

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL ACERO ASTM A335 P92 BAJO UNA
ATMÓSFERA OXIDACIÓN-NITRURACIÓN CONTINUA A ALTAS
TEMPERATURAS**

**EDNA YELITZA FRANCO NIÑO
LIZETH FERNANDA ESPINOSA PULIDO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2017**

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL ACERO ASTM A335 P92 BAJO UNA
ATMÓSFERA OXIDACIÓN-NITRURACIÓN CONTINUA A ALTAS
TEMPERATURAS**

**EDNA YELITZA FRANCO NIÑO CÓDIGO
LIZETH FERNANDA ESPINOSA PULIDO**

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniera Metalúrgica

**Director
DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS
PhD. En corrosión**

**Codirector:
JUAN CARLOS OROZCO AGAMEZ
Ingeniero Químico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2017**

DEDICATORIA

Le agradezco a Dios por siempre guiarme en las decisiones y por haberme enfrentado a esta hermosa carrera. Le dedico este trabajo a mi padre Armando Espinosa Barbosa por haber estado siempre conmigo, por su constancia y apoyo incondicional para que nunca me rindiera y siempre encuentre el camino ante cualquier reto en la vida.

A mi madre Emilce Pulido Valbuena por su paciencia y trasnochos mientras estudiaba.

A mis primos William y Sarita por su apoyo y consejos.

A mi familia en general por su confianza y apoyo en los momentos más difíciles, donde creí que no podría continuar y que me dieron el valor para cumplir con esta meta.

Liz.

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado en primer lugar a Dios por permitirme vivir esto sin darme por vencida aun en los momentos más difíciles, por poner en mi camino seres que me ayudaron a tomar las mejores decisiones.

A mi padre JOSE y a mi madre HELENA por motivarme en esta etapa de mi vida, por ellos y para ellos.

A mi hermoso ángel canino NIÑA que me cuida desde el cielo, ella que me acompaño durante mis peores momentos, durante mis noches de trasnocho, siempre con su mirada de bondad y dulzura, y al mejor regalo que me pudiste dar LUNITA que aun continua conmigo en este viaje, a ellas porque las amo como a nada en este mundo.

A mis hermanos KEVIN, SLENNY Y DAIRO, que aunque peleemos como nadie, daría la vida por ellos, porque la familia es primero.

A mis parceros a los que conocí durante este proceso que se convirtieron en mis hermanos y hermanas por elección, juntos nos apoyamos y juntos terminamos, a ellos la mejor de la suerte en esto que se llama vida. MARCELA, RONNIE, JORDY, LAURA, KELVIN, GIMENA, CRISTIAN, XIOMARA, JHOULY, PERESITO, MARIÑO. Saben que cuentan conmigo pa' las que sea.

ISA

AGRADECIMIENTOS

A los profesores y técnicos de nuestra carrera por sus enseñanzas; a Domingo y Ambrosio “padrecito” por aguantarnos y transmitirnos sus conocimientos y apoyo en la realización de este proyecto.

A la Universidad Industrial de Santander y la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales por estos años de grandes experiencias y formación profesional.

Al profesor Darío Yesid Peña Ballesteros, por su paciencia y oportunidad de trabajar en este proyecto y de ser participe en el grupo de investigación de corrosión.

A los laboratorios de microscopía (SEM) y espectroscopia foto electrónica de rayos x (XPS) en el parque tecnológico de Guatiguará, por el aporte de los equipos para la realización de los análisis del proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. ANTECEDENTES	16
2. OBJETIVOS	20
2.1. OBJETIVO GENERAL	20
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	21
3.1. CARACTERIZACIÓN INICIAL	21
3.2. DISEÑO EXPERIMENTAL	21
3.2.1. DETERMINACIÓN DE VARIABLES	21
3.2.2. MONTAJE EXPERIMENTAL	21
3.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS DESPUÉS DE LA EXPOSICIÓN A LA ATMÓSFERA	23
3.3.1. ANÁLISIS METALOGRÁFICO	23
3.3.2. ANÁLISIS DE DUREZA Y MICRO DUREZA	23
3.3.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO- DE ENERGÍA DISPERSA (SEM-EDS)	23
3.3.4. ESPECTROSCOPIA FOTO-ELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)	23
3.4. ESTUDIO CINÉTICO	24
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	25
4.1. ANÁLISIS METALOGRÁFICO	25
4.2. ANÁLISIS DE DUREZA Y MICRO-DUREZA	27
4.3. ANALISIS DE MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO- DE ENERGÍA DISPERSA (SEM-EDS)	29
4.3.1. ESPESOR DE LAS CAPAS DE ÓXIDO FORMADAS	29
4.3.2. ANÁLISIS DEL EDS	30
4.4. ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA FOTO-ELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)	32
4.4.1. ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN ELEMENTAL Y PORCENTAJE EN PESO	33
4.4.2. ANÁLISIS DE COMPUESTOS OBTENIDOS POR XPS	33
4.5. ESTUDIO CINÉTICO	35
4.5.1. ANÁLISIS DE LA GANANCIA DE MASA RESPECTO AL TIEMPO	35
4.5.2 CONSTANTE CINÉTICA DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN	36
5. CONCLUSIONES	38
6. RECOMENDACIONES	39
REFERENCIAS	40
BIBLIOGRAFÍA	42
ANEXOS	46

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Mecanismo de formación de óxido en un proceso de oxidación por gases reproducida de la ref.[6].	17
Figura 2. Esquema experimental.	22
Figura 3. Micrografías del acero P92. a) Antes de la exposición a la atmósfera O ₂ -N ₂ -H ₂ O. b) Posterior a la exposición a la atmósfera durante 100h a 450°C. c) Posterior a la exposición a la atmósfera durante 100h a 550°C.	26
Figura 4. Micro-dureza del acero P92 a 450 y 550°C	28
Figura 5. Dureza del acero P92 a 450 y 550°C.	28
Figura 6. Capas formadas sobre la superficie del acero P92 luego de la exposición al ambiente O ₂ -N ₂ -H ₂ O durante 100 horas, a) 450°C y b) 550°C.	29
Figura 7. Análisis por EDS del acero P92 a 100 horas y 450°C. a) Capa externa en contacto con la atmósfera, b) capa intermedia y c) capa interna en contacto con el metal base.	31
Figura 8. Análisis de EDS del acero P92 a 100 horas y 550°C. a) Capa externa en contacto con la atmósfera, b) capa intermedia y c) capa intermedia en contacto con el metal base.	32
Figura 9. Espectro de alta resolución por XPS de los elementos a) oxígeno, b) nitrógeno, c) hierro y d) cromo.	34
Figura 10. Gráfica de ganancia de masa del acero P92 a 450 y 550°C.	35
Figura 11. Cuadrado de la ganancia de masa vs tiempo a 450°C	36
Figura 12. Cuadrado de la ganancia de masa vs tiempo a 550°C	37

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición química del acero P92 (%peso)	16
Tabla 2. Resultados de los análisis de dureza y micro-dureza a 450°C	27
Tabla 3. Resultados de los análisis de dureza y micro-dureza a 550°C	27
Tabla 4. Porcentaje elemental a 100 horas, 450 y 550°C.....	33

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. GANANCIA DE MASA DE LOS CUPONES VARIANDO TIEMPO Y TEMPERATURA.....	46
Anexo B. RESULTADOS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA POR ANÁLISIS DE EDS	49
Anexo C. DUREZA Y MICRODUREZA ANTES Y DESPUES DE LAS PROBETAS	51

RESUMEN

TITULO: ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL ACERO ASTM A335 P92 BAJO UNA ATMÓSFERA OXIDACIÓN-NITRURACIÓN CONTINUA A ALTAS TEMPERATURAS.*

AUTORES: FRANCO NIÑO, EDNA YELITZA
ESPINOSA PULIDO, LIZETH FERNANDA**

PALABRAS CLAVES: ASTM A335 P92, Oxidación-nitruración continua, corrosión a alta temperatura, cinética de oxidación.

DESCRIPCIÓN

Las fallas que presentan las tuberías de calderas de refinería suceden a causa de factores como el tiempo y temperaturas de trabajo, condiciones ambientales, productos de combustión, entre otros, reduciendo el tiempo de vida del equipo y aumento de costos en mantenimiento. La prevención y selección de materiales es fundamental para mantener a mayor tiempo de operación los sistemas. En este trabajo de investigación se evaluó el comportamiento del acero ASTM A335 P92 en una atmósfera de oxidación-nitruración continua y vapor de agua, tomando muestras en tiempos de 1, 20, 50, 100 y 200 horas en un rango de temperatura de 450 y 550°C.

Se realizó análisis metalográfico de las probetas antes y después de cada ensayo para identificar el cambio microestructural, comprobando cambios en la superficie del acero. Así mismo, se realizó el análisis de dureza y microdureza, evidenciando los efectos de los elementos aleantes en la formación de precipitados de carburos metálicos, manteniendo la dureza y aumentando la microdureza. También se analizó la prueba de espectroscopia foto-electrónica de rayos X (XPS), por medio de la cual, se determinaron los productos de corrosión. Además, se realizó la caracterización del material por medio del análisis de microscopía electrónica de barrido y espectrometría de energía dispersa (SEM-EDS), se encontró la formación de capas de óxido protectoras adyacentes a la superficie del acero producto de los elementos aleantes y, la presencia de vapor de agua permitió la inestabilidad de las capas de óxido externas al aumentar el tiempo de exposición y temperatura. Teniendo en cuenta el estudio cinético, el comportamiento mostrado del acero P92, se describió un crecimiento con tendencia parabólica, característico de aceros de la misma familia en procesos de corrosión a altas temperaturas.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director Darío Yesid Peña Ballesteros PhD. En corrosión

ABSTRACT

TITLE: ASTM A335 P92 STEEL BEHAVIOR STUDY UNDER AN ATMOSPHERE CONTINUOUS OXIDATION-NITRURATION AT HIGH TEMPERATURES.*

AUTHORS: FRANCO NIÑOEDNA YELITZA
ESPINOSA PULIDO, LIZETH FERNANDA**

KEYWORDS: ASTM A335 P92, oxidation-nitriding continuous, high temperature corrosion, oxidation kinetics.

DESCRIPTION:

Failures presented by refinery boiler pipelines occur due to factors such as working time and temperatures, environmental conditions, combustion products, among others, reducing equipment life and increasing maintenance costs. The prevention and selection of materials is essential to keep systems operating longer. In this work the behavior of the ASTM A335 P92 steel was evaluated in an atmosphere of continuous oxidation-nitriding and water vapor, taking samples at times of 1, 20, 50, 100 and 200 hours in a temperature range of 450 and 550 ° C.

Metallographic analysis of the specimens before and after each test was performed to identify the microstructural change, verifying changes in the steel surface. Also, the hardness and microhardness analysis was performed, evidencing the effects of the alloying elements in the formation of metal carbide precipitates, maintaining the hardness and increasing the microhardness. The X-ray photo-electronic spectroscopy (XPS) test was also analyzed, by means of which the corrosion products were determined. In addition, characterization of the material was carried out by scanning electron microscopy and dispersed energy spectrometry (SEM-EDS), the formation of protective oxide layers adjacent to the steel surface of the alloying elements was found and, the presence of water vapor allowed instability of the external oxide layers by increasing exposure time and temperature. Considering the kinetic study, the behavior shown in P92 steel, a growth with parabolic tendency, characteristic of steels of the same family in processes of corrosion at high temperatures, was described.

