



**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias  
Extractivas

**“INTRODUCCION AL ALUMINIZADO DE ACEROS  
POR EMPAQUETAMIENTO.”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO METALURGICO  
P R E S E N T A  
EDGAR VALDES COTERA

MEXICO, D. F.

1983



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL  
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

DIVISION DE SISTEMAS DE TITULACION

T-153

Mexico, D F 15 de sep. de 1983

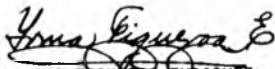
C. EDGAR VALDES COTERA  
Pasante de Ingeniero METALURGICO 1978-1982  
Presente

El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional en la opcion SEMINARIO DE TESIS

es propuesto por el C. DR. YOSHITO MITANI NAKANISHI quien sera el responsable

de la calidad de trabajo que usted presente, referida al tema " INTRODUCCION AL ALUMINIZADO DE ACEROS  
POR EMPAQUETAMIENTO. "  
el cual deberá usted desarrollar de acuerdo con el siguiente orden

- RESUMEN
- INTRODUCCION
- I.- CORROSION POR AZUFRE Y OXIGENO A ALTAS O  
TEMPERATURAS
- II.- ALUMINIZADO POR EMPAQUETAMIENTO
- III.- OPTIMIZACION Y COMPROBACION DEL ALUMINI-  
ZADO
- IV.- RESULTADOS Y DISCUSION
- V.- CONCLUSIONES
- BIBLIOGRAFIA

  
ING. IRMA FIGUEROA ENRIQUEZ  
El Jefe del Departamento de Opcion

  
DR. YOSHITO MITANI NAKANISHI  
El Profesor Orientador

  
DRA. BEATRIZ TRUJILLO LUEVANO  
El Jefe de la Division de  
Sistemas de Titulacion

  
ING. HILARIO LOPEZ GARACHANA  
El Director de La Escuela

cmh.

CON ADMIRACION

A MI MADRE

CON ENTRAÑABLE CARIÑO  
Y PROFUNDO AGRADECIMIENTO

A MI PADRE

A MI ESPOSA,  
MUJER VIRTUOSA,  
OBJETO DE MI AMOR

## PREFACIO

El tener riquezas en el subsuelo no es escala para evaluar la riqueza de un país. No basta para el establecimiento de un proceso productivo la abundancia del objeto de trabajo, pues ha ce falta el quién y con qué han de ser transformadas estas riquezas; más aún, las relaciones de producción dadas por el momento histórico y la dialéctica entre todos estos elementos han de determinar el verdadero valor del potencial de una nación.

Tal es el caso de México; abundante en recursos naturales, carente de ideología y tecnología adecuadas; tan rico y tan pobre; tan exportador y tan importador. Es bajo esta situación - en que las instituciones educativas nacionales tratan de formar al quién (fuerza de trabajo con ideología adecuada) que desarrolle un coherente con qué (medios de trabajo con tecnología adecuada).

El Instituto Politécnico Nacional, a través de la División de Metalurgia de la E.S.I.Q.I.E. enfrenta una necesidad específica de dos pilares de la infraestructura nacional: las industrias petroquímica y termoeléctrica, en la parte correspondiente a los medios de trabajo y a través de alumnos de la institución. Concretamente, se trata de un problema de Tecnología de Materiales, en donde se busca seleccionar el ó los materiales -

mas apropiados para las condiciones altamente corrosivas a que están sujetos algunos de los equipos en estas industrias. El presente trabajo es la introducción a tal proyecto.

El contenido de esta parte introductoria consta de cinco - capítulos. En el primero se desglosa el problema; se dan a conocer las causas y consecuencias. En el segundo se presentan - diferentes opciones a seleccionar por sus ventajas y desventajas así como los criterios bajo los que se encuentran estas. El proceso de aluminizado por empaquetamiento es la proposición, cuya comprobación es el contenido del capítulo tercero. El análisis de los resultados en las diferentes etapas de experimentación - se realiza en el capítulo cuarto. Por último, la verificación, comparación y limitación de los resultados se concreta en forma de conclusiones en el quinto capítulo.

Se hace un especial reconocimiento a los Laboratorios Pesados de Metalurgia del I.P.N. en donde, bajo la dirección del - Dr. Yoshito Mitani Nakanishi, fue llevado a cabo este trabajo - en su mayoría.

Cabe citar que los análisis de la primera etapa experimental fueron posibles gracias a la colaboración de la Facultad de Metalurgia de la Universidad Estatal de Ohio, a través del Dr. Paul Shewmon. También se agradece a los Dres. Alejandro Peraza y Roberto Rioja Jasso del Instituto de Investigaciones Eléctricas, por las facilidades permitidas para el uso del microscopio

electrónico de barrido y termobalanza.

La revisión del escrito es gentileza del Dr. Rolando Gutiérrez Cortés, Coordinador de Humanidades del Instituto de Comunicaciones y Electrónica; E.S.I.M.E., I.P.N.

Este estudio se realizó mediante el apoyo financiero del CONACYT - BID a través del proyecto IVT/MM/NAL/81/1236.

EDGAR VALDES COTERA.

## C O N T E N I D O

	Página
Prefacio -----	1v
Introducción -----	ix
 Capítulo I Corrosión por Azufre y Oxígeno a Altas Temperaturas	
1.- Antecedentes -----	11
2.- Oxidación -----	12
3.- Sulfuración -----	15
4.- Casos Particulares de Oxidación y Sulfuración	19
 Capítulo II Aluminizado por Empaquetamiento	
1.- Selección del Proceso -----	29
2.- Diseño de Aleaciones -----	30
3.- Diseño de Recubrimientos -----	32
4.- Técnica del Proceso -----	34
5.- Propiedades y Usos del Aluminizado -----	39
5.1.- Propiedades -----	39
5.2.- Usos -----	43
 Capítulo III Optimización y Compro- bación del Aluminizado	
1.- Etapa de Análisis -----	50
2.- Etapa de Optimización -----	51

	Página
3.- Etapa de Comprobación -----	55
Capítulo IV Resultados y Discusión	
1.- Del Análisis -----	56
2.- De la Optimización -----	62
3.- De la Comprobación -----	74
Capítulo V Conclusiones	
Conclusiones -----	77
Citas Bibliográficas -----	82
Bibliografía -----	86



## INTRODUCCION

El aluminizado por empaquetamiento puede definirse como el proceso por el que, a través de la nivelación espontánea de diferencia de potenciales químicos, se obtiene una aleación superficial de aluminio y el sustrato, teniendo como fin el aumentar la resistencia a la corrosión por azufre, oxígeno y carbono del metal base.

Este proceso, después de muchos años de haberse inventado, vuelve a tomar importancia y a competir contra las opciones de otros materiales y aún otros tipos de aluminizado. Los argumentos en favor del aluminizado por empaquetamiento es el contenido de este trabajo, en el que se destacan tres aspectos:

El primero.- que se refiere al mejoramiento del proceso- compara los aspectos teóricos de otros procesos con el aluminizado, describe la influencia de algunos parámetros internos y externos sobre la capa de aluminizado, comprueba la resistencia a la oxidación, evalúa resultados con otros materiales y da razón de algunos de los fenómenos que se producen.

El segundo.- que se centra en el campo industrial - habla de su aplicabilidad ya que, si bien las aplicaciones se enfocan hacia las industrias petroquímica y termoeléctrica, todas las industrias que sufran de evaporaciones de los gases anteriormente --

mencionados a altas temperaturas, como la química, metalúrgica, farmacéutica y nuclear no están exentas de sus beneficios. También explica la metodología de trabajo establecida para lograr mejores resultados.

El tercero.- cuyo interés es básicamente económico- destaca que provocando este proceso mayor resistencia a la oxidación y por lo tanto mayor durabilidad, los gastos de operación por sustitución de equipo se disminuyen, muestra las ventajas de tener una materia prima reacondicionable y con poca merma por arrastre mecánico y comprueba la posibilidad de sustitución de materiales anticorrosivos de alto costo, ya sea por el material de que están hechos o por que no se fabriquen en el país, por materiales baratos y fácilmente disponibles.

En pleno reconocimiento de los límites de esta investigación, uno de los propósitos es que los datos que de ella emanen puedan ser utilizados para trabajos de mas alto grado de desarrollo.

## CAPITULO I

### CORROSION POR AZUFRE Y OXIGENO A ALTAS TEMPERATURAS

#### I.1 ANTECEDENTES.

El deterioro que provocan los gases con contenidos de azufre y oxígeno sobre los materiales metálicos ferrosos, especialmente a alta temperatura, es un problema vigente en los procesos de refinación de petróleo y de transformación de energía térmica. Y aunque tanto la oxidación como la sulfuración datan desde la implantación de los procesos mismos, el problema aún no ha sido resuelto satisfactoriamente.

Mucho se sigue invirtiendo en mantenimiento preventivo y correctivo, con el afán de disminuir los efectos de estas reacciones que, como se verá posteriormente, son irreversibles y poco probable de detenerlas completamente. Sin embargo, dado que se trata de reacciones que terminarán por depredar el material, todo aquello que pueda retardar este proceso es útil y digno de tomarse en cuenta; considerando que un avance en este campo por pequeño que sea, tiene repercusiones económicas y sociales positivas.

Con el propósito de tener un panorama mas claro del problema, se describen a continuación los mecanismos básicos de oxidación y sulfuración, para posteriormente tratar problemas prácti

cos provocados por estos fenómenos.

## 1.2 OXIDACION.

La reacción del acero con el oxígeno es de los procesos de depredación mas comunes y frecuentes, dado el porcentaje de utilización que esta aleación tiene con respecto a otras, y se debe a dos aspectos principalmente: Por un lado se sabe que, práctica y económicamente no es posible aislar al acero del oxígeno. Entre los usos corrientes a los que es sometido el acero, este está sujeto al ambiente natural, en donde el oxígeno compone el 21 % de la atmósfera, ó a ambientes de combustión en donde la presencia del oxígeno es imprescindible para que se lleve a cabo la reacción, formando en ocasiones parte considerable del combustible. Por otro lado, termodinámicamente los compuestos que pueden lograrse por el enlace de Fe y O<sub>2</sub>, según el diagrama de equilibrio Fe-O, son factibles de formarse a temperatura ambiente, según los siguientes valores de energía libre de formación.

Compuesto	$\Delta^G$ 298°C (cal)
$(Fe) + 1/2 (O_2) = (FeO)$	-57,594.90
$3 (FeO) + 1/2 (O_2) = (Fe_3O_4)$	-65,709.80
$2 (Fe_3O_4) + 1/2 (O_2) = 3(Fe_2O_3)$	-49,601.24

Tabla 1.1

Esta factibilidad es susceptible de aumentar en forma proporcional con la temperatura según referencias de J. Von Fraunhofer<sup>(1)</sup>, quien experimentó con un hierro cuyo comportamiento es muy similar a un acero, corriendo pruebas de 24 hrs., según se muestra en la Tabla 1.2

TEMPERATURA (°C)	PESO GANADO (mg/cm <sup>2</sup> )
100	
200	0.033
300	0.127
400	0.454
500	0.622
600	4.636
700	11.917
800	44.914
900	57.166

Tabla 1.2

El mecanismo de formación de óxidos de Fe, según Fraunhofer, es el siguiente:

A temperaturas por debajo de los 200°C, la velocidad de oxidación del Fe en aire y oxígeno es bajo y probablemente se forme solamente Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Arriba de esta temperatura se formará también Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin que exista algún otro óxido. La cinética de oxidación no es completamente parabólica, y se ha demostrado que la constante de velocidad parabólica cambia con el tiempo.

Este comportamiento refleja separación de la costra oxidada del material subyacente y un decremento en la velocidad de oxidación.

En el intervalo de 200 a 570°C, el hierro forma una costra oxidada de dos capas consistente en una capa interior de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y una exterior de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Como el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  crece por difusión de cationes y el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por difusión de aniones, la formación del nuevo óxido ocurre principalmente en la interfase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La velocidad de oxidación del Fe aumenta conforme la temperatura se eleva, lo cual refleja un incremento en la difusión iónica.

A temperaturas superiores a los 570°C, el hierro puede formar un tercer óxido, FeO ó Wustita, cuya estructura contiene un mayor número de defectos que cualquiera de los otros dos óxidos. Siendo la capa homogénea un pasivador para la oxidación<sup>(2)</sup>, se ha demostrado que por la heterogeneidad de la capa de FeO, la velocidad de oxidación se incrementa. Los tres óxidos se forman simultáneamente sobre el sustrato de hierro, siendo la relación de espesores de las capas independientes del tiempo y la temperatura, con valores de FeO;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  = 100:10:1 y 100:5:1.

Varios estudios han demostrado que la difusión de los iones  $\text{Fe}^{2+}$  ocurre a través y a lo largo de la costra de FeO, mientras que las otras dos permanecen inactivas y con posibilidades de crecer sólo en caso de que la capa de FeO aumente su densidad con el tiempo y por ello se torne mas estable.

En cuanto a la cinética de reacción, Pilling y Bednearth<sup>(2)</sup> establecieron una relación entre el tipo de capa y el modelo que rige el crecimiento de ésta de la manera siguiente: Si el volumen del óxido formado es menor que el del metal que reemplaza,

se tendrá un óxido de estructura porosa. Si es mayor, se formará una capa de óxido homogénea y continua. Es decir, si la relación

$$\frac{\text{volumen óxido del metal}}{\text{volumen del metal}}$$

es menor que 1 se tiene un óxido poroso que redonda en un crecimiento lineal de la capa, hasta llegar a consumir el metal o a agotar el oxígeno. En caso de que la relación de volumen sea mayor que 1 la capa de óxido será compacta y de naturaleza protectora, ya que el crecimiento en este caso es parabólico.

### 1.3 SULFURACION.

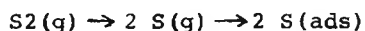
Los procesos industriales en donde hay presencia de gases de azufre, están sujetos a temperaturas en las que la energía libre de formación de la mayoría de los sulfuros metálicos, es negativa. Por lo tanto, la sulfuración ocurrirá como consecuencia natural en estos casos. Cabe mencionar que la mayoría de los cálculos que se han realizado de energías libres para sulfuros, involucran a aquellos termodinámicamente estables; sin embargo, es importante hacer notar que, en general, los sulfuros contienen defectos electrónicos y estructurales en estado cristalino de modo que exhiben desviaciones de la estequiometría. Así que, salvo que se consideren las energías libres relacionadas a los sulfuros no-estequiométricos, no habrá una evaluación confiable de qué tan negativa sea su energía libre  $\Delta G$ .

