

ANÁLISIS DE LA FALLA POR CORROSIÓN DEL ACERO AISI 310 S USADO COMO SOPORTE DE PANELES DE HORMIGÓN REFRACTARIO EN UN ENFRIADOR DE CLINKER

Luis M. Castellanos^{1*}, Francisco J. Bolívar², Halder R. Lugo^{1*}

1,3: Universidad Tecnológica de Bolívar. Campus Tecnológico Km 1. Vía Turbaco, Cartagena de Indias, Colombia.

2: Francisco J. Bolívar, CIDEMAT, Universidad de Antioquia UdeA, Calle 70 No. 52-21, Medellín, Colombia .

*lcastellano@unitecnologica.edu.co.



RESUMEN

En este artículo se presenta la evaluación de la falla por corrosión del acero AISI 310 S, usado como soporte de los paneles de hormigón refractario en un enfriador de Clinker, bajo una combinación de altas temperaturas y atmósferas con elevadas concentraciones de azufre y de carbono. Se realizó un análisis microestructural por microscopía óptica y microscopía electrónica con microanálisis químico por espectroscopia de rayos X por dispersión en la energía (MEB/EDX). Se utilizó espectroscopia Raman con el fin de determinar los compuestos formados en las capas de óxido. Para comprender el mecanismo de corrosión se realizó una simulación termodinámica tomando como base la composición del acero 310S y temperaturas entre 700 y 1100 °C en una atmósfera rica en azufre y bajo oxígeno. Se determinó que la degradación del material se debió a un proceso combinado de carburación y sulfidización. Como resultado, por un lado ocurre empobrecimiento en cromo en algunas zonas debido a la formación de carburos y por otro lado la formación de compuestos eutécticos de sulfuros de níquel (Ni-N3S2) con puntos de fusión inferiores a los 800 °C, los que bajo estas condiciones produjeron pérdidas de material en detrimento de sus propiedades mecánicas.

Palabras Claves: Acero 310 S, Sulfuro de níquel, Hormigón refractario, Corrosión a alta temperatura.

CORROSION FAILURE ASSESSMENT ON AISI 310S STEEL USED AS SUPPORT OF REFRACTORY CONCRETE PANELS IN A CLINKER COOLER

ABSTRACT

This article presents the corrosion failure assessment on AISI 310 Steel, used as support of refractory concrete panels in a Clinker cooler under a combination of high temperatures and atmospheres with high concentration of sulfur and carbon. It was performed a microstructural analysis by scanning electron microscope with energy-dispersive X-Ray Spectrometer and by optic microscopy techniques. Furthermore it was used Raman spectroscopy in order to determinate the compounds formed in the rust layers. To understand the proposed corrosion mechanism, a thermodynamic simulation was performed on the basis of the 310S steel alloy main elements and temperatures between 700 and 1100 °C in an atmosphere mostly compound by sulfur and low oxygen. The results demonstrate that the material degradation occurred due to a combined process of carburation and sulfidication. As a result of these processes, on one side, it was the impoverishment of chrome in some areas due to the formation of carbides, on the other side, some nickel sulphides compounds emerge as eutectic compounds (Ni-N3S2) with melting points lower than 800 °C, which under this conditions, produce losses of material at the expense of their mechanical properties.

Keywords: 310 S Steel, Nickel sulphide, Refractory concrete, High temperature corrosion.

1. INTRODUCCIÓN

En este artículo, se presenta la evaluación de un caso real de falla ocurrido en la zona caliente ($T > 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) del enfriador de Clinker de un horno rotatorio de la línea seca de una planta productora de cemento, donde se presentó el desprendimiento de algunos de los paneles de hormigón refractario debido a las fallas ocurridas en los soportes de acero inoxidable austenítico del tipo AISI 310 S.

El problema provocado por el deterioro de dichos paneles ocasionó que las barras de acero quedaran expuestas a elevadas temperaturas, en un ambiente altamente agresivo. Como consecuencia de esto se produjo un detrimento de las propiedades mecánicas del sistema y una degradación por corrosión significativa del acero en la zona expuesta a la agresividad de la atmósfera del horno, siendo este último aspecto el problema de interés en este artículo.

Aunque no se tiene la información precisa de la composición de los gases en las atmósferas de combustión del horno, se sabe que existieron altos niveles de azufre en la misma, una evidencia de ello es la coloración verdosa – amarilla del hormigón refractario en todo el horno. Por otro lado, según controles de emisiones de SO_2 en la chimenea, se demuestra que éstas han estado por encima del rango $(200\text{-}400)\text{ mg/Nm}^3$, estimado bajo el concepto de mejores técnicas disponibles para la producción de cemento en plantas de vía seca [1].

Los aceros inoxidables austeníticos son muy utilizados en diferentes procesos industriales para la fabricación de componentes donde son expuestos a elevadas temperaturas, por tener una buena resistencia a la fluencia en caliente, a la oxidación, a la corrosión y además de tener un costo moderado. La resistencia a la oxidación de estos aceros está determinada por el contenido de cromo de los mismos. Es decir, aceros que tengan un contenido de cromo inferior a 18% en peso, pueden soportar temperaturas inferiores a los $816\text{ }^{\circ}\text{C}$, aceros en el rango de 18% a 20%, pueden soportar temperaturas de hasta $982\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que aceros con contenidos de cromo superiores a 25% como es el caso de los aceros AISI 309, AISI 310 o AISI 446, son los que pueden soportar temperaturas hasta de $1093\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósferas oxidantes [2,3].

El buen comportamiento de estos aceros a elevadas temperaturas, es debido a que permiten la formación de una capa protectora de óxido de cromo, Cr_2O_3 . Sin embargo, cuando las temperaturas son muy bajas, es decir inferiores a los $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ o en atmósferas de vapor de agua, su comportamiento no es tan bueno ya que bajo estas condiciones no se favorece la formación de dicha capa o ésta es inestable, como ocurre con las atmósferas de vapor resultando un proceso acelerado de oxidación, lo que provoca acortar la vida útil de dichos materiales, expuestos bajo estas condiciones [4,5].

Por otro lado, a temperaturas superiores a los $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ esta capa de óxido se desestabiliza debido a que comienza un proceso de evaporación de estos componentes [6]. Por tanto, las condiciones de temperatura donde se logra el mejor comportamiento de estos aceros es en el rango de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ y en atmósferas con presencia de oxígeno, ya que en dicho rango de temperatura se logra la formación de una capa compacta de Cr_2O_3 , la cual tiene un efecto de barrera de difusión que permite reducir de forma significativa el proceso de oxidación.

En algunos procesos industriales como en el caso de la industria cementera, se cuenta además con la presencia de azufre proveniente de la materia prima y de los combustibles usados en el proceso de combustión para la fabricación del Clinker. En la literatura se encuentra reportado la influencia nociva que pueden tener los compuestos de azufre como el SO_2 sobre los materiales metálicos a temperaturas superiores a los $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ [2,7-9].

