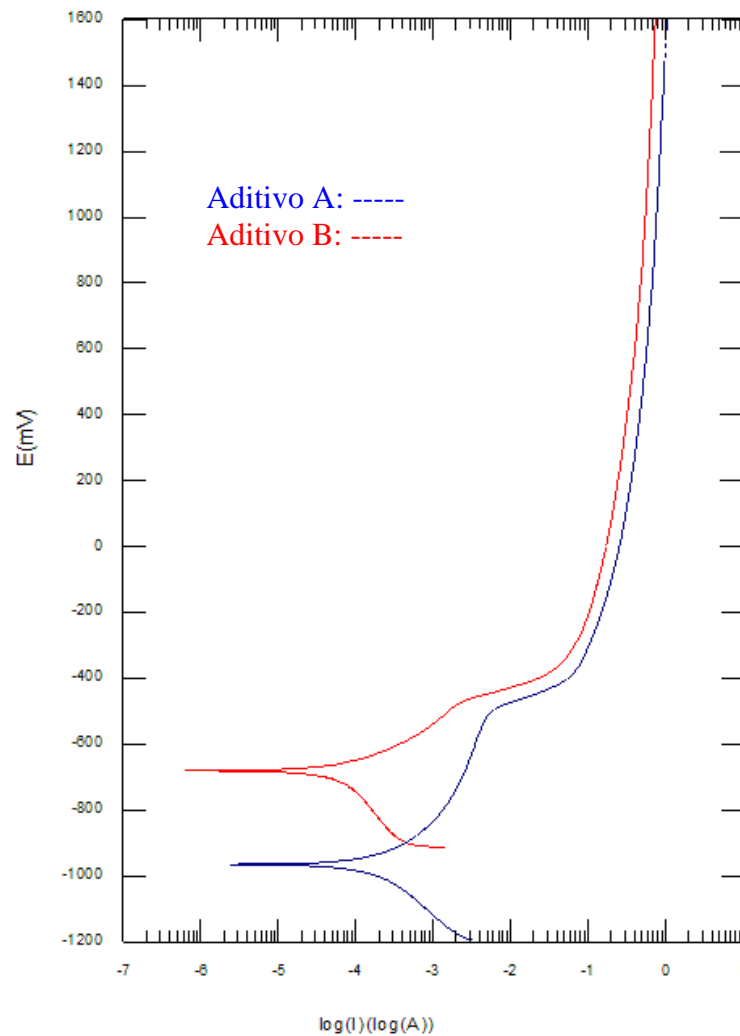


Figura nº 28 Curva de polarización del material empleando los aditivos A y B.

Como se puede apreciar en la figura n° 28, el aditivo A muestra mayor comportamiento pasivante comparado con el B, cuya curva de pasivación es menos prolongada y pronunciada. Sin embargo, la velocidad de corrosión es menor en el aditivo B. En la siguiente tabla se presentan los valores obtenidos al generar las curvas de polarización:

Tabla n° 9 Datos obtenidos al generar las curvas de polarización para los aditivos A y B.

Medición	Aditivo A	Aditivo B	Porcentaje de Error (%)
<i>E (I=0) (mV)</i>	-966,5	-683,4	29,29
<i>I_{corr} (μA)</i>	391,0	41,08	-
<i>Comienzo (mV)</i>	-1162,0	-914,0	-
<i>Fin (mV)</i>	-731,0	-433,0	-

Se puede decir que, al tener un menor potencial de corrosión, el aditivo en cuestión permite que el material comience a corroerse más rápidamente que aquel que tiene un mayor potencial de corrosión, ya que a mayor voltaje, se tiene mayor resistencia a la corrosión, y a menor intensidad de corriente ocurre lo mismo. A pesar de las pequeñas diferencias se puede decir que en general ambos aditivos muestran el mismo comportamiento, pero es más beneficioso para el proceso de generación de vapor continuar con el uso del aditivo B, pues el hecho de que posea menor velocidad de corrosión agrega una ventaja a la ocurrencia de fallas en los tubos de la caldera, específicamente en los del sobrecalentador primario, pues esto retrasa formación de una capa corrosiva en el material.

IV.3 Caracterización de los elementos externos que rodean al material:

IV.3.1 Análisis del combustible líquido (fuel oil n° 6) por Espectroscopía de Absorción Atómica:

En esta sección se presentan los valores obtenidos en el análisis de absorción atómica realizado al combustible fuel oil n° 6:

Tabla n° 10 Contenido de metales en el combustible por Espectroscopía de Absorción Atómica.

Combustible Fuel Oil N° 6	
Elemento	Porcentaje en peso (% p/p)
<i>Cromo</i>	<0,01
<i>Molibdeno</i>	<0,01
<i>Níquel</i>	0,0056
<i>Vanadio</i>	0,041
<i>Sodio</i>	0,011

El análisis químico realizado al combustible revela que existen concentraciones bajas de los metales determinados en el mismo, lo que denota un contenido de impurezas aceptable para un combustible residual. Esto permite que en el proceso de combustión se produzcan menos reacciones indeseadas y que se relacionan con los procesos de corrosión, como las mencionadas anteriormente en la discusión de resultados de microscopía electrónica de la parte externa de los tubos, las reacciones [1] a [6].

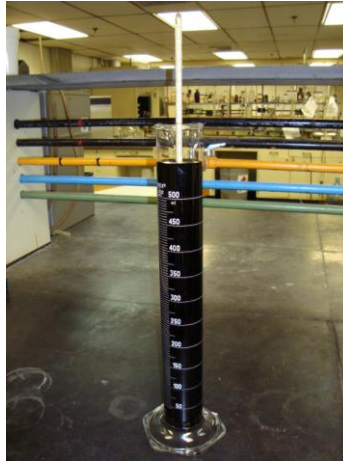
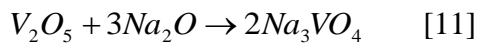
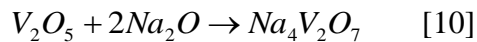


Figura n° 29 Combustible líquido, fuel oil n° 6 caracterizado.

Otras reacciones que se pueden dar y que no son deseadas en el sistema son las siguientes:



Estas reacciones representan una amenaza para la vida útil del material cuando existen cantidades elevadas de metales como por ejemplo el vanadio, pues como se ve producen compuestos que son altamente corrosivos. En el caso estudiado no existe el riesgo de que se generen estas reacciones y por lo tanto, se descarta esta causa como origen de las fallas que se suscitan en los tubos del sobrecalentador primario de la caldera objeto de estudio. Sin embargo, es importante destacar que el mayor problema que presenta el combustible usado en el ciclo de generación de vapor de La Electricidad de Caracas es el exceso de azufre que contiene, hecho que se pudo corroborar con la Microscopía Electrónica de Barrido con EDX realizada a la parte externa del material, y que, como se explicó anteriormente, da origen a sustancias ácidas que son las principales promotoras del colapso del material de los tubos. Se descarta que el mencionado azufre provenga de otra fuente, pues el otro elemento que

podría contenerlo es el gas natural que participa también como en la combustión y el mismo no arrojó indicios de contener azufre en su composición.

IV.3.2 Análisis del combustible Gas Natural:

A continuación se presentan los resultados obtenidos en el estudio cromatográfico realizado al gas que se emplea para generar combustión en las calderas, el día 4 de abril de 2009, comparados con un análisis químico realizado en el año 1998:

Tabla nº 11 Comparación de las composiciones del gas natural obtenidas con el cromatógrafo y las composiciones teóricas.

Compuesto	Composición dada por el cromatógrafo	Composición dada por estudio previo	Porcentaje de Error (%)
Metano	81,682	85,210	4,140
Etano	6,792	8,870	23,427
Propano	2,318	0,600	74,116
n-Butano	0,658	0,067	89,818
i-Butano	0,482	0,054	88,797
n-Pentano	0,172	0,016	90,698
i-Pentano	0,208	0,020	90,385
Dióxido de carbono	7,249	5,150	28,956
Hexano	0,164	0,016	90,244
Nitrógeno	0,129	0,000	100,000
Heptano	0,145	-	-

La tabla nº 11 contiene los datos arrojados por el cromatógrafo de gases para el día 6 de abril de 2009 con las composiciones del gas, así como las composiciones de una muestra de gas que proporcionó la empresa al Centro de Análisis Químico FUNDATEC, para el 17 de noviembre de 1.998.

Estos valores se comparan porque el gas natural que emplea la empresa es dotado por PDVSA y no ha sido cambiado por ningún otro, por ende en teoría

deberían presentar composiciones similares. Sin embargo, se puede observar en la tabla n° 11 la diferencia existente entre los diversos componentes contenidos en el gas, aunque el principal componente del mismo, que es el metano, se mantiene en proporción semejante para ambos estudios, entre 82 y 85%. Cabe destacar que otro elemento importante a analizar es el dióxido de carbono, el cual mantiene una presencia similar en el tiempo, pues en el año 1998 se encontró un 5 % y en la actualidad se encuentra en un 7 %.

A pesar de las diferencias mostradas entre los demás componentes presentes, estos datos revelan que el cromatógrafo funciona correctamente y aporta datos fidedignos acerca de la composición del gas natural, pues los elementos más importantes contenidos en él se mantienen en la misma proporción que reveló el análisis químico y no representan ninguna alteración significativa en el sistema en términos de generación de corrosión. Seguidamente se muestra el cromatograma generado por el cromatógrafo:

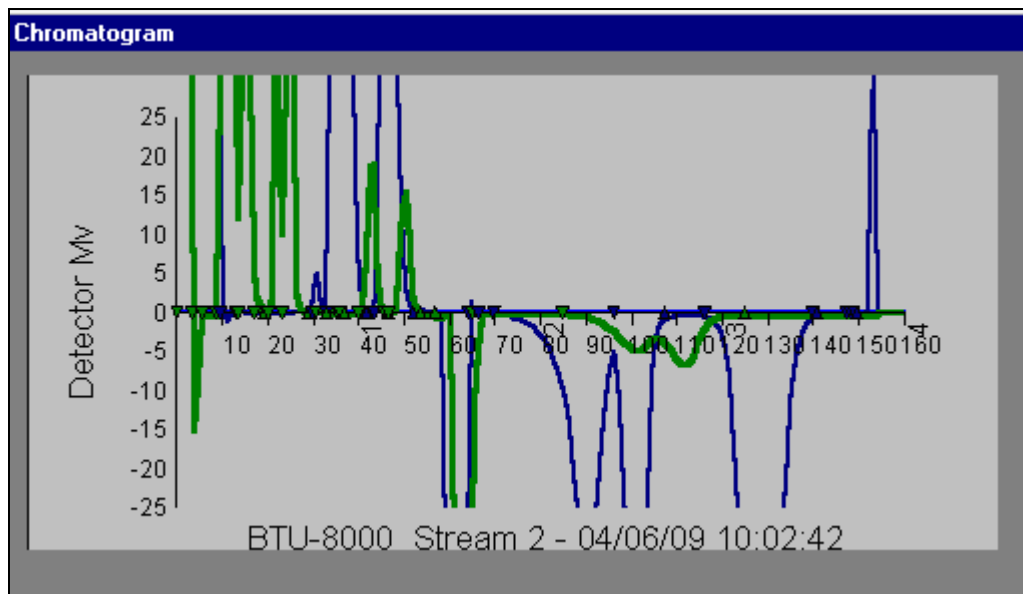


Figura n° 30 Cromatograma obtenido en línea del gas natural empleado por el C.G.J.J.S.B. para el 4 de abril de 2009.