El primer paso de la sulfuración<sup>(3)</sup> consiste en la absorción del gas por la superficie del metal, seguidamente se forma una

capa de aproximadamente 1000 Å de espesor. Para el crecimiento, por transporte iónico, de esta capa se requiere de energía, la cual será provista por los campos eléctricos desarrollados a través de la capa misma. La capa creciente, de más de 1000 Å, puede actuar o no como una barrera dependiendo de su compacticidad, es decir, que una capa cuya formación sea compacta hará que la reacción sea lenta debido a que esta sólo procederá de la difusión en estado sólido de los reactivos a través de la capa. Si la capa es porosa, no existirá tal barrera de difusión en estado sólido, sino que la sulfuración dependerá de las reacciones en los límites de las fases facilitando así la penetración de la reacción. Strafford hizo válido el trabajo de Pilling y Bedworth para los sulfuros, de modo que el crecimiento de la capa de sulfuro es regida por la relación volumétrica con respecto al metal. La velocidad de la reacción, como puede notarse, será gobernada por las propiedades fisicoquímicas de la capa. Considerando el caso de que, debido a condiciones termodinámicas adecuadas, se forme una cascarilla de densidad compacta que cubra todo el metal base (lo cual es factible ya que la relación volumétrica de muchos sulfuros es mayor que 1), la velocidad de crecimiento de la cascarilla será gobernada por uno de varios mecanismos que juntos constituyen el proceso total.

Estos son:

- i) La absorción y subsecuente disociación de moléculas de azufre en la interfase azufre/sulfuro.

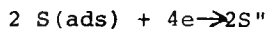




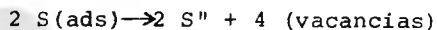
- ii) La ionización de los átomos metálicos, formando iones metálicos y electrones en la interfase metal/sulfuro.



acompañada por un flujo de electrones hacia la interfase sulfuro/azufre, provocando la formación de iones de azufre

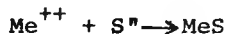


o



- 111) Una difusión hacia adentro, de aniones de S'', a través de la celda de sulfuros hacia la interfase metal/sulfuro (caso a) o, en forma inversa, una difusión hacia el exterior de los iones metálicos Me<sup>++</sup>, hacia la interfase azufre/sulfuro (caso b).

Una continuidad en la formación del producto de reacción ocurre en cada caso, pero a interfases diferentes,



Ambos procesos de difusión se esquematizan en la figura siguiente:

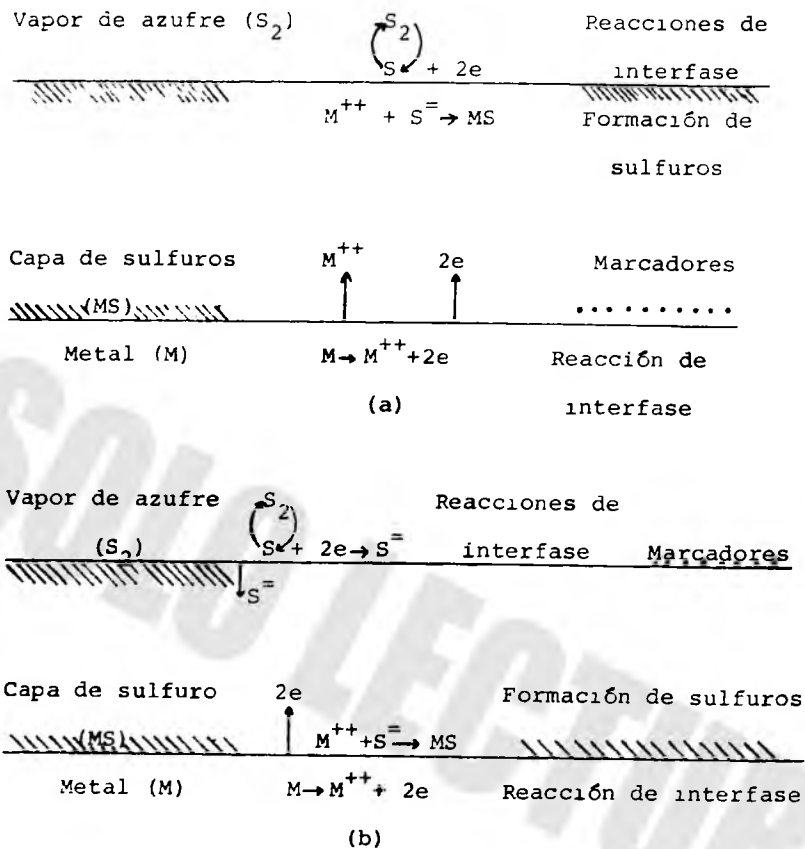


Figura 1.1

De los procesos de reacción descritos anteriormente, uno será más lento y por lo tanto el controlador de la velocidad. Este proceso de control de velocidad puede ser una reacción en los límites de fase (como lo describen las reacciones i y ii) - o un proceso de difusión como se ilustra en la fig. 1.1 (tipo iii). El que gobierne una reacción u otra afecta directamente la cinética de crecimiento de la cascarilla; si la reacción --

que controla es del tipo de reacción en los límites de fase, se observará una cinética lineal; sin embargo, en caso de que el proceso de difusión sea mas lento entonces la cinética resultante será de protección para el metal ya que se desarrollará en forma parabólica.

#### I.4 CASOS PARTICULARES DE OXIDACION Y SULFURACION.

Una vez explicados los mecanismos básicos de ambos procesos inductivamente se puede incurrir en casos mas comunes, como son los que se dan en la industria, en los que dificilmente se presentan los mecanismos básicos aisladamente. Esto ayuda en los aspectos de ubicación del problema, análisis de las causas que lo provocaron, variación de los mecanismos básicos y consecuencias. Los casos que se escogen, es necesario aclarar, no son los únicos ni los mas complejos, pero si es en donde se requiere soluciones mas efectivas por estar enmarcados en actividades prioritarias del país.

Sabida es la importancia que han tomado en los últimos años los procesos de transformación del petróleo. Su optimización ha sido motivo de constante lucha tecnológica y es en este contexto que se ubica el primer caso.

Los pasos que sigue el crudo después de su extracción, se muestran a grandes rasgos en la figura 1.2.

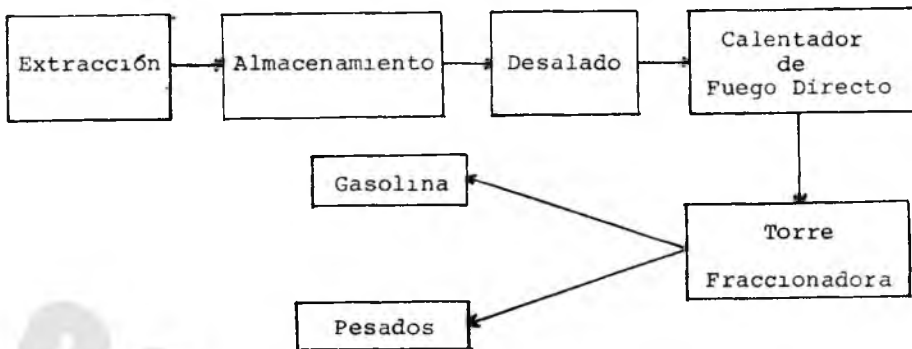


Figura 1.2

Haciendo referencia al proceso de refinación en su etapa primaria se ha encontrado<sup>(4)</sup> que, hay por lo menos tres zonas llamadas críticas por la severidad de la corrosión. La primera se encuentra en el calentador de fuego directo que es un gran recipiente con tubos en su interior, corriendo el crudo a lo largo de estos. Como su nombre lo indica, el calentamiento se hace por combustión que incide directamente sobre los tubos y paredes del calentador, utilizando para este efecto coque ó algún combustible líquido. El deterioro que sufren los tubos y paredes del quemador se debe a la conjugación de los factores siguientes: presencia de S, O<sub>2</sub> y algunas sales en el crudo ya que el desalado no es 100 % eficiente, además de S y O<sub>2</sub> que aporta el combustible, altas temperaturas que se manejan en esta etapa y el efecto de termofluencia. El efecto inmediato es una baja considerable en la eficiencia térmica por acumulación de costras en los tubos y paredes. Un efecto mediato que sigue al anterior

es la reducción de vida activa de los tubos de 7 a 2 años y el reforzamiento de las paredes del quemador con procesos de muy - alto costo.

Una vez que el producto ha pasado a través del quemador, es transportado por medio de un tubo hasta la torre fraccionadora. El tubo que sirve de vía para la comunicación entre quemador y torre está, por la temperatura e impurezas del producto, sujeto al ataque de S y  $O_2$ , constituyéndose en la segunda zona crítica. Esto ha originado que se sustituya el material original por acero 304, cuyo precio es elevado.

La tercer zona de interés en este ejemplo, es la referente a la parte superior de la torre fraccionadora. Puede asegurarse, según informes del personal de PEMEX, que es la parte mas afectada, ya que la concentración en p.p.m. de los elementos corrosivos y la alta temperatura se conjugan para el deterioro de la bóveda y el tubo por donde se extrae la gasolina. También se ha optado por los inoxidables en este caso.

Otro ejemplo claro es el que se puede obtener de las plantas termoeléctricas<sup>(5)</sup>. Entre los equipos que se utilizan en estas plantas, están los calentadores de consumo propio como lo - mas representativo en el problema que se está tratando. En una descripción simple, puede decirse que un calentador es un recipiente que conduce, a través de tibos de acero, cerca de 2000 toneladas por hora de vapor a  $565^{\circ}C$  y a presiones por arriba de las 170 atmósferas, en ambiente sumamente corrosivo debido a los gases de combustión y a las partículas de cenizas. Las fuentes y causas de corrosión en este medio han sido investigadas con -

bastante profundidad, y se resumen a continuación.

El principal agente portador de los elementos y compuestos corrosivos es el combustible. Durante la combustión, carbón e hidrógeno en el combustible se convierten en  $\text{CO}_2$  y agua, los cuales, juntos con nitrógeno remanente del aire necesario para la combustión, forman la mayoría de los gases de combustión. Este flujo de gas contiene también, arriba del 4% de  $\text{O}_2$  que es añadido en exceso con el fin de asegurar la combustión.

Tanto el coque como los combustibles líquidos contienen una amplia variedad de impurezas orgánicas y minerales, que van desde trazas hasta cantidades muy significativas. En este aspecto, son los calentadores que usan carbón aquellos que tienen mayores problemas, ya que el contenido de azufre en éste es de un promedio de 1.5%, parte como compuesto orgánico y parte como piritita. Durante la combustión estas impurezas de azufre se oxidan para formar  $\text{SO}_2$  (g) y una pequeña proporción (1 %), por el exceso de oxígeno se transforma en trióxido de azufre.

Estos óxidos de azufre tienen a reaccionar con el Na contenido en el carbón formando sulfatos de sodio, que se depositan en la parte externa de los tubos, por encima de una capa primaria de óxido de Fe y por debajo de la capa de cenizas. Se cree que a las temperaturas de operación el sulfato se funde y que de esta forma juega un papel muy importante en los mecanismos de corrosión.

En los calentadores de combustibles líquidos, el principal problema es la presencia de vanadatos que, aunados a los sulfatos, forman depósitos bicomponentes en las caras externas de los tubos. Como puede observarse, en el caso de calentadores de va

pores a diferencia del calentador para refinación de petróleo, el daño es mucho mas significativo en las caras del tubo sujetas a la radiación directa del calor.

Descrito el agente de corrosión, es interesante analizar como actúa, tanto en los tubos evaporadores como en los supercalentadores. En el caso de los evaporadores se trata de tubos de acero bajo carbono cuya capa externa esta sujeta a una temperatura de aproximadamente 450°C. Bajo condiciones normales de flujo de gas oxidante, se produce una capa protectora de óxido y velocidades de corrosión bastante aceptables. Sin embargo, la naturaleza dinámica del proceso de combustión puede variar considerablemente en el caso de quemadores de carbono, introduciendo la posibilidad de variación de las condiciones oxidantes ideales (4 % oxígeno en exceso) hacia condiciones de reducción (sin exceso de oxígeno). Las condiciones reductoras promueven la agresividad de la corrosión debido a las interacciones complejas entre gases de S, Cl, C y O<sub>2</sub> en la presencia de flujos altamente caloríficos, promoviendo así un amplio intervalo de costras de corrosión no protectoras. Por otro lado, la temperatura de la superficie externa de depósito de ceniza puede ser hasta de 1250°C, con lo que pueden darse fenómenos de sinterización y fusión parcial de la ceniza. Esto no causa ataque directo sobre la capa protectora, pero reduce el acceso de oxígeno a la capa, produciendo condiciones reductoras que redundarán en la formación de sulfuro de hierro. Esta formación hace a la capa aún menos protectora.

Las condiciones reductoras mas dañinas son aquellas que se producen cuando partículas de carbón, que no se han quemado completamente, se adhieren a las paredes de los tubos. La combustión de estas partículas se lleva a cabo lentamente, en superficie de cenizas y liberando altas concentraciones de monóxido de carbono junto con impurezas minerales, incluyendo compuestos volátiles de azufre, sobre potasio y cloro. La alta concentración de monóxido de carbono ayuda a la sulfuración y el HCl gaseoso que se forma también provoca corrosión. Esto se ilustra en la figura siguiente:

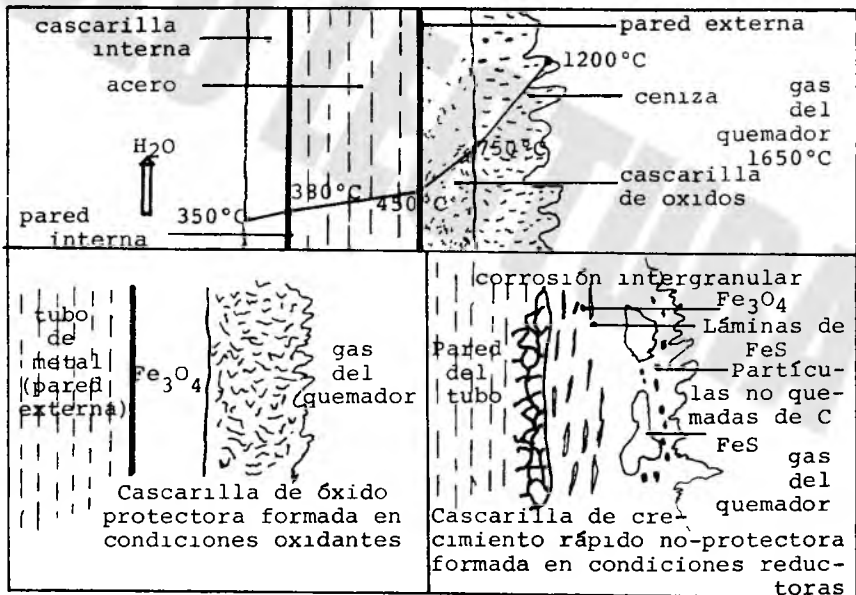


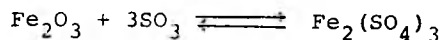
Figura 13



Debe notarse que la corrosión en los tubos evaporadores es un problema severo en calentadores de combustible líquido. La reacción del combustible líquido es mas rápida y eficiente de modo que aunque puede darse el caso de que las condiciones locales se tornen reductoras, no hay suficiente severidad como para causar corrosión excesiva por formación de sulfuros.