Adicionalmente, en condiciones de bajas presiones parciales de oxígeno y en presencia de compuestos de azufre, la formación de la capa protectoras de Cr_2O_3 se dificulta y la degradación del material se debe principalmente a la formación de compuestos de azufre, los cuales tiene una alta velocidad de formación, pero a diferencia de los óxidos estos no son protectores, lo que genera un rápido deterioro del material. Estos sulfuros tienen unos puntos de fusión más bajos que los óxidos y las capas que se forman son densas pero no adherentes, lo que genera un rápido desprendimiento de los mismos.

Por otro parte, las aleaciones con altos contenidos de níquel y molibdeno pueden formar eutécticos de bajas temperaturas de fusión, como por ejemplo el Ni_3S_2 con un punto de fusión de $635\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el

Mo₂S₃ con punto de fusión de 664 °C. Estos eutécticos pueden ocasionar un deterioro acelerado del material y una pérdida de las propiedades mecánicas del mismo [8].

Se ha encontrado que los aceros auténticos en atmósferas de vapor de azufre exhiben altas tasas de corrosión, sin embargo de todos ellos los que mejor comportamiento presentan en dichas atmosferas y en el rango de temperaturas inferiores a 571 °C son el 310 y el 314 que tienen unas tasas de 18,9 y 16,9 mpy, respectivamente; los que peor comportamiento presentan en dichas condiciones son el 321 y el 316, que tienen unas tasas de oxidación de 54,8 y 31,1 mpy, respectivamente [2].

El objetivo de esta investigación es determinar las causas y el posible mecanismo de la degradación de los soportes de acero 310S, que contribuyeron al desprendimiento de los paneles de hormigón refractario, ubicados en la zona de mayor temperatura del enfriador de Clinker del horno rotatorio y de esta forma las empresas puedan tomar las acciones correctivas para evitar o mitigar la ocurrencia de este problema.

Los resultados tienen un gran valor para la industria de procesos que utilizan aceros austeníticos al cromo - níquel a altas temperaturas en atmósferas ricas en carbono y azufre, mostrando la vulnerabilidad de estas aleaciones al deterioro microestructural por la combinación de carburación y sulfidización, con la formación de compuestos eutécticos de sulfuro de níquel, que provocan pérdida de masa a elevadas temperaturas en detrimento de las propiedades mecánicas.

El trabajo tiene una contribución metodológica, mostrando cómo profundizar en la evaluación del mecanismo de falla de un material integrando diferentes técnicas experimentales de análisis (inspección visual, microscopía óptica, microscopía electrónica y espectroscopia Raman) con la simulación termodinámica de los cambios de fase de la aleación frente a los cambios de temperatura en atmósferas que reproducen las condiciones de trabajo, lo cual permite complementar el análisis del caso.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El presente estudio fue realizado sobre la falla ocurrida en el acero AISI SAE 310 S utilizado como ganchos soporte de los paneles de hormigón refractario en un enfriador de clinker. En la tabla 1

se presenta la composición química usado del acero en la zona no afectada de un gancho, obtenida mediante un análisis por espectrometría de emisión óptica con un espectrómetro Shimadzu OES 5500.

Tabla 1. Composición química del acero objeto de estudio.

Consecutivo No. 161013-48			Muestra: Usada horno gas			
Elemento	Carbono (C)	Silicio (Si)	Manganeso (Mn)	Azufre (S)	Fosforo (P)	Níquel (Ni)
%p/p	0,044	0,319	1,507	0,007	0,035	18,832
Elemento	Cromo (Cr)	Molibdeno (Mo)	Aluminio (Al)	Cobre (Cu)	Titanio (Ti)	Vanadio (V)
%p/p	25,624	0,287	0,015	0,262	0,006	0,09

Para estudiar este caso de falla se realizó la siguiente metodología experimental. El primer paso fue realizar una inspección visual y la obtención de muestras del acero deteriorado durante la parada de la planta. Las probetas para el estudio de corrosión se extrajeron de los extremos de las barras cilíndricas más afectadas (figura 1).



Figura 1. Obtención de probetas para análisis microestructural y espectroscopía Raman.

El segundo paso fue el estudio por microscopía óptica con el fin de determinar los cambios microestructurales que ocurrieron debido a la exposición de las muestras a elevadas temperaturas y atmosferas con altos contenidos de carbono y azufre. Las probetas se encapsularon con resina fenólica, fueron desbastadas y pulidas con pasta de diamante hasta 0,5 micras. El ataque químico se hizo con el reactivo número 89 de la norma ASTM 407 (10 ml de HNO₃, 10 ml de ácido acético, 15 ml de HCl y 4 gotas de glicerol). Se examinaron primero sin ataque químico y luego con ataque en un microscopio óptico Olympus GX.

Luego, utilizando las mismas probetas se procedió a realizar un estudio de la capa de óxido mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de rayos X por dispersión en la energía (MEB/EDX), Marca JEOL JSM-6490 LV, con el

fin de evaluar la morfología y composición química de las capas de óxido formadas sobre el acero. Para precisar qué compuestos se forman en las capas de estos óxidos se realizó espectroscopia Raman sobre las mismas probetas, para esto se utilizó un espectrómetro con focal marca Horiba Jobin Yvon, Modelo Labram HR de alta resolución, el cual está equipado con un láser He/Ne de 633 nm.

Para poder interpretar la información obtenida por las técnicas anteriores y con el propósito de lograr una mejor comprensión del mecanismo de falla por corrosión del acero 310 S, se realizó un estudio termodinámico con el programa de simulación Factsage®, que permitió obtener los diagramas predominantes a varias temperaturas del sistema Fe – Cr y Fe – Ni en atmósferas con SO₂ y O₂ para el rango de temperaturas de 700 °C a 1100 °C.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Análisis de la inspección visual

Se pudo observar que en el enfriador de clinker de la línea seca de la fábrica de cemento, se presentó

un fallo por desprendimiento de bloques de hormigón refractario en la zona de mayor temperatura de dicho sistema (figura 2a) y degradación significativa del hormigón refractario en todo el horno (figura 2b).

En la inspección visual realizada en el sitio se detectó rompimiento del hormigón refractario con un grave deterioro del acero AISI 310 S en forma de ganchos soldados, que soportan las placas de hormigón refractario. Se evidencia tres modos de fallas en un mismo gancho, Figura3, fluencia termoplástica, fractura de la unión soldada con el acero A-36 y corrosión en los extremos cercanos al Clinker.

Aunque en el proyecto se realizó un análisis completo de las causas del desprendimiento de los bloques de hormigón refractario, incluyendo aspectos mecánicos, esta presentación se limita a la evaluación de la falla por corrosión sufrida por los ganchos del acero 310 S. A continuación se presentan los resultados obtenidos de la caracterización metalográfica realizada a probetas obtenidas de estas barras.