* Degree work

** Faculty of Physical-Chemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Material Science. Director Darío Yesid Peña Ballesteros PhD. In corrosion

INTRODUCCIÓN

Los productos de combustión y el vapor de agua en las calderas es un problema constante en los procesos petroquímicos que se desarrollan en una refinería, constituidos por mezclas de gas natural y otras corrientes obtenidas durante el proceso de refinación. El uso de estas mezclas produce fallas en la integridad de los equipos que operan a altas temperaturas, un ejemplo muy frecuente se encuentra en los tubos de las calderas, generadores de vapor y hornos de las industrias petroquímicas.[1]

Entre las aleaciones utilizadas en los procesos de generación de energía se encuentran el acero ferrítico ASTM A335 P92 (composición 9Cr-1Mo modificado), el cual debe su uso por los agregados de elementos aleantes como tungsteno (W) y boro (B) que contribuyen a mejorar las propiedades mecánicas como resistencia al Creep y resistencia a la corrosión a altas temperaturas [2].

Los avances en la investigación de la corrosión a alta temperatura comprenden estudios de los diferentes efectos que se pueden presentar según la composición de la mezcla de gases: oxidación, nitruración, vapor de agua, entre otros. No obstante, sobre esta aleación existen pocos estudios reportados que contemplen todos los efectos corrosivos antes mencionados, y que sean propios de una atmósfera de combustión típica de un horno de refinería.[2]

Por tal motivo se estudió el acero ASTM A335 P92 en una atmósfera similar a las generadas en la transformación y combustión de hidrocarburos de un horno de refinería (oxidación-nitruración continua) y vapor de agua, con temperaturas en la superficie de la aleación ferrítica entre 450°C y 550°C, con el fin de comprender los fenómenos corrosivos que ocasionan los daños en este acero utilizado en tubos para procesos de combustión en calderas.

1. ANTECEDENTES

El acero ferrítico P92 es un acero modificado de la familia de aleaciones 9Cr-1Mo, con la adición de elementos como tungsteno y boro que mejoran sus propiedades estructurales en la industria energética, reduciendo la frecuencia de fallas de su antecesor el P91[3]. La resistencia del acero a altas temperaturas aumenta con la adición de elementos aleantes, haciéndolos más susceptibles a la fragilidad por revenido y agrietamiento por ciclos de calentamiento. En general, los aceros con mayor contenido de cromo son más resistentes a la corrosión, además, los aceros ferríticos empleados en tubos de caldera han dado mejores resultados que los austeníticos [4].

El uso principal del acero P92 se encuentra en las líneas de vapor (líneas que llevan el vapor de la caldera o de la turbina de vapor), debido a que proporciona un buen equilibrio entre la resistencia al Creep y la resistencia a la corrosión a altas temperaturas. Estos aceros utilizados en aplicaciones a altas temperaturas han sido desarrollados para solucionar problemas mecánicos y de corrosión principalmente. Además, los aceros ferríticos con un 9-12 % en cromo, cumplen bien el primer requerimiento mecánico, aunque sufren cierto deterioro por oxidación [5].

La composición química del acero P92 en peso utilizada en este trabajo se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química del acero P92 (%peso)

Elemento	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo
Porcentaje	0.115	0.454	0.220	0.013	0.0033	9.14	0.4
Elemento	Ni	Al	V	Nb	W	N	B
Porcentaje	0.119	0.011	0.165	0.055	1.979	0.039	0.0022

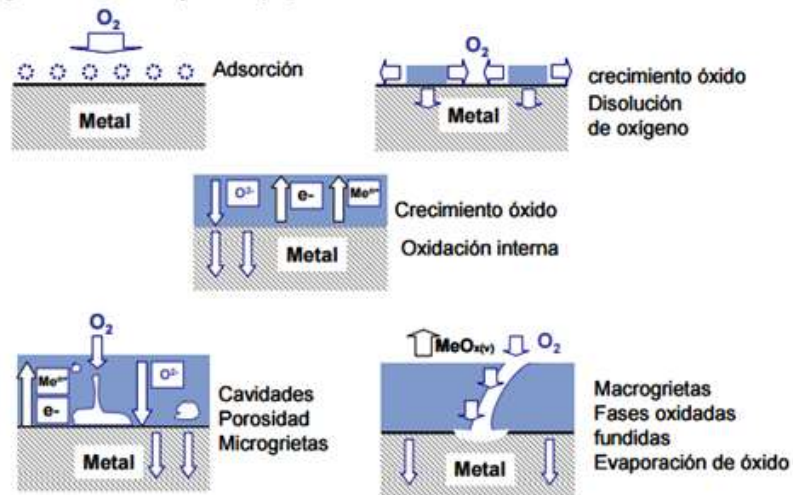
Fuente: TENARIS

El acero ASTM A335 P92 también es utilizado en calderas que queman carbón, donde se puede alcanzar una eficiencia de hasta 45% si los parámetros de vapor se incrementan hasta una presión de 300 bares y temperaturas entre 600 - 650 °C. A estas temperaturas, los aceros de baja aleación comúnmente usados y de resistencia más alta a la corrosión son de 1 o 2% Cr, pero debido a algunos problemas de termo fluencia se han venido utilizando los aceros 9% Cr, como el P9, P92 y el P91[6].

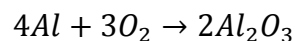
Se ha demostrado que a altas temperaturas, estos aceros se comportan muy bien en un ambiente de oxidación durante operación en atmósferas con aire. Sin embargo, se ha encontrado que los gases de combustión de las plantas que queman combustibles fósiles empleando un alto contenido de productos de combustión y vapor de agua, aumentan en mayor magnitud la velocidad de corrosión sobre los aceros 9% Cr en comparación con las producidas por una atmósfera seca [6].

En la Fig. 1 se muestra un esquema del mecanismo de formación de óxido en un proceso de oxidación por gases a elevada temperatura.

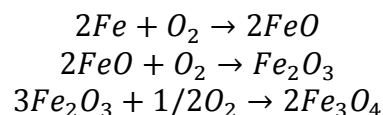
Figura 1. Mecanismo de formación de óxido en un proceso de oxidación por gases reproducida de la ref.[6].



“En la mayor parte de los metales no ferrosos y en algunos de los ferrosos se forma una capa homogénea de óxidos de los mismos, que auto-protecte al material evitando que continúe la oxidación como por ejemplo el aluminio” [7]:



“Sin embargo en aceros con mayor contenido de hierro, el fenómeno anterior no se efectúa, porque se produce una transformación de sus diferentes óxidos produciendo fracturas que permiten la continuación de la oxidación” [7]:



En un proceso de corrosión por gases, la primera etapa del mecanismo es la adsorción superficial de átomos de oxígeno. Los óxidos crecen hasta formar normalmente una capa homogénea sobre la superficie. Según la naturaleza y el espesor de esa capa de óxido formada, aportará un carácter más o menos protector al material. Durante el proceso de crecimiento de la capa de óxido, existe un flujo de electrones y cationes hacia la parte superior del óxido y uno inverso de átomos de oxígeno a través de la capa de óxido, pudiendo difundir en el metal [6].

Debido a las tensiones que se pueden producir durante el proceso de crecimiento del óxido, se forman grietas y micro cavidades, las cuales hacen modificar el mecanismo de crecimiento, haciendo que la superficie del metal esté de nuevo en contacto con el medio ambiente agresivo [6].

El efecto de los mecanismos de corrosión por oxidación y nitruración en atmósferas con vapor de agua a elevadas temperaturas en aleaciones, es un importante parámetro a estudiar en la selección de materiales para el campo de la generación de energía eléctrica mediante turbinas de vapor. Los componentes de las plantas térmicas están expuestos a la acción nociva del vapor de agua y mezclas vapor/aire a temperaturas que en condiciones de operación supercríticas superan los 650°C. La presencia de un 1% de vapor de agua puede incrementar en mayor proporción la presencia de oxidación. La formación de óxidos puede causar problemas en el funcionamiento de la planta térmica, como pueden ser la disminución de sección y oclusión de conducciones o el desprendimiento de óxidos, provocando problemas de erosión superficial [6].

En la mayoría de los casos, la oxidación domina la reacción de corrosión a altas temperaturas. Sin embargo, la nitruración puede tener lugar cuando las capas de óxido ya no proporcionan protección, acelerando la ruptura por corrosión por Creep. La nitruración interna tiende a aumentar el volumen de la aleación, lo que genera fragilización de la misma y la hace más propensa a la fractura. Algunos de los ambientes en los que favorecen la nitruración son N_2 , N_2-O_2 , N_2-H_2 y atmósferas de combustión [1].

“Bajo condiciones de oxidación-nitruración, las moléculas de nitrógeno penetran a través de las grietas y poros hasta alcanzar el metal debajo de las capas de óxido. La condición perfecta para ello es una baja concentración de oxígeno en el ambiente (ambiente reducido) y presencia de vapor de agua. Este tipo de corrosión se conoce también como corrosión interna” [1].

Entre los productos de corrosión generados por atmósferas con concentraciones altas de nitrógeno y temperaturas superiores a 537°C, es posible la formación de nitruros del metal base y del metal más selectivo a la oxidación para aleaciones Fe-Cr” [8].

Según la norma API 571, describe el daño por nitruración como una capa superficial dura y quebradiza que se desarrolla en algunas aleaciones debido a la exposición con corrientes de procesos a altas temperaturas que contienen niveles elevados de compuestos nitrogenados tales como amoniaco o cianuros, particularmente bajo condiciones reductoras [9].

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Estudiar el comportamiento del acero ASTM A335 P92 bajo una atmósfera oxidación-nitruración continua a altas temperaturas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar el efecto de la atmósfera de oxidación-nitruración continua y vapor de agua en el acero ASTM A335 P92 a altas temperaturas.
- Identificar los productos de corrosión para el acero ASTM A335 P92 en una atmósfera de oxidación-nitruración bajo el efecto de vapor de agua a altas temperaturas.
- Determinar la cinética del proceso de oxidación-nitruración, a partir de los valores experimentales obtenidos en el laboratorio.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental desarrollada en este trabajo de investigación se describe a continuación.

3.1. CARACTERIZACIÓN INICIAL

Para determinar la microestructura inicial del acero P92 (dimensiones de 20mm de largo, 15mm de ancho y 2mm de espesor) se prepararon las muestras superficialmente para el análisis por microscopía óptica según la norma ASTM E3-11[10], luego fueron atacada con solución VILELLA (100 ml etanol, 1g de ácido pícrico y 5 ml de HCl) según la norma ASTM E-407(33)[11] y el microscopio utilizado fue el Olympus BX41 a un aumento de 200x y 1000x.

3.2. DISEÑO EXPERIMENTAL

3.2.1. Determinación de variables. En las condiciones experimentales se tuvo en cuenta las variables de flujo másico (velocidad de gases), presión y temperatura. Todos los experimentos fueron desarrollados a presión atmosférica, manteniendo las condiciones reales de operación. La composición de la atmósfera utilizada fue 79.66 %N₂ - 1.92 % O₂ - 18.40 % H₂O (% molar). Además para este trabajo de investigación se planteó un flujo másico que correspondía a una velocidad dentro del rango reportado por Cala [12]; el flujo utilizado en la experimentación fue de 212.3 cm³/min. La presión de trabajo fue de una atmósfera y las temperaturas de 450°C y 550°C.

Los tiempos utilizados, se basaron en estudios realizados en aceros de la misma familia en procesos de altas temperaturas, donde se han reportado mínimo 1 hora y máximo 8000 horas [13]. En este caso se implementaron cinco tiempos de exposición distribuidos de la siguiente manera: 1, 20, 50, 100 y 200 horas, debido a que son representativos para ensayos de corrosión acelerado a escala de laboratorio, que permitieron determinar el comportamiento de la curva de ganancia de masa, similar a los seleccionados por Serna [5].