En los tubos supercalentadores y recalentadores se observa que la temperatura en la superficie de la ceniza depositada es muy baja como para causar sinterización apreciable, y el flujo de gas oxidante puede entonces difundirse a través de la capa porosa y sustenta la formación normal del óxido protector. No hay interacción química entre la ceniza sólida y la costra de óxido, sin embargo, durante la estancia de la ceniza en el tubo, el Na, K, Mg y sulfatos de calcio formados ascendentemente en la sección de horno, gradualmente se acumulan por condensación en la base del depósito poroso de ceniza. Este depósito de sulfatos mezclado permanece fundido a la temperatura de la superficie metálica del tubo (600°C) y forma una capa delgada de líquido sumamente corrosivo junto a la costra protectora de óxido.

La capa de sulfato fundido contiene trióxido de azufre libre que ataca la costra por disolución del óxido protector como sulfatos de Fe (y cromo), por ejemplo:



La estabilidad en los sulfatos de hierro y cromo decrece - conforme aumenta la temperatura, y el gradiente de temperatura causa a través del depósito, un gradiente de concentración para los iones metálicos disueltos. Esto asegura que la disolución sea efectivamente proceso continuo, con la difusión hacia afuera de hierro y cromo a través de la capa de sulfatos fundido. En la superficie externa mas caliente, los óxidos de Fe y Cr son - reprecipitados, pero no vuelven a formar una capa protectora, - como se ilustra en la figura 1.4

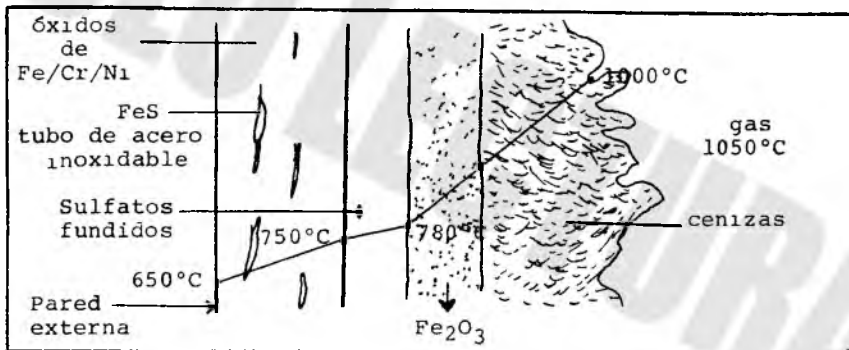
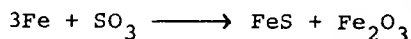


Figura 1.4

Otra variable importante es la concentración de trióxido - de azufre gaseoso formado dentro de las cenizas sólidas, debido a que para una temperatura dada esto determina la estabilidad - química de el sulfato fundido y controla la temperatura a la -- cual el metal disuelto se reprecipitará como óxido.

Esta serie de factores afecta gravemente la vida de operación estimada de los tubos, tanto que se han dado casos bajo -- condiciones especialmente severas, en las que la velocidad de - corrosión aumenta en 20 veces a aquella que es tolerable para - un deterioro normal.

Dentro de las partes del equipo que no son enfriadas directamente, encontramos casos particulares en las que la corrosión es aún mas severa. Un caso típico son los componentes de separación que sostienen a los tubos supercalentadores y recalentadores en una posición fija. Estos tienen que operar a temperaturas cercanas a las del flujo de gas, lo cual redundo en una - pérdida de resistencia, corrosión y en el peor de los casos, fusión. La falta de estos soportes provoca la desalineación de - los tubos, incrementando así su exposición al flujo de gas agresivo. Lo que ocurre de fondo; en el caso de corrosión, es que a la temperatura tan alta que se logra en los componentes no enfriados, la fase fundida de sulfato promueve la sulfuración tanto como la oxidación del metal:



Esto es posible debido a que el trióxido de azufre es mas soluble que el oxígeno en los sulfatos fundidos. La sulfuración promueve el decremento de la protección ya que el crecimiento - de las inclusiones de sulfuro de hierro induce esfuerzos en la capa, lo cual resulta en daños de índole mecánica. La influencia del sulfuro en la estructura defectuosa de los cristales de óxido altera las velocidades de difusión a través de la costura

aumentando la cinética de la reacción.

Existen muchos otros ejemplos, como son los tubos de conducción de gases de S, las campanas o receptores de productos gaseosos con contenido de azufre, etc. cuyo análisis dá la posibilidad de ahondar más en el tema. Sin embargo, de los ya descritos así como de sus principios, se desprenden aspectos importantes suficientes como para hacer una recapitulación de la etapa correspondiente al planteamiento del problema.

En primer lugar, las industrias petrolera y termoeléctrica son básicas para nuestra estructura social por el papel que juegan en la economía, justificándose de esta manera los esfuerzos que, por lograr reducciones en los efectos de corrosión y estando ésta en función inversa a la productividad, se realizan. En segundo lugar, el problema no tiene por causa un factor sino una conjugación de varios, por lo que la solución también lo es, siendo pertinente aclarar que el presente trabajo está enfocado hacia los materiales prioritariamente, que es el más o de los más importantes. En tercero, dentro del problema de corrosión por azufre y oxígeno se ha visto en los ejemplos descritos, que cada sistema es diferente. De aquí que los mecanismos de corrosión sirven como orientadores, pero la opción que se elija debe ser la más general posible. En cuarto, se trata de un problema de pérdida de resistencia mecánica y de corrosión a alta temperatura, por lo que las opciones se limitan a esta condición. Por último, se trata de un problema de contacto entre la sustancia nociva y el metal, por lo que puede afirmarse que se trata de un problema de superficie.

## CAPITULO II

### ALUMINIZADO POR EMPAQUETAMIENTO

#### II.1 SELECCION DEL PROCESO.

Esquemmatizando las necesidades que deben cubrir las proposiciones de solución al problema descrito en el primer capítulo, puede pensarse en la figura de un triángulo isósceles que esté construido de la manera siguiente: un lado inclinado que represente el máximo en eficiencia anticorrosiva, el lado opuesto que exprese el cumplimiento de la función para lo que la pieza o parte de equipo es diseñada, al menor costo posible esquematizado por el lado base; el menor de ellos.

En la búsqueda de la solución del problema se han dado diferentes enfoques, cuya repercusión en el diseño de medios anticorrosivos, ha derivado en la creación de una amplia gama de opciones, que tratan de compaginar los requerimientos anteriormente descritos para ser soluciones óptimas.

A guisa de información, se dan a conocer a continuación algunas de estas opciones.

## II.2 DISEÑO DE ALEACIONES.

Entre las proposiciones que actualmente se ofrecen, se encuentra aquella que procura combinar la eficiencia anticorrosiva con las propiedades mecánicas en un solo material. De lo más común en este sentido, es el uso de los aceros inoxidables cuyas propiedades mecánicas y resistencia a la oxidación son altamente reconocidas. Por lo mismo, es frecuente encontrar en las partes críticas de las que se hizo mención, en el proceso de refinación de petróleo, piezas o recubrimientos de aceros 304 ó 316 ó en el caso de tubos para calentadores donde se utiliza 304 H, 321 H y 347 estabilizados con Ti ó Nb y 316 H con adiciones de Mo. Otro de los materiales cuya resistencia a la corrosión por S y oxidación a altas temperaturas es notable, son las superaleaciones de níquel como los Hastelloy, Inconel, aleaciones Ni-Cu y Ni-Nb-V utilizadas para la fabricación de aparatos y piezas que trabajan en ambientes fuertemente corrosivos. Empero, los inoxidables, así como los de base níquel, tienen problemas; de costo principalmente en el níquel y de disponibilidad en el cromo, ya que el 95.1% de las reservas mundiales se encuentran en Africa del Sur y Zimbague.

Aunado a los anteriores existe una marcada divergencia de estos metales en cuanto a su comportamiento, ya que si bien son excelentes no-oxidables, frente a atmósferas combinadas de  $O_2$  y S (corrosión caliente) no son muy efectivos. K.N. Strafford con experimentación de laboratorio demuestra lo anterior en la tabla 2.1.

MATERIAL	SULFURACION	OXIDACION	SULFURACION OXIDACION
Niquel	1.6 (650°C)	$5.6 \times 10^{-5}$	$2.9 \times 10^4$
Cobalto	$8.9 \times 10^{-1}$ (750°C)	$4.5 \times 10^{-4}$	$1.9 \times 10^3$
Cromo	$2.5 \times 10^{-1}$ PS <sub>2</sub> =0.8 Torr	$1.0 \times 10^{-7}$	$2.5 \times 10^6$
Niquel 20/22 Cromo	$9.1 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-6}$ (PO <sub>2</sub> =0.1 atm)	$2.5 \times 10^6$
Cobalto 20/25 Cromo	$7.5 \times 10^{-2}$ (35pct. O <sub>2</sub> / 65pct. H <sub>2</sub> S)	$1.4 \times 10^{-7}$	$5.3 \times 10^5$

Tabla 2.1

Datos de velocidad parabólica ( $\text{mg}^2\text{-cm}^{-4}\text{seg}^{-1}$ ) para sulfuración y oxidación de algunos metales y aleaciones. Condiciones de exposición: 800°C y presión de oxígeno ó azufre igual a 1 atm. a menos que se especifique otra cosa.

Lo anterior ha provocado el diseño de nuevos materiales entre los que se citan las aleaciones Fe-Mn-Al<sup>(6)</sup>, cuya resistencia a la oxidación entre los 500 y 700°C es excelente, aceros al carbono con alto contenido de Mn<sup>(7)</sup> (sumitomo HCS; 0.2C-1.2Mn) para tubos economizadores de calentadores a presión supercrítica acero aleado modificado con 9 Cr. bajo C y 2% Mo (Sumitomo HCM 9M) cuya resistencia a la oxidación y temperatura es superior al T 22 y soldabilidad mayor que el T9, y los aceros de baja a-

leación como los Cr-Mo de los que la característica principal es la disponibilidad. Sin embargo pocas aleaciones combinan tan equilibradamente su resistencia hacia la oxidación y sulfuración en altas temperaturas, como la de Fe-Al. Se sabe que -- las aleaciones Fe-Al con más de 4% de Al forman  $Al_2O_3$  ó  $Al_2O_3$  con hierro, dependiendo de la temperatura, cuando se le expone a oxígeno. Ambos compuestos tienen velocidades de difusión bajas por el equilibrio que se logra, protegiendo de esta manera la parte interna de la aleación. Por otro lado, el comportamiento superficial de estas aleaciones en presencia de gases de azufre, es ejemplo de inhibición de la sulfuración. El aluminio parece, bajo estas circunstancias, como un elemento aleante de lo más adecuado, ya que su función es la de disminuir el efecto del S a través de la combinación con él formando  $Al_2S_3$ . Lo cual es ampliamente factible considerando las energías libres de formación, el valor de  $K_p$  del  $Al_2S_3$  con respecto al de los compuestos de hierro y el volumen molecular del  $Al_2S_3$ , que afectará el volumen protector de la capa. Desafortunadamente cuando un hierro ó acero es aleado con más del 4% de Al, se afectan considerablemente las propiedades mecánicas.

### II.3 DISEÑO DE RECUBRIMIENTOS.

Paralelamente al diseño de aleaciones, se ha desarrollado otra tendencia que considera la unión de metales, en la que cada metal cumple una función, como lo más apropiado. De manera que si una pieza está sujeta a esfuerzos internos y atmósfera corrosiva externa, los constituyentes de esta serán un metal



con alta resistencia mecánica y otro en la parte externa con alta resistencia a la corrosión. Al metal o aleación que queda en contacto con la atmósfera se le llama recubrimiento.

Hay varias maneras de juntar un metal con otro, que se utilizan dependiendo de la función que van a desempeñar. De los modos más antiguos, se tiene la forja de un metal sobre otro, posteriormente sustituido por el remachado; por medio del cual se pueden combinar propiedades físicas como la dilatación, pero que dada la heterogeneidad de la línea de contacto entre los metales, no es utilizado para contrarrestar la corrosión. De los enfocados hacia este campo, se tienen los recubrimientos electrofíticos de los que, en el caso del aluminio, se espera que fácilmente formen el óxido de aluminio, no así aleaciones que requieren alta temperatura para formarse, como la Fe-Al. Otros por su rápida aplicación son utilizados en partes de dimensiones considerables, como son las paredes de los reactores. Consisten básicamente en la evaporación de algún metal para aplicarlo por aspersión sobre la parte a recubrir. Este atomizado en sus diversas formas tiene ventajas en cuanto a tiempo de aplicación, desafortunadamente la duración del recubrimiento es superada por otros métodos.

Como se explicó anteriormente, los aceros inoxidable tienen amplia difusión tanto en la industria termoeléctrica como en la de refinación de petróleo. Por sus propiedades también se busca aplicarlo como recubrimiento. La manera de hacerlo es por depositación del acero fundido sobre el metal base, a manera de soldadura.

El reporte emitido<sup>(8)</sup> después de una exhaustiva investigación, sobre un reactor de acero  $2 \frac{1}{4}$  Cr-1 Mo con recubrimiento de acero inoxidable y 6 años de operación, revela que aproximadamente el 12% del depósito se encontraba separado de lo que -- puede deducirse que este proceso puede traer problemas de mante  
nimiento.

Para procesos continuos, de los procesos mas empleados es el de inmersión que consiste en fundir el metal recubrimiento dentro de un recipiente, para introducir posteriormente el metal base. Este es muy utilizado para recubrimientos de aluminio. Sin embargo, considerando principalmente la soldabilidad<sup>(9)</sup> además de la adherencia y penetración que un recubrimiento debe tener, el proceso de empaquetamiento ofrece considerables venta  
jas, además de que pueden obtenerse aleaciones con excelentes propiedades anticorrosivas que difícilmente podrían lograrse por fundición, ya sea porque su punto de fusión sea muy diferen  
te o por los distintos pesos específicos.

Producto de la combinación de las propiedades anticorrosivas de la aleación Fe-Al, y las ventajas que ofrece el recubrimiento por empaquetamiento, nace el aluminizado por empaquetamiento cuya implantación en la industria nacional, es el propó  
sito general de esta tesis.