En el cromatograma se presenta en color verde los componentes livianos, y en color azul los componentes pesados.

En la siguiente tabla se presentan dos valores del poder calorífico del gas, el obtenido por el cromatógrafo y el calculado en el análisis químico anteriormente mencionado:

Tabla n° 12 Poder Calorífico del gas natural dado por cromatografía de gases y por análisis químico realizado por FUNDATEC

Poder Calorífico (BTU/pie ³) (a 60 °C y 1 atm)	Cromatógrafo	Análisis Químico FUNDATEC
		1074,88

El poder calorífico de un combustible es una medida del calor liberado por la combustión rápida y completa del mismo por unidad de peso o volumen de combustible. En la tabla n° 12 se puede apreciar que el poder calorífico del gas es similar en ambos análisis, lo que constata lo anteriormente dicho acerca de la calidad del análisis cromatográfico. Si el nivel calorífico del gas disminuye y se separa mucho de estos valores, el consumo de combustible aumenta y por ende, se incrementan los costos asociados.

Es importante destacar que para tener un combustible gaseoso con mayor poder calorífico es recomendable disminuir la cantidad de dióxido de carbono presente en el mismo, ya que una menor proporción de éste genera que el poder calorífico del gas aumente. Tomando como reacción base la combustión del componente principal del gas, el metano:



Se tiene que el poder calorífico de la reacción depende de la composición química del gas y se obtiene a partir de los calores de formación individuales de cada compuesto en la reacción. A partir de esto y según la proporción de cada elemento, se tiene la siguiente tabla:

Tabla n° 13 Comparación del poder calorífico del gas natural con respecto a la composición de dióxido de carbono presente.

	CH ₄	CO ₂	Poder Calorífico (KJ/mol)
Composición Molar 1	0,82	0,07	32,45
Composición Molar 2	0,82	0,05	40,87

Con esto se puede constatar lo anteriormente dicho, que al disminuir el contenido de dióxido de carbono en el gas se obtiene un mayor poder calorífico, con lo que se logra un menor consumo de combustible líquido, lo cual trae como consecuencia una disminución inminente de los problemas de corrosión que se presentan y por ende, se consigue una mayor eficiencia en el desempeño de la caldera.

IV.3.3 Análisis de los gases de combustión:

Como se mencionó en el capítulo III, los resultados que se presentarán acerca del análisis de las emisiones de las chimeneas, o gases de combustión, corresponden a los realizados por la empresa Environmental Assessments Acasia, C.A. en junio de 2007, pues el área donde se encuentra el toma muestras dificultó recolectar datos que sirvieran para los efectos de este Trabajo Especial de Grado. Básicamente lo que se hizo en este análisis fue determinar la concentración de partículas en el gas que sale por la chimenea, determinar óxidos de nitrógeno (NO_x), dióxido de azufre (SO₂) y monóxido de carbono (CO). Los resultados que se obtuvieron se presentan a continuación:

Tabla n° 14 Resultados obtenidos en el estudio de los gases de combustión de la chimenea de la Unidad n° 9 del C.G.J.J.S.B.

Parámetro	Chimenea Unidad n° 9
Temperatura Chimenea (°C)	139,9
Velocidad (m/s)	16,77
Caudal actual (m ³ /h)	3219825
Caudal estándar (m ³ std/h)	1451522
Caudal normal (m ³ N/h)	1329750
Volumen muestra (m ³)	1,24
Humedad (%)	13,5
Concentración partículas (mg/m ³ actual)	0,7
Concentración partículas (mg/m ³ estándar)	1,0
Concentración partículas (mg/m ³ normal)	1,1
Emisión partículas (Kg/h)	1,51
Concentración SO ₂ (mg/m ³)	44
Concentración SO ₂ (ppm)	17
Concentración CO (ppm)	87
Concentración NO _x (ppm)	302
Concentración CO ₂ (%)	6,8
Concentración O ₂ (%)	9,3

Los valores obtenidos no exceden los límites permisibles para plantas con potencia mayor a 200 MW, establecidos por la reglamentación venezolana vigente para la fecha del análisis, y correspondiente a la activa desde el 19 de mayo de 1995, Decreto 638, Normas sobre Calidad del Aire y Control de la Contaminación Atmosférica.

Aunque no excede los límites permisibles por las normas ambientales, la presencia de dióxido de azufre, al mezclarse con agua puede formar ácido sulfuroso que es corrosivo para los tubos. En este caso se debe tener especial cuidado en el punto de rocío de los gases de combustión, pues los gases se van enfriando en su recorrido a través del hogar y al condensarse pueden llegar a combinarse el vapor de agua con el dióxido de azufre, generando el problema antes mencionado.

La combustión incompleta da como resultado humos y un menor rendimiento de operación. Para que exista una mezcla íntima del oxígeno con los gases y

partículas del combustible que se está quemando y se dé una combustión completa, la acción de la llama debe producir una turbulencia. La flexibilidad del control de la llama se ve afectada por el control de suministro del aire que conduce el combustible a los quemadores, o del aire que se suministra para quemar el combustible, de forma que el oxígeno pueda unirse en combustión en los puntos más ventajosos. Si no se suministra suficiente aire u oxígeno, la mezcla es rica en combustible, así que la llama se reduce, con una llama resultante que tiende a ser larga y con humo. En este caso la combustión tampoco es completa, y los gases producto de las reacciones tendrán combustible no quemado, como partículas de carbono, o monóxido de carbono en vez de dióxido de carbono, por lo que se generará menos calor. (Kohan, 2000).

Si se suministra demasiado oxígeno o aire, la mezcla y la combustión son pobres, dando lugar a una llama más corta y más limpia o clara. Es por esto que es importante verificar el funcionamiento de los quemadores y la acción de la llama, pues esto es el punto de partida para que se produzca una combustión eficiente. (Kohan, 2000).

El exceso de azufre encontrado puede atribuirse al uso de un combustible que, además de ser pesado, posee más cantidad de esta impureza de la que debería contener por su clasificación, pues en este caso se trata de fuel oil n° 6, el cual es un aceite residual mezclado con destilados y gasóleo de otros procesos de refinación.

IV.3.4 Análisis de los aditivos:

A continuación se muestran los resultados obtenidos en el estudio de absorción atómica realizado a los aditivos A (el utilizado antiguamente por la empresa) y el B (el empleado en la actualidad):

Tabla n° 15 Contenido de Magnesio determinado en los aditivos A y B por Espectroscopía de Absorción Atómica.

Aditivo A (antiguo)		Aditivo B (actual)		Porcentaje de Error (%)
Elemento	Porcentaje en peso (% p/p)	Elemento	Porcentaje en peso (% p/p)	
<i>Magnesio (Mg)</i>	0,179	<i>Magnesio (Mg)</i>	0,027	84,92

Como se observa en la tabla n° 15, existe una marcada diferencia en el contenido de magnesio entre ambos aditivos. Cabe destacar que el aditivo A está elaborado en base hidróxido de magnesio, mientras que el aditivo B es a base de óxido de magnesio. Su relación de dosificación también es diferente; el inhibidor A se dosificaba a 0,6 litros de aditivo/ ton fuel oil, mientras que el B se introduce al sistema a razón de 1 litro de aditivo/ ton fuel oil.

El contenido de magnesio en el aditivo promueve la formación de vanadatos alcalinotérreos en el proceso de combustión, con la finalidad de evitar la acción catalítica del pentóxido de vanadio como precursor de la oxidación de SO₂ a SO₃, y también a que los mismos sean arrastrados en forma de polvo (estado sólido), ya que sus temperaturas de fusión están significativamente por encima de la que se alcanza en la mayor parte de las secciones del sobrecalentador. (www.rbbertomeu.es, consultada el 20 de abril de 2009). Los resultados obtenidos en el estudio de la superficie del material demuestran que el aditivo empleado cumple eficientemente con su función, pues no existe vanadio en la superficie de los tubos, lo que hace sugerir que la poca cantidad de vanadio presente en el sistema proveniente del combustible, se quema completamente en el proceso de combustión y no se adhiere a las paredes de los tubos, por lo que es concluyente que las fallas que se presentan no son causadas por la acción nociva del vanadio.

IV.4 Caracterización del elemento presente en la parte interna del material:

IV.4.1 Espectroscopía de Emisión con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES) al condensado del vapor sobrecalentado:

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos en la determinación de metales en el condensado de vapor sobrecalentado que circula en la parte interna de los tubos del sobrecalentador primario objetos de estudio:

Tabla n° 16 Concentración de metales presentes en el condensado del vapor sobrecalentado que circula por la parte interna de los tubos del sobrecalentador primario de la caldera.

Condensado del vapor sobrecalentado	
Elemento	Concentración (mg/L)
<i>Cobre</i>	<0,01
<i>Hierro</i>	<0,01
<i>Cromo</i>	<0,01
<i>Molibdeno</i>	0,02
<i>Sodio</i>	0,04

Se puede notar en los resultados arrojados por la Espectroscopía de Emisión con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES), que existe una baja cantidad de cada uno de los elementos en la muestra analizada, lo que demuestra que el agua que se introduce al sistema cumple con los parámetros de pureza necesarios para ser empleada en el proceso de generación de vapor sin crear problemas relacionados con corrosión. Esto también indica que no existe la posibilidad de que se forme un dipolo o una diferencia de potencial significativa entre el material y algún metal contenido en el vapor, por lo que se comprueba que la corrosión que se presenta en los tubos proviene de la parte externa y se dirige hacia la parte interna del mismo.