3.2.2. Montaje experimental. Siguiendo la norma ASTM G1[14], se realizó la preparación superficial de los cupones, desbastando con papel de carburo de silicio (número 180, 240, 360, 400 y 600) posteriormente se introdujeron en

acetona, llevándolos a un baño ultrasónico por 10 minutos para eliminar impurezas antes de colocar en el horno .

Se utilizó un horno horizontal adecuado con un reactor de forma tubular, hecho en acero inoxidable y una porta crisoles. El rango de operación es de 10 a 1000°C, con un controlador de temperatura cuya exactitud es de 5°C aproximadamente. El montaje experimental se desarrolló como se muestra en la Figura 2.

Figura 2. Esquema experimental.



En la Fig. 2 se presenta las partes del sistema del experimento, el cual consta de: Bala de Ar puro (1), Bala de N₂-O₂ (2), Válvula de seguridad (3, 4, 6), Flujómetro digital (5), Control de temperatura del burbujeador (7), Burbujeador (8), Cordón de calentamiento (9), Medidor de presión (10), Horno eléctrico (11), Control de temperatura del horno (12), Reactor de cupones (13).

Como se evidencia en la Fig. 2 y Tabla 2, al inicio del montaje se encontraba una entrada de argón al igual que la mezcla oxígeno-nitrógeno, las cuales eran controladas por válvulas de seguridad; las líneas de estos gases eran conducidas a un regulador de presión (de alta a media). El argón solo fue utilizado entre corridas para dejar inerte la atmósfera del horno.

Seguidamente se encontraba el flujómetro, el cual mostraba el flujo volumétrico utilizado. Luego una válvula de aguja, la cual tenía como principal función ajustar el flujo de trabajo. A continuación, se encontraba el burbujeador, en el cual se humidificaba la mezcla O_2-N_2 seca con el vapor de agua requerido. Posteriormente, se instaló un cordón de calentamiento en la línea de salida del burbujeador, con el objetivo de evitar la condensación del vapor de agua. Luego esta corriente de gases ingresaba a través de un horno eléctrico horizontal de reactor tubular calibrado a $450^\circ C$ y luego a $550^\circ C$, donde se puso en contacto con los cupones del acero P92. Finalmente, los gases salían a la atmósfera.

3.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS DESPUÉS DE LA EXPOSICIÓN A LA ATMÓSFERA

Con el fin de determinar los efectos del acero en la atmósfera de oxidación-nitruración con vapor de agua, se realizaron los siguientes ensayos para la caracterización de la superficie del acero por microscopía óptica y SEM-EDS:

3.3.1. Análisis metalográfico. Los cupones fueron preparados según la norma ASTM E3 11[10] y posteriormente atacadas con solución VILELLA según la norma ASTM E-407(33)[11]. Una vez pulidos los cupones se llevaron al microscopio óptico Olympus gx-71 y se realizó la toma de las respectivas micrografías a diferentes aumentos con el fin de revelar la microestructura del acero y observar si las zonas cercanas a la superficie sufrieron algún cambio.

3.3.2. Análisis de dureza y micro dureza. Se realizaron estas pruebas al acero antes de la exposición para determinar su dureza y micro dureza inicial, y posteriormente a la exposición del ambiente para analizar los cambios efectuados. La prueba de dureza fue realizada con el durómetro Rockwell-A (HRA), utilizando una carga de 60 kgf y micro-dureza con el durómetro Vickers (HV) con una carga de 50 gf.

3.3.3. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo- de energía dispersa (SEM-EDS). Para este análisis se caracterizaron las capas de óxido formadas sobre la superficie del sustrato del acero P92 y la composición de las capas presentes con electrones secundarios en el microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 650 FEG ambiental (ESEM).

3.3.4. Espectroscopia foto-electrónica de rayos x (XPS). Para la realización de esta técnica las muestras sin ninguna preparación inicial, se montaron sobre una

cinta conductora de carbono en porta muestras metálicas para el análisis. Los experimentos XPS se llevaron a cabo con la plataforma de caracterización de superficies XPS / ISS / UPS- A centeno construida por SPECS (Alemania). La plataforma está provista de un analizador de energía PHOIBOS 150 2D-DLD. Para las mediciones se utilizó una fuente de rayos X Al K α monocromatizada (FOCUS 500) operada a 200 W. La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 100 eV para los espectros generales y 60 eV para espectros de alta resolución. La compensación de carga superficial se controló con un Flood Gun (dispositivo FG 15/40-PS FG500) operado a 58 μ A y 2 eV.

3.4. ESTUDIO CINÉTICO

Conociendo las dimensiones de los cupones utilizados para la experimentación, al igual que sus masas antes y después de la exposición, fue posible obtener la variación de masa de los mismos, con lo cual se construyó la gráfica de ganancia de masa contra tiempo y se obtuvo la constante cinética. Los datos de ganancia de masa se muestran en el anexo A.

Las masas registradas para cada cupón, antes y después de los experimentos, se consiguieron a partir del promedio de tres datos registrados por la balanza gravimétrica.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se presenta a continuación los resultados obtenidos en el desarrollo experimental de acuerdo con la metodología propuesta.

4.1. ANÁLISIS METALGRÁFICO

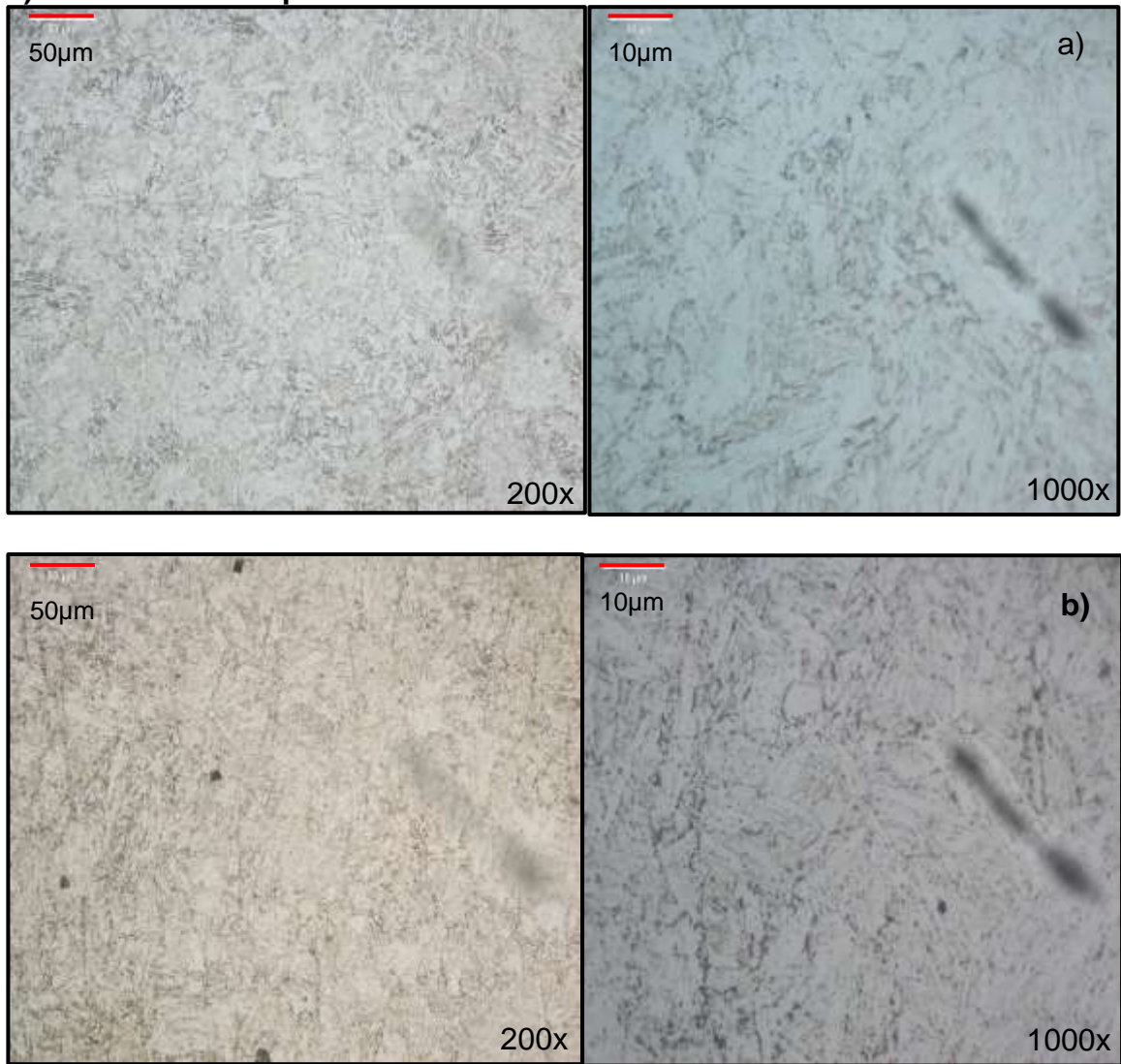
Teniendo en cuenta la composición química (ver Tabla 1) y mediante las metalografías tomadas a 200x y 1000x aumentos, para el acero P92 antes de la exposición al ambiente O₂-N₂-H₂O (Fig.3a) y después de un tiempo de exposición de 100 horas a 450 y 550°C (Fig. 3b y 3c), se observó que la microestructura inicial (ver Fig. 3a) era una matriz de ferrita con estructura martensítica.

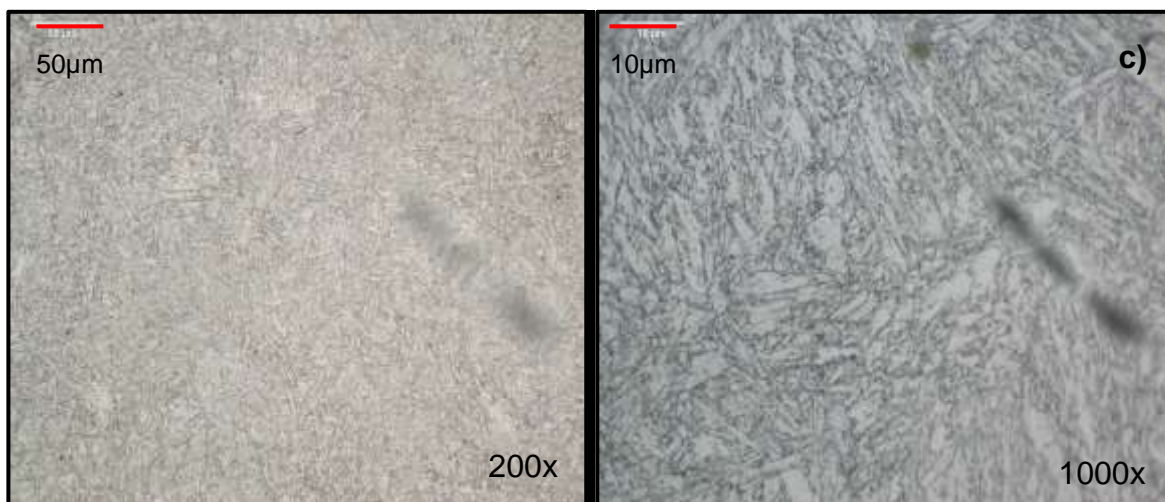
Después de exponer el acero P92 a 450°C las agujas de martensita fueron más definidas con forma de listones, además de presentarse precipitación de carburos. La formación de carburos se debió al contenido de elementos aleantes como W, Mo, Cr, V, Nb entre otros, que causan un incremento en la resistencia mecánica del acero y lo hace aplicable en usos a altas temperaturas [15],[16].