## II.4 TECNICA DEL PROCESO.

El aluminizado consiste, a grandes rasgos, en cubrir el me  
tal base con una mezcla de polvo del metal recubrimiento y polvos adicionales dentro de un recipiente, para llevarlo a altas temperaturas e introducir el metal en polvo, una vez vaporizado,

centro del metal base a través de un proceso de difusión.

La técnica por la que se aluminiza por empaquetamiento una pieza es nada compleja, como se habrá notado durante su descripción. Lo que la hace interesante es la diversidad de criterios que existen en cuanto a tamaño de polvos, polvos que intervienen en la mezcla, porcentaje de estos, tiempo y temperatura de aluminizado, etc.

Hay quienes sugieren una mezcla de 49 % polvo de Al, 49% -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 2 % de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  <sup>(10)</sup>, de 4 a 6 hrs. a una temperatura entre los 845 y 925°C para obtener una capa de 25 a 130  $\mu$ . Aquí cabe considerar la composición de la aleación ferrosa sobre la que se efectúa el aluminizado, ya que hay elementos que lo inhiben. En Alemania aluminizan con mezcla de polvos de aluminio y alúmina solamente. Otro de los criterios es hacer la mezcla con polvos de aleación Fe - Al o con polvo de aluminio con una cantidad pequeña de algún compuesto halógeno, a una temperatura entre 849 y 1021°C durante 10 hrs.

Para el aluminizado de níquel <sup>(11)</sup> se utilizan composiciones de 3%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (activador), 25% Al y 72%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (relleno inerte) todo a -325 mallas. En ocasiones el activador se cambia por  $\text{NH}_4\text{HFH}$ .

En cuanto al producto, la opinión mas generalizada es que se obtienen tres capas diferentes. La externa es de óxido de aluminio, la intermedia está formada por aleación Fe-Al en diferentes proporciones a lo largo de la capa, y la interna, que es el metal base. La capa externa e intermedia son el resultado específico del tamaño de polvo, composición y proporción de la

mezcla, tiempo, temperatura y composición del material base; parámetros que determinan el espesor y penetración de la capa, así como el contenido de Al y compuestos Fe-Al a través de la capa, que a su vez guardan una estrecha relación con la resistencia a la oxidación y corrosión. (12)

Como se habrá notado existen muchos datos empíricos, resultado de aluminizados en condiciones muy distintas. Aunque hay quienes se han preocupado por estudiar sistemáticamente los parámetros anteriormente mencionados del aluminizado. Estos investigadores<sup>(13)</sup> encontraron después de correr pruebas con tamaños de partículas de polvo a -20, -100 y -325 mallas, y con contenidos de aluminio en la mezcla de 10, 15, 25 y 35% en peso, que tanto el tamaño de las partículas del polvo como el porcentaje de aluminio en la mezcla, guardan una relación directa con la constante de velocidad parabólica para aluminizado.

En cuanto a tiempo y temperatura, no solo determinan su influencia en la capa de aluminizado durante la primera difusión, sino también en los recocidos de homogeneización posteriores para controlar la formación y espesor de las fases Fe-Al.

Los resultados obtenidos se muestran en las siguientes figuras:

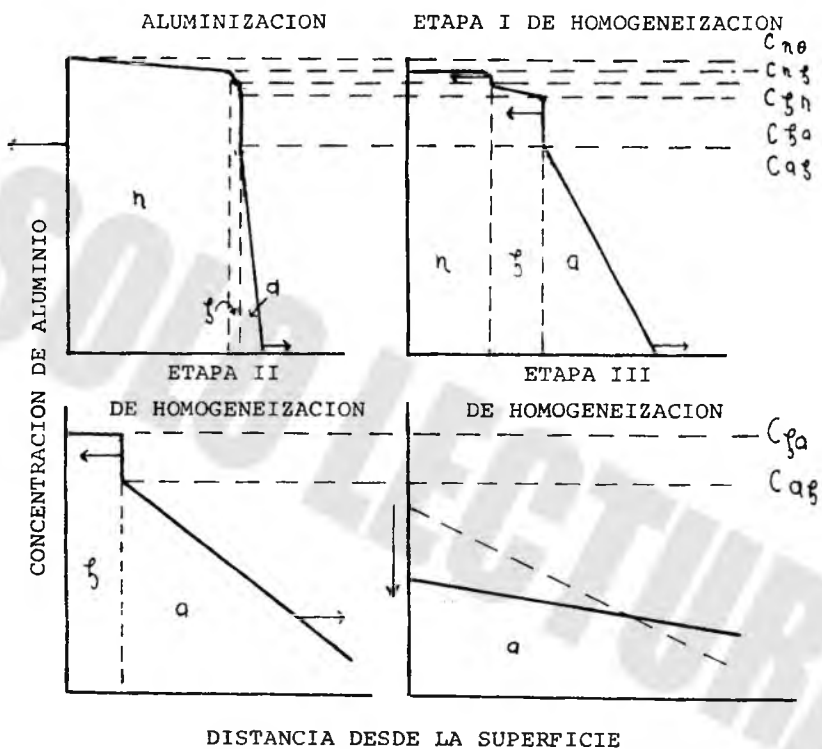


Fig. 2.1 Representación esquemática de los perfiles de concentración durante el aluminio y homogeneizado.

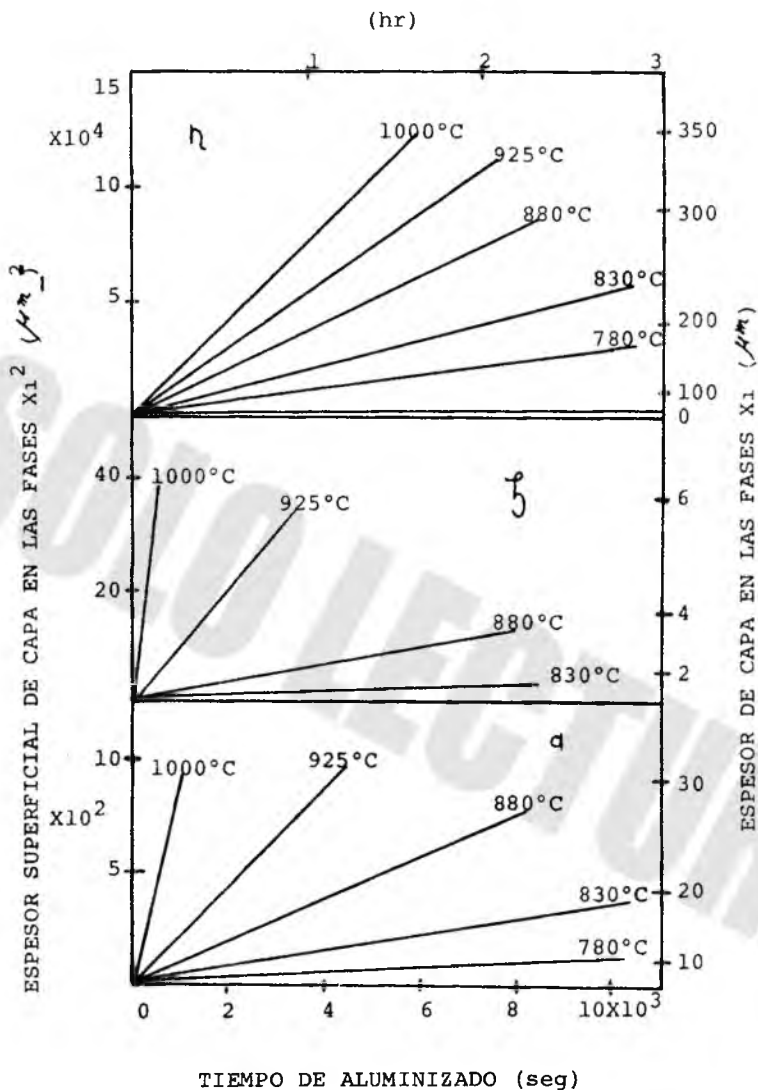


Fig. 2.2 Datos de desarrollo para las fases  $\eta$ ,  $\zeta$  y  $\alpha$  durante el aluminizado de Fe. Con un contenido en el paquete de 35 % en peso de Al a tamaño -100 mallas.

## II.5 PROPIEDADES Y USOS DEL ALUMINIZADO.

### II.5.1 PROPIEDADES.

#### PROPIEDADES MECANICAS.

Como anteriormente se señala, la aleación Fe-Al con contenidos arriba del 4% es frágil, siendo necesario para efectos anticorrosivos un mínimo de 4 % ó 12 %, según diferentes autores, de aluminio en la aleación. Por lo tanto una de las ventajas más útiles del aluminizado es aquella que permite combinar la resistencia a la corrosión, por la aleación Fe-Al formada en la superficie y las propiedades de resistencia a la tensión, contracción y torsión, ductibilidad y tenacidad que el sustrato de acero confiere.

#### ESPESOR DE LA CAPA ALUMINIZADA.

Estando el espesor de capa en función directa con la resistencia a la corrosión, su magnitud es importante. Este es un parámetro dependiente de varios factores, por lo que su control es difícil. McGill<sup>(14)</sup> establece los siguientes espesores como óptimos en función de diferentes materiales:

Acero al carbono	255 $\mu$
Materiales aleados	178 $\mu$
Aceros inoxidables	77 $\mu$

Otros autores, en función de tiempo y temperatura experimentaron con un acero\* y aportan que:

Tiempo (hrs.)	Temperatura (°C)	Espesor ( $\mu$ )
4-6	845-925	25-153
12-48	815-980	635-1016

Ishii, Maeda e Izumiyama<sup>(10)</sup> hablan de un espesor óptimo de 150 a 200  $\mu$  para aceros  $2\frac{1}{4}$  Cr, 1 Mo.

#### PERECIBILIDAD FISICA.

Considerando que en el aluminizado se da un fenómeno de difusión, en el que la cohesión del recubrimiento se logra por enlaces atómicos no solo por adherencia, el daño que puede ocasionarse a la zona de difusión durante su almacenamiento y manejo normal antes de entrar en operación, es mínimo. Para retirar esta zona se requiere de maquinado.

#### HOMOGENEIDAD.

El aluminio gaseoso alcanza y se difunde en todas las superficies ya sean interiores, exteriores, superiores, inferiores inclinadas, verticales, horizontales, etc. debido a que la fluidez y finura de la mezcla de polvos permite el acceso a estas partes. La gasificación del aluminio también ayuda a la elimi-

\* no especifican el tipo.



nación de huecos e irregularidades de nivel micro. Además, este proceso asegura en un 100% los recubrimientos interiores, lo cual es difícil con otro.

#### COMPOSICION.

En la capa se logran contenidos de por lo menos 20% de aluminio, lo cual es suficiente para efectos anticorrosivos. El contenido máximo está, según diferentes investigadores, de 50 a 80% Al.

Es obvio que la concentración de Al varía a través de la capa Fe-Al, hasta llegar a la composición del sustrato. La caracterización de la composición se trata con mayor profundidad en el capítulo siguiente.

#### PROPIEDADES ANTICORROSIVAS.

De los autores que han hecho comparaciones entre el aluminizado y otros materiales se han obtenido las siguientes gráficas.

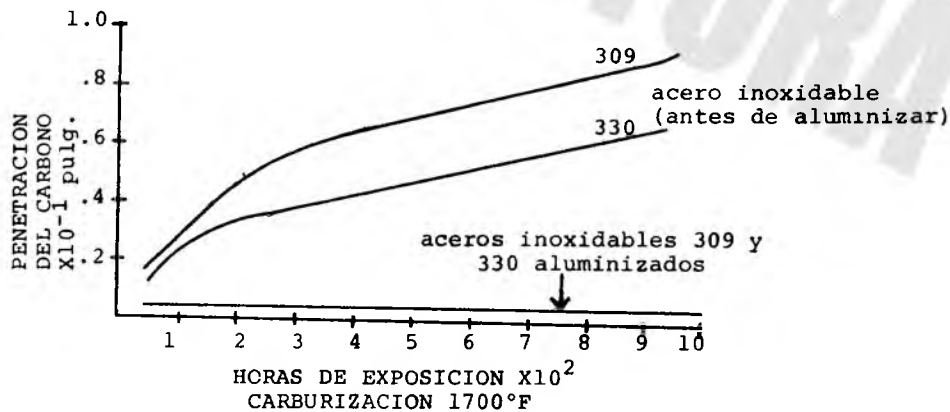


Fig. 2.3 Resistencia a la carburización del acero inoxidable aluminizado. (15)

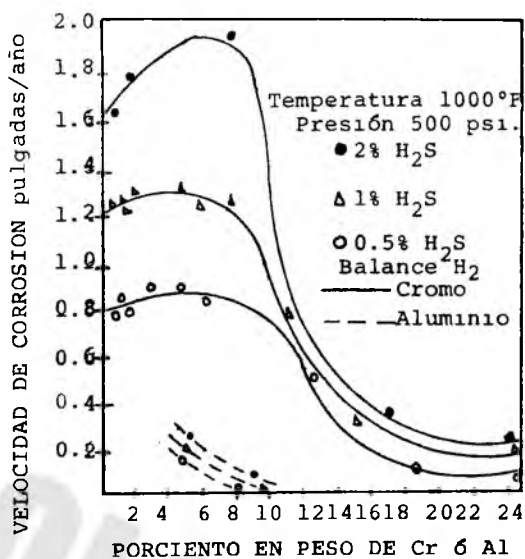


Fig. 2.4 Comparación de aceros al cromo con aleaciones Fe-Al a varias concentraciones de sulfuro de hidrógeno. Duración de prueba 24 hrs.<sup>(16)</sup>

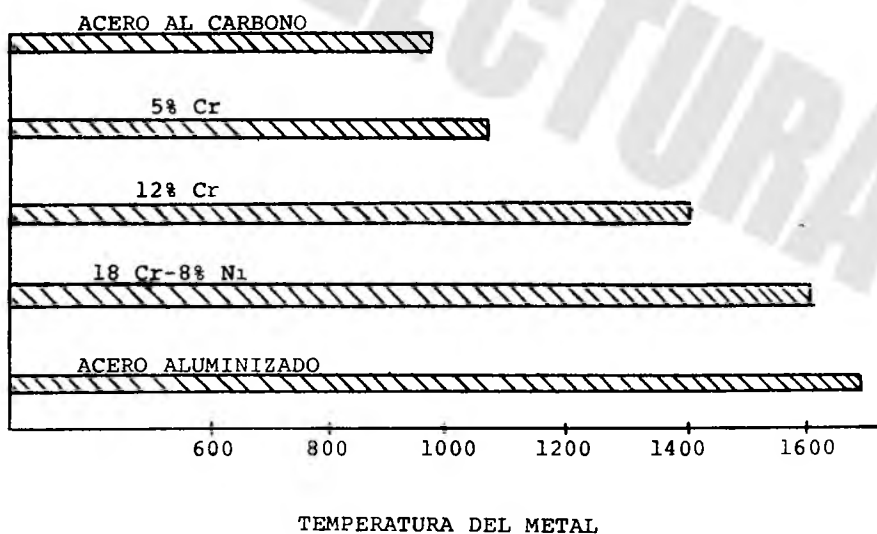


Fig. 2.5 Comparación de la resistencia a la oxidación del acero aluminizado con otros materiales<sup>(15)</sup>

### LIMITANTES.

El aluminizado no resiste el ataque de aquellas sustancias y gases que atacan el aluminio.<sup>(16)</sup> Puede afirmarse que para protección de materiales sujetos a ataque de aguas, el aluminizado no es conveniente, dada la cantidad de cloruros que estas contienen.