Es importante que el agua de la caldera sea lo más pura posible, pues con esto se evita la formación de depósitos, que pueden provenir de minerales arrastrados por

el agua, de los productos químicos para el tratamiento, de los productos de corrosión y de diversos contaminantes. Los depósitos de estas fuentes pueden interactuar para incrementar las velocidades de formación de los mismos, para producir una capa más tenaz y para servir como sitios de nucleación para su propagación. (Herro y Port, 1997). La transferencia de calor también es controlada por la conductividad térmica que posea el depósito, por lo que es conveniente evitar al máximo su aparición, ya que disminuiría la eficiencia de la caldera. Cabe destacar que la capa interna que se observó en la muestra estudiada no poseía depósitos evidentes, la misma consistía en una capa fina negra adherida a la superficie del material, como se observa en la figura n° 31, lo que concuerda con el análisis microscópico que muestra la presencia de óxidos de hierro en la parte interna del tubo.



Figura n° 31 Detalle de la parte interna de un tubo del sobrecalentador primario.

Una vez analizados todos los elementos que participan en la combustión de la caldera de la Unidad n° 9 del Conjunto Generador Josefa Joaquina Sánchez Bastidas, se puede decir que las fallas presentadas en los tubos de la caldera provienen principalmente de un factor externo, en este caso el combustible líquido, lo que quiere decir que la corrosión que se evidencia es externa en los tubos, va direccionada de afuera hacia adentro de los mismos. Esto ocurre porque se comprobó la existencia de azufre en gran cantidad como principal impureza sobre la superficie del material, además no se encontró cantidades significativas de vanadio, que es el otro elemento causante de los problemas corrosivos, lo que significa que el aditivo está cumpliendo

con su función, la cual es reaccionar con el mismo y aumentar su punto de fusión, evitando la corrosión por alta temperatura.

Las principales fallas que se pueden presentar por el exceso de azufre en el combustible incluyen la corrosión del lado del hogar de la pantalla de agua, corrosión en el extremo frío y en las partes de menor temperatura y corrosión por ceniza de combustóleo.

La corrosión del lado del hogar de la pantalla de agua se puede desarrollar cuando se tiene una combustión incompleta, pues esto hace que se liberen compuestos volátiles de azufre, los cuales pueden formar piro sulfatos, como escorias fundidas con puntos de fusión alrededor de los 427° C o menos. Éstas, pueden fluidificar la magnetita protectora sobre la superficie de los tubos, lo que provoca el deterioro acelerado del metal a lo largo de las bóvedas de los mismos. Por su parte, se tendrá una corrosión en el extremo frío siempre que la temperatura del metal caiga por debajo del punto de rocío del ácido sulfúrico de los gases de la combustión. La corrosión por ceniza de combustóleo es un fenómeno de corrosión en fase líquida y a elevada temperatura que generalmente ocurre donde las temperaturas del metal se encuentran en un rango de 593° a 816° C, con la formación de una ceniza agresiva o escoria fundida sobre los tubos.

Finalmente, y a manera de esquematizar la información obtenida a partir de la caracterización de los factores relacionados con la combustión, y que podrían tener implicación en los problemas de corrosión que se observan en los tubos del sobrecalentador primario, se presenta a continuación un Diagrama Causa-Efecto:

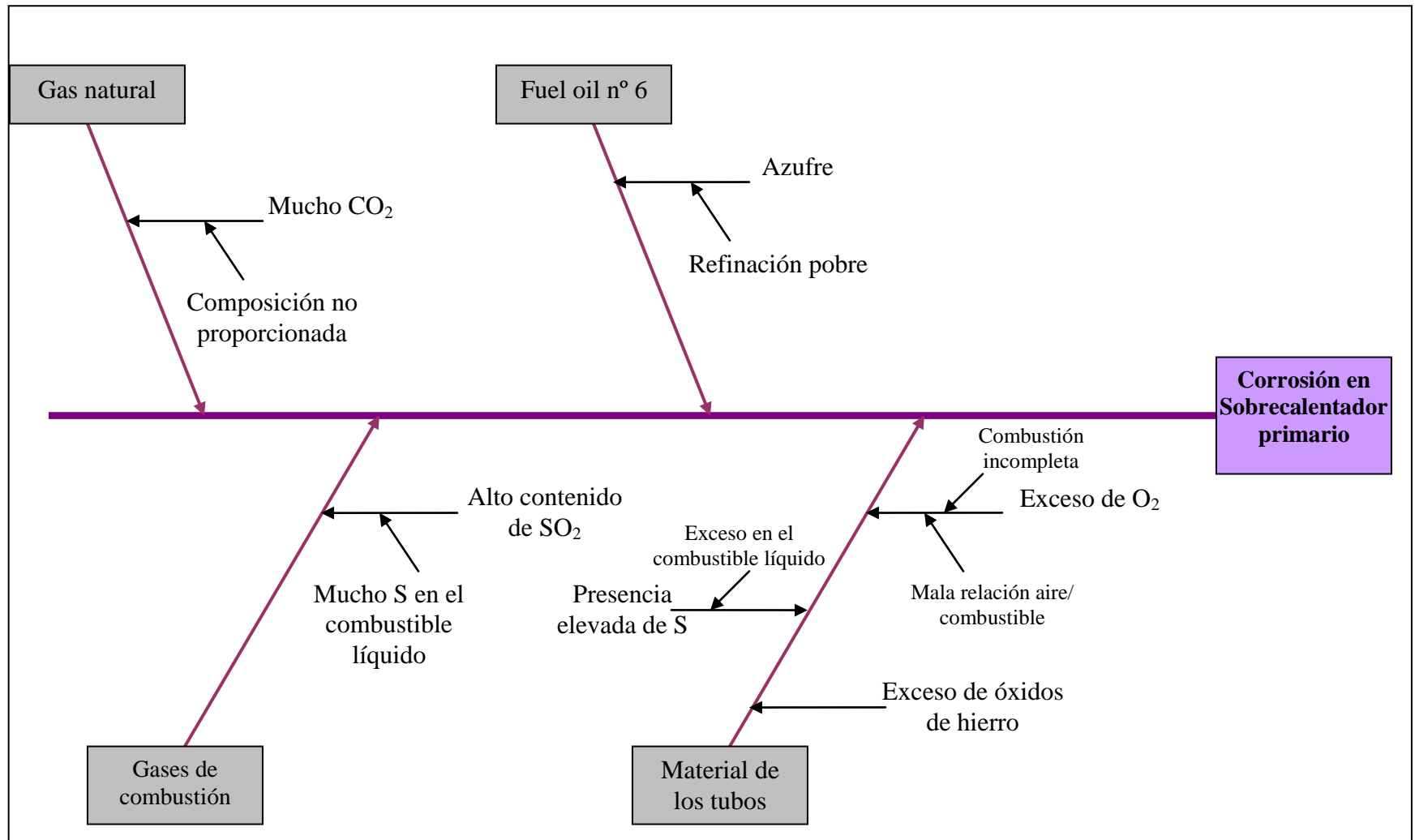


Figura n° 32 Diagrama Causa-Efecto del proceso de corrosión en los tubos del sobrecalentador primario de la caldera.

CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones a las que se llegó luego de analizar los resultados obtenidos en los estudios realizados, que permitieron cumplir con los objetivos planteados en este Trabajo Especial de Grado:

- La ubicación de los tubos es un factor importante a tomar en cuenta en el estudio de la corrosión, pues debido a las diferencias de temperatura en el hogar de la caldera se pueden formar zonas húmedas que potencian las reacciones corrosivas.
- El contenido de elementos de aleación disminuye en el tubo usado. La superficie externa de los tubos presenta un contenido elevado de azufre, y granos redondeados que contienen hierro, oxígeno y azufre, y se reveló la ausencia de vanadio en la misma.
- El material nuevo cumple con las especificaciones establecidas por la Norma ASTM A/213 213M-01, y en su superficie presenta unos granos angulares con laminaciones y estriaciones paralelas constantes.
- El gas natural empleado como uno de los combustibles no es un factor que contribuye al proceso corrosivo de los tubos del sobrecalentador, y el cromatógrafo de la empresa arroja datos fidedignos acerca de la composición del gas.
- Se evidencia un alto contenido de dióxido de azufre en el estudio realizado a los gases de combustión, producto del exceso de azufre en el sistema.
- El dióxido de azufre produce ácido sulfuroso al mezclarse con agua o vapor de agua, lo que potencia los efectos corrosivos.
- La reacción de oxidación del dióxido de azufre a trióxido se da espontáneamente debido a condiciones aptas de presión y temperatura, pues no hay evidencia de la existencia de un catalizador.

- El estado en que se encuentre el ácido sulfúrico en el sistema depende de la temperatura de la zona de la caldera y de la temperatura de equilibrio de la reacción de formación del ácido sulfúrico.
- El vapor de agua producto de la humedad se convierte en reactante junto al trióxido de azufre y al dióxido de azufre para formar ácido sulfúrico y ácido sulfuroso, respectivamente.
- El trióxido de azufre que se forma se puede combinar con los óxidos presentes para formar sulfatos.
- El combustible líquido usado (fuel oil n° 6) contiene baja cantidad de metales o impurezas, y a su vez presentó un contenido elevado de azufre.
- El aditivo B presenta un mayor potencial de corrosión, lo que propicia una velocidad de corrosión menor y por ende, es conveniente su uso en el sistema. Ambos aditivos presentan curvas de polarización similares, lo que indica que se comportan de manera similar al tener contacto con el material.
- Existe poca presencia de elementos metálicos en el condensado de vapor sobrecalentado, lo que evita que exista la formación de un dipolo o diferencia de potencial significativa entre el material y alguna impureza del vapor y significa que el tratamiento del agua de calderas realizado es eficiente.
- La pureza del agua empleada en la caldera evita que se formen depósitos en la superficie interna de los tubos y por consiguiente, que existan problemas de transferencia de calor.
- La corrosión que se evidencia en los tubos del sobrecalentador primario es externa.
- Las fallas que se pueden presentar en la caldera por exceso de azufre son la corrosión del lado del hogar de la pantalla de agua, corrosión en el extremo frío y en las partes de menor temperatura y corrosión por ceniza de combustóleo.