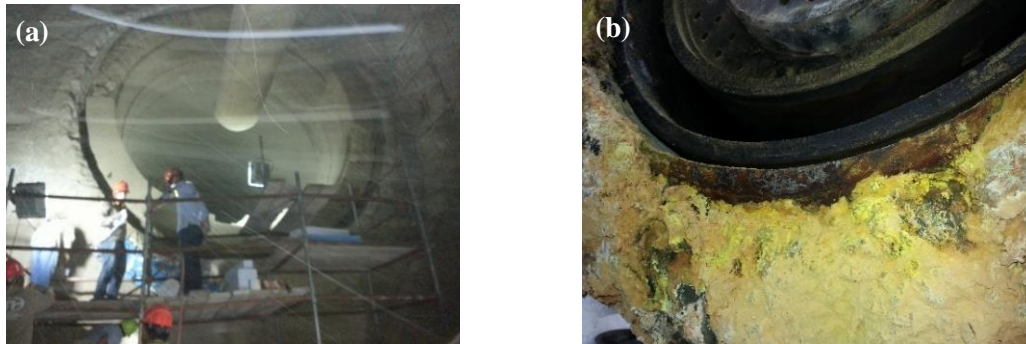


Figura 2. Imágenes extraídas en la parada de planta: (a) Zona de desprendimiento de bloques refractarios en el enfriador de clinker. (b) Apariencia y daño en el refractario y en aceros del quemador del horno.

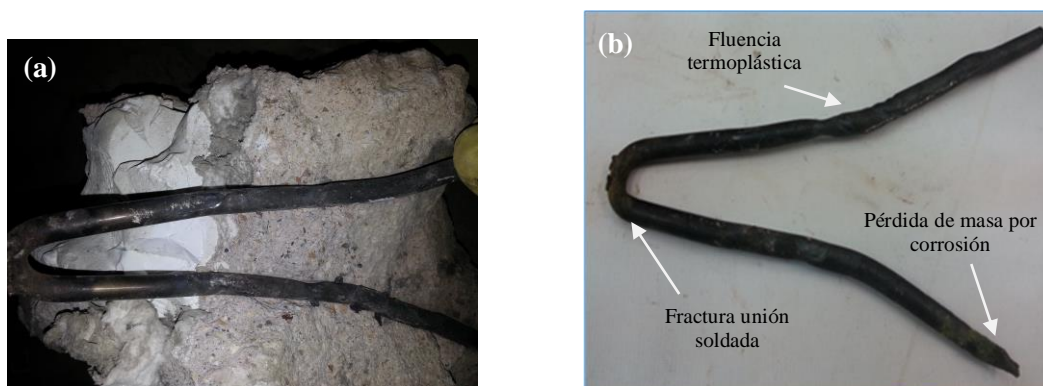


Figura 3. (a) Sección del bloque refractario con un soporte. (b) Soporte mostrando los modos de falla.

3.2 Análisis microestructural en la sección transversal de la probeta de acero 310 S

Se realizó un análisis metalográfico de varias muestras del acero extraídas de diferentes partes de la barra, tanto de la zona central como de las regiones afectadas por los procesos de oxidación y fluencia en caliente. En la figura 4 se presentan las micrografías de una probeta obtenida de la sección transversal de una barra deteriorada, como se mostró en la sección 2 (figura 1). En las probetas sin ataque químico (figura 4a y 4b) se puede observar una capa de óxido irregular con bastante

porosidad. La micrografía (figura 4c) corresponde a la muestra anterior con ataque químico, observándose un gran número de precipitados posiblemente de carburos formados por la exposición a elevadas temperaturas del material. En el interior, debajo de la capa de óxido, (figura 4d) se puede observar la austenita con granos equiaxiales típica del acero 310 S. La composición química de los precipitados en la microestructura se presenta más adelante con la caracterización por MEB/EDX.

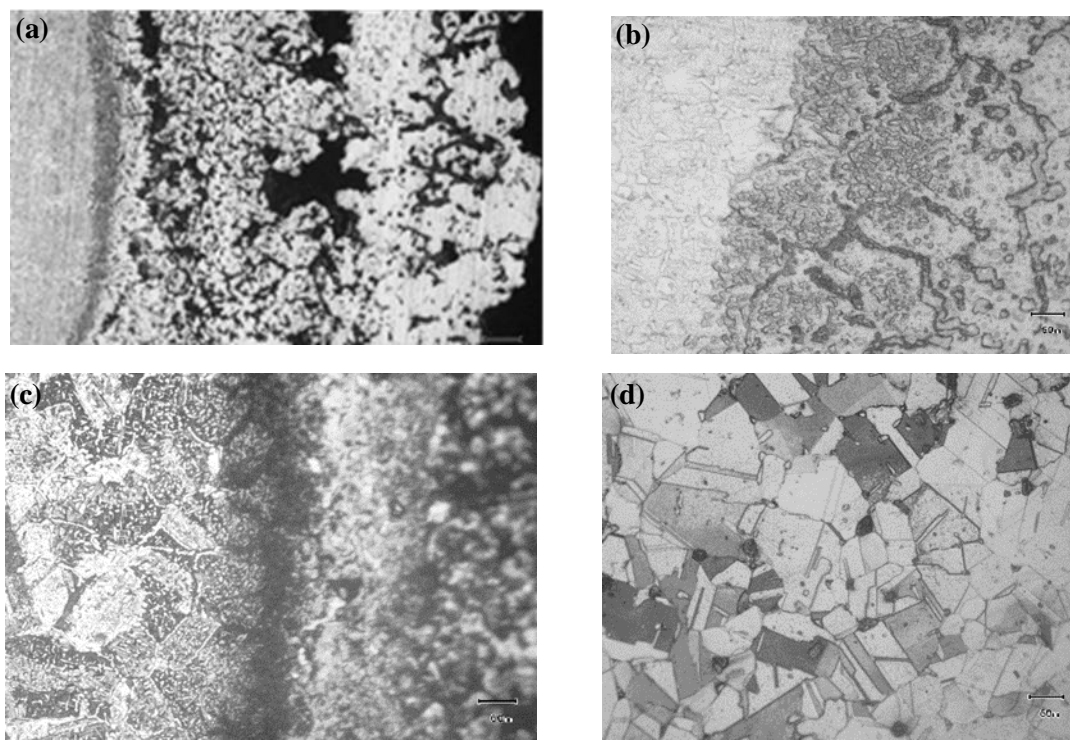


Figura 4: Micrografías ópticas del acero corroído: (a) Sin ataque químico a 50X, (b) Substrato y capa de óxido, sin ataque a 200 X, (c) Substrato y capa de óxido, atacada a 100 X, (d) Zona interior atacada, fase austenita a 200 X.