Otra observación es que, como el aluminizado requiere de cubrir toda la pieza con mezcla de polvo dentro de un recipiente y este a su vez dentro del horno; debe tomarse en cuenta el tamaño de la pieza de que se trate.

Debido al calor del proceso, en el caso de equipos armados se corre el riesgo de variar las dimensiones de las piezas afectando así la integridad del equipo.

### 11.5.2 USOS.<sup>(17)</sup>

Actualmente, en diferentes ramas del sector económico en países desarrollados, ha sido incorporado el aluminizado por empaquetamiento obteniéndose de ello múltiples beneficios. Entre las aplicaciones en petroquímica que se le han dado, se cuentan los siguientes equipos:

**INTERIORES DE REACTORES.** Las diferentes partes que van dentro de los reactores como soportes, canastas, parrillas de catálisis, cajones, etc. que anteriormente se fabricaban de inoxidable grado 18-8 usualmente 316 ó 347, cuyo deterioro por sulfuración fue causa del re-diseño obteniéndose con ello magníficos resultados.

**HORNO DE DESULFURACION.** Los tubos de estos hornos de refinera

son usados para alimentar mezclas de hidrógeno, nafta e hidrógeno con gasolina a una temperatura de 343°C a 399°C a 700 psi. y donde el vapor del proceso contiene de 10 % a 12 % de  $H_2S$  y la cantidad de  $H_2$  es de 1000 pies<sup>3</sup> por barril de combustible. Los calentadores conducen estas mezclas hacia un reactor de catalisis en donde el hidrógeno se convierte en sulfuro de hidrógeno y el nitrógeno en amoniaco. Ambos gases dañan el interior de los tubos y su efecto se ha logrado detener considerablemente a través del aluminizado interno de los tubos.

INTERCAMBIADOR DE CALOR DEBUTANIZADOR. Durante muchos años se usaron tubos de acero al carbono, estos fueron reemplazados por un material con contenido de 5% Cr, reduciendose así la velocidad de corrosión pero siendo aún inaceptable, ya que los tubos se cambian anualmente.

Las condiciones son 177-195°C en un lado y 190-204°C en el otro con una presión de 250 psi.

La gasolina tiene un punto de flamabilidad entre los 38 y 220°C y el contenido total de azufre en el flujo primario de -- 0.63% en peso.

En 1965 se instalaron tubos de acero al carbono aluminizados. Cuatro años después la unidad estaba aún en operación. COQUIZACION RETARDADA. Otro uso de la difusión de aluminio por vaporización en tubería se da en los tubos de los hornos de coquización retardada. Coquización retardada es un método de refinación de residuos pesados hacia productos destilados de mas valor.

Las condiciones a las que están sujetos los tubos son: una temperatura de 493°C y una presión que puede alcanzar las 250 psi. La tubería en general está sujeta a la oxidación en la parte externa y a la carburización en la interna.

Para esta aplicación se han usado comúnmente tubos con 7 y 9 % de Cr, y, si el horno está bien diseñado se pueden obtener períodos de utilidad en los tubos de aproximadamente un año, aunque por la posición que algunos guardan en el horno, pueden durar hasta 5 años. Generalmente, los tubos son limpiados cada 3 a 6 meses y cada limpieza dura de 6 a 12 hrs.

Algunos tubos con 9 % de Cr fueron aluminizados y probados para esta aplicación en 1967. Estos tubos aún están en operación, siendo necesario limpiarlos cada 18 a 24 meses. La razón es que las resistencias a la oxidación y carburización son mayores.

CALCINADO. A partir de placa aluminizada, se han construido cilindros de 50 pies de largo y 60 pulgadas de diámetro que están sujetos a calentamiento externo y rotación durante las operaciones de secado o calcinado.

Para cilindros de más de 24 pulg. de diámetro, los aceros son aluminizados cuando están en forma de placa, normalmente en una de las superficies laterales. Las placas son roladas hasta obtener el diámetro final, con la superficie tratada hacia el exterior. Finalmente se unen los extremos soldando con un acero inoxidable apropiado. Las caras externas del tambor cilíndrico será completamente resistente a la oxidación eliminando a

sí las cascarillas y adelgazamiento de la pared. La eliminación de la cascarilla de óxido permite eficiencias térmicas más altas en la unidad.

Si los materiales que se procesan atacan las paredes de acero del secador, las superficies internas del cilindro también se aluminizan para aumentar la resistencia a la corrosión.

PROCESAMIENTO DE METALES. En la industria de manufactura de aluminio el uso de piezas de hogar de acero difundido por aluminio vaporizado, ha permitido una excelente resistencia a la oxidación e inhibición en la formación de cascarilla. Considerando que las temperatura no exceden los  $760^{\circ}\text{C}$ , las piezas estructurales de acero medio carbono tienen la resistencia suficiente para ser usados en los hogares de los fosos de calentamiento y hornos de tratamiento térmico. Debido a que es muy importante evitar la formación de cascarilla de hierro, para que esta no se adhiera al aluminio (sujection), las piezas de acero difundidas por aluminio vaporizado son particularmente efectivas.

Los tratamientos térmicos y el procesamiento de acero involucra condiciones atmosféricas y térmicas severas, para las cuales tanto los aceros comunes como inoxidables, después de aluminizarlos, sirven bien para los siguientes equipos:

RECUPERADORES DE CALOR. Los recuperadores metálicos de calor por extracción para reutilizarlo en otras áreas, están sujetos a los gases de desperdicio de los hornos. Los aceros inoxidables aluminizados prolongan la vida de los recuperadores y los conservan operando a alta eficiencia por la eliminación de escamas y corrosión.

HORNOS DE CARBURIZADO. En hornos de carburizado, los tubos de inoxidable, los tubos de purga, las ruedas de los ventiladores y sus flechas, tubos de termo pares y otros componentes sujetos a la atmosfera y alta temperatura, son aluminizados para dar tiempos mayores de vida.

TUBOS DE RECOCIDO. Los tubos de recocido son fabricados por aceros al carbono aluminizados debido a su bajo costo y su vida de operación equivalente a la de tubos de recocido de acero inoxidable. Los tubos con superficie tratada son también mas durables menos vulnerables al daño por manejo de materiales.

En resumen podemos decir que:

En términos generales, la solución óptima será aquella que encuentre equilibrio entre el máximo de eficiencia anticorrosiva, el cumplimiento de la función para lo que la parte de equipo o pieza es diseñada y al menor costo posible.

La aleación Fe-Al aparece como posibilidad de solución por su resistencia a la oxidación, sulfuración y carburización a altas temperaturas. Como desventaja se tiene que las aleaciones Fe-Al con más de 4% Al se tornan frágiles.

El diseño de recubrimientos, y específicamente la difusión por empaquetamiento, nos da la oportunidad de obtener materiales con aleación Fe-Al en la superficie y fierro ó acero en el sustrato, lo cual recibe el nombre de aluminizado por empaquetamiento.

Dados los muchos datos empíricos que revelan estudios sistemáticos y no sistemáticos sobre el aluminizado, se hace necesario establecer un punto de comparación, que será realizado a través de la experimentación en condiciones propias.

La experimentación lleva como fin establecer el modelo que permita prever los resultados de la difusión. Si bien esto es difícil por la gran cantidad de experimentaciones que ello implica, los resultados obtenidos de alguna manera coadyuvarán a la formación del modelo.

SOLO LECTURA



## CAPITULO III

### OPTIMIZACION Y COMPROBACION DEL ALUMINIZADO

Aunque muchos autores mencionan los usos particulares y generales del aluminizado, son contados los que describen las condiciones de experimentación para llevarlo a cabo, así como sus consecuencias en las propiedades de la capa. Aún dentro de estos se encuentra una diversidad de criterios muy amplia. Lo anterior nos ha llevado a desarrollar condiciones propias adecuadas para hacer aplicable el proceso a nivel industrial nacional y a verificar la eficiencia del mismo.

Por objetivos, la experimentación se divide en tres etapas: Una de análisis, en la que se ha estudiado la factibilidad de aluminizar aceros en base a datos de aluminizado de níquel<sup>(11)</sup>, así como los parámetros que intervienen en la formación, penetración, estructura, composición y distribución de fases de la capa de aluminio-ferro.

Una segunda de optimización, en la que se han evaluado los parámetros seleccionados en la primera etapa, determinando la cantidad o proporción en la que estos dan propiedades óptimas a la capa. Dentro de estos se encuentran: tamaño, composición y proporción de la mezcla de polvos, temperatura y tiempo de exposición.

La tercera de comprobación cuyo contenido básico es el sometimiento de probetas no aluminizadas y aluminizadas con diferentes composiciones de capa, a condiciones de oxidación, para comparar su resistencia al deterioro por oxígeno.

A continuación se describen las etapas de experimentación.

### III.1 ETAPA DE ANALISIS.

Se llevaron a cabo tratamientos de aluminizado por empaquetamiento, con cinco series de aceros al carbono 1015, 1045 y 1060. Las muestras de 10 a 15 mm. de espesor fueron cortadas de barra de 25.4 mm.Ø. Antes de ser empacadas, se lijaron y pulieron para desengrasarse posteriormente con acetona. La composición de la mezcla fue: 3%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 25% de aluminio pulverizado y 72% de alúmina también pulverizada. Se molieron los polvos -- hasta hacerse pasar por malla -325. Tanto el tiempo y temperatura de exposición, así como la de tratamientos posteriores se enlistan en la tabla 3.1

ACERO	950°C 4hrs. RECOCIDO	900°C RECOCIDO	3 hrs. TEMPLADO	900°C 1hr. TEMPLADO	830°C 1 hr. TEMPLADO
1015	AO (1213)	A1	A6	A2	A10
1045	RO	R1	R6	R2	R10
1060	VO	V1	V6	V2	V10

Tabla 3.1 Condiciones del aluminizado por empaquetamiento de los aceros al carbono 1015, 1045 y 1060.

Los espesores de las capas fueron determinados por observación metalográfica con una retícula calibrada, como se muestra en la tabla 3.2

ACERO	950°C 4hrs. RECOCIDO	900°C RECOCIDO	3hrs. TEMPLADO	900°C 1hr. TEMPLADO	830°C 1hr. TEMPLADO
1015	250	130 (86-95)	95-120 (36)	24	41
1045	250	181 (104)	140 (95)	24-29	20
1060	340	190 (52-130)	159 (144)	57-61 (29)	41

( ) Espesor de la capa blanca

Tabla 3.2 Espesor de capa difundida en micras.

Los perfiles de concentración del aluminio difundido fueron determinados con la microsonda de un microscopio electrónico de barrido JEOL, JXM-35. Previamente a la determinación de perfiles de concentración, se llevó a efecto un mapeo para observar la distribución del aluminio difundido.

### III.2 ETAPA DE OPTIMIZACION.

Después de conocer, por la etapa anterior, los parámetros que pueden hacer diferente las propiedades de la capa, estos -- son: tamaño de polvos, composición de la mezcla, tipo de acero, atmósfera de enfriamiento, tiempo y temperatura, se buscó encontrar valores de estos que le dieran mejor uniformidad y profundidad.

Para determinar condiciones óptimas de aluminizado se diseñó una serie de pruebas en función del tamaño de polvos y mezclas de paquete para tres tipos de aceros.

En la prueba del tamaño de polvo se utilizó una mezcla de 72%  $Al_2O_3$ , 25% Al, 3%  $NH_4Cl$  a  $900^\circ C$  durante 3 horas para probetas con las mismas dimensiones que en la etapa anterior, de aceros 1060, 1018 y un acero de baja aleación (Cr.0.28, C 0.28, C 0.02) obteniéndose las siguientes observaciones para los tres aceros ensayados:

- 1.- Mezcla comercial de alúmina y  $NH_4Cl$  logra una capa muy profunda pero muy heterogénea y la superficie de acabado es burda.
- 2.- Polvo de  $Al_2O_3$  y  $NH_4Cl$  a -200 mallas resulta en la formación de la capa homogénea.
- 3.- Polvo de  $Al_2O_3$  y  $NH_4Cl$  -325 mallas reduce la profundidad de la capa\*

Por lo que en las pruebas posteriores se utilizó el polvo de  $Al_2O_3$  y  $NH_4Cl$  a -200 mallas, reduciéndose considerablemente el tiempo de molienda.

En las pruebas siguientes se investigó la composición de la mezcla de polvos, así como la función de cada uno de los componentes.

Con temperatura de  $900^\circ C$  y tiempo de 3.5 hrs. se llevaron a cabo dos pruebas, para definir más la función que desempeña cada componente en la mezcla. Se utilizaron aceros 1060 y 1018 redondo de 25.4 mm. y 2 cm. de longitud en cada prueba. La primera con un contenido de 100 % Al y la segunda con 90 % de Al y 10 %  $NH_4Cl$ .

\* En todos los casos el aluminio tiene un tamaño de fabricación de -325 #.

Se realizaron otras pruebas a  $900^{\circ}\text{C}$  durante 4 hrs. para los aceros 1060 y 1018, variando la relación de Al y  $\text{NH}_4\text{Cl}$  de 7-21, 14-14, 21-7 % de los cuales se encontró que a medida que se reduce la cantidad de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aumenta la profundidad de la capa aluminizada. El peso total de polvos en las distintas mezclas fué de 80 g.

Por otro lado se empleó como activador  $\text{NH}_4\text{F.HF}$  y se comparó la eficiencia con la de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  para la combinación de Al y activador de 24.5 - 3.5 y 25.5 - 2.5% de Al -  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y Al -  $\text{NH}_4\text{F.HF}$  respectivamente.