RECOMENDACIONES

En esta sección se presentan las recomendaciones derivadas de la realización de este Trabajo Especial de Grado:

- Realizar un reporte más detallado y exhaustivo de las fallas que se presentan en los tubos del sobrecalentador primario, que contenga la fecha exacta de ocurrencia, cantidad de tubos fallados, ubicación y causa específica de la falla, lo que permitirá llevar un mejor control para el mantenimiento preventivo y correctivo de las unidades.
- Adquirir un gas natural que contenga menos dióxido de carbono, con lo que se incrementa el poder calorífico del mismo, se disminuye el consumo de combustibles líquidos y por ende, se evitan las fallas por corrosión.
- Realizar una Difracción de Rayos X a los depósitos de los tubos para identificar los productos de corrosión que se forman, tanto en la parte interna como en la parte externa de los tubos.
- Realizar ensayos de dureza y análisis dimensional al material para verificar su resistencia mecánica y detectar la pérdida de material.
- Comprobar si existe un aditivo con la composición química adecuada para solventar la presencia de vanadio, y conjuntamente actuar para minimizar los efectos del azufre.
- Tomar muestras actuales de los gases de combustión para corroborar la composición reciente de los mismos, y ser más precisos en cuanto al estudio de los factores que generan corrosión en las calderas del Conjunto Generador.

BIBLIOGRAFÍA

- Akbar, M. y Golightly. (1992). Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry. 2da ed. VHC Publisher, Inc.
- Cascallar, M. (2008). Introducción a las Técnicas Microscópicas. Microanálisis de Rayos X en Microscopía Electrónica de Barrido. Universidad de Santiago de Compostela.
- Cengel, Y. y Boles, M. (1996). Termodinámica. 2da ed. (Volumen II). México: McGraw-Hill. 448 p.
- Centro Atómico Bariloche (2008):
www.cab.cnea.gov.ar/cab/cq/material/absorc_atom.pdf [Consulta: 2008, agosto 20]
- Corrosión: Un problema económico y de seguridad:
www.ing.unlp.edu.ar/quimica/corrosion.htm [Consulta: 2008, agosto 20]
- De Armas, L. (2007). Evaluación de los problemas de corrosión en la planta desalinizadora de una central termoeléctrica. Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- Franklin, N. (2000). Guía Arpel, Optimización de la Combustión en Calderas y Hornos. Uruguay.
- García, M. (2004). Desarrollo de un Protocolo de Pruebas de Eficiencia para Unidades de Generación Eléctrica. Informe Final de Cursos de Cooperación, Universidad Simón Bolívar. Caracas.

- García, R. (2001). Combustión y Combustibles. Disponible: www.energia.inf.cu/iee-mep/SyT/CDG/Taller1BURE/COMBUSTION.pdf [Consulta: 2008, agosto 11]
- Godoy, L. (2006). Mecánica Avanzada de Materiales, Corrosión. Disponible: <http://www.uprm.edu/civil/circ/newsite/webresearchers/LuisGodoy/courses/INCI6017/8%20Corrosion/Corrosion.pdf> [Consulta: 2008, agosto 11]
- Herro, H. y Port, R. (1997). Guía NALCO para el Análisis de Fallas en Calderas. México: McGraw-Hill. 294 p.
- Jarvis I. y Jarvis K. (1992). Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry in Exploration Geochemistry. *Journal of Geochemical exploration*, 44, p.139-200.
- Kohan, A. (2000). Manual de Calderas, Principios Operativos de Mantenimiento, Construcción, Instalación, Reparación, Seguridad, Requerimientos y Normativas. 4ta ed. (Vol. I y II). España: McGraw-Hill. 407 p.
- La Electricidad de Caracas (2000). Cromatógrafo de Gas Totalflow BTU-8000. Procedimientos de Calibración y Lectura de Información.
- La Electricidad de Caracas (1986). Manual de Adiestramiento.
- Lamping, G. y Arrowood, R. (1985). Manual for Investigation and Correction of Boiler Tube Failures. EPRI. EUA.
- Mitsubishi Heavy Industries, LTD. (1976), Manual de Instrucciones. (Vol. I y III).

- Pérez y otros. (2001). Efecto de Aditivos para retención de Azufre en Combustibles sólidos con alto contenido de Vanadio. Revista de la Facultad de Ingeniería de la U.C.V. (Vol. 16, N° 1), 61-65.
- Rincón, O. (2000). Apuntes de Corrosión. Universidad del Zulia, Centro de Estudios de Corrosión, Maracaibo.
- Uhlig, H. (1975). Corrosion y control de corrosión. Urmo, S.A. de ediciones. Bilbao. 393 p.
- Universidad Nacional de Cuyo (2005). Guía de Trabajos Prácticos, Metalografía. Disponible:
www.fing.uncu.edu.ar/catedras/CienciaMateriales/archivos/TPMetalografia.pdf
- Vega, M. (2006). Estudio Catódico de Cinética de Corrosión del acero al carbón, en fluido geotérmico mediante un electrodo de disco rotatorio. Ingeniería. (Vol. 16, N° 2), 17-22. Disponible: www.vinv.ucr.ac.cr/latindex/ingenieria-16-2/01-vegaleon.pdf



Standard Specification for Seamless Ferritic and Austenitic Alloy-Steel Boiler, Superheater, and Heat-Exchanger Tubes¹

This standard is issued under the fixed designation A 213/A 213M; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ε) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense.

1. Scope*

1.1 This specification² covers seamless ferritic and austenitic steel boiler, superheater, and heat-exchanger tubes, designated Grades T5, TP304, etc. These steels are listed in **Tables 1 and 2**.

1.2 Grades containing the letter, H, in their designation, have requirements different from those of similar grades not containing the letter, H. These different requirements provide higher creep-rupture strength than normally achievable in similar grades without these different requirements.

1.3 The tubing sizes and thicknesses usually furnished to this specification are 1/8 in. [3.2 mm] in inside diameter to 5 in. [127 mm] in outside diameter and 0.015 to 0.500 in. [0.4 to 12.7 mm], inclusive, in minimum wall thickness or, if specified in the order, average wall thickness. Tubing having other diameters may be furnished, provided such tubes comply with all other requirements of this specification.

1.4 The values stated in either inch-pound units or SI units are to be regarded separately as standard. Within the text, the SI units are shown in brackets. The values stated in each system are not exact equivalents; therefore, each system must be used independently of the other. Combining values from the two systems may result in nonconformance with the specification. The inch-pound units shall apply unless the “M” designation of this specification is specified in the order.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:³

¹ This specification is under the jurisdiction of ASTM Committee A01 on Steel, Stainless Steel and Related Alloys and is the direct responsibility of Subcommittee A01.10 on Stainless and Alloy Steel Tubular Products.

Current edition approved May 1, 2006. Published May 2006. Originally approved in 1939. Last previous edition approved in 2006 as A 213/A 213M – 06.

² For ASME Boiler and Pressure Vessel Code applications see related Specification SA-213 in Section II of that Code.

³ For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard’s Document Summary page on the ASTM website.

A 262 Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels

A 941 Terminology Relating to Steel, Stainless Steel, Related Alloys, and Ferroalloys

A 1016/A 1016M Specification for General Requirements for Ferritic Alloy Steel, Austenitic Alloy Steel, and Stainless Steel Tubes

E 112 Test Methods for Determining Average Grain Size

3. Terminology

3.1 *Definitions*—For definitions of terms used in this specification, refer to Terminology **A 941**.

4. Ordering Information

4.1 It shall be the responsibility of the purchaser to specify all requirements that are necessary for products under this specification. Such requirements to be considered include, but are not limited to, the following:

4.1.1 Quantity (feet, metres, or number of lengths),

4.1.2 Name of material (seamless tubes),

4.1.3 Grade (**Tables 1 and 2**),

4.1.4 Condition (hot finished or cold finished),

4.1.5 Controlled structural characteristics (see **6.3**),

4.1.6 Size (outside diameter and minimum wall thickness, unless average wall thickness is specified),

4.1.7 Length (specific or random),

4.1.8 Hydrostatic Test or Nondestructive Electric Test (see **10.1**),

4.1.9 Specification designation and year of issue,

4.1.10 Increased sulfur (for machinability, see Note B, **Table 1**, and **15.3**), and

4.1.11 Special requirements and any supplementary requirements selected.

5. General Requirements

5.1 Product furnished to this specification shall conform to the requirements of Specification **A 1016/A 1016M**, including any supplementary requirements that are indicated in the

*A Summary of Changes section appears at the end of this standard.