3.3 Análisis de la zona afectada por microscopía electrónica de barrido (MEB/EDX)

A continuación se presentan los resultados obtenidos del análisis del corte transversal realizado sobre la capa de óxido formada en una de las barras soportes de los paneles de hormigón refractario en el enfriador de Clinker. Como se puede apreciar (figura 5), esta capa de óxido es bastante heterogénea y su espesor depende de la temperatura y la composición de la atmósfera del horno. Para el estudio se han seleccionado tres zonas de una

probeta: la zona 1, corresponde al interior de la barra pero muy cercana a la capa visiblemente corroída y afectada por la difusión del carbono y el azufre; la zona 2, corresponde a la parte de la capa corroída sobre el sustrato de acero, la que se va volviendo porosa y la zona 3, corresponde a la parte más externa de la capa corroída en proceso de desprendimiento.

De forma general en los estudios realizados por MEB/EDX de la capa corroída, zonas 2 y 3, se observan dos constituyentes microestructurales, uno de color blanco y otro de color gris oscuro. El

microanálisis químico por EDS en las regiones blancas muestra un fuerte incremento en el contenido de carbono y altos contenidos de hierro y níquel, además una reducción significativa del contenido de cromo con respecto a la aleación base. Por otro lado, en la región gris se observan altos contenidos de carbono, azufre y cromo y una reducción del contenido de hierro y con muy bajos contenidos de níquel.

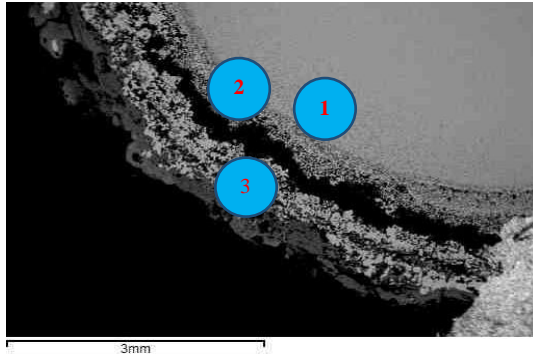


Figura 5: Micrografía por MEB de una probeta corroída del acero 310 S, mostrando las tres zonas caracterizadas.

Adicional a este microanálisis químico puntual se realizaron mapeos de composición química en cada zona, lo que permitió comprender mejor el mecanismo de deterioro. En los cuales se observa que las regiones blancas tienen una gran cantidad de níquel y hierro y las regiones grises tienen una fuerte presencia de azufre y cromo. Por otro lado, se observa que el Fe y el carbono se encuentran distribuidos en ambas regiones. A continuación se presentan de forma más detallada los resultados obtenidos de la caracterización de dichas zonas.

3.3.1 Evaluación de la zona 1

En correspondencia con los análisis realizados mediante microscopía óptica en esta zona, el análisis por MEB/EDX (figura 6a), revela una gran cantidad de precipitados en los límites de grano y en el interior de los mismos, fases oscuras. El análisis de la composición química (figura 6b) evidencia altos contenidos de cromo y carbono, lo que indica que en su mayoría son precipitados de carburo de cromo, los cuales se formaron por la difusión de carbono dentro del acero ocasionado por la exposición a temperaturas cercanas a los 1000 °C, en una atmósfera reductora con altos contenidos de carbono. Por otro lado, en la zona blanca

correspondiente al sustrato de acero, se observa una reducción significativa del contenido de cromo debido a la formación de dichos precipitados, lo cual significa la pérdida de las propiedades frente a la corrosión y a la oxidación en dicha zona.

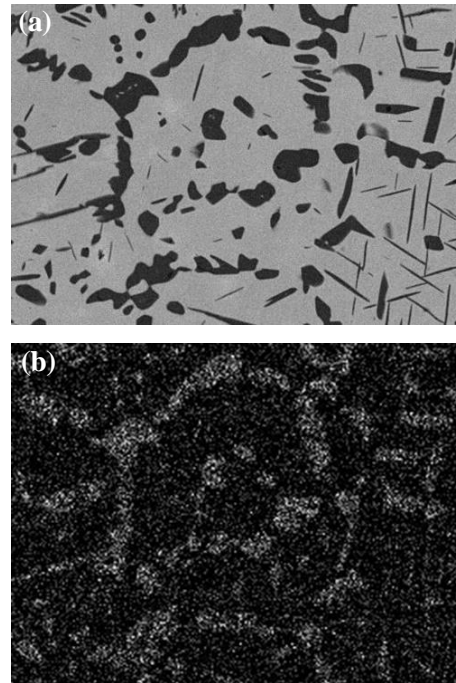


Figura 6. Micrografías por MEB de la zona 1: (a) Mostrando el carburo de cromo, (b) Mapeo del cromo por EDS.

3.3.2 Evaluación de la zona 2

En la imagen por MEB (figura 7) de la zona de la capa de óxido sobre el sustrato evidencia la existencia de una región clara, rodeada por otra de color gris. El mapeo de concentración revela que la primera está formada principalmente por los siguientes elementos C, Cr, Fe y Ni, lo que indica que la región clara corresponde al metal base, en la cual se aprecia además una alta difusión de carbono y un empobrecimiento en el contenido de cromo. La región en gris oscuro se encuentra constituida principalmente por los siguientes elementos C, S, Cr, Fe y Ni, por lo que se puede decir que ésta se encuentra formada posiblemente por sulfuros y carburos de estos elementos. La formación de este tipo de compuestos se debió a la exposición del material a una atmósfera reductora con altos contenidos de carbono y azufre a elevadas temperaturas. Lo que ha conducido a un ataque significativo del material como se aprecia en estos análisis. Es importante señalar la aparición de

algunas zonas oscuras, poros, constituyendo una pérdida de masa cuyas causas se discuten más

adelante.