A la temperatura de  $900^{\circ}\text{C}$  y 4 hrs. de prueba resultó que el activador  $\text{NH}_4\text{Cl}$  proporciona mayor capa de aluminizado, además de ser mucho menos tóxico que el de  $\text{NH}_4\text{F.HF}$ , sin embargo, la mezcla de 25 % de Al y 3% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  de las primeras pruebas mostró mejor opción para la mezcla del paquete por su penetración y uniformidad. Por consiguiente, se determinó utilizar el paquete de aluminizado cuya composición en peso es de 72%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (malla -200), 25% Al (malla -325) y 3%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (-200).

Las pruebas que a continuación se describen fueron efectuadas para observar la influencia del tiempo en la distribución de fases de la capa y penetración de la misma. Las probetas que se emplearon fueron de acero 1060, 1018 y acero de baja aleación anteriormente citado, con dimensiones de 3 X 7 X 6 mm. aproximadamente, con un orificio en la parte superior de 1 mm., introducidas en caja de acero con mezcla de polvos 25% Al, 3%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y 72%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a los tamaños determinados.

Las condiciones y algunos resultados de los experimentos

con acero 1060 se registran en la tabla 3.3:

ACERO	TEMP. (°C)	TIEMPO (hrs.)	ANCHO INICIAL DE PROBETA ( $\mu$ )	ANCHO FINAL DE PROBETA ( $\mu$ )	ESPESOR DE CAPA ( $\mu$ )
1060	900	4	2690	2900	150
1060	900	16	2700	2830	200

Tabla 3.3 Influencia del tiempo en el espesor de capa.

El análisis químico del acero es el siguiente:

ELEMENTO	%
C	0.02
Mn	0.33
P	0.026
S	0.016
Si	0.40
Cr	0.28
Ni	0.28
Mo	0.02

En cada "paquete", fueron introducidas siete probetas, con la mezcla de polvos establecida. Los tiempos de aluminizado de

los paquetes fueron 1, 4, 10, y 16 hrs. a una temperatura de 900°C. Los perfiles de concentración fueron determinados de la misma manera que en las anteriores pruebas.

### III.3 ETAPA DE COMPROBACION.

Las probetas de acero de baja aleación con aluminizado de 1 hr. así como aleado sin aluminizar, fueron sometidas a condiciones oxidantes para evaluar su resistencia al deterioro. Las pruebas se efectuaron en una termobalanza a 900°C  $\pm$  10 con una duración de 24 hrs. Por la parte inferior de la termobalanza se hizo circular oxígeno con una presión de 1 atmosfera, por la superior, nitrógeno para proteger el cabezal de la termobalanza con una presión de 1.5 atmósferas. Previamente a las pruebas, las probetas fueron sumergidas en acetona para quitar impurezas y evitar errores en la balanza. Posteriormente se midieron con calibrador del tipo pie de rey y pesaron en balanza analítica.

La ganancia de peso de las probetas se registró en un graficador, con escalas de 2, 8, 20 y 50 mg. a una velocidad en la gráfica de 5 cm/hr.

## CAPITULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados y discusión de los experimentos están en orden analógico con el capítulo tres. El desglose de lo obtenido consta de tres partes, cuyo contenido corresponde a cada una de las etapas de experimentación, procurando de este modo dar a conocer las bases que sustentan a una etapa y permiten el desarrollo de otra.

#### IV.1 RESULTADOS Y DISCUSION DEL ANALISIS.

Las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 muestran los perfiles de concentración de aluminio de los aceros 1015, 1045 y 1060, respectivamente. Las condiciones de aluminizado se muestran en la tabla 3.1.

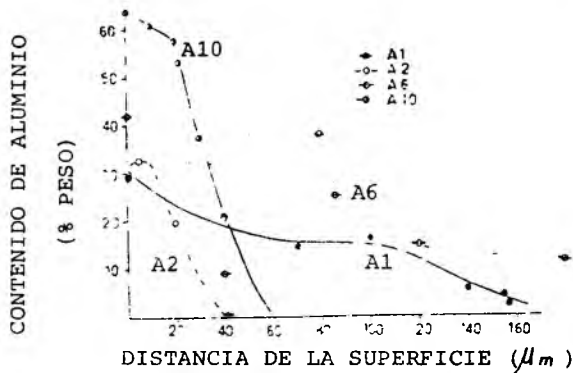


Fig. 4.1 Perfil de concentración del aluminio difundido en el acero al carbono 1015, a diferentes condiciones de empaquetamiento.



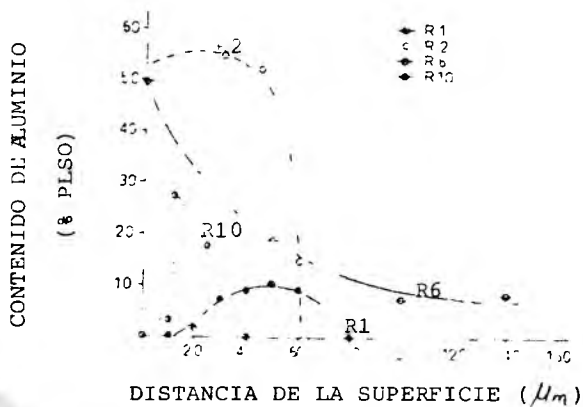


Fig. 4.2 Perfil de concentración del aluminio difundido del acero al carbono 1045, a diferentes condiciones de empaquetamiento.

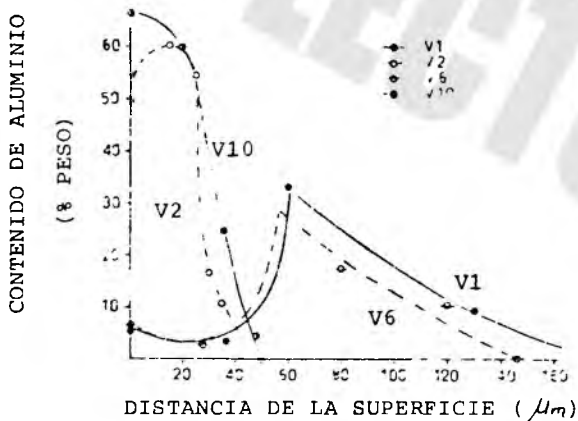


Fig. 4.3 Perfil de concentración del aluminio difundido del acero al carbono 1060, a diferentes condiciones de empaquetamiento.

Los perfiles de concentración de los grupos 2 y 10 que se obtuvieron por temple, muestran una capa de menor espesor y mas alta concentración de aluminio con respecto a las otras; mientras que las probetas del grupo 1, que se enfriaron por recocido, muestran una capa de mayor espesor y una concentración de a l u m i n i o m a s b a j a en la parte externa de las probetas.

Los resultados de el análisis metalográfico revelan que - el aluminio se difunde intergranularmente en el acero. Sabiendo que este tipo de difusión influye determinadamente en la d i f u s i b i l i d a d a b a j a s t e m p e r a t u r a s , es muy probable que durante el tiempo de enfriamiento la velocidad de difusión por in tergranular haya incrementado su importancia, provocando así la diferencia de penetración entre las probetas templadas y recoci das.

Otro aspecto que muestran las probetas recocidas es que tienden a formar un máximo de concentración de aluminio, a p r o x i m a d a m e n t a l a m i t a d e l a c a p a d i f u n d a . A este respecto pue de afirmarse que durante el descenso de temperatura del recoci do, el movimiento de vacancias en la superficie disminuye de mo do que la captación de átomos de aluminio es menor, además de que para el aluminio, la transformación a vapor se va haciendo mas difícil; esto puede tener por consecuencia que la difusión, durante el recocido, se lleve a cabo con átomos captados antes de que la temperatura disminuyera considerablemente, y no habien do nuevos átomos que alimenten al sistema se efectuará un fenó meno similar al de autodifusión. El resultado es que una probe

ta recocida registra una capa de aluminizado con una concentración hacia adentro de la probeta (máximo), y nuevamente una disminución en la concentración debido a la presencia mayoritaria de los átomos del metal base.

En los grupos 6 y 1 los tres aceros muestran mayor penetración de capa, proporcionalmente al tiempo mayor de difusión que se les dió. El perfil de concentración de aluminio en estos grupos es muy irregular por la formación de óxidos, esto bien puede ser debido a que para los grupos 6 y 1 no hubo protección contra la oxidación durante el proceso de aluminizado.

En la figura 4.4 se observa que a mas alto contenido de carbono el espesor de la capa difundida es mayor.

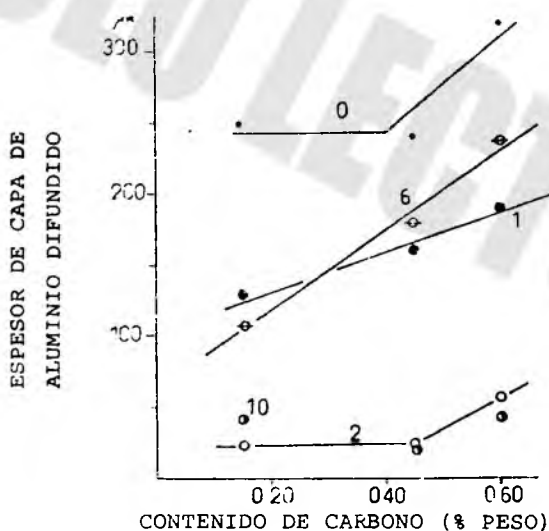


Fig. 4.4 Efecto del contenido de carbono en el espesor de capa del aluminio difundido.

A reserva de realizar experimentos complementarios, para la explicación de este resultado se proponen las siguientes hipótesis:

Es factible que siendo el mecanismo de difusión por vacancias el que gobierna en las estructuras c.c.c. y c.c., teniendo las c.c.c. ventaja de tener un número de coordinación de 12 contra 8 de las c.c., la probabilidad que tiene un átomo de aluminio de encontrar un lugar vacante en las c.c.c. es mayor, por lo que aquellos aceros que alcancen primeramente esta estructura tendrán mayor tiempo para captación de átomos de aluminio por medio de este mecanismo. En el caso de aceros hipoeutectoides como los empleados para este experimento, según muestra la línea A3 del diagrama de equilibrio Fe-C a menor contenido de carbono mayor será la temperatura para transformarse a c.c.c., por lo tanto, menor tiempo para la acción de difusión por vacancias con mayor número de coordinación.

La segunda hipótesis es en base a un comentario del Dr. Paul G. Shewmon, después de haber realizado tres experimentos con diferentes especies de difusión ternaria. "El flujo de difusión inicial tiende a mover a los solutos juntos o por separado dependiendo de la manera en que tiendan a atraerse o repelerse uno al otro"<sup>(18)</sup> En nuestro caso, es posible que la interacción química de los solutos -aluminio y carbono- sea de tal forma que haya una influencia positiva para la difusión del aluminio. Independientemente de la comprobación de las hipótesis, este fenómeno cobra especial importancia por ser pauta para la selección de aceros en los que el aluminizado será mas propicio.

Como muestran los perfiles de concentración obtenidos por rayos X, la proporción en peso de hierro y aluminio a través del espesor de la capa aluminizada no es constante. Esto confirma que en una capa aluminizada se pueden encontrar distintas fases Fe-Al, es decir, una heterogeneidad de propiedades a lo largo de esta. Considerando entonces que en el fenómeno se provocan distintas fases, con propiedades mecánicas y anticorrosivas diferentes, surge la necesidad de determinar cual de ellas es la recomendable, para provocarla.

La forma en que las fases Fe-Al se suceden no es, en algunos casos, similar a la presentada en la teoría del segundo capítulo, ya que el orden que revelan los experimentos de Heckel para la sucesión de fases después del aluminizado es de mayor a menor. De manera que la fase con mayor contenido de Al estará localizada en la superficie de la probeta y la de menor contenido, en el límite de capa mas cercano al centro de la probeta. En el caso de las probetas del grupo I el perfil de concentración semeja un máximo, de lo que puede esperarse un orden de sucesión de fases menor- mayor- menor. La diferencia en los perfiles de concentración puede adjudicarse a la velocidad de enfriamiento ya que, aunque no se especifica en la teoría qué método de enfriamiento utilizaron, si declaran que con el aluminizado se busca la máxima concentración de Al mientras que con los recocidos, una reorganización estructural. El argumento es el mismo que en párrafos anteriores. Durante el recocido el sistema deja de alimentarse externamente y tendrá bajas concentraciones en la superficie debido a la autodifusión a través de límites de granos.

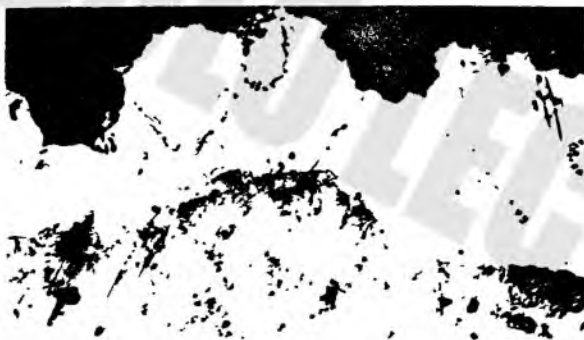
El espesor de capa a mayor tiempo cumple con la segunda ley de Fick, en la ecuación  $\frac{\partial Na}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \tilde{D} \frac{\partial Na}{\partial x}$ . Sin embargo la tendencia de máximo que tienen las probetas del grupo 1, así como las que mantienen una concentración mas o menos estable para después descender subitamente, obedecen a un modelo mas complicado en donde será necesario estimar el coeficiente de difusión según la fase.

De las ecuaciones de difusión se desprenden parámetros que controlan directamente las características de la capa, estos son: temperatura, tiempo, composición y proporción de la mezcla y composición química del acero. Además hay otros involucrados indirectamente en las ecuaciones, pero que también influyen en el fenómeno, estos son: atmósfera de difusión y tratamiento térmico para enfriar la probeta.