TABLE 1 Chemical Composition Limits, %^A, for Low Alloy Steel

Grade	UNS Designation	Composition, %													Other Elements	
		Carbon	Manganese	Phosphorus	Sulfur	Silicon	Nickel	Chromium	Molybdenum	Vanadium	Boron	Niobium	Nitrogen	Aluminum		Tungsten
T2	K11547	0.10–0.20	0.30–0.61	0.025	0.025 ^B	0.10–0.30	...	0.50–0.81	0.44–0.65
T5	K41545	0.15	0.30–0.60	0.025	0.025	0.50	...	4.00–6.00	0.45–0.65
T5b	K51545	0.15	0.30–0.60	0.025	0.025	1.00–2.00	...	4.00–6.00	0.45–0.65
T5c	K41245	0.12	0.30–0.60	0.025	0.025	0.50	...	4.00–6.00	0.45–0.65	Ti 4xC–0.70
T9	K90941	0.15	0.30–0.60	0.025	0.025	0.25–1.00	...	8.00–10.00	0.90–1.10
T11	K11597	0.05–0.15	0.30–0.60	0.025	0.025	0.50–1.00	...	1.00–1.50	0.44–0.65
T12	K11562	0.05–0.15	0.30–0.61	0.025	0.025 ^B	0.50	...	0.80–1.25	0.44–0.65
T17	K12047	0.15–0.25	0.30–0.61	0.025	0.025	0.15–0.35	...	0.80–1.25	...	0.15
T21	K31545	0.05–0.15	0.30–0.60	0.025	0.025	0.50–1.00	...	2.65–3.35	0.80–1.06
T22	K21590	0.05–0.15	0.30–0.60	0.025	0.025	0.50	...	1.90–2.60	0.87–1.13
T23	K40712	0.04–0.10	0.10–0.60	0.030	0.010	0.50	...	1.90–2.60	0.05–0.30	0.20–0.30	0.0005–0.006	0.02–0.08	0.03	0.030	1.45–1.75	...
T24	K30736	0.05–0.10	0.30–0.70	0.020	0.010	0.15–0.45	...	2.20–2.60	0.90–1.10	0.20–0.30	0.0015–0.007	0.012	0.02	0.02	...	Ti 0.06–0.10
T36	K21001	0.10–0.17	0.80–1.20	0.030	0.025	0.25–0.50	1.00–1.30	0.30	0.25–0.50	0.02	...	0.015–0.045	0.02	0.050	...	Cu 0.50–0.80
T91	K90901	0.07–0.14	0.30–0.60	0.020	0.010	0.20–0.50	0.40	8.0–9.5	0.85–1.05	0.18–0.25	...	0.06–0.1	0.030–0.070	0.02	...	Ti 0.01 Zr 0.01
T92	K92460	0.07–0.13	0.30–0.60	0.020	0.010	0.50	0.40	8.5–9.5	0.30–0.60	0.15–0.25	0.001–0.006	0.04–0.09	0.030–0.070	0.02	1.5–2.00	Ti 0.01 Zr 0.01
T122	K91271	0.07–0.14	0.70	0.020	0.010	0.50	0.50	10.0–11.5	0.25–0.60	0.15–0.30	0.0005–0.005	0.04–0.10	0.040–0.100	0.02	1.50–2.50	Cu 0.30–1.70
T911	K91061	0.09–0.13	0.30–0.60	0.020	0.010	0.10–0.50	0.40	8.5–9.5	0.90–1.10	0.18–0.25	0.0003–0.006	0.06–0.10	0.040–0.090	0.02	0.90–1.10	Ti 0.01 Zr 0.01

^A Maximum, unless range or minimum is indicated. Where ellipses (...) appear in this table, there is no requirement, and analysis for the element need not be determined or reported.
^B It is permissible to order T2 and T12 with a sulfur content of 0.045 max. See 15.3.



purchase order. Failure to comply with the general requirements of Specification **A 1016/A 1016M** constitutes nonconformance with this specification. In case of conflict between the requirements of this specification and Specification **A 1016/A 1016M**, this specification shall prevail.

6. Materials and Manufacture

6.1 *Manufacture and Condition*—Tubes shall be made by the seamless process and shall be either hot finished or cold finished, as specified. Grade TP347HFG shall be cold finished.

6.2 Heat Treatment:

6.2.1 *Ferritic Alloy and Ferritic Stainless Steels*—The ferritic alloy and ferritic stainless steels shall be reheated for heat treatment in accordance with the requirements of Table 3. Heat

treatment shall be carried out separately and in addition to heating for hot forming.

6.2.2 *Austenitic Stainless Steels*—All austenitic tubes shall be furnished in the heat-treated condition, and shall be heat treated in accordance with the requirements of Table 3. Alternatively, immediately after hot forming, while the temperature of the tubes is not less than the minimum solution treatment temperature specified in Table 3, tubes may be individually quenched in water or rapidly cooled by other means (direct quenched).

6.3 If any controlled structural characteristics are required, these shall be so specified in the order as to be a guide as to the most suitable heat treatment.

TABLE 2 Chemical Composition Limits, %^A, for Austenitic and Ferritic Stainless Steel

Grade	UNS Designation	Composition											Other Elements	
		Carbon	Manga- nese	Phospho- rus	Sulfur	Silicon	Chromium	Nickel	Molybdenum	Nitrogen ^B	Niobium	Titanium		
TP201	S20100	0.15	5.5-7.5	0.060	0.030	1.00	16.0-18.0	3.5-5.5	...	0.25
TP202	S20200	0.15	7.5-10.0	0.060	0.030	1.00	17.0-19.0	4.0-6.0025
XM-19 C	S20910 S21500	0.06 0.06-0.15	4.0-6.0 5.5-7.0	0.045 0.045	0.030 0.030	1.00 0.20-1.00	20.5-23.5 14.0-16.0	11.5-13.5 9.0-11.0	1.50-3.00 0.80-1.20	0.20-0.40	0.10-0.30 0.75-1.25	V 0.10-0.30 B 0.003-0.009, V 0.15-0.40
C	S25700	0.02	2.00	0.025	0.010	6.5-8.0	8.0-11.5	22.0-25.0	0.50
TP304	S30400	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	18.0-20.0	8.0-11.0
TP304L	S30403	0.035 ^D	2.00	0.045	0.030	1.00	18.0-20.0	8.0-12.0
TP304H	S30409	0.04-0.10	2.00	0.045	0.030	1.00	18.0-20.0	8.0-11.0
C	S30432	0.07-0.13	1.00	0.040	0.010	0.30	17.0-19.0	7.5-10.5	...	0.05-0.12	0.30-0.60	Al 0.003-0.030, B 0.001-0.010, Cu 2.5-3.5 B 0.001-0.004 Cu 2.50-3.50
C	S30434	0.07-0.14	2.00	0.040	0.010	1.00	17.5-19.5	9.0-12.0	0.10-0.40 ^E	0.10-0.25 ^F
TP304N	S30451	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	18.0-20.0	8.0-11.0	...	0.10-0.16
TP304LN	S30453	0.035 ^D	2.00	0.045	0.030	1.00	18.0-20.0	8.0-11.0	...	0.10-0.16
C	S30615	0.016-0.24	2.00	0.030	0.030	3.2-4.0	17.0-19.5	13.5-16.0	Al 0.8-1.5
C	S30815	0.05-0.10	0.80	0.040	0.030	1.40-2.00	20.0-22.0	10.0-12.0	...	0.14-0.20	Ce 0.03-0.08
TP309S	S30908	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	22.0-24.0	12.0-15.0
TP309H	S30909	0.04-0.10	2.00	0.045	0.030	1.00	22.0-24.0	12.0-15.0
TP309Cb	S30940	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	22.0-24.0	12.0-16.0	10xC-1.10
TP309Hcb	S30941	0.04-0.10	2.00	0.045	0.030	1.00	22.0-24.0	12.0-16.0	10xC-1.10
C	S31002	0.02	2.00	0.020	0.015	0.15	24.0-26.0	19.0-22.0	0.10	0.10
TP310S	S31008	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	24.0-26.0	19.0-22.0
TP310H	S31009	0.04-0.10	2.00	0.045	0.030	1.00	24.0-26.0	19.0-22.0
TP310Cb	S31040	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	24.0-26.0	19.0-22.0
TP310Hcb	S31041	0.04-0.10	2.00	0.045	0.030	1.00	24.0-26.0	19.0-22.0	10xC-1.10
TP310HcbN	S31042	0.04-0.10	2.00	0.045	0.030	1.00	24.0-26.0	19.0-22.0	10xC-1.10
TP310MoLN	S31050	0.025	2.00	0.020	0.030	0.40	21.0-23.0	2.00-3.00	...	0.15-0.35	0.20-0.60
C	S31060	0.05-0.10	1.00	0.040	0.030	0.50	22.0-24.0	10.0-12.5	...	0.10-0.16	Ce + La 0.025-0.070
C	S31254	0.020	1.00	0.030	0.010	0.80	19.5-20.5	17.5-18.5	6.0-6.5	0.18-.022	B 0.001-0.010
C	S31272	0.08-0.12	1.50-2.00	0.030	0.015	0.30-0.70	14.0-16.0	14.0-16.0	1.00-1.40	0.30-0.60	...	Cu 0.50-1.00 B 0.004-0.008
C	S31277	0.020	3.00	0.030	0.010	0.50	20.5-23.0	26.0-28.0	6.5-8.0	0.30-0.40	Cu 0.50-1.50
TP316	S31600	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	2.00-3.00
TP316L	S31603	0.035 ^D	2.00	0.045	0.030	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	2.00-3.00
TP316H	S31609	0.04-0.10	2.00	0.045	0.030	1.00	16.0-18.0	11.0-14.0	2.00-3.00
TP316Ti	S31635	0.08	2.00	0.045	0.030	0.75	16.0-18.0	10.0-14.0	2.00-3.00	0.10	...	5X (C + N) min, 0.70
TP316N	S31651	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	16.0-18.0	10.0-13.0	2.00-3.00	0.10-0.16
TP316LN	S31653	0.035 ^D	2.00	0.045	0.030	1.00	16.0-18.0	10.0-13.0	2.00-3.00	0.10-0.16
TP317	S31700	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	18.0-20.0	11.0-15.0	3.0-4.0
TP317L	S31703	0.035	2.00	0.045	0.030	1.00	18.0-20.0	11.0-15.0	3.0-4.0