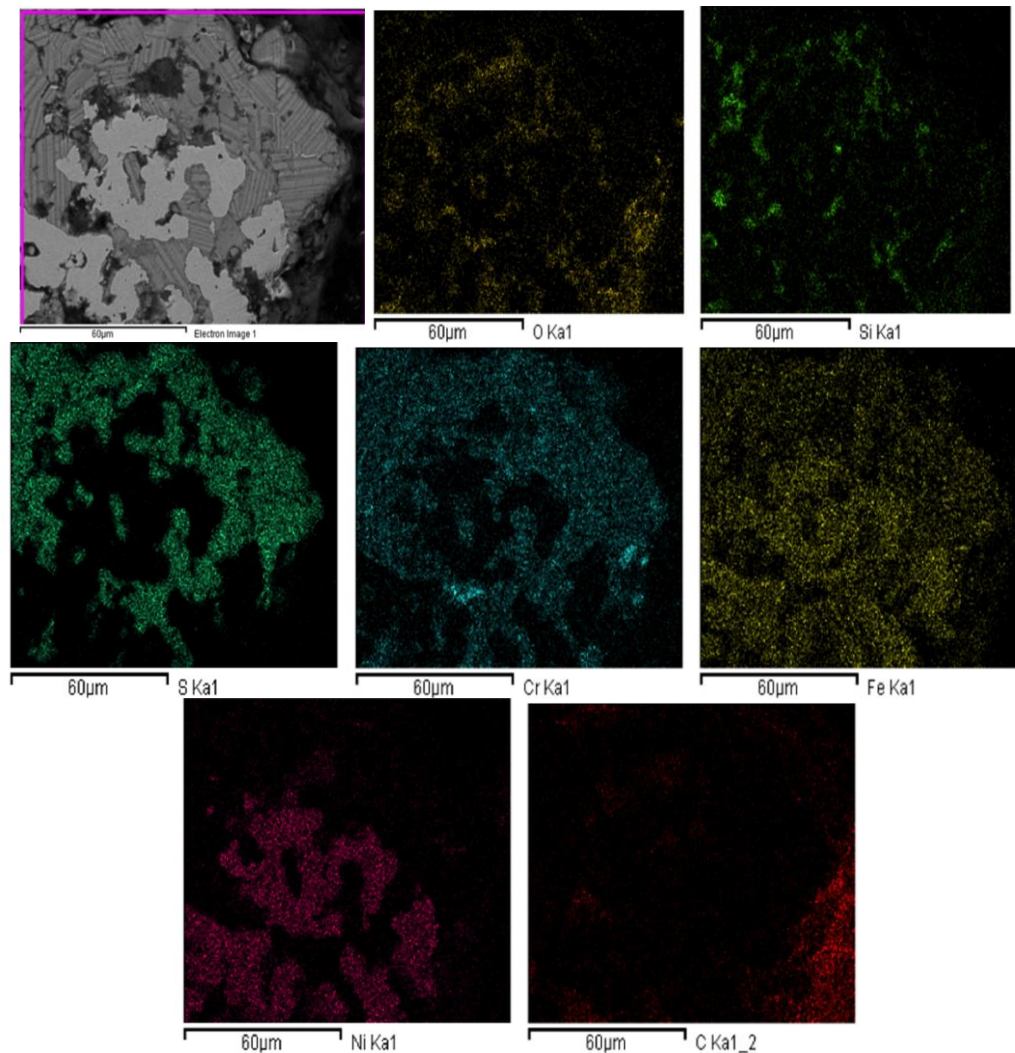


Figura 7. Micrográficas por MEB en la zona 2, mostrando la capa de óxido sobre el sustrato, con sus respectivos mapeos por EDS de los elementos indicados.

3.3.3 Evaluación de la zona 3

En la imagen por MEB (figura 8) de la capa externa de óxido muy porosa rica en desprendimiento se evidencia la existencia de dos regiones, una blanca y otra de color gris oscuro, la primera es muy similar por su composición química a la observada sobre el sustrato, zona 2. El mapeo de concentración indica que la región gris está formada por altos contenidos de los siguientes elementos: C, O, Cr, Fe y Ni. A diferencia de lo determinado en la zona 2, esta

región gris está constituida posiblemente por una mezcla de óxidos de hierro y de cromo por la gran cantidad de oxígeno presente. Adicionalmente, esta región gris es muy porosa y no contiene sulfuros, por lo que se puede inferir que como consecuencia de dicho ataque se está produciendo una pérdida significativa de material, reduciendo o eliminando la presencia de fases ricas en azufre, consecuencia del daño por sulfidización.

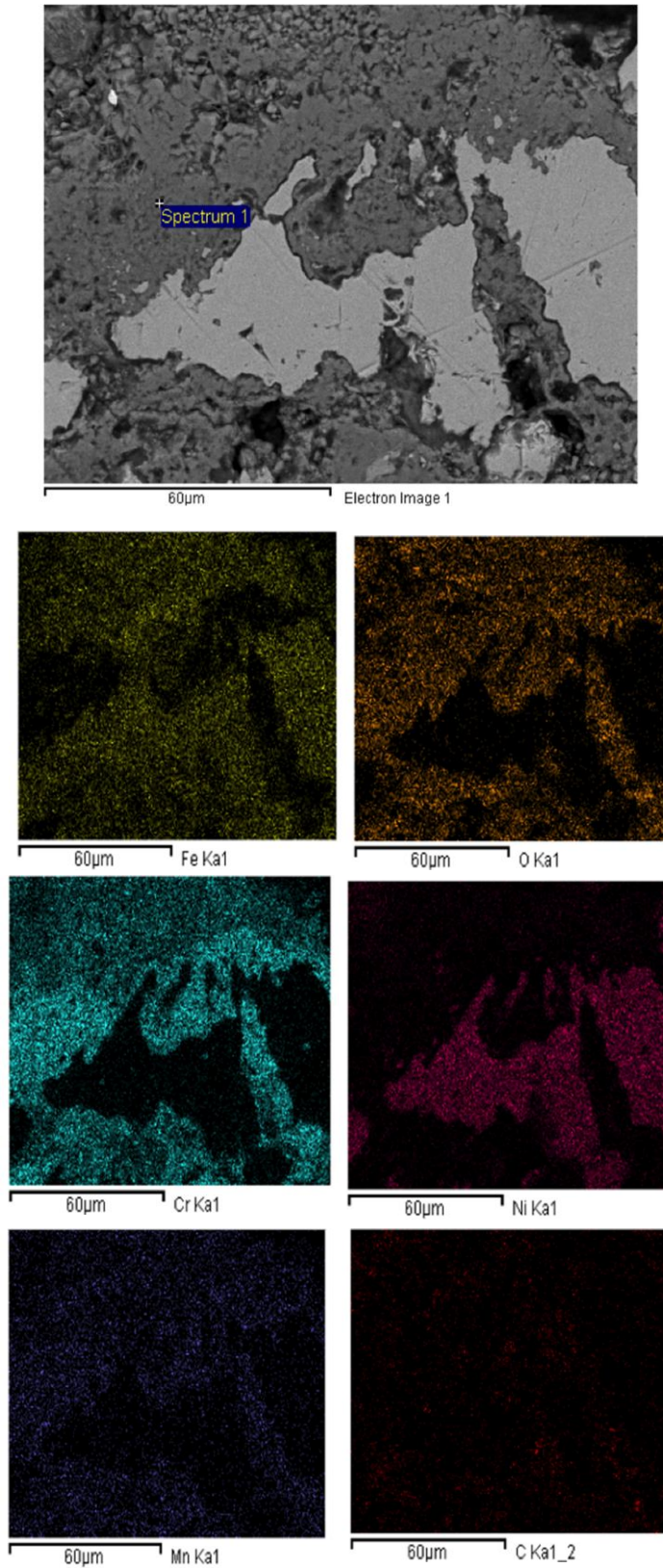


Figura 8. Micrografías por MEB en la zona 3, parte externa del desprendimiento, con sus respectivos mapeos por EDS de los elementos indicados. No se detectó la presencia de azufre.