#### IV.2 RESULTADOS Y DISCUSION DE LA OPTIMIZACION.

En el experimento referente al tamaño de polvos, como se menciona en el capítulo 3, el tamaño de -200 mallas fué el óptimo, ya que a tamaños mayores se tiene mayor profundidad pero mas heterogeneidad en la capa y a menores se afecta la profundidad de capa. Este efecto del tamaño de los polvos sobre la penetración puede ser resultado de la interacción de las partículas del activador ( $NH_4Cl$ ) con las del aluminio. Un tamaño dado de partícula activadora cumplirá mas eficientemente su función frente a partículas de igual tamaño ó mas pequeñas, por lo que es posible que con partículas activadoras de mucho mayor tamaño

que las activadas ocurra una sobreactivación y en caso contrario, una activación deficiente. Los efectos de lo anterior serían partículas de aluminio altamente activadas que no alcanzarían a ser captadas por la superficie del metal a menos que el aluminizado se llevara a efecto en un objeto hermético; o en el caso contrario de partículas activadoras menores que las activadas, partículas con activación deficiente que se amalgamarían en la superficie, sin tener la energía necesaria para penetrar. Los resultados del acero de baja aleación se muestran en las siguientes fotomicrográficas:

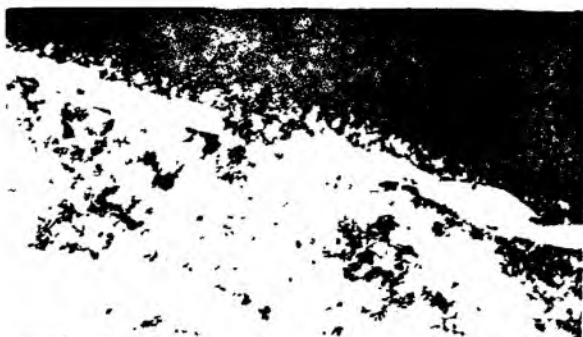


COMERCIAL



- 200 MALLAS





- 325 MALLAS

En la prueba efectuada con 100% de Al, el resultado fue un amalgamiento de Al en las probetas que afectó tanto sus dimensiones como su forma considerablemente. El aspecto de la deposición del Al sobre las probetas revela que hubo fusión, no vaporización. En la de 90% Al y 10%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  se observó menor amalgamiento e inclusive capa difundida, sin embargo la capa fue heterogénea y gruesa.

De lo anterior se desprende que las funciones de los componentes de la mezcla de polvos son las siguientes:

El aluminio es el componente que al vaporizarse, se introduce en el metal base.

El  $\text{NH}_4\text{Cl}$  funge como activador permitiendo al aluminio vaporizarse a temperaturas entre 900 y 1000°C, ya que el punto de evaporación del aluminio es de 1800°C. La alúmina aunque permanece inerte ayuda a la distribución homogénea de los componentes, evitando excesos de concentración del aluminio, lo cual dificulta su vaporización y afecta la homogeneidad de la capa.

Por las combinaciones que se hicieron de estos componentes se llegó al resultado de que la composición que se utiliza para difundir aluminio en níquel (25% Al, 5%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y 72%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) tiene



buena aplicación para difundir aluminio en acero.

Los resultados de la influencia del tiempo en el espesor de capa, mostrados en la tabla 3.3 permiten las siguientes observaciones:

Comparadas con las probetas de redondo de 25mm. en las probetas de 3 X 7 X 6 mm. se observa una mucho mejor homogeneidad en la capa. Por lo mismo, se pensó que se trataba de aluminio depositado, sin embargo, el perfil de concentración de la probeta de 16 hrs. mostrado en la figura 4.5, revela que hubo difusión.

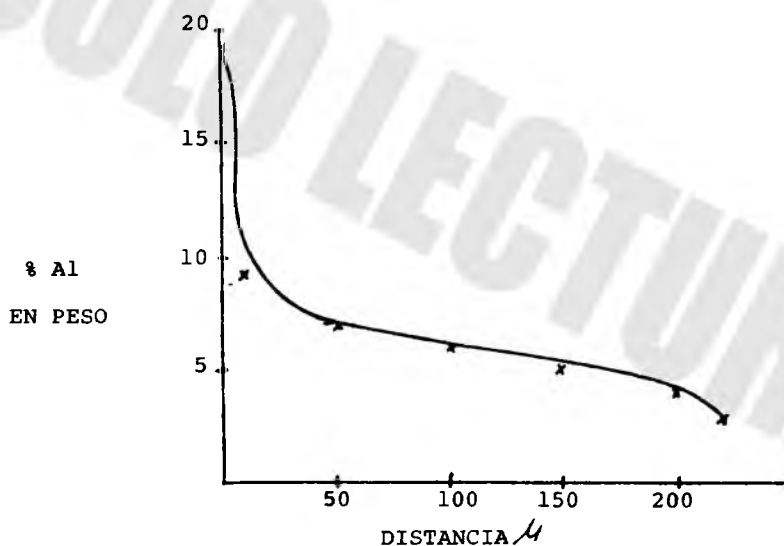


Fig. 4.5 Perfil de concentración del acero 1060 aluminizado durante 16 horas.

Otra observación es la que se desprende de los datos de espesor inicial y final de estas probetas. Las probetas sufren expansión, no por aluminio depositado como se vió anteriormente sino aparentemente por un fenómeno de difusión doble; hacia la probeta y desde la probeta. Esto es posible si hacemos la consideración de que el carbono no tiene efecto en la expansión de la probeta y nuestro sistema es un par difusor como en el experimento de Kirkendall. En un principio el aluminio se difundirá dentro del fierro, sin embargo una vez que logre una concentración considerable, por gradiente de concentración, los átomos de fierro se desplazarán hacia el aluminio. Según el análisis semicuantitativo la distancia que penetró el fierro en el aluminio es menor que la que penetró el aluminio en el fierro, de lo que se deduce que la velocidad de difusión del aluminio en el fierro es mayor y que en caso de colocar alambres indicadores en las probetas, estos se hubieran desplazado hacia el centro de la probeta, centro del espesor inicial.

La probeta aluminizada durante 4 hrs. fué lijada en sus caras con lija num. 240, excepto una cara, que se sometió al tratamiento sin lijar, con la rugosidad superficial del corte. La diferencia en penetración fue significativa, ya que si bien el espesor de capa en caras lijadas se reporta como de  $150\mu$ , en la cara burda fué no mayor a  $75\mu$ . De lo que se estima una influencia de la rugosidad superficial en la penetración del aluminio.

De la última serie de experimentos de la segunda etapa, los perfiles de concentración se muestran en la fig. 4.6.

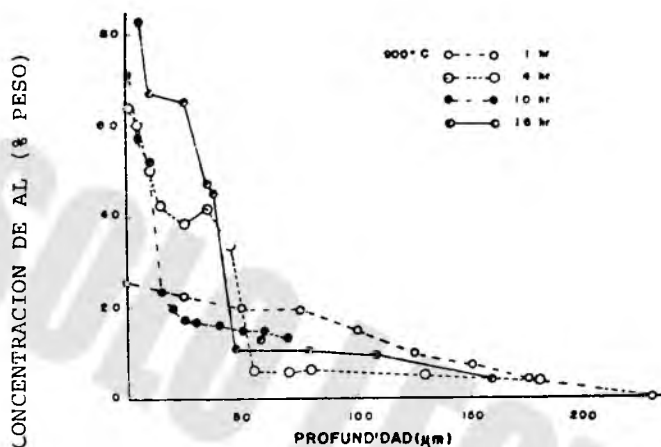


Fig. 4.6 Perfiles de concentración de acero aleado aluminizado 1, 4, 10 y 16 hrs.

La concentración de Al en la superficie aumenta conforme aumenta la duración del proceso. Esto tiene explicación en función de que la cantidad de aluminio difundido aumenta conforme al tiempo, alimentando al sistema mientras dure el proceso y no se agoten los componentes de la mezcla. Sin embargo, no se ha podido confirmar la existencia de las fases intermetálicas como se reporta en el trabajo de Heckel.

El origen de este problema puede ser que la atmósfera no fue suficientemente adecuada para evitar la oxidación, ya que en los ensayos preliminares<sup>(19)</sup> se encontró que los resultados de las pruebas sin protección presentaban perfiles irregulares con respecto a los de los protegidos.

Permitiendo cierto rango de errores en la medición de la concentración, ya que se trata del análisis semicuantitativo, se pueden esperar los perfiles de concentración como se muestra en la figura 4.7 tomando en cuenta los rangos de concentración de cada fase;  $\Theta$ (Al<sub>2</sub>Fe): 0.63-0.57,  $\Upsilon$ (Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub>): 0.55-0.52,  $\Xi$ (Al<sub>2</sub>Fe): 0.49-0.47 y la solución sólida de 0.33 a cero% en peso de aluminio.

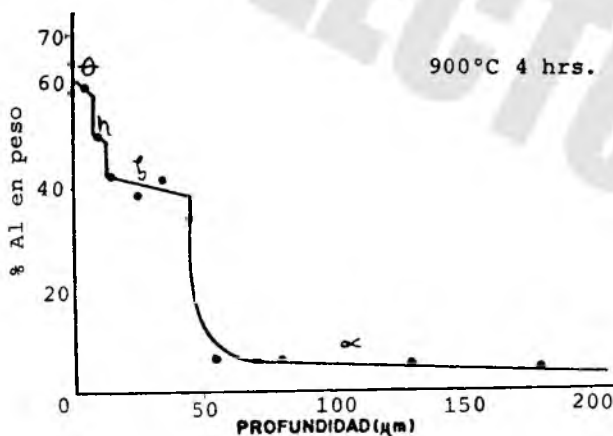


Fig. 4.7 A

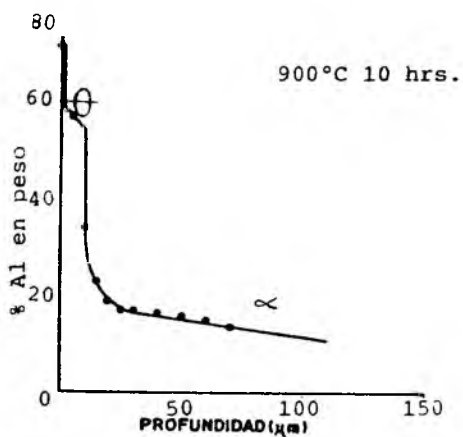


Fig. 4.7 B

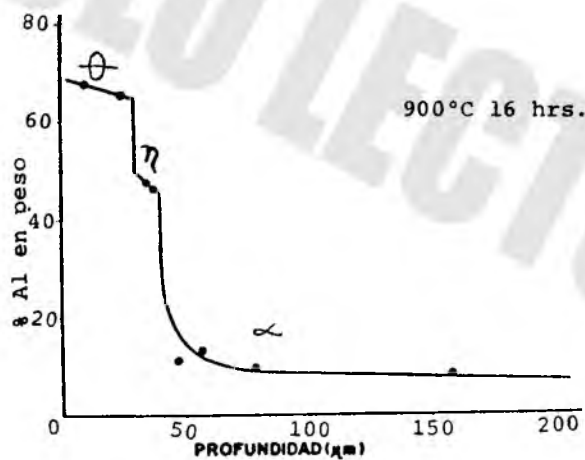


Fig. 4.7 C

Figs. 4.7 Representación aproximada del perfil de concentración esperada de acuerdo a la formación de fases intermetálicas de la fig. 4.6.

En base a los datos reportados en (13) se construyó la figura No. 4.8. Se observa una gran diferencia en la secuencia de difusión entre estos dos ensayos. En el presente trabajo el incremento de la concentración en la superficie es notable al aumentar el tiempo de aluminizado, en cambio, en la prueba realizada por Heckel el incremento de espesor de la fase  $\eta$  es muy marcado.

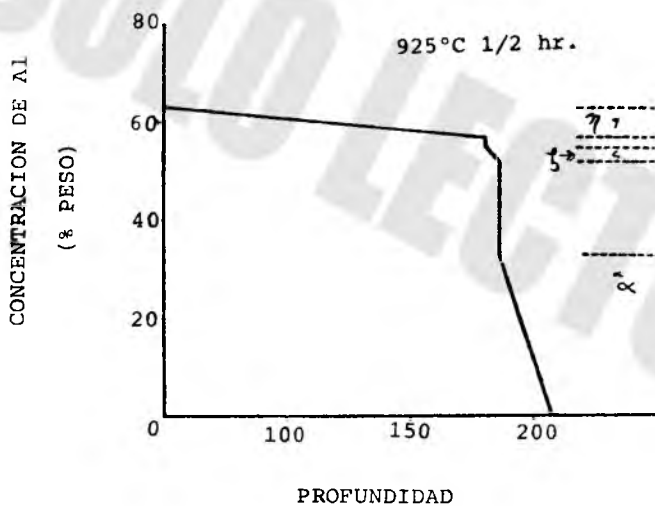


Fig. 4.8 A

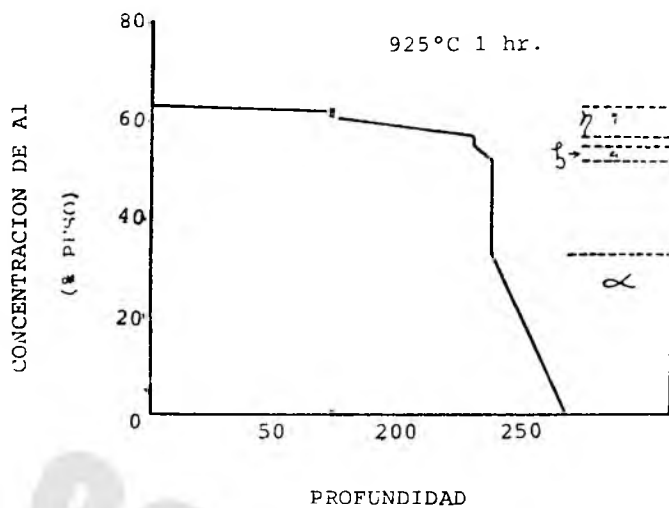


Fig. 4.8 B

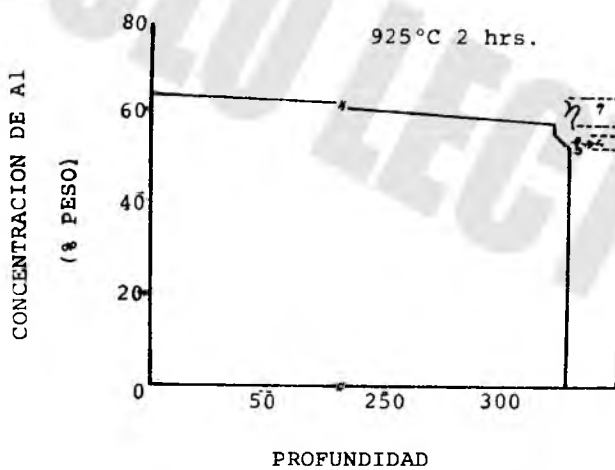


Fig. 4.8 C

Figs. 4.8 Perfil de concentración de Al en hierro puro obtenido por Heckel.

Esta diferencia podría atribuirse a la composición química de esta muestra que contiene Cr y Ni cuyo efecto directo en el aluminizado se desconoce, pero son elementos que el acero de baja aleación utilizado para los experimentos no contiene, y a la atmósfera que no fué adecuadamente controlada. Una atribución secundaria puede ser que el tamaño de partículas de aluminio y el contenido de este en la mezcla, son mayores ( -100 mallas y 35% respectivamente).