En las micrografías del acero expuesto a 550°C se presenta una estructura uniforme de grano fino de martensita revenida con una distribución homogénea de aumento en la precipitación de carburos. Una vez más las pequeñas adiciones de los elementos aleantes en el acero favorecen la formación de carburos (Nb, V) y carbonitruros finamente distribuidos, los cuales dependen en cuanto a su tamaño, distribución de la temperatura y tiempo de sostenimiento durante el tratamiento térmico [15], [16].

La resistencia de esta aleación en esta atmósfera se debe a factores como las finas partículas precipitadas de carburos M₂₃C₆ que nuclean en los carburos o nitruros de niobio Nb(C, N) que precipitan en primera instancia durante el tratamiento térmico. También el vanadio difunde en los carburos M₂₃C₆ y retarda su crecimiento durante la exposición a alta temperatura, precipitando en las interfaces de las agujas de martensita como V₄C₃. Esta fina distribución de carburos M₂₃C₆ por defecto de Nb y su crecimiento retardado por el efecto del V, proveen estabilidad micro estructural incrementando la resistencia del material por largos periodos de tiempo en la temperatura de servicio [17].

Figura 3. Micrografías del acero P92. a) Antes de la exposición a la atmósfera O₂-N₂-H₂O. b) Posterior a la exposición a la atmósfera durante 100h a 450°C. c) Posterior a la exposición a la atmósfera durante 100h a 550°C.





4.2. ANÁLISIS DE DUREZA Y MICRO-DUREZA

Se realizó el análisis de dureza y micro dureza del acero P92 antes y después de la exposición al ambiente de estudio durante los tiempos propuestos en las dos temperaturas citadas anteriormente, evidenciándose aumento leve en la dureza y un mayor aumento en la micro dureza (Tabla 2 y 3).

Tabla 2. Resultados de los análisis de dureza y micro-dureza a 450°C

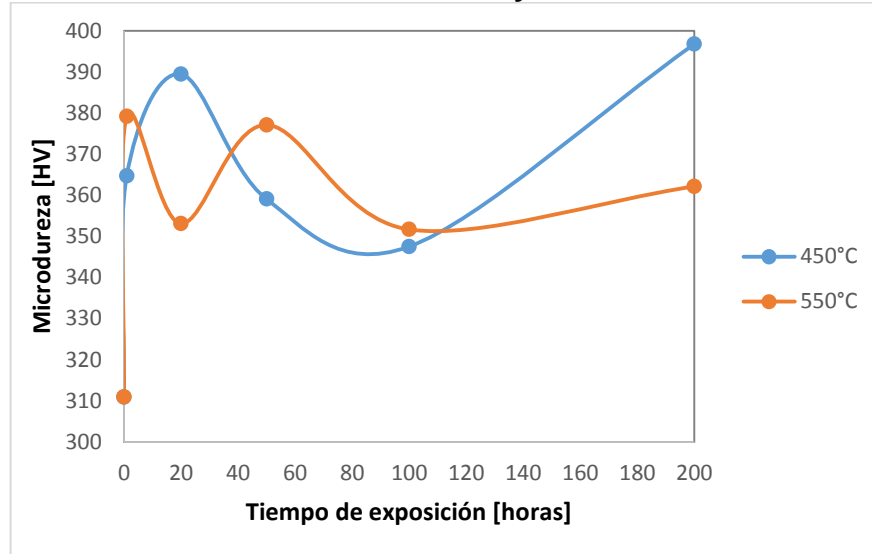
TIEMPO [horas]	INICIAL	1h	20h	50h	100h	200h
Dureza prom. [HRA]	60.2	59	60.5	61	61.5	61.5
Micro-dureza prom. [HV]	310.9	364.7	389.5	359.1	347.5	396.8

Tabla 3. Resultados de los análisis de dureza y micro-dureza a 550°C

TIEMPO [horas]	INICIAL	1h	20h	50h	100h	200h
Dureza prom. [HRA]	60.2	61	59.5	58.5	61.5	60.5
Micro-dureza prom. [HV]	310.9	379.2	353.1	377.1	351.7	362.2

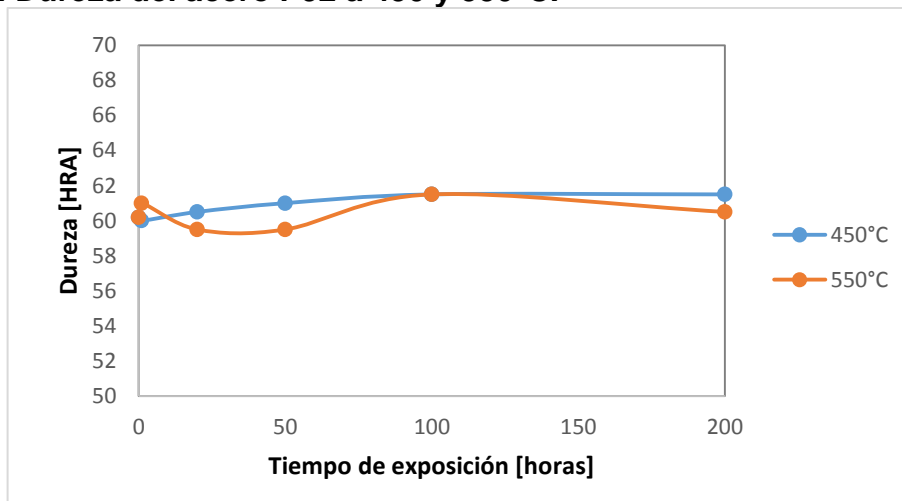
El aumento de la microdureza de los cupones en la Fig. 4 comparado con el valor inicial de la muestra, pudo deberse a un endurecimiento por precipitación o envejecimiento por una secuencia de transformaciones de fase que conduce a una dispersión uniforme de precipitados de tamaño fino en la matriz, dependiendo del tiempo de exposición y temperatura en la atmósfera, además de que estos carburos estabilizan la microestructura e interviene en la formación de capas de óxidos protectoras, [16], [18].

Figura 4. Micro-dureza del acero P92 a 450 y 550°C



En cuanto a la dureza en la Fig. 5, esta se mantuvo en promedio igual a la inicial para las pruebas a 450°C y 550°C. Este comportamiento se obtuvo debido a un endurecimiento secundario por efecto del revenido que tiende a ocurrir por las condiciones en que se encuentran las muestras dentro del horno en cuanto a temperatura y tiempo de exposición prolongado, y la presencia de los elementos aleantes como tungsteno (W), molibdeno (Mo) y vanadio (V), los cuales son formadores de carburos en los límites de grano, logrando una dureza similar a la de la condición inicial [16].

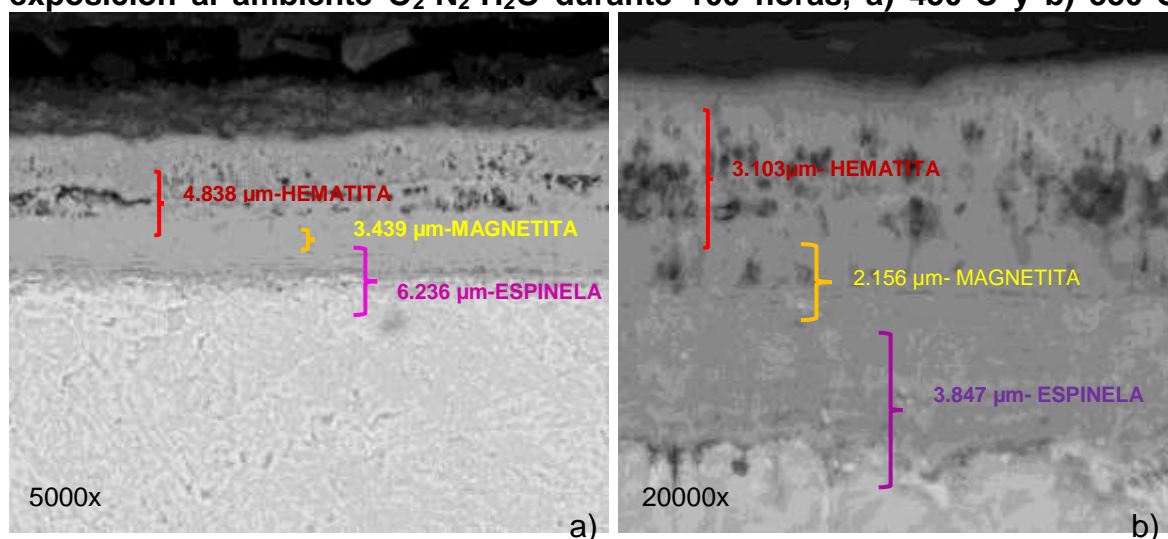
Figura 5. Dureza del acero P92 a 450 y 550°C.



4.3. ANALISIS DE MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO- DE ENERGÍA DISPERSA (SEM-EDS).

4.3.1. Espesor de las capas de óxido formadas. Se evidenció la presencia de tres capas sobre la superficie del acero P92 luego de un tiempo de exposición a 100 horas en la atmósfera O₂-N₂-H₂O a 450 y 550°C. El espesor de dichas capas se observa en la Fig. 6.

Figura 6. Capas formadas sobre la superficie del acero P92 luego de la exposición al ambiente O₂-N₂-H₂O durante 100 horas, a) 450°C y b) 550°C.



Se pudo observar que a 100 horas de exposición a la atmósfera de estudio en ambas temperaturas, las capas formadas adyacentes al sustrato metálico están bien definidas y adheridas sobre la estructura del material, y la presencia de vacíos en la interface de la capa externa y la capa intermedia, los cuales son indicios del efecto del vapor de agua, debido a que el oxígeno interactuó con la superficie formando capas de óxidos con hierro difundido en la superficie del acero y luego avanzó hacia el interior formando otras capas de óxidos ricos en cromo [19].

También se revisó en un punto aleatorio sobre cada capa formada el espesor conseguido, para tener una idea de las dimensiones de las capas formadas. Sin embargo esto no comprueba la relación entre la temperatura, tiempo de exposición y velocidad de corrosión.

4.3.2. Análisis del EDS. En las figuras 7 y 8 se observan los espectros de EDS (con su respectiva tabla de composición elemental en porcentajes másicos y porcentajes atómicos en el anexo B) y el perfil de corte del acero P92 obtenidos de la muestra a 100 horas a 450 y 550 °C, las cuales recoge las características representativas de todas las muestras obtenidas debido a que a este tiempo se sigue manteniendo un buen comportamiento de las capas formadas al aumentar el tiempo de exposición.

Fue posible determinar la presencia de Fe y O en las capas formadas sobre el sustrato metálico, además de pequeñas cantidades de Si, Mn, W y Mo en la capa interna formada adyacente a la superficie del acero P92 y en mayor proporción la presencia de Cr.

Las imágenes presentan tres zonas: una externa, una intermedia y otra adyacente a la matriz metálica. En la Fig. 6a y 6b se determina los compuestos que conforman cada capa según los resultados arrojados por EDS y otros autores, donde la capa externa está compuesta por hematita (Fe_2O_3), la capa intermedia por magnetita (Fe_3O_4) y la capa interna en contacto con el sustrato metálico compuesta por una espinela de hierro-cromo ($\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$) mas (FeO) [4], [5], [20], [21].