3.3.4 Análisis de la capa de óxido mediante espectroscopia Raman

Con el propósito de determinar la composición estructural de los compuestos que conforma la capa de óxido, se realizó un análisis mediante espectroscopia Raman en varios puntos del corte transversal de la muestra. Se pudo determinar que la composición química de la capa es bastante heterogénea, corroborándose a lo que se había predeterminado mediante MEB/EDX, que esta capa estuvo formada principalmente por óxidos, carburos y sulfuros. Se muestran tres espectros obtenidos (figura 9); el superior corresponde a la capa de óxido muy cercana al sustrato, la cual está formada principalmente por óxidos de cromo Cr_2O_3 , sulfuro de níquel y compuesto de carbono; el espectro intermedio se obtuvo en la región gris al centro de la capa corroída y muestra que estos compuestos están principalmente formados de sulfuro de níquel y sulfuro de hierro; el espectro inferior se obtuvo de la capa oscura de la parte exterior de la muestra, los resultados permitieron determinar que esta capa está principalmente formada por magnetita Fe_3O_4 [10,11].

Adicionalmente, fueron analizadas las regiones blancas que se encuentra en medio de los precipitados grises, sin embargo esta fase no emite vibraciones, posiblemente porque se trata de la aleación base, tal como se puede corroborar mediante microscopía electrónica de barrido.

En las imágenes de mayor interés obtenidas por microscopía óptica en el equipo Raman se destaca que los precipitados grises en la zona interior de la capa corroída no son estables, ya que con las altas temperaturas se transforman en compuestos oscuros (figura 10), los que posteriormente se disuelven dejando porosidad en dicha zona. Este resultado explica la aparición de fases oscuras en la región gris de la misma zona (zona 2) estudiada por MEB/EDX.

Lo anterior indica que como consecuencia de la exposición del material a altas temperaturas se ha producido la formación de unos precipitados oscuros, muy bien definidos en proceso de transformación y disolución. De acuerdo al análisis espectral, éstos son compuestos ricos en Ni y Fe, los cuales son inestables con la temperatura.

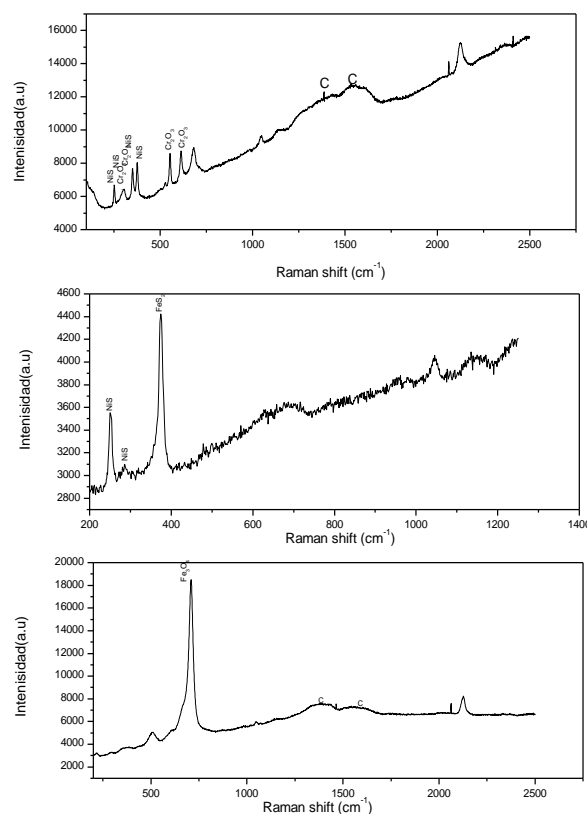


Figura 9. Resultado de la espectroscopia Raman realizado en tres puntos: el espectro superior de la región gris próxima al sustrato, el espectro intermedio de la región gris al centro de la capa corroída y el espectro inferior de la zona externa porosa y oscura.

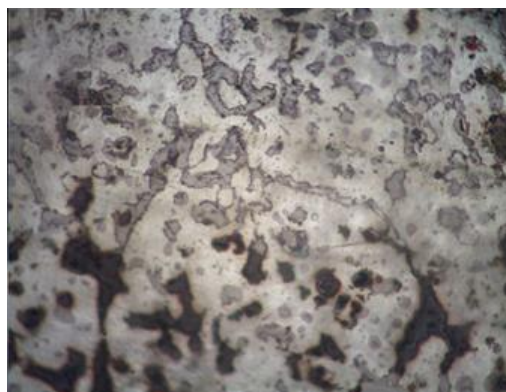


Figura 10. Micrografía óptica obtenida en el equipo Raman del interior de capa de óxido.

3.3.5 Simulación termodinámica

Se ha encontrado que la presencia de azufre en los combustibles fósiles, puede conducir a serios problemas de oxidación y corrosión a elevadas temperaturas en diferentes procesos industriales (industria química, petroquímica, cementera etc.)

[11,12]. Este tipo de degradación se caracteriza por tener atmósferas con bajas presiones parciales de oxígeno y con moderadas presiones parciales de azufre y presencia de carbono, las cuales conducen a un rápido proceso de degradación por sulfidización, bajo condiciones muy similares a éstas estuvieron expuestos los ganchos de acero 310 S que soportaban el refractario objeto de este estudio.

Con el propósito de lograr una mejor comprensión

de las causas que ocasionaron la falla del gancho de acero 310 S, se planteó realizar unas simulaciones termodinámicas mediante el programa de simulación Factsage. Como parámetros para dicha simulación se seleccionaron los principales elementos de aleación del acero AISI 310S en el rango de temperaturas entre 700 y 1100 °C y atmósfera con altos contenidos de azufre, para estas condiciones se construyeron los diagramas de predominantes (figura 11).