TABLE 2 Continued

Grade	UNS Designation	Composition										Other Elements	
		Carbon	Manganese	Phosphorus	Sulfur	Silicon	Chromium	Nickel	Molybdenum	Nitrogen ^B	Niobium		Titanium
TP317LM	S31725	0.03	2.00	0.045	0.030	1.00	18.0–20.0	13.5–17.5	4.0–5.0	0.20	Cu 0.75
TP317LMN	S31726	0.03	2.00	0.045	0.030	1.00	17.0–20.0	13.5–17.5	4.0–5.0	0.10–0.20	Cu 0.75
	S32050	0.030	1.50	0.035	0.020	1.00	22.0–24.0	20.0–23.0	6.0–6.8	0.21–0.32	Cu 0.40
TP321	S32100	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	17.0–19.0	9.0–12.0	5(C + N)–0.70
TP321H	S32109	0.04–0.10	2.00	0.045	0.030	1.00	17.0–19.0	9.0–12.0	4(C + N)–0.70
C	S32615	0.07	2.00	0.045	0.030	4.8–6.0	16.5–19.5	19.0–22.0	0.30–1.50	Cu 1.50–2.50
C	S33228	0.04–0.08	1.00	0.020	0.015	0.03	26.0–28.0	31.0–33.0	0.60–1.00	...	Ce 0.05–0.10, Al 0.025
C	S34565	0.030	5.0–7.0	0.030	0.010	1.00	23.0–25.0	16.0–18.0	4.0–5.0	0.40–0.60	0.10
TP347	S34700	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	17.0–20.0	9.0–13.0	10xC–1.10
TP347H	S34709	0.04–0.10	2.00	0.045	0.030	1.00	17.0–19.0	9.0–13.0	8xC–1.10
TP347HFG	S34710	0.06–0.10	2.00	0.045	0.030	1.00	17.0–19.0	9.0–13.0	8xC–1.10
TP347LN	S34751	0.005–0.020	2.00	0.045	0.030	1.00	17.0–19.0	9.0–12.0	...	0.06–0.10	0.20–0.50 ^F
TP348	S34800	0.08	2.00	0.045	0.030	1.00	17.0–19.0	9.0–13.0	Co 0.20, Ta 0.10
TP348H	S34809	0.04–0.10	2.00	0.045	0.030	1.00	17.0–19.0	9.0–13.0	^H	...	Co 0.20, Ta 0.10
...	S35045	0.06–0.10	1.50	0.045	0.015	1.00	25.0–29.0	32.0–37.0	0.15–0.60	Al 0.15–0.60
XM-15	S38100	0.08	2.00	0.030	0.030	1.50–2.50	17.0–19.0	17.5–18.5	Cu 0.75
...	S38815	0.030	2.00	0.040	0.020	5.5–6.5	13.0–15.0	15.0–17.0	0.75–1.50
TP444	S44400	0.03	1.00	0.040	0.030	1.00	17.5–19.5	/	1.75–2.50	0.035	Al 0.30

^AMaximum, unless a range or minimum is indicated. Where ellipses (...) appear in this table, there is no minimum and analysis for the element need not be determined or reported.

^BThe method of analysis for Nitrogen shall be a matter of agreement between the purchaser and the producer.

^CFor these alloys, there is no common grade designation. The UNS number uniquely identifies these alloys.

^DFor small diameter or thin walls, or both, where many drawing passes are required, a carbon maximum of 0.040% is necessary in Grades TP304L, TP304LN, TP316L, and TP316LN.

^EGrade S30434 shall have (Ti + ½ Nb) of not less than 2 times and not more than 15 times the carbon content.

^FGrade TP347LN shall have an Nb content of not less than 15 times the carbon content.

^GGrade TP348 shall have an Nb + Ta content of not less than 10 times the carbon content and not more than 1.10%.

^HGrade TP348H shall have an Nb + Ta content of not less than 8 times the carbon content and not more than 1.10%.

^IGrade TP444 shall have Ni + Cu = 1.00 max.

^JGrade TP444 shall have Ti + Nb = 0.20 + 4(C + N)–0.80.



7. Chemical Composition

7.1 Composition Requirements:

7.1.1 The alloy steels shall conform to the chemical requirements given in [Table 1](#).

7.1.2 The stainless steels shall conform to the chemical requirements given in [Table 2](#).

7.2 Product Analysis:

7.2.1 An analysis of either one billet or one tube shall be made from each heat. The chemical composition thus determined shall conform to the requirements specified.

7.2.2 If the original test for product analysis fails, retests of two additional billets or tubes shall be made. Both retests, for the elements in question, shall meet the requirements of the specification; otherwise all remaining material in the heat shall be rejected or, at the option of the producer, each billet or tube may be individually tested for acceptance. Billets or tubes that do not meet the requirements of the specification shall be rejected.

8. Grain Size

8.1 Grain size shall be as given in [Table 3](#), as determined in accordance with Test Methods [E 112](#).

8.2 Grain size determinations, to demonstrate compliance with [8.1](#), shall be made on one end of one finished tube from each lot. See [14.1](#).

9. Mechanical Properties

9.1 Tensile Requirements:

9.1.1 The material shall conform to the requirements as to tensile properties given in [Table 4](#).

9.1.2 [Table 5](#) gives the computed minimum elongation values for each $\frac{1}{32}$ -in. [0.8-mm] decrease in wall thickness. Where the wall thickness lies between two values shown in [Table 5](#), the minimum elongation value shall be determined by the following equations. For Grades T23, T24, T91, T92, T122, T911, and S44400: $E = 32t + 10.00$ [$E = 1.25t + 10.00$]. For Grade T36: $E = 32t + 5.0$ [$E = 1.25t + 5.0$]. For all other ferritic alloy grades: $E = 48t + 15.00$ [$E = 1.87t + 15.00$].

where:

E = elongation in 2 in. [50 mm], %, and

t = actual thickness of specimen, in. [mm].

9.1.3 One tension test shall be made on a specimen from one tube for lots of not more than 50 tubes. Tension tests shall be made on specimens from two tubes for lots of more than 50 tubes. See [14.2](#).

9.2 Hardness Requirements:

9.2.1 The material shall conform to the hardness requirements given in [Table 4](#). See [14.2](#).

9.2.2 Brinell, Vickers, or Rockwell hardness tests shall be made on specimens from two tubes from each lot. See [14.2](#).

9.3 *Flattening Test*—One flattening test shall be made on specimens from each end of one finished tube, not the one used for the flaring test, from each lot. See [14.1](#).

9.4 *Flaring Test*—One flaring test shall be made on specimens from each end of one finished tube, not the one used for the flattening test, from each lot. See [14.1](#).

9.5 Mechanical property requirements do not apply to tubing smaller than $\frac{1}{8}$ in. [3.2 mm] in inside diameter or thinner than 0.015 in. [0.4 mm] in thickness.

10. Hydrostatic or Nondestructive Electric Test

10.1 Each tube shall be subjected to the nondestructive electric test or the hydrostatic test. The type of test to be used shall be at the option of the manufacturer, unless otherwise specified in the purchase order.

11. Forming Operations

11.1 Tubes, when inserted in a boiler or tube sheet, shall stand expanding and beading without showing cracks or flaws. Superheater tubes when properly manipulated shall stand all forging, welding, and bending operations necessary for application without developing defects. See [Note 1](#).

NOTE 1—Certain of the ferritic steels covered by this specification will harden if cooled rapidly from above their critical temperature. Some will air harden, that is, become hardened to an undesirable degree when cooled in air from high temperatures, particularly chromium-containing steels with chromium of 4 % and higher. Therefore, operations that involve heating such steels above their critical temperatures, such as welding, flanging, and hot bending, should be followed by suitable heat treatment.

12. Permissible Variations from the Specified Wall Thickness

12.1 Permissible variations from the specified minimum wall thickness shall be in accordance with Specification [A 1016/A 1016M](#).

12.2 Permissible variations from the specified average wall thickness are $\pm 10\%$ of the specified average wall thickness.

13. Surface Condition

13.1 Ferritic alloy cold-finished steel tubes shall be free of scale and suitable for inspection. A slight amount of oxidation is not considered scale.

13.2 Ferritic alloy hot-finished steel tubes shall be free of loose scale and suitable for inspection.

13.3 Stainless steel tubes shall be pickled free of scale. When bright annealing is used, pickling is not necessary.

13.4 Any special finish requirement shall be subject to agreement between the supplier and the purchaser.

14. Sampling

14.1 For flattening, flaring, and grain size requirements, the term lot applies to all tubes, prior to cutting, of the same size (see [4.1.6](#)) that are produced from the same heat of steel. When final heat treatment is in a batch-type furnace, a lot shall include only those tubes of the same size and from the same heat that are heat treated in the same furnace charge. When the final heat treatment is in a continuous furnace or when the heat-treated condition is obtained directly by quenching after hot forming, the number of tubes of the same size and from the same heat in a lot shall be determined from the size of the tubes as prescribed in [Table 6](#).

14.2 For tensile and hardness test requirements, the term lot applies to all tubes prior to cutting, of the same size (see [4.1.6](#)) that are produced from the same heat of steel. When final heat treatment is in a batch-type furnace, a lot shall include only

TABLE 3 Heat Treatment and Grain Size Requirements^A

Grade	UNS Number	Heat Treat Type	Austenitizing/ Solutioning Temperature, min or range °F [°C]	Cooling Media	Subcritical Annealing or Tempering Temperature, min or range °F [°C]	ASTM Grain Size No. ^B
Ferritic Alloy Steels						
T2	K11547	full or isothermal anneal normalize and temper subcritical anneal 1200 to 1350 [650 to 730]
T5	K41545	full or isothermal anneal normalize and temper 1250 [675]
T5b	K51545	full or isothermal anneal normalize and temper 1250 [675]
T5c	K41245	subcritical anneal	...	air or furnace	1350 [730] ^C	...
T9	S50400	full or isothermal anneal normalize and temper 1250 [675]
T11	K11597	full or isothermal anneal normalize and temper 1200 [650]
T12	K11562	full or isothermal anneal normalize and temper subcritical anneal 1200 to 1350 [650 to 730]
T17	K12047	full or isothermal anneal normalize and temper 1200 [650]
T21	K31545	full or isothermal anneal normalize and temper 1250 [675]
T22	K21590	full or isothermal anneal normalize and temper 1250 [675]
T23	K40712	normalize and temper	1900–1975 [1040–1080]	...	1350–1470 [730–800]	...
T24	K30736	normalize and temper	1800–1975 [980–1080]	...	1350–1470 [730–800]	...
T36	K21001	normalize and temper	1650 [900]	^D	1100 [595]	...
T91	K90901	normalize and temper	1900–1975 [1040–1080]	...	1350–1470 [730–800]	...
T92	K92460	normalize and temper	1900–1975 [1040–1080]	...	1350–1470 [730–800]	...
T122	K91261	normalize and temper	1900–1975 [1040–1080]	...	1350–1470 [730–800]	...
T911	K91061	normalize and temper	1900–1975 [1040–1080]	^E	1365–1435 [740–780]	...
Austenitic Stainless Steels						
TP201	S20100	solution treatment	1900 [1040] ^F	water or other rapid cool
TP202	S20200	solution treatment	1900 [1040] ^F	water or other rapid cool
XM-19	S20910	solution treatment	1900 [1040] ^F	water or other rapid cool
...	S21500	solution treatment	1900 [1040] ^{F,G}	water or other rapid cool
...	S25700	solution treatment	1900 [1040] ^F	water or other rapid cool
...	S30150:	solution treatment	1900 [1040] ^F	water or other rapid cool
TP304	S30400	solution treatment	1900 [1040] ^F	water or other rapid cool
TP304L	S30403	solution treatment	1900 [1040] ^F	water or other rapid cool
TP304H	S30409	solution treatment	1900 [1040]	water or other rapid cool	...	7
...	S30432	solution treatment	2000 [1100] ^F	water or other rapid cool
...	S30434	solution treatment	2120 [1160]	water or other rapid cool
TP304N	S30451	solution treatment	1900 [1040] ^F	water or other rapid cool
TP304LN	S30453	solution treatment	1900 [1040] ^F	water or other rapid cool
...	S30615	solution treatment	1900 [1040] ^F	water or other rapid cool
...	S30815	solution treatment	1920 [1050]	water or other rapid cool
TP309S	S30908	solution treatment	1900 [1040] ^F	water or other rapid cool
TP309H	S30909	solution treatment	1900 [1040]	water or other rapid cool	...	7
TP309Cb	S30940	solution treatment	1900 [1040] ^F	water or other rapid cool
TP309HCb	S30941	solution treatment	1900 [1040] ^H	water or other rapid cool	...	7
...	S31002	solution treatment	1900 [1040] ^F	water or other rapid cool
TP310S	S31008	solution treatment	1900 [1040] ^F	water or other rapid cool
TP310H	S31009	solution treatment	1900 [1040]	water or other rapid cool	...	7
TP310Cb	S31040	solution treatment	1900 [1040] ^F	water or other rapid cool
TP310HCb	S31041	solution treatment	1900 [1040] ^H	water or other rapid cool	...	7
TP310HCbN	S31042	solution treatment	1900 [1040] ^{F,H}	water or other rapid cool	...	7
...	S31060	solution treatment	1975 [1080]– 2160 [1180] ^F	water or other rapid cool	...	7
...	S31254	solution treatment	2100 [1150]	water or other rapid cool
...	S31272	solution treatment	1920 [1050]	water or other rapid cool
...	S31277	solution treatment	2050 [1120] ^F	water or other rapid cool
TP316	S31600	solution treatment	1900 [1040] ^F	water or other rapid cool