También se presentó la aparición de pequeños poros en el límite entre la capa externa y la atmósfera oxidante y en el límite con la capa intermedia, lugar donde se encuentra la hematita y la magnetita. En la capa externa se facilita el transporte de oxígeno y/o inter-difusión con el Fe hacia el interior del acero debido a que son capas ricas en óxido de hierro. Esto se debe a que el hierro tiene dos niveles de valencia, en donde la estructura del óxido determina el carácter fisicoquímico de la superficie [22].

En el límite de la capa adyacente interna metal/óxido, hay una zona más compacta y uniforme, la cual, según el perfil de concentración indicó que es rica en óxido de cromo y wustita (FeO). Con el avance del frente de oxidación, el óxido de cromo, producto de la oxidación interna, se transforma y junto con el hierro forma la espinela por su carácter estable[23].

Figura 7. Análisis por EDS del acero P92 a 100 horas y 450°C. a) Capa externa en contacto con la atmósfera, b) capa intermedia y c) capa interna en contacto con el metal base.

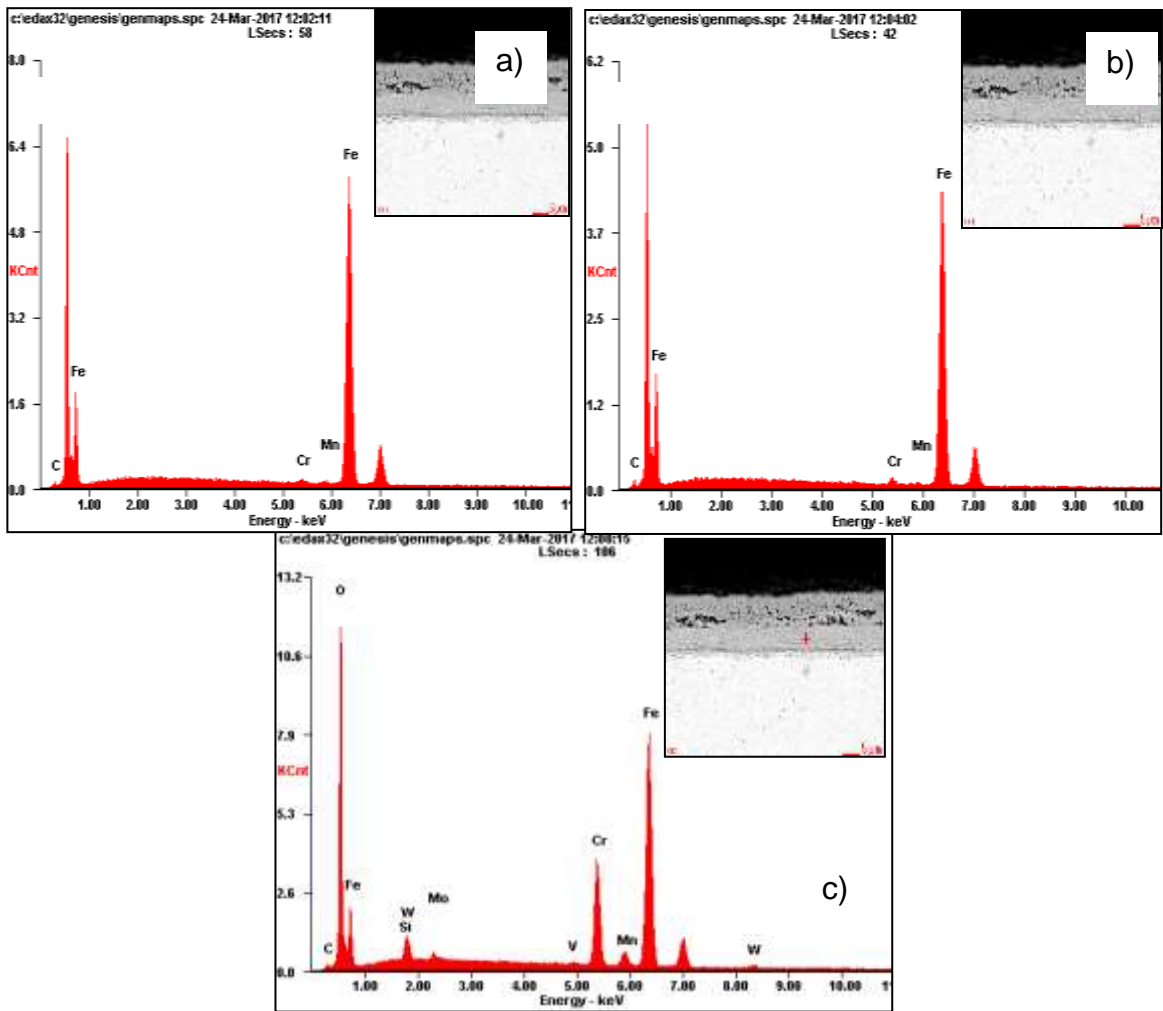
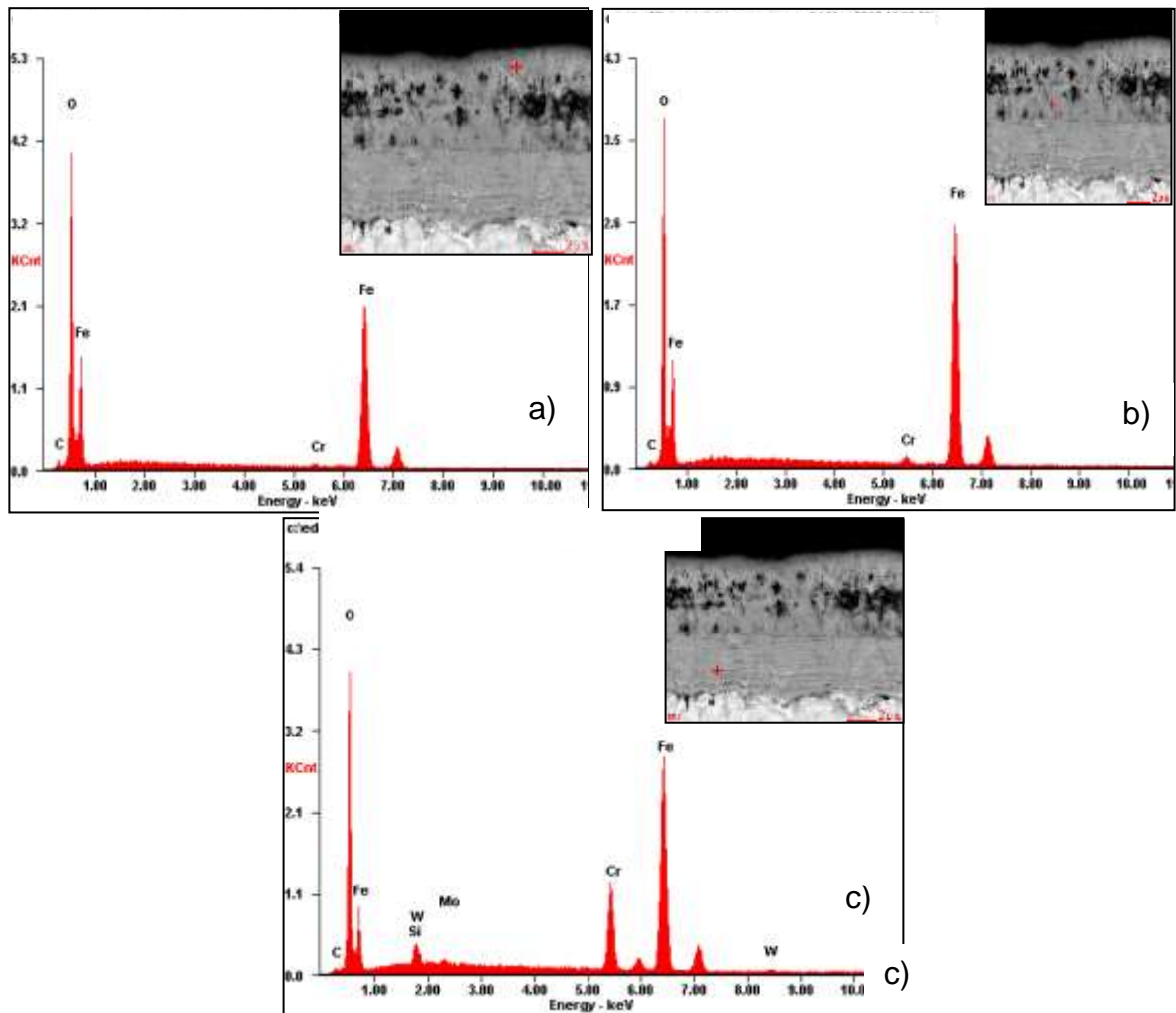


Figura 8. Análisis de EDS del acero P92 a 100 horas y 550°C. a) Capa externa en contacto con la atmósfera, b) capa intermedia y c) capa intermedia en contacto con el metal base.



4.4. ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA FOTO-ELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

Por medio de la técnica de XPS se pudo analizar la composición elemental y porcentaje en peso de las primeras capas de la superficie de las muestras, debido a que allí es donde se evidencia en mayor proporción el efecto del vapor de agua y el deterioro de las capas que se han formado después de la exposición a 100 horas en la atmósfera $O_2-N_2-H_2O$.

4.4.1. Análisis de la composición elemental y porcentaje en peso. Se determinó el análisis para 100 horas a 450 550°C (Tabla 4), Los elementos analizados fueron escogidos por ser los más representativos en el acero y poder comparar con los datos registrados por medio del análisis de EDS.

Tabla 4. Porcentaje elemental a 100 horas, 450 y 550°C.

Elemento	450°C_Wt%	550°C_Wt%
O	25.44	22.799
Cr	2.4670	4.7805
N	0.6038	0.05850
Mo	1.4999	4.4601
Fe	32.666	30.599

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos por EDS, se ratifica la presencia en mayor proporción del oxígeno, cromo, nitrógeno, molibdeno y hierro. Teniendo en cuenta que el acero P92 contiene un 0.039% en peso inicialmente, corrobora que si aumenta el contenido de nitrógeno en la superficie.

4.4.2. Análisis de compuestos obtenidos por XPS. Teniendo en cuenta los niveles de energía atómica de cada elemento encontrados por XPS a 450 y 550°C, y realizado los análisis para los tiempos de exposición de 100 horas, se presentaron los siguientes resultados teniendo en cuenta el Handbook de XPS [24] y el programa simplified que contiene el software del equipo:

OXÍGENO: Se encuentra con nivel atómico 1s y según la energía de unión se determinó la presencia de óxidos metálicos, SiO₂, y Al₂O₃.