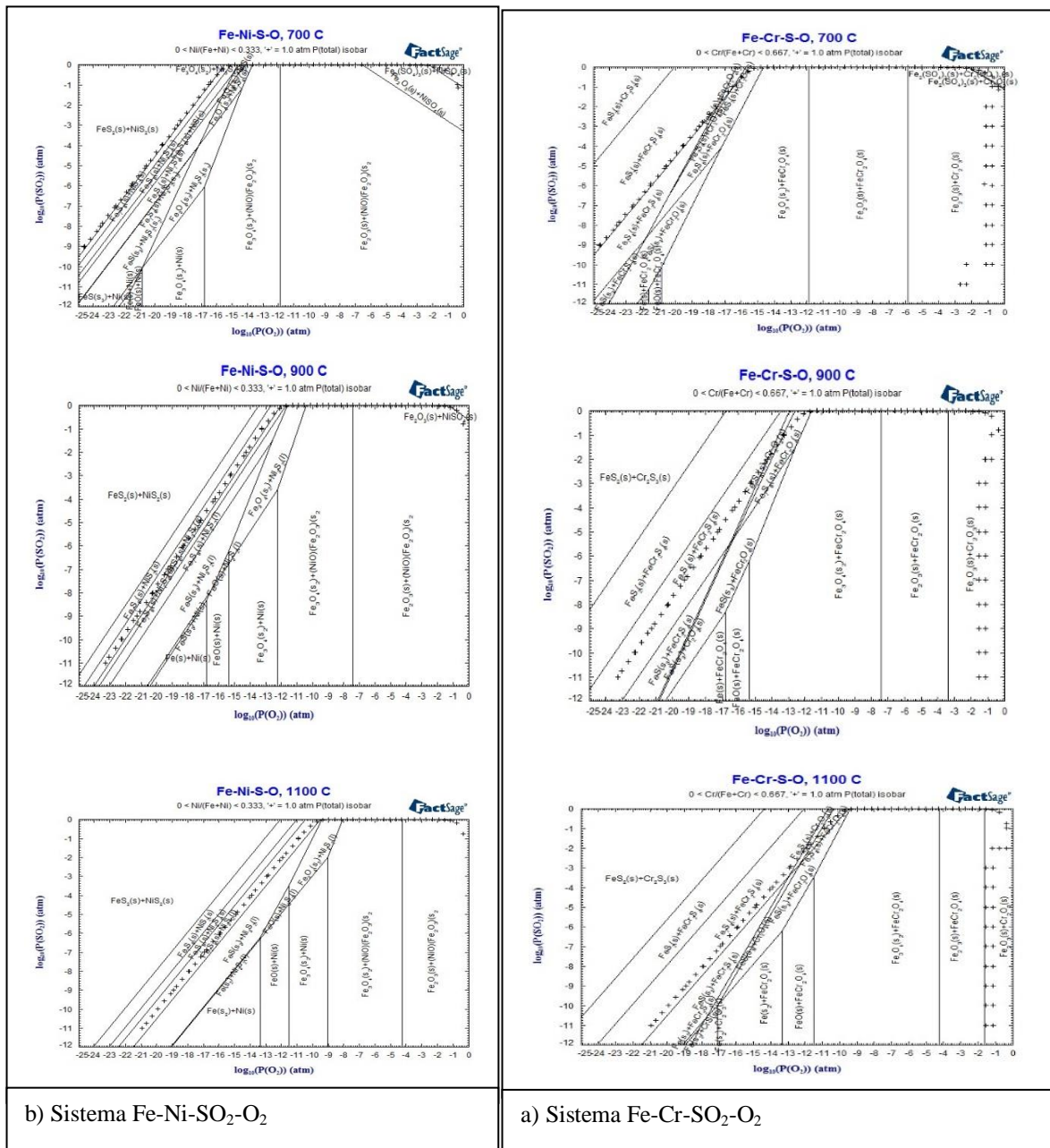


Figura 11. Diagramas de predominantes obtenidos en la simulación termodinámica.

Estos diagramas, simulando el comportamiento termodinámico de aleaciones Fe – Cr y Fe – Ni en atmósferas con SO_2 y O_2 , bajo las condiciones anteriormente mencionadas, permiten determinar las regiones de estabilidad de los óxidos y de los compuestos de azufre de acuerdo a las presiones parciales de oxígeno y de óxido de azufre, en función de la temperatura para una aleación hierro cromo (figura 11a). Se observa a partir de la figura que a bajas presiones de oxígeno son más estables los compuestos de azufre y que dicha zona de estabilidad va creciendo a medida que se aumenta la temperatura, es decir, que se incrementa la probabilidad de formación de los compuestos FeS y CrS con presiones parciales menores de SO_2 cuando la temperatura es más elevada.

Por otro lado, las simulaciones termodinámicas para el sistema Fe – Ni (figura 11b), bajo similares condiciones de temperatura, indican que esta aleación tiene la misma tendencia que las aleación

Fe-Cr. Sin embargo, se observa que para este caso de los compuestos de azufre se forman a presiones parciales inferiores a las del sistema Fe-Cr y como en el caso anterior, se ve favorecida su formación cuando la presión parcial de oxígeno es inferior y la temperatura es mayor.

Adicionalmente, en este diagrama se puede observar que bajo condiciones de elevadas temperaturas, superiores a $900\text{ }^\circ\text{C}$, bajas presiones parciales de oxígeno y en presencia de SO_2 se puede formar el compuesto Ni_3S_2 , el cual constituye una fase eutéctica de bajo punto de fusión, como se muestra en el diagrama de fases Ni – S obtenido a partir de la simulación (figura 12), lo que permite concluir que se formaría y se degradaría rápidamente bajo dichas condiciones. La presencia de este compuesto puede conducir a un proceso de degradación altamente acelerado del acero.

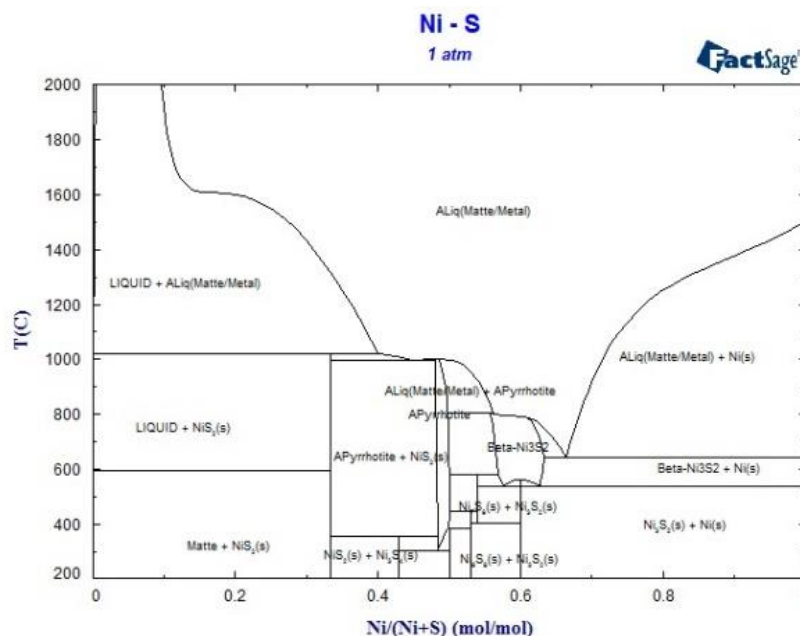


Figura 12. Diagrama de fases del sistema Ni –S, obtenido por la simulación termodinámica, mostrando la reacción eutéctica de Ni – Ni_3S_2 a una temperatura de $635\text{ }^\circ\text{C}$.

