

**ESTUDIO DEL EFECTO CORROSIVO DE UNA ATMÓSFERA DE
COMBUSTIÓN DE O₂-N₂-CO₂-H₂O DERIVADA DE UNA MEZCLA DE GASES
DE REFINERÍA A ALTAS TEMPERATURAS SOBRE ACERO ASTM A335 P91.**

JESSICA MAYERLY AGUILAR RODRIGUEZ

JUAN CAMILO CHAPARRO RUIZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2018

**ESTUDIO DEL EFECTO CORROSIVO DE UNA ATMÓSFERA DE
COMBUSTIÓN DE O₂-N₂-CO₂-H₂O DERIVADA DE UNA MEZCLA DE GASES
DE REFINERÍA A ALTAS TEMPERATURAS SOBRE ACERO ASTM A335 P91.**

JESSICA MAYERLY AGUILAR RODRIGUEZ

JUAN CAMILO CHAPARRO RUIZ

Trabajo de grado para obtener el título de Ingeniero Químico

Director:

Ph.D. VIATCHESLAV V. KAFAROV

Co-Director:

M.Sc. ANIBAL ALVIZ MEZA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2018

Dedicatoria

*A **Dios** por Su sabiduría, Su respaldo y Su fidelidad, por llevarme siempre a correr una milla más con la certeza del cumplimiento de cada una de sus promesas.*

*A mí amado **Jesús** por su amor inagotable, por eliminar todo temor y acompañarme dándome la fuerza y la victoria en cada batalla.*

*A mi padre **Saúl Aguilar** por confiar en mí, por darme las alas para volar y estar allí para impulsar cada uno de mis vuelos. Gracias por cada una de las lágrimas derramadas en cada despedida y en cada llamada, ¡valen oro!*

*A mi madre **Luz Marina Rodríguez** por ser mi más fiel amiga. Gracias amor mío por tener siempre los consejos más sabios que podré recibir y el mejor hombro en el cual podré apoyarme. Gracias por cada una de las oraciones que aún haces por mí.*

*A mi hermana **Jenny Aguilar** por ser ese ejemplo de perseverancia, mi hermosa ingeniera hemos hecho nuestro sueño realidad.*

*A mis hermosos sobrinos **Esteban** y **Mariana** por ser una motivación más, siempre querré acompañar cada uno de sus pasos en la vida.*

A mi alma mater: siempre será un orgullo hacer parte de tan grande familia, de tan gran nombre y de tan grande escuela.

*A mi compañero de tesis **Juan Camilo Chaparro** por su paciencia y apoyo, por cada discusión que trajo formación y buenas experiencias
¡gracias!*

Jessica Aguilar Rodríguez

DEDICATORÍA

Primero, quiero agradecerle a Dios por darme la vida, la inteligencia, la sabiduría y la oportunidad de culminar con éxito mi formación como profesional.

A mis padres Manuel Antonio Chaparro Gonzales y Catalina Ruiz Bonilla por su esfuerzo y dedicación, por siempre estar conmigo en las buenas y en las malas, también agradecerles porque siempre me inculcaron buenos valores para ser una persona de bien. A mi padre darle un motivo más de alegría y quiero que se sienta orgulloso de los hijos que tiene. A mi madre por su apoyo incondicional y porque siempre ha querido lo mejor para nosotros.

A mi abuelita Eva Marina Gonzales quiero agradecerle inmensamente por acompañarme en todo momento, por ser mi mejor amiga, por sus oraciones y por sus consejos que me da todos los días.

A mis hermanos del alma Alejandro y Paula por su ejemplo, consejos y por acompañarme en este proceso.

A mi sobrina Isabella “mi Amorchi” por brindarme ese cariño y ese amor tan natural.

A mis Abuelos Manuel, Alberto y Catalina por sus consejos.

A mi tío Edgar por ser siempre mi alcahueta, mi confidente, por sus consejos, por todo lo que me ha brindado y porque siempre ha confiado en mis capacidades y en el potencial que tengo.

A mi tío Javier por siempre acompañarme en lo que más amo jugar al Fútbol, porque siempre estuvo a mi lado apoyándome para que cada día pudiera cumplir mis metas y a pesar de las adversidades saldremos adelante.

A mis tíos, primos y a todas las demás personas que aportaron un granito de arena para mi formación como profesional muchas GRACIAS!!!