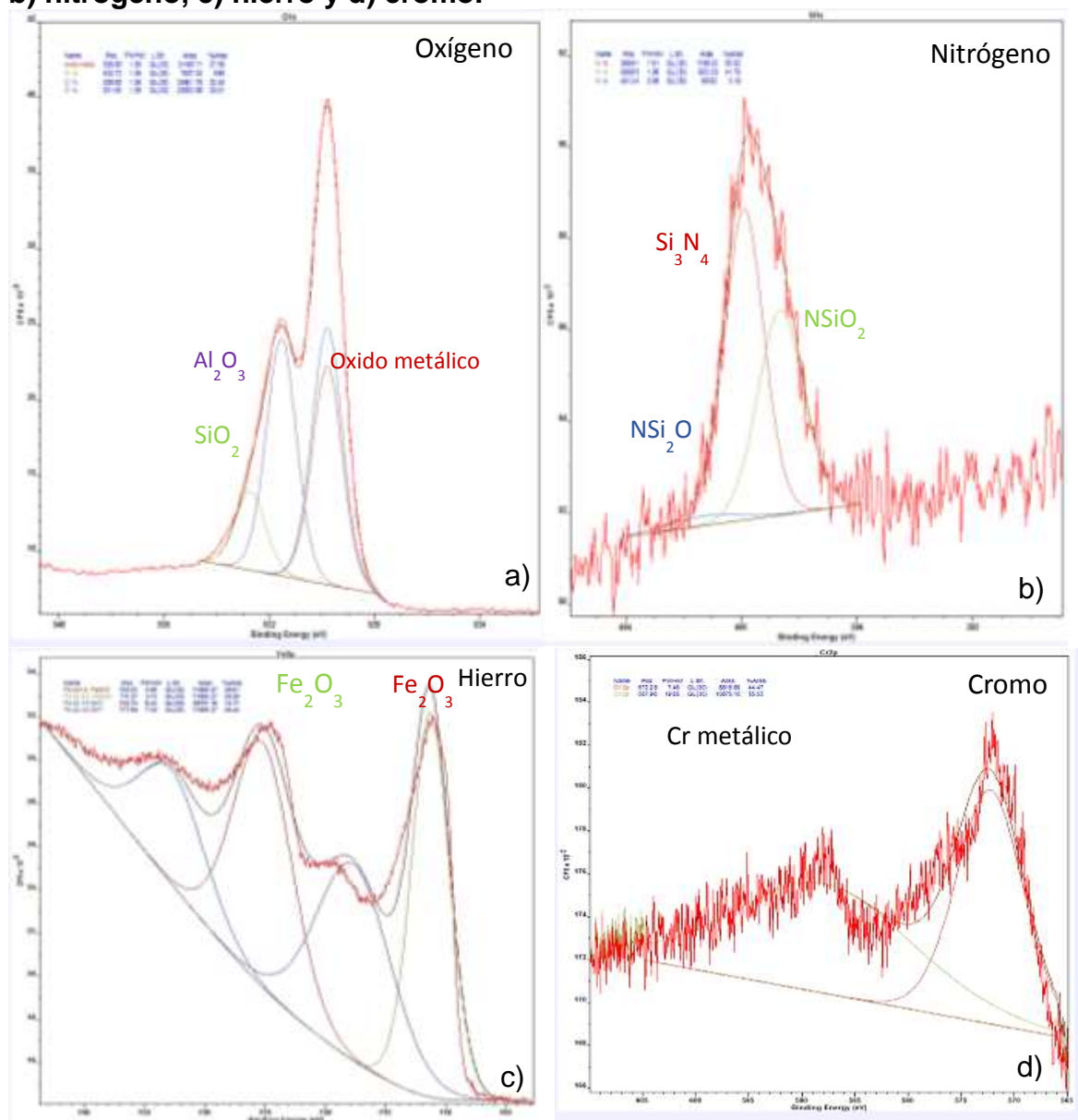
NITRÓGENO: El nivel atómico es 1s y según la energía de unión, señala la presencia de nitruros metálicos, NSi₂O, NSiO₂ y Si₃N₄.

CROMO: El nivel atómico es de 2p y se superpone fuertemente con picos de Auger de Zn LMM, que es muy frecuente en muestras de acero. En presencia de altas concentraciones de zinc, puede ser difícil asignar la energía química del cromo usando la región Cr 2p, debido a la fuerte superposición con la región Zn LMM Auger. El pico de Cr 2p tiene componentes de spin-órbita. Por lo cual se pudo determinar la presencia de cromo metálico, pero no los óxidos presentes en el acero P92.

HIERRO: El nivel atómico es 2p y tiende a solaparse fuertemente con picos de línea de Auger Ni LMM. Se presenta hierro metálico y Fe_2O_3 con spines de orbita significativamente divididos.

A continuación, se presenta en las Fig. 9, los espectros de alta resolución de los elementos analizados para el tiempo de exposición a 100 horas en temperaturas de 450 y 550 °C, de donde se obtuvieron los análisis descritos anteriormente.

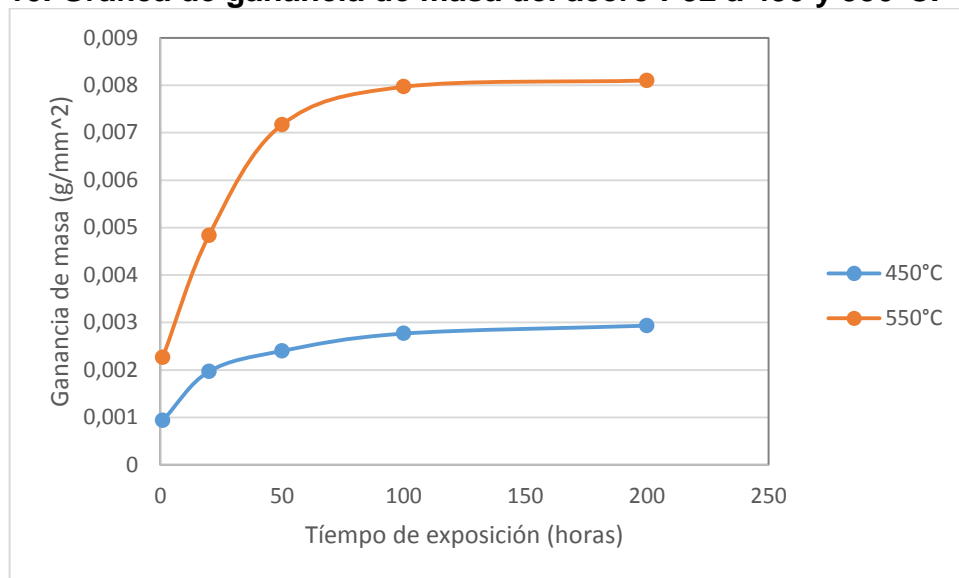
Figura 9. Espectro de alta resolución por XPS de los elementos a) oxígeno, b) nitrógeno, c) hierro y d) cromo.



4.5. ESTUDIO CINÉTICO

Para evaluar la velocidad de corrosión del acero ASTM P92 en presencia de una atmósfera de oxígeno-nitrógeno y vapor de agua, se analizaron las curvas obtenidas por ganancia de masa en función del tiempo respecto a las temperaturas de exposición. Los datos registrados para determinar la velocidad de corrosión expresados en ganancia de masa por unidad de área (g/mm^2), en las respectivas temperaturas y tiempos de exposición se muestran en el anexo A.

Figura 10. Gráfica de ganancia de masa del acero P92 a 450 y 550°C.



4.5.1. Análisis de la ganancia de masa respecto al tiempo. En la Fig. 10, se presenta la ganancia de masa del acero P92 para los diferentes tiempos de exposición en el proceso de oxidación-nitruración continua a temperaturas de 450 y 550°C. La cinética de crecimiento de los productos de corrosión para las anteriores temperaturas se comportó según la ley de crecimiento parabólico, de acuerdo con un proceso controlado por difusión en el estado sólido, el cual deja en evidencia que las capas formadas sobre el acero P92 son estables y de carácter protector en las temperaturas de estudio. Además ratifica que a mayor temperatura tiende a aumentar la velocidad de corrosión debido a que la ganancia de masa es mayor a 550°C comparada con la ganada a 450°C [21].

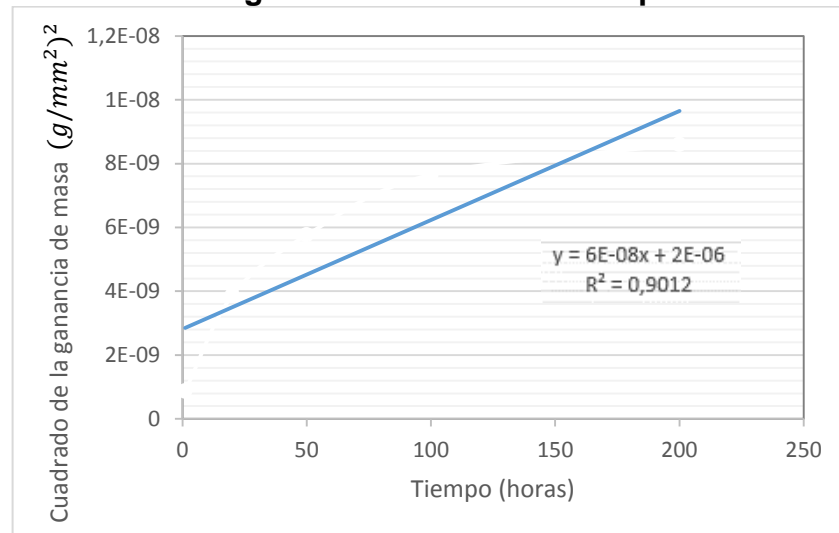
4.5.2 Constante cinética de la velocidad de corrosión. Para calcular la constante cinética se tuvo en cuenta la ecuación del modelo parabólico de la ley cinética:

$$x^2 = kt + c \quad (1)$$

X^2 = Cuadrado de la ganancia de masa
 k = Constante de velocidad
 t = Temperatura
 c = Constante de ajuste de la ecuación

En las Fig. 11 y 12, se observa el cuadrado de la ganancia de masa respecto al tiempo de exposición, donde se determinó que el modelo que mejor se adaptaba al ajuste de las curvas de la ganancia de masa para 450 y 550°C, era el parabólico, por consiguiente se generó la regresión lineal para determinar las ecuaciones de la ley de velocidad, tal y como proceden otros autores, como Swaminathan en su estudio de oxidación [25].

Figura 11. Cuadrado de la ganancia de masa vs tiempo a 450°C

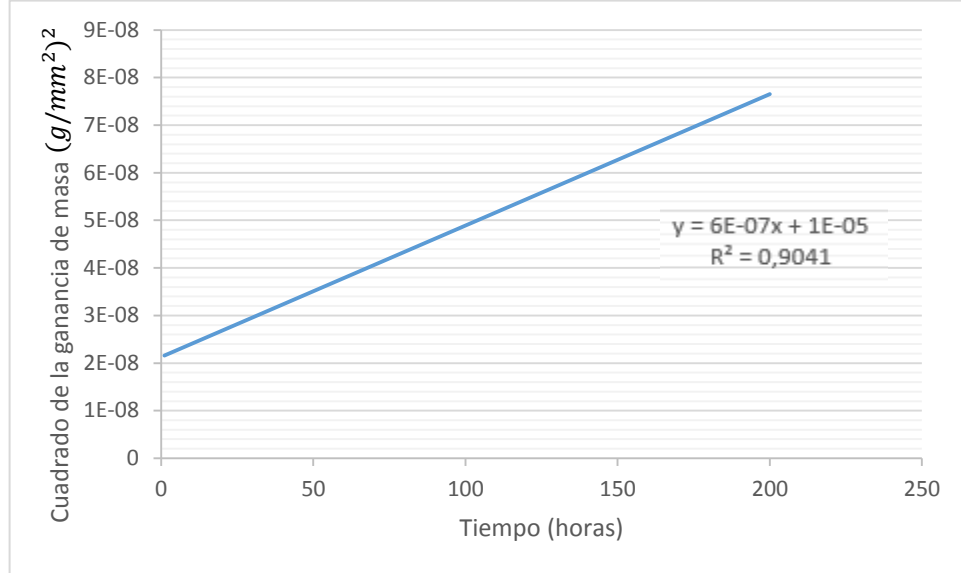


La ecuación correspondiente al comportamiento parabólico para 450°C es la siguiente:

$$x^2 = 6x10^{-8}t + 2x10^{-6}$$

Cuya constante cinética de corrosión correspondiente fue de $k_p = 6x10^{-8} \text{ g}^2 \text{ mm}^{-4} \text{ h}^{-1}$

Figura 12. Cuadrado de la ganancia de masa vs tiempo a 550°C



La ecuación correspondiente al comportamiento parabólico es la siguiente:

$$x^2 = 6x10^{-07}t + 1x10^{-05}$$

Cuya constante cinética de corrosión correspondiente fue $k_p = 6x10^{-07} \text{ g}^2 \text{ mm}^{-4} \text{ h}^{-1}$

Las constantes cinéticas obtenidas resultan inferiores a las reportadas por Ehlers [26] a 650°C, como era de esperar, para un ambiente oxidante similar, compuesto de N_2 -1%vol O_2 -(2-7%vol) H_2O .