Con base a esto, se puede explicar lo observado por espectroscopia Raman, donde se determinó la presencia de sulfuros de níquel y adicionalmente se observaron unas zonas oscuras, que mostraron la evidencia de la formación y desaparición (figura 10) de dichos compuestos. Esto es debido a la fusión de los mismos ya que forma un eutéctico de Ni – Ni_3S_2 a temperaturas inferiores a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Vale

señalar que el acero se encontraba en una zona donde el clinker alcanza temperaturas superiores a los $1000\text{ }^\circ\text{C}$, lo que condujo a una rápida degradación del material.

De acuerdo a los análisis realizados mediante las técnicas de caracterización y los resultados obtenidos de la simulación termodinámica, se pudo establecer que la falla catastrófica presentada en el

acero 310 S se debió principalmente a que éste estuvo expuesto a una atmósfera con altos contenidos de azufre y carbono a temperaturas muy elevadas, superiores a 900 °C, lo que ocasionó un proceso acelerado de oxidación de los ganchos de acero 310 S, como consecuencia de la difusión de altos contenidos de carbono y azufre sobre la superficie de acero. Debido a dicha difusión se produjo la formación de compuestos de azufre y carbono, tales como sulfuros de níquel y carburos de cromo principalmente y el empobrecimiento en cromo en la aleación base, próxima a la formación de dichos precipitados. Esto causó el detrimento de las propiedades mecánicas del material y posibilitó la fluencia en caliente del mismo, conduciendo a su falla catastrófica. Por tanto, de acuerdo a este análisis de falla toma especial relevancia mantener un control muy riguroso de las condiciones de operación del horno.

Un parámetro que puede ayudar a controlar las condiciones adecuadas de operación del proceso de clinkerización, es el valor del módulo de sulfatos corregido [13]. El cual se ha estimado que debe estar entre 83 % y 95%, para garantizar la calidad del producto y bajos niveles de dióxido de azufre en la salida de los gases. Si el módulo de sulfatos corregido es superior al 95 %, aparecen costras y anillos de sulfatos de calcio y la presencia de SO₂ en los gases de salida; Si el horno opera en estas condiciones se genera un proceso acelerado de corrosión en los aceros inoxidable austeníticos, especialmente con altos contenidos en níquel, como son por ejemplo el 321, 353 MA y el 310 S. La degradación en este tipo de atmósferas está condicionada por la aparición de fases eutécticas de bajo punto de fusión. Como consecuencia de lo anterior, para evitar fallas catastróficas en los componentes de aceros inoxidable austeníticos, se hace necesario tener un estricto control de los procesos que eviten la formación de compuestos de azufre, los cuales son altamente agresivos, especialmente cuando las temperaturas de estos procesos son superiores a los 800 °C y con bajas presiones parciales de oxígeno. Este efecto se acentúa más en aleaciones con altos contenidos de níquel.

4. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos se puede establecer que las principales causas del daño sufrido por los soportes de acero 310S de los paneles

de hormigón refractario fue debido a la exposición de dichos soportes a temperaturas muy elevadas, superiores a los 1000 °C, y por la presencia de una atmósfera altamente agresiva formada principalmente por compuestos de azufre, carbono y bajos contenidos de oxígeno. Estas elevadas temperaturas produjeron un proceso de difusión acelerada primordialmente de carbono y azufre, lo que posibilitó la precipitación de carburos dentro de la estructura austenítica del acero, provocando un empobrecimiento en cromo y por consecuencia dichas zonas fueron más susceptibles al ataque por los compuestos de azufre.

Adicionalmente, los análisis realizados y la simulación termodinámica muestran que al tener atmósferas con bajos contenidos de oxígeno es favorable la formación de óxidos de cromo o espinelas mixtas de hierro cromo, los cuales pueden actuar como barreras de difusión retardando el proceso de oxidación.

Se determinó que la degradación del material se debió a un proceso combinado de carburación y sulfidización. Como resultado, por un lado ocurre empobrecimiento en cromo en algunas zonas debido a la formación de carburos y por otro lado la formación de compuestos eutécticos de sulfuros de níquel (Ni-N₃S₂) con puntos de fusión inferiores a los 800 °C, los que bajo estas condiciones produjeron pérdidas de material en detrimento de sus propiedades mecánicas, contribuyendo a la falla y desprendimiento prematuro de los bloques refractarios.

5. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al PhD. Javier Orosco del Politécnico de Valencia en España por su apoyo en los análisis por MEB/EDX, Así como a todos los profesionales y técnicos que de alguna forma apoyaron en el desarrollo del proyecto de investigación que generó este artículo.

6. REFERENCIAS

- [1]. Canales, C., O. Giménez, and A. Avellaneda, "Guía de Mejores Técnicas Disponibles En España de Fabricación de Cemento" (Barcelona, 2004), http://www.prtr-es.es/data/images/Gu%C3%ADa_MTD_en_Espa%C3%B1a_Sector_Cemento-BA18C5917BE0DC9D.pdf.
- [2]. Nikulin, I., R. Kaibyshev, and V. Skorobogatykh, *J. Phys. Conf. Ser.* 240 (2010): p. 012071.

- [3]. Yan, Y.F., X.Q. Xu, D.Q. Zhou, H. Wang, Y. Wu, X.J. Liu, and Z.P. Lu, *Corros. Sci.* 77 (2013): pp. 202–209.
- [4]. Zurek, J., M. Michalik, F. Schmitz, T.U. Kern, L. Singheiser, and W.J. Quadackers, *Oxid. Met.* 63 (2005): pp. 401–422.
- [5]. Young, D.J., and B. a. Pint, *Oxid. Met.* 66 (2006): pp. 137–153.
- [6]. Kim, D., C. Jang, and W.S. Ryu, *Oxid. Met.* 71 (2009): pp. 271–293.
- [7]. Ghosh, D., and S.K. Mitra, *High Temp. Mater. Process.* 34 (2015): pp. 107–114, <http://www.degruyter.com/view/j/htmp.2015.34.issue-2/htmp-2014-0042/htmp-2014-0042.xml>.
- [8]. Elliott, P., *Chem. Eng. Prog.* 97 (2001): pp. 75–81.
- [9]. Ghosh, D., and S.K. Mitra, *J. Mater. Eng. Perform.* 23 (2014): pp. 1703–1710, <http://link.springer.com/10.1007/s11665-014-0938-3>.
- [10]. Anthymidis, K., E. Stergioudis, and D. Tsipas, *Mater. Lett.* 51 (2001): pp. 156–160.
- [11]. Tjokro, K., D.J. Young, R. Johansson, B. Ivarsson, K. Tjokro, D.J. Young, R. Johansson, and B. Ivarsson, *J. Phys.* (1993).
- [12]. Narita, T., “High-Temperature Sulphidation of Iron-Based Alloys,” in *High-Temperature Oxid. Sulphidation Process.*, ed. J.D Embury (Ontario: Pergamon Press, Inc., 1990), pp. 70–81, <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080404233500100>.
- [13]. Santamaria, F.S., *Mater. Construcción* (1982): pp. 67–80, <http://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=2309492>.