Por último, quiero agradecerle a mi compañera de Tesis Jessica Aguilar que después de tantos percances logramos terminar la Tesis.

Juan Camilo Chaparro Ruiz

Tabla de contenido

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1 MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE.....	15
1.1 GENERALIDADES DEL ACERO FERRÍTICO ASTM A335 P91	15
1.2 CORROSIÓN CONTINUA A ALTA TEMPERATURA SOBRE EL ACERO P91	15
Oxidación.....	16
Nitridación.....	16
Carburización.....	17
Efecto del vapor de agua	17
1.3 CINÉTICA DE CORROSIÓN	18
1.4 TERMODINÁMICA DE CORROSIÓN	19
2 OBJETIVOS.....	21
2.1 OBJETIVO GENERAL.....	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
3 METODOLÓGICA.....	22
FASE1: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	22
FASE 2: OBTENCIÓN DE LA ATMÓSFERA DE ESTUDIO, CONDICIONES Y VARIABLES DE OPERACIÓN.....	23
FASE 3: SIMULACIÓN DE LOS PRODUCTOS TEÓRICOS DE CORROSIÓN....	24
FASE 4: DISEÑO EXPERIMENTAL	24
FASE 5: EXPERIMENTACIÓN.....	26
FASE 6: CARACTERIZACIÓN DE LOS CUPONES.....	26
FASE 7: ESTUDIO CINÉTICO.....	27
FASE 8: ANÁLISIS DE DUREZA, MICRO DUREZA Y METALOGRAFICO	27
FASE 9: REPORTE FINAL.....	28
4 RESULTADOS Y ANÁLISIS	28
4.1 ANÁLISIS PRODUCTOS TEÓRICOS DE COMBUSTIÓN	28
4.2 ESTUDIO TERMODINÁMICO	29
4.3 ANÁLISIS RESULTADOS DE DIFRACCIÓN POR RAYOS X (DRX)....	30
4.4 ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)..	32
4.5 ANÁLISIS CINÉTICO.....	36
4.6 ANÁLISIS METALOGRAFICO.....	41
4.7 ANÁLISIS DE DUREZA Y MICRO DUREZA	42
5 CONCLUSIONES	44
6 RECOMENDACIONES.....	46
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47
BIBLIOGRAFÍA.....	49
ANEXOS 52	

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. METODOLÓGICA DEL PROYECTO	22
FIGURA 2. MONTAJE DEL DISEÑO EXPERIMENTAL UTILIZADO EN EL LABORATORIO.....	24
FIGURA 3. ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE LAS FASES CRISTALINAS PRESENTES EN LA SUPERFICIE METÁLICA DEL ACERO P91, LUEGO DE 100 H DE EXPOSICIÓN A 550°C EN UNA ATMÓSFERA DE O ₂ -N ₂ -CO ₂ -H ₂ O.	31
FIGURA 4. ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE LAS FASES CRISTALINAS PRESENTES EN LA SUPERFICIE METÁLICA DEL ACERO P91, LUEGO DE 100 H DE EXPOSICIÓN A 650°C EN UNA ATMÓSFERA DE O ₂ -N ₂ -CO ₂ -H ₂ O.	32
FIGURA 5. IMÁGENES DE MEB TOMADAS A LOS CUPONES DE ACERO P91, EXPUESTOS A LA ATMÓSFERA DE O ₂ -N ₂ -CO ₂ -H ₂ O DURANTE 100H. A) 550°C (500x) B) 650°C (500x).	33
FIGURA 6. COMPOSICIÓN ELEMENTAL DE LAS CAPAS DE ÓXIDO FORMADAS A 550°C:	34
FIGURA 7. COMPOSICIÓN ELEMENTAL DE LAS CAPAS DE ÓXIDO FORMADAS A 650°C.	34
FIGURA 8. CONCENTRACIÓN ELEMENTAL DE LA FORMACIÓN DE CAPAS DE ÓXIDOS PARA 550°C.....	35
FIGURA 9. CONCENTRACIÓN ELEMENTAL DE LA FORMACIÓN DE CAPAS DE ÓXIDOS PARA 650°C.....	36
FIGURA 10. COMPORTAMIENTO GANANCIA DE MASA POR UNIDAD DE ÁREA.	37
FIGURA 11. VELOCIDAD DE CORROSIÓN	38
FIGURA 12. COMPORTAMIENTO CINÉTICO.....	39