TABLE 3 Continued

Grade	UNS Number	Heat Treat Type	Austenitizing/ Solutioning Temperature, min or range °F [°C]	Cooling Media	Subcritical Annealing or Tempering Temperature, min or range °F [°C]	ASTM Grain Size No. ^B
TP316L	S31603	solution treatment	1900 [1040] ^F	water or other rapid cool
TP316H	S31609	solution treatment	1900 [1040]	water or other rapid cool	...	7
TP316Ti	S31635	solution treatment	1900 [1040]	water or other rapid cool
TP316N	S31651	solution treatment	1900 [1040] ^F	water or other rapid cool
TP316LN	S31653	solution treatment	1900 [1040] ^F	water or other rapid cool
TP317	S31700	solution treatment	1900 [1040] ^F	water or other rapid cool
TP317L	S31703	solution treatment	1900 [1040] ^F	water or other rapid cool
...	S31725	solution treatment	1900 [1040] ^F	water or other rapid cool
...	S32050	solution treatment	2100 [1150] ^F	water or other rapid cool
TP321	S32100	solution treatment	1900 [1040] ^{F,H}	water or other rapid cool
TP321H	S32109	solution treatment	cold worked: 2000 [1090] hot rolled: 1925 [1050] ^H	water or other rapid cool	...	7
...	S32615	solution treatment	1900 [1040] ^F	water or other rapid cool	...	3 or finer
...	S32716	solution treatment	1900 [1040] ^F	water or other rapid cool
...	S33228	solution treatment	2050 [1120]	water or other rapid cool
...	S34565	solution treatment	2050 [1120]– 2140 [1170]	water or other rapid cool
TP347	S34700	solution treatment	1900 [1040] ^{F,H}	water or other rapid cool
TP347H	S34709	solution treatment	cold worked: 2000 [1100] hot rolled: 1925 [1050] ^H	water or other rapid cool	...	7
TP347HFG	S34710	solution treatment, ^I	2150 [1175] ^F	water or other rapid cool	...	7-10
TP347LN	S34751	solution treatment	1900 [1040] ^F	water or other rapid cool
TP348	S34800	solution treatment	1900 [1040] ^{F,H}	water or other rapid cool
TP348H	S34809	solution treatment	cold worked: 2000 [1100] hot rolled: 1925 [1050] ^H	water or other rapid cool	...	7
...	S35045	solution treatment	2000 [1100] ^F	still air cool or faster
XM-15	S38100	solution treatment	1900 [1040] ^F	water or other rapid cool
...	S38815	solution treatment	1950 [1065] ^F	water or other rapid cool
Ferritic Stainless Steels						
TP444	S44400	subcritical anneal	1400 [760]	...

^A Where ellipses (...) appear in this table there is no requirement.

^B ASTM Grain Size No. listed, or coarser, unless otherwise indicated.

^C Approximately, to achieve properties.

^D Accelerated air cooling or liquid quenching shall be permitted for Class 2.

^E Accelerated cooling from the normalizing temperature shall be permitted for section thicknesses greater than 3 in. [75 mm].

^F Quenched in water or rapidly cooled by other means, at a rate sufficient to prevent re-precipitation of carbides, as demonstrable by the capability of tubes, heat treated by either separate solution annealing or by direct quenching, passing Practices A 262, Practice E. The manufacturer is not required to run the test unless it is specified on the purchase order (see Supplementary Requirement S4). Note that Practices A 262 requires the test to be performed on sensitized specimens in the low-carbon and stabilized types and on specimens representative of the as-shipped condition for other types. In the case of low-carbon types containing 3 % or more molybdenum, the applicability of the sensitizing treatment prior to testing shall be a matter for negotiation between the seller and the purchaser.

^G A maximum solution treating temperature of 2100 °F [1150 °C] is recommended for UNS S21500.

^H A solution treating temperature above 1950 °F [1065 °C] may impair resistance to intergranular corrosion after subsequent exposure to sensitizing conditions in the indicated grades. When specified by the purchaser, a lower temperature stabilization or resolution anneal shall be used subsequent to the higher-temperature solution anneal prescribed in this table.

^I Solution treatment shall be preceded by a softening heat treatment prior to cold-working. The softening temperature shall be at least 90 °F [50 °C] higher than the solution heat treatment temperature, which shall be at 2150 °F [1180 °C] minimum.

those tubes of the same size and the same heat that are heat treated in the same furnace charge. When the final heat treatment is in a continuous furnace, or when the heat-treated condition is obtained directly by quenching after hot forming, a lot shall include all tubes of the same size and heat, heat treated in the same furnace at the same temperature, time at heat, and furnace speed; or all tubes of the same size and heat, hot formed and quenched in the same production run, except as prescribed in 9.1.3.

15. Product Marking

15.1 In addition to the marking prescribed in Specification A 1016/A 1016M, the marking shall include: the condition, hot finished or cold finished; and the wall designation, minimum wall or average wall.

15.2 For the austenitic stainless steels having a grain size requirement (see Table 3) the marking shall also include the heat number and heat-treatment lot identification.



A 213/A 213M – 06a

TABLE 4 Tensile and Hardness Requirements

Grade	UNS Designation	Tensile Strength, min, ksi [MPa]	Yield Strength, min, ksi [MPa]	Elongation in 2 in. or 50 mm, min, % ^{A,B}	Hardness, Max	
					Brinell/Vickers	Rockwell
<i>Low Alloy Steels:</i>						
T5b	K51545	60[415]	30[205]	30	179 HBW/ 190HV	89 HRB
T9	K90941	60[415]	30[205]	30	179 HBW/ 190HV	89 HRB
T12	K11562	60[415]	32[220]	30	163 HBW/ 170 HV	85 HRB
T23	K40712	74[510]	58[400]	20	220 HBW/ 230 HV	97 HRB
T24	K30736	85[585]	60[415]	20	250 HBW/ 265 HV	25 HRC
T36 Class 1	K21001	90 [620]	64 [440]	15	250 HBW/ 265 HV	25 HRC
T36 Class 2	K21001	95.5 [660]	66.5 [460]	15	250 HBW/ 265 HV	25 HRC
T91	K90901	85[585]	60[415]	20	250 HBW/ 265 HV	25 HRC
T92	K92460	90[620]	64[440]	20	250 HBW/ 265 HV	25 HRC
T122	K91271	90[620]	58[400]	20	250 HBW/ 265 HV	25 HRC
T911	K91061	90[620]	64[440]	20	250 HBW/ 265 HV	25 HRC
All other low alloy grades		60[415]	30[205]	30	163 HB/ 170 HV	85 HRB
<i>Austenitic Stainless Steels:</i>						
TP201	S20100	95[655]	38[260]	35	219 HBW/ 230 HV	95 HRB
TP202	S20200	90[620]	45[310]	35	219 HBW/ 230 HV	95 HRB
XM-19	S20910	100[690]	55[380]	35	250 HBW/ 265 HV	25 HRC
...	S21500	78[540]	33[230]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
...	S25700	78[540]	35[240]	50	217 HBW	95 HRB
TP304	S30400	75[515]	30[205]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
TP304L	S30403	70[485]	25[170]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
TP304H	S30409	75[515]	30[205]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
...	S30432	86[590]	34[235]	35	219 HBW/ 230 HV	95 HRB
...	S30434	73 [500]	30 [205]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
TP304N	S30451	80[550]	35[240]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
TP304LN	S30453	75[515]	30[205]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
...	S30615	90[620]	40[275]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
...	S30815	87[600]	45[310]	40	217 HBW	95 HRB
TP309S	S30908	75[515]	30[205]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
TP309H	S30909	75[515]	30[205]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
TP309Cb	S30940	75[515]	30[205]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
TP309HCb	S30941	75[515]	30[205]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
...	S31002	73[500]	30[205]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
TP310S	S31008	75[515]	30[205]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
TP310H	S31009	75[515]	30[205]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB

**A 213/A 213M – 06a****TABLE 4 Continued**

Grade	UNS Designation	Tensile Strength, min, ksi [MPa]	Yield Strength, min, ksi [MPa]	Elongation in 2 in. or 50 mm, min, % ^{A,B}	Hardness, Max	
					Brinell/Vickers	Rockwell
TP310Cb	S31040	75[515]	30[205]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
TP310HCb	S31041	75[515]	30[205]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
TP310HCbN	S31042	95[655]	43[295]	30	256 HBW	100 HRB
TP310MoLN	S31050					
T ≤ 0.25 in. [6 mm]		84[580]	39[270]	25	217 HBW	95 HRB
t > 0.25 in. [6 mm]		78[540]	37[255]	25	217 HBW	95 HRB
...	S31060	87[600]	41[280]	40	217 HBW	95 HRB
...	S31254					
T ≤ 0.187 in. [5 mm]		98[675]	45[310]	35	220 HBW/ 230 HV	96 HRB
T > 0.187 in. [5 mm]		95[655]	45[310]	35	220 HBW/ 230 HV	96 HRB
...	S31272	65[450]	29[200]	35	217 HBW	95 HRB
...	S31277	112 [770]	52 [360]	40	241 HBW	100 HRB
TP316	S31600	75[515]	30[205]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
TP316L	S31603	70[485]	25[170]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
TP316H	S31609	75[515]	30[205]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
TP316Ti	S31635	75[515]	30[205]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
TP316N	S31651	80[550]	35[240]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
TP317	S31700	75[515]	30[205]	34	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
TP317L	S31703	75[515]	30[205]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
...	S31725	75[515]	30[205]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
...	S32050	98[675]	48[330]	40	256 HBW	100 HRB
TP321	S32100	75[515]	30[205]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
TP321H	S32109	75[515]	30[205]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
...	S32615	80[550]	32[220]	25	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
...	S32716	80[240]	35[240]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
...	S33228	73[500]	27[185]	30	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
...	S34565	115[790]	60[415]	35	241 HBW	100 HRB
TP347	S34700	75[515]	30[205]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
TP347H	S34709	75[515]	30[205]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
TP347HFG	S34710	80[550]	30[205]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
TP347LN	S34751	75[515]	30[205]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
TP348	S34800	75[515]	30[205]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
TP348H	S34809	75[515]	30[205]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
...	S35045	70[485]	25[170]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
XM-15	S38100	75[515]	30[205]	35	192 HBW/ 200 HV	90 HRB
...	S38815	78[540]	37[255]	30	256 HBW	100 HRB
Ferritic Stainless Steels						
TP444	S44400	60[415]	40[275]	20	217 HBW/ 230 HV	96 HRB

^A When standard round 2 in. or 50 mm gage length or smaller proportionally sized specimens with gage length equal to 4D (4 times the diameter) is used, the minimum elongation shall be 22 % for all low alloy grades except T23, T24, T91, T92, T122, and T911; and except for TP444.

^B For longitudinal strip tests, a deduction from the basic minimum elongation values of 1.00 % for TP444, T23, T24, T91, T92, T122, and T911, and of 1.50 % for all other low alloy grades for each 1/32-in. [0.8-mm] decrease in wall thickness below 5/16 in. [8 mm] shall be made.

TABLE 5 Computed Minimum Values^A

Wall Thickness		Elongation in 2 in. or 50 mm, min, %		
in.	mm	S44400, T23, T24, T91, T92, T122, and T911	T ZZ	All Other Ferritic Grades
5/16 [0.312]	8	20	15	30
3/32 [0.281]	7.2	19	14	29
1/4 [0.250]	6.4	18	13	27
7/32 [0.219]	5.6	17	12	26
3/16 [0.188]	4.8	16	11	24
5/32 [0.156]	4	15	10	23
1/8 [0.125]	3.2	14	9	21
3/32 [0.094]	2.4	13	8	20
1/16 [0.062]	1.6	12	7	18
0.062 to 0.035, excl	1.6 to 0.9	12	7	17
0.035 to 0.022, excl	0.9 to 0.6	11	6	17
0.022 to 0.015 incl	0.6 to 0.4	11	6	16

^A Calculated elongation requirements shall be rounded to the nearest whole number.

15.3 When either T2 or T12 are ordered with higher sulfur contents as permitted by Note B of Table 1, the marking shall include the letter, S, following the grade designation: T2S or T12S.

SUPPLEMENTARY REQUIREMENTS

The following supplementary requirements shall apply only when specified by the purchaser in the inquiry, contract, or order.

S1. Stress-Relieved Annealed Tubes

S1.1 For use in certain corrosives, particularly chlorides where stress corrosion may occur, tubes in Grades TP304L, TP316L, TP321, TP347, and TP348 may be specified in the stress-relieved annealed condition.

S1.2 When stress-relieved tubes are specified, tubes shall be given a heat treatment at 1500 to 1650 °F [815 to 900 °C] after roll straightening. Cooling from this temperature range may be either in air or by slow cooling. No mechanical straightening is permitted after the stress-relief treatment.

S1.3 Straightness of the tubes shall be a matter of negotiation between the purchaser and supplier.

S2. Stabilizing Heat Treatment

S2.1 Subsequent to the solution anneal required in Section 6, Grades TP309HCb, TP310HCb, TP310HCbN, TP321, TP321H, TP347, TP347H, TP348, and TP348H shall be given a stabilization heat treatment at a temperature lower than that used for the initial solution annealing heat treatment. The temperature of stabilization heat treatment shall be at a temperature as agreed upon between the purchaser and vendor.

TABLE 6 Number of Tubes in a Lot Heat Treated by the Continuous Process or by Direct Quench After Hot Forming

Size of Tube	Size of Lot
2 in. [50.8 mm] and over in outside diameter and 0.200 in. [5.1 mm] and over in wall thickness	not more than 50 tubes
2 in. [50.8 mm] and over in outside diameter and under 0.200 in. [5.1 mm] in wall thickness	not more than 75 tubes
Less than 2 in. [50.8 mm] but over 1 in. [25.4 mm] in outside diameter	not more than 75 tubes
1 in. [25.4 mm] or less in outside diameter	not more than 125 tubes

16. Keywords

16.1 alloy steel tubes; austenitic stainless steel; boiler tubes; ferritic stainless steel; heat exchanger tubes; high-temperature applications; seamless steel tubes; steel tubes; superheater tubes; temperature service applications-high

S3. Unstraightened Tubes

S3.1 When the purchaser specifies tubes unstraightened after final heat treatment (such as coils), the minimum yield strength of Table 4 shall be reduced by 5 ksi [35 MPa].

S3.2 On the certification, and wherever the grade designation for unstraightened tubing appears, it shall be identified with the suffix letter “U” (for example, 304-U, 321-U, etc.).

S4. Intergranular Corrosion Test

S4.1 When specified, material shall pass intergranular corrosion tests conducted by the manufacturer in accordance with Practices A 262, Practice E.

NOTE S4.1—Practice E requires testing on the sensitized condition for low carbon or stabilized grades, and on the as-shipped condition for other grades.

S4.2 A stabilization heat treatment in accordance with Supplementary Requirement S2 may be necessary and is permitted in order to meet this requirement for the grades containing titanium or columbium, particularly in their H versions.



SUMMARY OF CHANGES

Committee A01 has identified the location of selected changes to this specification since the last issue, A 213/A 213M – 06, that may impact the use of this specification. (Approved May 1, 2006)

- (1) Reduced Cr maximum for Grade 122 in **Table 1**.
- (2) Reduced Al maximum and added maximums for Ti and Zr for Grades T91, T92, T122, and T911 in **Table 1**.
- (3) Revised Ni maximum for Grades TP347H, TP347HFG, TP348, and TP348H in **Table 2**.

Committee A01 has identified the location of selected changes to this specification since the last issue, A 213/A 213M – 05c, that may impact the use of this specification. (Approved March 1, 2006)

- (1) Revised **Tables 2-4** to add new Grade S30434.

Committee A01 has identified the location of selected changes to this specification since the last issue, A 213/A 213M – 05b, that may impact the use of this specification. (Approved October 1, 2005)

- (1) Added Grade S31277 to **Table 2**, **Table 3**, and **Table 4**.
- (2) Added Grade S31635 to **Table 2**, **Table 3**, and **Table 4**.

Committee A01 has identified the location of selected changes to this specification since the last issue, A 213/A 213M – 05a, that may impact the use of this specification. (Approved September 1, 2005)

- (1) Revised the tensile strength, yield strength, and hardness values of S30432 in **Table 4**.
- (2) Revised paragraph **7.2.2** to make product analysis rejection based only on heat, and not on heat treatment lot.

Committee A01 has identified the location of selected changes to this specification since the last issue, A 213/A 213M – 05, that may impact the use of this specification. (Approved May 1, 2005)

- (1) Added Grade T36 to **9.1.2**, **Table 1**, **Table 3**, **Table 4**, and **Table 5**.
- (2) Correct Al content of T23, K40712 in **Table 1**.
- (3) Revised chemistry of S30432 and corrected UNS number of TP317L in **Table 2**.

Committee A01 has identified the location of selected changes to this specification since the last issue, A 213/A 213M – 04b, that may impact the use of this specification. (Approved March 1, 2005)

- (1) Revised **6.2.2** and added new Footnote ^F to **Table 3** to clarify that direct quenching is permitted. Renumbered subsequent footnotes in **Table 3**.
- (2) Revised **Table 3** to establish normalizing and tempering temperature ranges for grades T23, T24, T91, T92, and T122 to preserve properties.

ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).

APÉNDICE A
REQUERIMIENTOS QUÍMICOS PARA ACEROS FERRÍTICOS SEGÚN
ASTM INTERNATIONAL

APÉNDICE B
CÁLCULO TIPO PARA OBTENER EL PODER CALORÍFICO DEL GAS
NATURAL

Se calcula el calor estándar de formación a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta H_r^o = \sum_{\text{productos}} \nu_i (\Delta H_f^o)_i - \sum_{\text{reactantes}} \nu_i (\Delta H_f^o)_i$$

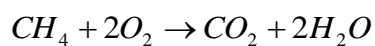
Donde:

ΔH_r^o : Calor estándar de reacción

ΔH_f^o : Calor estándar de formación de cada sustancia

ν_i : Coeficiente estequiométrico de la i-ésima sustancia que participa en la reacción

(Felder y Rousseau, 1999).



$$\Delta H_{r1}^o = [0,07249 \cdot (-393,5) + 0] - [(-0,81682 \cdot 74,85) + 0] = 32,453 \text{ KJ / mol}$$

$$\Delta H_{r2}^o = [0,05150 \cdot (-393,5) + 0] - [(-0,81682 \cdot 74,85) + 0] = 40,874 \text{ KJ / mol}$$