Además, se pudo evidenciar un buen comportamiento del acero ASTM A335 P92 al aumentar el tiempo de exposición en la atmósfera estudiada, debido a las bajas velocidades de oxidación presentadas, igualmente se aprecia la relación directa entre la velocidad de oxidación y la temperatura en las dos constantes cinéticas mostradas anteriormente a 450 y 550 °C.

5. CONCLUSIONES

Fue posible analizar el efecto de la atmósfera de oxidación-nitruración continua en el acero ASTM A335 P92, resultante de los productos de combustión de una mezcla modelo de la refinería de Barrancabermeja. Entre los resultados obtenidos se encuentra los siguientes:

- La exposición del acero P92 a temperaturas de 450 y 550°C no mostraron cambios microestructurales severos con la presencia de una estructura martensítica revenida, además de la poca variación de la microdureza indicando la estabilidad de sus propiedades a altas temperaturas por efecto de los elementos aleantes como W, Nb, V, Mo que contribuyen a la precipitación de carburos en los límites de grano.
- Se evidenció por SEM la formación de capas de óxido protectoras en la superficie del material, el cual mantiene en buen estado las propiedades en servicio de este acero a estas temperaturas y tiempo de trabajo.
- Los resultados obtenidos de EDS y XPS muestran congruencia entre los productos de corrosión identificados en el acero P92 entre los cuales se encuentran la hematita (Fe_2O_3), nitruros, óxidos de silicio, óxidos de hierro y molibdeno.
- La cinética del proceso de oxidación-nitruración demostró un comportamiento con tendencia parabólica, evidenciándose la relación directa entre la velocidad de oxidación y la temperatura en las dos constantes cinéticas encontradas para 450 y 550 °C.

6. RECOMENDACIONES

- Utilizar técnicas alternas como DRX, que permitan obtener resultados con más detalle de los productos de corrosión formados en la estructura del material.
- Evaluar el acero a temperaturas más altas y mayores tiempos de exposición para evidenciar mejor los efectos de la atmósfera de oxidación-nitruración y vapor de agua.

REFERENCIAS

- [1] G. Y. LAI, *High-Temperature corrosion and materials applications*. ASM international, 2007.
- [2] L. Gil de Fuentes, "Corrosión en la industria del petróleo y el uso de tecnologías de recubrimientos como alternativa de protección," p. 2, 2013.
- [3] G.-Z. Ju, W.-Z. Wu, and S.-H. Dai, "Failure of 9Cr-1Mo tubes in a feed furnace of dehydrogenation unit," *Elsevier Sci. Ltd.*, vol. 74, no. 1997, pp. 199–204, 1998.
- [4] J. A. SERNA Gil and W. Afandor Díaz, "Aceros ferríticos cromo molibdeno," Instituto Colombiano del Petróleo, 1999.
- [5] J. A. SERNA, "Oxidación, Carburación y Sulfidación de aleaciones ferríticas Fe-0-Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750 C," UIS, 2003.
- [6] F. J. PEREZ T., M. P. HIERRO DE BENGUA, and J. A. TRILLEROS Villaverde, "Efecto de elementos reactivos en recubrimientos base aluminio de hierro mediante 'CDV-FBR' para aplicaciones en turbinas supercríticas," Universidad Complutense de Madrid, 2008.
- [7] J. Schafer, "OXIDACIÓN Y CORROSIÓN."
- [8] O. M. CALA PARRA, "Determinación de un índice de eficiencia energética para los procesos de combustión de los gases de refinería," UIS, 2014.
- [9] API, *Damage Mechanisms Affecting fixed Equipment in the Refining Industry RP 571*, no. April 2011. 2011.
- [10] ASTM, "E3-11 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens 1," *ASTM Copyright.*, vol. i, no. Reapproved 2015, pp. 1–12, 2011.
- [11] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, "E407-07 Standard Practice for Microetching Metals and Alloys." pp. 1–22, 2015.
- [12] O. M. CALA, L. MERIÑO, V. KAFAROV, and J. SAAVEDRA, "Efecto de la composición del gas de refinería sobre las características del proceso de combustión," *Univ. Medellín*, no. 23, p. 11, Oct. 2013.
- [13] F. Rouillard and T. Furukawa, "Corrosion of 9-12Cr ferritic-martensitic steels in high-temperature CO₂," *Corros. Sci.*, no. January, 2015.
- [14] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, "Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens-G1," vol. 90, no. Reapproved, pp. 1–7, 2011.
- [15] P. J. ENNIS, A. ZIELINSKA-Lipiec, O. WACHTER, and A. CZYRSKA-Filemonowicz, "Microstructural stability and creep rupture strength of the martensitic steel P92 for advanced power plant," *Acta Mater.*, vol. 45, no. 12, pp. 4901–4907, Dec. 1997.
- [16] A. GIRALDO VALENCIA, *Tecnología del tratamiento térmico de los metales*. 2009.
- [17] V. SIKKA, C. WARD, and K. Thomas, "Ferritic steels for high temperature applications," *ASM Int., Metals Park*. Tennessee, pp. 65–84.

- [18] D. R. Askeland and P. P. Phulé, "Ciencia e ingeniería de los materiales." p. 1003, 2004.
- [19] N. qiang Zhang, Z. liang Zhu, H. Xu, X. ping Mao, and J. Li, "Oxidation of ferritic and ferritic-martensitic steels in flowing and static supercritical water," *Corros. Sci.*, vol. 103, pp. 124–131, 2016.
- [20] E. A. ALVAREZ CORTES and D. de J. INFANZON CARDENAS, "Oxidación isotérmica y cíclica del acero ASTM A335 P92 a alta temperatura," UIS, 2009.
- [21] A. J. DENNY, *Principles and Prevention of Corrosion*, Segunda. Rio de janeiro: simon & prentice Asia.
- [22] J. L. Marulanda, S. I. Castañeda, and F. J. Perez, "Estudio de microestructura y composición de la oxidación en vapor a 700 y 750c de los aceros austeníticos AISI 304, 316 y 317," *Rev. Fac. Ing.*, no. 67, pp. 98–111, 2013.
- [23] Y. S. Barón, G. Navas, and A. Ruiz, "Mecanismo de Oxidación de un Acero 1.25Cr-0.5Mo wt% en Aire a 600°C," *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.*, vol. 30, no. 1, pp. 40–45, 2010.
- [24] et al Moulder, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.pdf*. physical electronics, 1995.
- [25] D. NEMOJON, A. TOVAR, L. MERIÑO, and K. VIATCHESLAV, "Diseño Experimental Y Simulación De La Corrosión a Alta Temperatura De Los Aceros Astm a335 (P5) Y Aisi 304 Ocasionada Por La Combustión De Mezclas De Gases Utilizado En Hornos De La Refinería De Barrancabermeja." UIS, bucaramanga, p. 93, 2015.
- [26] J. EHLERS *et al.*, "Enhanced oxidation of the 9%Cr steel P91 in water vapour containing environments," *Corros. Sci.*, vol. 48, no. 11, pp. 3428–3454, 2006.

BIBLIOGRAFÍA

ALVAREZ CORTES Eivin. Amaury. y INFANZON CARDENAS, Danaies de Jesús. Oxidación isotérmica y cíclica del acero ASTM A335 P92 a alta temperatura, UIS, 2009.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment In The Refining Industry Rp 571, No. April 2011. 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard specification for seamless ferritic alloy-steel pipe for high-temperature service. A335-06, ASTM Stand. Iron Steel prod. Steel-piping, tubing, fit., vol. 1, pp. 214-223, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. E3-11 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens 1, ASTM Copyright., vol. i, no. Reapproved 2015, pp. 1–12, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, E407-07 Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. pp. 1–22, 2015.

ASKELAND, Donald R. and PHULÉ P. P., Ciencia e ingeniería de los materiales. p. 1003, 2004.

BARÓN, Y.S, NAVAS G. y RUIZ, A. Mecanismo de Oxidación de un Acero 1.25Cr-0.5Mo wt% en Aire a 600°C, Rev. Latinoam. Metal. y Mater., vol. 30, no. 1, pp. 40–45, 2010.

CALA PARRA, Oscar. Determinación de un índice de eficiencia energética para los procesos de combustión de los gases de refinería, UIS, 2014.

CALA PARRA, Oscar, et al. Efecto de la composición del gas de refinería sobre las características del proceso de combustión, Univ. Medellín, no. 23, p. 11, Oct. 2013.

CHEN. G, et al. Effects of initial crack positions and load levels on creep failure behavior in P92 steel welded joint, *Eng. Fail. Anal.*, vol. 47, no. PA, pp. 56–66, 2015

DENNY, Jhones. Principles and Prevention of Corrosion, Segunda edición. Departamento de Química e Ingeniería Metalúrgica. Universidad de Nevada, Reno. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ 07458. 1996. p399-436 ISBN 0-13-359993-0.

DURAN SANCHEZ, J.A. y SARMIENTO, C. A. "Evaluación de la corrosión de un acero ASTM A335 P92 en sales fundidas por medio del método gravimétrico". UIS, 2009.

EHLERS J, *et al*, Enhanced oxidation of the 9%Cr steel P91 in water vapour containing environments, *Corros. Sci.*, vol. 48, no. 11, pp. 3428–3454, 2006.

ENG, J, *et al*. X-ray photoelectron spectroscopy of nitromethane adsorption products on Si(100): A model for N 1 core-level shifts in silicon oxynitride films, *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 4, pp. 1963–1968, 2004.

ENNIS, P.J. A, *et al*. Microstructural stability and creep rupture strength of the martensitic steel P92 for advanced power plant," *ACTA Mater.*, vol. 45, no. 12, pp. 4901–4907, Dec. 1997.

FERNANDEZ, P; LAPEÑA, J. and B, F. "Corrosion of high chromium ferritic/martensitic steels in high temperature water", 2000.

GARCIA, Elizabeth, *et al*. Micro dureza de la superlación Ni (N-90 manufacturada por pulvimetalurgia. Universidad autónoma metropolitana. Departamento de materiales, México. 2013. ISSN: 07188706.

GIL DE FUENTES, Linda. Corrosión en la industria del petróleo y el uso de tecnologías de recubrimientos como alternativa de protección, p. 2, 2013.

GIRALDO VALENCIA, Asdrubal, Tecnología del tratamiento térmico de los metales. 2009.

GUO-ZHONG, Ju; WANG-ZHOU, Wu AND SHU-HO, Dai, Failure of 9Cr-1Mo tubes in a feed furnace of dehydrogenation unit, Elsevier Sci. Ltd., vol. 74, no. 1997, pp. 199–204, 1998.

HUENERT, D, SHULZ, W. AND KRANZMANN, A. Corrosion of steels in H₂O-CO₂ atmospheres at temperatures between 500°C and 700°C, 2008.

LAI, George. Y. High-Temperature corrosion and materials applications. ASM international, 2007.

LEE, C., *et al*. Reduction of nitrogen oxide emission of a medium- pressure boiler by fuel control. Vol. 6, no. 2, pp. 123-133, 2006.