En cuanto a los perfiles de concentración por fases del acero de baja aleación, pueden hacerse las observaciones siguientes:

La fase  $\theta$  sigue un desarrollo bastante lógico. A mayor tiempo mayor concentración mientras haya aluminio activado que alimente al sistema sin embargo, por la misma razón, la profundidad de esta fase debiera incrementarse con el tiempo y en la probeta de 10 hrs. muestra una disminución de profundidad. La fase  $\alpha$  permanece casi constante, a excepción de la probeta de 10 hrs., en donde aparentemente las fases  $\eta$  y  $\zeta$  pasan a formar parte de  $\alpha$  e incrementar el contenido de Al. La situación de las fases  $\eta$  y  $\zeta$  no está bien definida. Aquí cabe considerar las tolerancias de exactitud que tiene el análisis semicuan- titativo.

Puede afirmarse que en esta etapa, se logró un grado acepta- ble de optimización en cuanto a tamaño de polvos y composición de la muestra, no así con la influencia del tiempo y temperatu-



ra en la composición y propiedades de la capa, en la que se requiere profundizar aún mas para definirla.

### IV.3 RESULTADOS Y DISCUSION DE LA COMPROBACION.

Las curvas de ganancia de peso obtenidas para los aceros a luminizados y sin aluminizar se muestran en la figura 4.9. Se hace una comparación con acero inoxidable 213 TP 11, sometido a 550°C y 1 atm. de O<sub>2</sub> en su estado original y aluminizado\*.

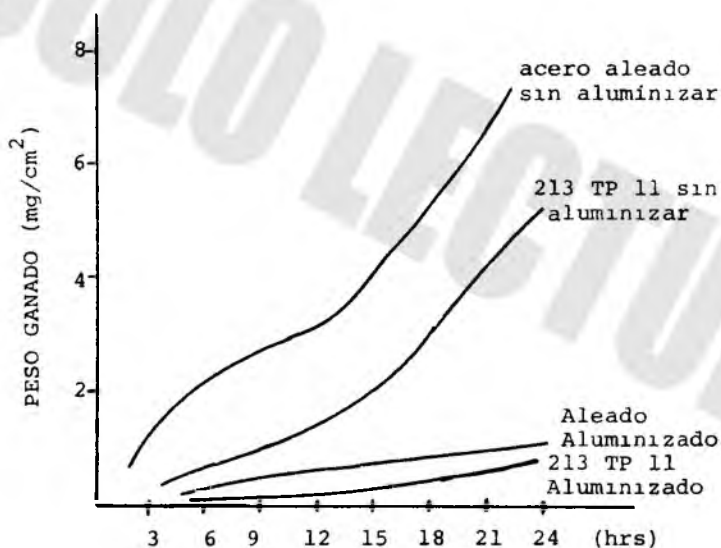


Fig. 4.9 Curva de ganancia en peso en

la prueba de oxidación a 900°C durante 24 hrs. para el acero aleado y el aluminizado comparado con el acero 213TP11 a 550°C.

\* Datos proporcionados por José Antonio López, becario del I.I.E.

Con los siguientes valores aproximados de la constante de velocidad parabólica K:

ACERO	K ( $\text{mg}^2/\text{cm}^4 \text{seg}$ )
Aleado s/aluminizar	$3 \times 10^{-2}$
Aleado c/aluminizado	$3.57 \times 10^{-3}$
213 TP 11 s/aluminizar	$2.6 \times 10^{-2}$
213 TP 11 c/aluminizado	$2.57 \times 10^{-3}$

De lo anterior se observa que la mejoría que sufre el acero aleado aluminizado durante 1 hr., comparado con la resistencia a la oxidación en su estado original, es notable. Este hecho confirma la utilidad de aceros aluminizados en altas temperaturas como la de 900°C y 950°C.

Ahora, comparando el aluminizado durante 1 hr. con el inoxidable sin aluminizar se nota una clara diferencia de resistencia a la oxidación, lo que implica la posibilidad de sustituir los equipos construidos con 213 TP 11 6 inoxidables con propiedades antioxidantes cercanas a este, por acero  $2\frac{1}{4}$  Cr, 1 Mo aluminizado. Sin embargo si la resistencia del  $2\frac{1}{4}$  Cr, 1 Mo no es suficiente, el mismo acero 213 TP 11 aluminizado ofrece propiedades ligeramente mejores.

De acuerdo a lo anterior se ha mostrado el proceso básico de la fabricación de aceros aluminizados y la mejoría en la resistencia a la oxidación a altas temperaturas, tanto de aceros

de baja aleación como de inoxidable. Sin embargo desde el punto de vista del mecanismo del aluminizado, se requieren más estudios relativos a la caracterización de la capa aluminizada, con el fin de poder establecer un proceso industrial. También es necesario registrar la ganancia en peso de las diferentes fases Fe-Al con el fin de aclarar la cinética de corrosión del aluminizado. De este modo se podría proceder a la simulación para conocer las características y propiedades en aplicaciones determinadas. Por último, parámetros como condición atmosférica al aluminizar, tipo de enfriamiento después del aluminizado, rugosidad superficial, forma y tamaño de la pieza, etc. que no se consideran directamente en la 2da. Ley de Fick, requieren de un estudio más exhaustivo para determinar su influencia en la capa de aluminizado.

## CAPITULO V

### CONCLUSIONES

PRIMERA.

El aluminizado por empaquetamiento es la técnica por medio de la cual puede obtenerse una aleación superficial de Fe-Al en piezas de acero, combinando: alta resistencia a la oxidación, el funcionamiento correcto para lo que la pieza fué diseñada y con amplias posibilidades de ser económicamente costeable.

El primer punto es posible debido a la penetración, adherencia y alto contenido de Al, que da a la capa aluminizada buena resistencia a la oxidación, por lo menos a 900°C.

El segundo punto se cumple por el espesor de capa que se requiere; no más de 300  $\mu$ . Lo cual permite a la pieza aluminizada cumplir su papel bifuncional: De resistencia mecánica en el núcleo y resistencia a la oxidación en la superficie.

El tercero es posible al considerar el costo de reposición de los aceros inoxidables ó equipos de otros materiales, mas aún cuando se trata de productos de importación. Por otro lado, da das las funciones de las componentes de la mezcla de polvos, es posible la recuperación de esta mediante el reestablecimiento de la mezcla inicial.

## SEGUNDA.

El aluminizado por empaquetamiento es prácticamente factible según los resultados obtenidos en cada etapa de la experimentación.

Durante la primera etapa se obtuvo la capa de aluminizado formada de dos subcapas: óxido de Al y Fe-Al. Lo anterior fué logrado en diferentes aceros con contenidos de cero a 0.60 % C. bajo la influencia de parámetros considerados y no considerados en la Segunda Ley de Fick.

De la segunda, resultó que el acero expuesto a aluminización es capaz de lograr la aleación superficial Fe-Al, después de la primera hora de exposición, aumentando la concentración de Al en la superficie externa, por lo menos durante las primeras 16 horas.

En la tercera se verificó la resistencia a la oxidación en altas temperaturas (900°C) la cual es comparable con un acero tipo 213 TP 11.

## TERCERA.

El comportamiento de los parámetros involucrados directa e indirectamente en la Segunda Ley de Fick es el siguiente:

#### PARAMETROS DE INFLUENCIA DIRECTA.

- a) El tiempo y la temperatura actúan proporcionalmente a la penetración y contenido de aluminio de la capa aluminizada.
- b) El aluminio en la mezcla de polvos es el agente difusor sin embargo, debe estar balanceado con el activador y el relleno inerte tanto en proporción como en tamaño de partículas para obtener uniformidad y penetración en la capa.
- c) El tipo de acero para aluminizar ha de ser seleccionado según sus elementos aleantes; ya que si bien el aluminio se difunde bien en el fierro, la interacción química de los solutos del acero con el aluminio influye en la penetración y contenido de aluminio en la capa aluminizada.

#### PARAMETROS DE INFLUENCIA INDIRECTA.

- a) Es conveniente proteger la atmósfera del horno con algún gas inerte o mezcla reductora durante el aluminizado para evitar deformaciones en la capa por oxidación.
- b) El tipo de enfriamiento influye decisivamente en la profundidad y concentración de la capa. Para altas concentraciones de aluminio en la superficie basta interrumpir el mecanismo de difusión por vacancias a través de un enfriamiento súbito. Para bajas concentraciones pe-

ro mayor profundidad se propicia la difusión intergranular a través del descenso lento de temperatura.

#### CUARTA.

Hay necesidades por cubrir para perfeccionar el proceso. Según el análisis semicuantitativo de la microsonda, las fases Fe-Al que pueden obtenerse son:  $\Theta$  ( $Al_2Fe$ ),  $\eta$  ( $Al_5Fe_2$ ),  $\xi$  ( $Al_2Fe$ ) y la solución sólida de 33% en peso a cero, en proporciones no controladas y dependiendo del tiempo de aluminizado.

Los requerimientos que de esto surgen son los siguientes:

- a) El de determinar las propiedades de oxidación, sulfuración, soldabilidad y deformación plástica de cada una de las fases, a fin de seleccionar aquella que conjugue lo necesario para el uso propuesto.
- b) El de conocer las condiciones que permitan impulsar el crecimiento de alguna fase y/o disminuir el de otras. Esto debido a que para obtener alguna fase, en la experimentación, se tuvieron que lograr las fases inferiores (en cuanto a contenido de Al) y estas en mayor proporción.
- c) Por lo anterior, el diseño de un modelo de simulación que permita prever el estado final de la capa aluminizada, de manera que pueda sustituirse el método de ensayo-error hasta ahora empleado.

QUINTA.

Como resolución se sugiere lo siguiente:

- a) En condiciones oxidantes, los aceros inoxidables pueden ser sustituidos por aceros de baja aleación aluminizados.
- b) Cuando las condiciones lo exijan, los mismos aceros inoxidables pueden hacerse mas resistentes a la corrosión si se aluminizan.
- c) El aluminizado por empaquetamiento puede incorporarse en los equipos de la industria petroquímica y termoeléctrica, previa investigación para desarrollar una tecnología completa.



## CITAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) Y.A. Von Fraunhofer. The Oxidation Behaviour of Low Alloy Steels in Air and Flue Gases. Editorial Freund Publishing House 1980, Suiza.
- (2) O.E.A. Tratado de Corrosión. Editorial Organización de Estados Americanos, 1974. Argentina.
- (3) K.N. Strafford. The Sulphidation of Metals and Alloys. Dept. of Materials Science, New castle -upon- Tyne Polytechnic, 1974, NE 18 ST, U.K.
- (4) Petróleos Mexicanos, Entrevista Oral. 1981. México, D.F.
- (5) A.J.B. Cutler. T. Flatley y K.A. Hay. Fire-Side Corrosion in Power-station Boiler. CEGB Rescard. Oct. 1978, E.U.A.
- (6) J.C. García, N. Rosas and R.J. Rioja. Development of Oxidation Resistant Fe-Mn-Al Alloys. Metal Progress Agosto, 1982, E.U.A.

- (7) Sumitomo Metal Industries, L T D. Characteristics and Material Experience of Boiler Tube for Thermal Power Plant. IX International Meeting on Boiler and Pressure Vessels. Aug. 16-18, 1982, Cuernavaca, México.
- (8) Calvo, V., Rufz Vázquez, R. y Yoshito Mitani N. Case Study on a Hydrocracking Reactor Inspection after an Emergency Shutdown. ASTM, STP 755 "Application of  $2\frac{1}{4}$  - 1 Mo Steel for Thick-Wall Pressure Vessels" ed. G.S. Sangdahl, M. Semchysen, 1982, p.p. 326-339, E.U.A.
- (9) Ishii, K., Maeda, K. e Izumiyama, M. Try Improved Calorized Steel. Japan Gasoline Co. Ltd. Hydrocarbon Processing. Junio 1976, Tokio, Japón.
- (10) T. Van Aller, U.S. Patent 1155971, 1945.
- (11) Hickl, A.J., and Heckel, R.W., Kinetics of Phase Layer Growth During Aluminate Coating of Nickel. Metallurgical Transactions A. 4A, 1973 p.p. 396-398.
- (12) Dr. Yoshito Mitani N. Desarrollo de la Técnica de Aluminizado en Aceros. VII Congreso ANIAC, 1981, 263.

- (13) Heckel, R.W. Yamada, M., Ouchi, C. y Hickl, A.J., Aluminide Coating of Iron. Technical Report No 2 Office of Naval Research Contract N 00014-76-C-0198 c. Mayo 1977, E.U.A.
- (14) W.A. Mc Gill y M.J. Weinbaum. Aluminum Vapor Diffusion of Steels for Use in Severe Process Conditions. Alon Processing, Inc. Pennsylvania. Industrial Heating, Abrii, 1974, E.U.A.
- (15) Mc. Gill, W.A. y Weinbaum, M.J., Aluminum Diffused Steels Resist High Temperature in Microcarbon Environments. Metal Progress, Feb. 1979. p.p. 26-31, E.U.A.
- (16) W.A. Mc Gill, M.J. Weinbaum. The Use and Abuse of Alonized Tubes in Chemical Plant Heat Exchangers. Alon Processing Inc., Tarentum, Pa. The International Corrosion Forum Devoted Exclusively to the Protection and Performance of Materials. March 22-26, 1976, Hyatt Regency Hotel, Houston, Texas, U.S.A.
- (17) A.F. Armor, I.A. Díaz. Future Trends in Coal-Fired Power Plants. IX International Meeting on Boiler and Pressure Vessels, August 16-18, 1982, Cuernavaca, México.
- (18) Paul G. Shewmon, Transformations in Metals. Mc Graw-Hill, Inc., 1969, E.U.A. p. 63.

- (19) Yoshito Mitani N., Edgar Valdés C. Studies on Aluminized Steels for the Construction of Petrochemical Plants.  
Memoria VII Congreso Interamericano de Tecnología de Materiales, México, D.F., 1981, 119-123.

SOLO LECTURA

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Paul G. Shewmon, Diffusion in Solids. Mc. Graw Hill Book Co. New York, U.S.A. 1963.
- 2.- B.S. Bokchtein. Difusión en Metales. Editorial MIR Moscú, URSS. Primera edición, 1980.
- 3.- Robert E. Reed-Hill. Principios de Metalurgia Física. Editorial C.E.C.S.A. segunda edición. Distrito Federal, México, 1980.
- 4.- Yu M. Lajtin. Metalografía y Tratamiento Térmico de los Metales. Editorial MIR; Moscú, URSS, segunda edición, 1977.
- 5.- American Society for Metals. Metals Handbook. Vol. 7 A S M , Metals Park, Ohio, eight edition, 1981.
- 6.- Paul G. Shewmon. Transformations in Metals. Mc. Graws Hill Inc. U.S.A., 1969.
- 7.- Louis A. Robb, Diccionario para Ingenieros. Editorial C.E.C.S.A. vigesimaséptima edición, Distrito Federal, México, 1979.