MARTINEZ, A *et al*. Oxidación en alta temperatura. Técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión. pp. 1-68, 2002.

MARULANDA, Jose. Luddey; CASTAÑEDA, S. Isaac y Perez, Francisco Javier. Estudio de microestructura y composición de la oxidación en vapor a 700 y 750c de los aceros austeníticos AISI 304, 316 y 317, Rev. Fac. Ing., no. 67, pp. 98–111, 2013.

MOLINA, L. Estudio avanzado de corrosion, pp. 1-106, 2011.

MOULDER, et al. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.pdf. physical electronics, 1995

NEMOJON, D., TOVAR, A. y MERIÑO, L. diseño experimental y simulación de la corrosión a alta temperatura de los aceros ASTM A335 (P5) y AISI 304 ocasionada por la combustión de mezclas de gases utilizado en hornos de la refinera de Barrancabermeja. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2015.

ONG, P. Phonon-energy-coupling- enhancement effect and its applications, University of Kentucky doctoral dissertations, Lexington, 2008.

PEÑA, D. Y., et al. Corrosión a temperatura alta del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado P91, en atmosferas simuladas oxidantes-carburantes, revista de metalurgia, vol. 48, no.2, Bucaramanga, pp 97-106, 2012.

PEREZ, Francisco Javier; HIERRO DE BENGOA, María Pilar and TRILLEROS, Juan Antonio. Efecto de elementos reactivos en recubrimientos base aluminio de hierro mediante 'CDV-FBR' para aplicaciones en turbinas supercríticas, Universidad Complutense de Madrid, 2008.

PEREZ RODRÍGUEZ, Jessica, et al. Oxidación a alta temperatura de un acero ASTM A335 P92 en contacto con una mezcla de sales de K₂SO₄-NaCl. Ing y desarrollo, vol. 3461, p. 20, 2016.

PIERRE, Robert. Corrosion Engineering Principles and practice, vol. 1. New York: Mc Graw Hill, 1998.

QIANG, N., et al. Oxidation of ferritic and ferritic-martensitic steels in flowing and static supercritical water. Corros. Sci., vol. 103, pp. 124-132, 2016.

ROUILLARD, F. and Furukawa, T. Corrosion of 9-12Cr ferritic-martensitic steels in high-temperature CO₂, Corros. Sci., no. January, 2015.

SANCHEZ, A. EDDINDG, E. and MONDRAGÓN F. Procesos para la captura de CO₂. Emision de oxidos de nitrogeno y de azufre durante la oxi-combustion de un carbonizado, Rev. La academia colombiana de ciencias exactas, fisicas y nat., vol. 36, no. 138, pp. 115-123, 2012.

SAUNDERS, S., MONTEIRO, M. and RIZZO, F. the oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmosphere containing water vapour: a review, *prog. mater. sci.*, vol. 53, no. 5, pp, 775-837, 2008.

SERNA GIL, Jose Aníbal. y AFANADOR, Wilson. Aceros ferriticos cromo molibdeno, Instituto Colombiano del Petróleo, 1999.

SERNA GIL, Jose. Aníbal. Oxidación, Carburación y Sulfidación de aleaciones ferriticas Fe-0-Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750°C, UIS, 2003.

SCHAFFER AGUILAR, Julio Alberto. Oxidación y corrosión. [en línea] recuperado en 5-04-17. disponible en: <http://biblio3.url.edu.gt/Libros/2013/cml/6-Oxidacion.pdf>

SIKKA, Vinod et al. Modified 9Cr-1Mo steel – An improved alloy for steam generator application. In: KHARE, A. Ferritic steels for High temperature applications. Ohio: ASM, 1983. Citado por: KLUEH, R. and SWINDEMAN, R. Mechanical properties of a Modified 2¼Cr-1Mo steel for pressure vessel applications: ORLN-5995. Tennessee: Oak Ridge National Laboratory, December 1993. p. 32

XAUBET, M. N; DANON C. A. and RAMOS, C. P. Characterization of ASTM A335 P92 steel in continuous cooling cycles. No. 1, p.13.

YOSHIZAWA, M, et al. Effect of precipitates on long-term creep deformation properties of P92 and P122 type advanced ferritic steels for USC power plants, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 510, pp. 162–168, 2009.

ZAKI, Ahmad. Principles of corrosion engineering and corrosion control, no. September. USA: Elsevier science & technology books, 2006.

ANEXOS

Anexo A. GANANCIA DE MASA DE LOS CUPONES VARIANDO TIEMPO Y TEMPERATURA

Masas registradas para cada probeta 1 h de exposición

TEMPERATURA	450°C		550°C	
CUPÓN 1	Inicial [g]	Final [g]	Inicial [g]	Final [g]
1	2.1886	2.1893	2.1216	2.1222
2	2.1886	2.1898	2.1215	2.1219
3	2.1886	2.1895	2.1214	2.1221
PROMEDIO	2.18860	2.18953	2.12150	2.12207
GANANCIA DE MASA [g]:				
		0.00093		0.00057
CUPÓN 2	Inicial [g]	Final [g]	Inicial [g]	Final [g]
1	2.1816	2.1815	2.1547	2.1569
2	2.1816	2.182	2.1548	2.1570
3	2.1813	2.1817	2.1547	2.1571
PROMEDIO	2.18150	2.18173	2.15473	2.1570
GANANCIA DE MASA [g]:				
		0.00023		0.00227

Masas registradas para cada probeta 20 h de exposición

TEMPERATURA	450°C		550°C	
CUPON 1	Inicial [g]	Final [g]	Inicial [g]	Final [g]
	2.1429	2.1450	2.222	2.2261
	2.1429	2.1451	2.222	2.2262
	2.1434	2.1450	2.2221	2.2262
Promedio:	2.14307	2.14503	2.2221	2.22617
GANANCIA DE MASA [g]:				
		0.001966		0.00407
CUPON 2	Inicial [g]	Final [g]	Inicial [g]	Final [g]
1	2.2031	2.2032	2.1711	2.1765
2	2.2031	2.2034	2.1711	2.1756
3	2.2028	2.2035	2.1711	2.1757

Promedio:	2.2030	2.20337	2.1711	2.17593
GANANCIA DE MASA [g]:				
	0.00037	0.00483		

Masas registradas para cada probeta 50 h de exposición

TEMPERATURA	450°C		550°C	
CUPON 1	Inicial [g]	Final [g]	Inicial [g]	Final [g]
1	2.2241	2.2264	2.1607	2.1642
2	2.2241	2.2266	2.1606	2.1641
3	2.2241	2.2265	2.1608	2.1644
Promedio:	2.22410	2.22650	2.16070	2.16423
GANANCIA DE MASA [g]:				
	0.00240	0.00353		
CUPON 2	Inicial [g]	Final [g]	Inicial [g]	Final [g]
1	2.1557	2.1569	2.151	2.1583
2	2.1557	2.1567	2.1511	2.1581
3	2.1557	2.1567	2.151	2.1582
Promedio:	2.15570	2.15677	2.15103	2.15820
GANANCIA DE MASA [g]:				
	0.00107	0.00717		

Masas registradas para cada probeta 100 h de exposición

TEMPERATURA	450°C		550°C	
CUPON 1	Inicial [g]	Final [g]	Inicial [g]	Final [g]
1	2.1421	2.1449	2.1725	2.1764
2	2.1419	2.1437	2.172	2.1768
3	2.1418	2.1448	2.172	2.1766
Promedio:	2.14193	2.14469	2.17217	2.17660
GANANCIA DE MASA [g]:				
	0.00276	0.00443		
CUPON 2	Inicial [g]	Final [g]	Inicial [g]	Final [g]
1	2.1677	2.1717	2.0542	2.0618
2	2.1679	2.1713	2.0538	2.0618
3	2.1679	2.1706	2.0538	2.0621
Promedio:	2.16783	2.17120	2.05393	2.0619

GANANCIA DE MASA [g]:	0.00337	0.00797
------------------------------	----------------	----------------

Masas registradas para cada probeta 200 h de exposición

TEMPERATURA	450°C		550°C	
CUPON 1	Inicial [g]	Final [g]	Inicial [g]	Final [g]
1	2.1983	2.2013	2.1225	2.1331
2	2.1986	2.2014	2.1228	2.1326
3	2.1983	2.2013	2.1227	2.1326
Promedio:	2.19840	2.20133	2.12267	2.13277
GANANCIA DE MASA [g]:				
	0.00293		0.01010	
CUPON 2	Inicial [g]	Final [g]	Inicial [g]	Final [g]
1	2.2325	2.2357	2.2085	2.2168
2	2.2328	2.2356	2.2089	2.2169
3	2.2325	2.2356	2.2089	2.2169
Promedio:	2.23260	2.23563	2.20877	2.2169
GANANCIA DE MASA [g]:				
	0.00303		0.00810	

Anexo B. RESULTADOS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA POR ANÁLISIS DE EDS

NITRIDACIÓN_450°C_100h_1

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
CK	00.94	02.71
OK	22.84	49.71
CrK	00.57	00.38
MnK	00.71	00.45
FeK	74.95	46.74
Matrix	Correction	ZAF

NITRIDACIÓN_450°C_100h_2

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
CK	01.71	04.81
OK	23.51	49.78
CrK	00.88	00.58
MnK	00.53	00.32
FeK	73.38	44.51
Matrix	Correction	ZAF

NITRIDACIÓN_450°C_100h_3

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
CK	00.98	02.88
OK	22.86	50.28
SiK	00.45	00.56
MoL	00.80	00.29
VK	00.28	00.20
CrK	15.14	10.25
MnK	00.25	00.16
FeK	54.80	34.53
WL	04.43	00.85
Matrix	Correction	ZAF

NITRIDACIÓN_550°C_100h_1

Element	Wt%	At%
CK	02.50	06.16
OK	31.87	59.00
CrK	00.76	00.43
FeK	64.88	34.41
Matrix	Correction	ZAF

NITRIDACIÓN_550°C_100h_2

Element	Wt%	At%
CK	01.34	03.76
OK	24.42	51.41
CrK	01.15	00.75
FeK	73.09	44.08
Matrix	Correction	ZAF

NITRIDACIÓN_550°C_100h_3

Element	Wt%	At%
CK	01.04	03.02
OK	23.58	51.35
SiK	00.55	00.68
MoL	00.92	00.33
CrK	13.86	09.29
FeK	55.15	34.40
WL	04.90	00.93
Matrix	Correction	ZAF

anexo C. DUREZA Y MICRODUREZA ANTES Y DESPUES DE LAS PROBETAS

ANTES

ENSAYOS	PRUEBA 1	PRUEBA 2	PROMEDIO
DUREZA [HRA] (60kg)	60.2	60.2	60.2
MICRODUREZA [VK] (50gf)	310.7	311.1	310.9

DESPUES

MICRODUREZA CUPONES A 450°C

TIEMPO	cupones	prueba 1	prueba 2	prueba 3	promedio
INICIAL	0		310.7	311.1	310.9
1h	1	380	369.4	344.8	364.733333
20h	20	385.5	383.6	399.3	389.466667
50h	50	378.2	354.3	344.8	359.1
100h	100	356	359.3	327.3	347.533333
200h	200	395.5	392.9	401.9	396.766667

MICRODUREZA CUPONES A 550°C

TIEMPO	cupones	prueba 1	prueba 2	prueba 3	promedio
INICIAL	0		310.7	311.1	310.9
1h	1	366.5	388.6	382.4	379.2
20h	20	354.9	350.1	354.3	353.1
50h	50	383.6	381.2	366.5	377.1
100h	100	353.3	346.4	355.4	351.7
200h	200	360.5	367.2	358.8	362.2