LISTA DE TABLAS

TABLA 1. COMPOSICIÓN DEL ACERO P91 (%PESO)	15
TABLA 2. LEYES CINÉTICAS DE CORROSIÓN	18
TABLA 3. COMPOSICIONES DE LOS GASES DE COMBUSTIÓN.....	28
TABLA 4. COMPOSICIONES DE LA MEZCLA DE GAS UTILIZADO.....	29
TABLA 5. COMPOSICIÓN DE GASES SECOS	29
TABLA 6. PRODUCTOS DE CORROSIÓN EN EQUILIBRIO TERMODINÁMICO A 550°C	30
TABLA 7. PRODUCTOS DE CORROSIÓN EN EQUILIBRIO TERMODINÁMICO A 650°C	30
TABLA 8. FASES CRISTALINAS PARA LA MUESTRA DE 100H A 550°C.	31
TABLA 9. CONSTANTES CINÉTICAS DE CORROSIÓN	40
TABLA 10. RESULTADOS FINALES DE DUREZA Y MICRO-DUREZA A MUESTRA DE 100H DE EXPOSICIÓN A 550 Y 650°C.	43

LISTA ANEXOS

ANEXO A. ANÁLISIS MEZCLA MODELO DE LA REFINERÍA	52
ANEXO B. INSPECCIÓN POR TERMOGRAFÍA DEL HORNO H1304 DE LA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA	53
ANEXO C. PESO DE LOS CUPONES DE ACERO P91 Y LA GANANCIA DE MASA TRAS LA EXPERIMENTACIÓN.	56
ANEXO D. MEDICIÓN DE DUREZA Y MICRODUREZA PARA CUPONES DE ACERO P91 DURANTE 100H DE EXPOSICIÓN.	61
ANEXO E. GASES DE COMBUSTIÓN.....	62
ANEXO F. RESULTADOS DE SEM-EDS PARA LAS CAPAS FORMADAS SOBRE EL ACERO P91 A 550 °C Y 650°C.....	65
ANEXO G. CINÉTICA DE CORROSIÓN.	68
ANEXO H. DIAGRAMA HIERRO- CARBONO.....	70

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DEL EFECTO CORROSIVO DE UNA ATMÓSFERA DE COMBUSTIÓN DE O₂-N₂-CO₂-H₂O DERIVADA DE UNA MEZCLA DE GASES DE REFINERÍA A ALTAS TEMPERATURAS SOBRE ACERO ASTM A335 P91.*

AUTOR: Aguilar Rodríguez Jessica Mayerly **

Chaparro Ruiz Juan Camilo **

PALABRAS CLAVE: Efectos corrosivos, acero ASTM A335 P91, corrosión a altas temperaturas.

DESCRIPCIÓN: el acero P91 es una de las aleaciones de mayor uso en los equipos de refinería, debido a sus buenas propiedades. Sin embargo, este puede verse afectado por los ambientes y temperaturas a las cuales se ve sometido. Uno de los fenómenos de corrosión que más afecta a este acero es la carburización, de allí surge la necesidad de estudiar las condiciones que fomenten el deterioro del material; actualmente COLCIENCIAS desarrolla un macro proyecto en basa a estos fenómenos, dónde se ha estudiado con distintas atmósferas. En este trabajo se buscó estudiar el acero P91 expuesto en una atmósfera de O₂-N₂-CO₂-H₂O a 550°C y 650°C durante sus primeras 100h de exposición. Los resultados evidenciaron la formación de dos capas de óxidos formados principalmente por hematita y magnetita. Previamente se realizó una simulación que permitió corroborar los datos experimentales, no se presentaron carburos. El comportamiento cinético se aproximó mayoritariamente a la ley parabólica, que corresponde al crecimiento característico de compuestos protectores que se forman a partir de procesos que son controlados por la difusión en el estado sólido y cuya velocidad de corrosión decrece con el aumento de las capas de óxidos formadas. Esto se verificó con ayuda de análisis de MEB y DRX, los datos experimentales fueron coherentes con los datos teóricos de la simulación.

* Trabajo de grado

** Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería Química. Director M. Sc, Ph.D. Viatcheslav V. Kafarov Ingeniería Química. Codirector M. Sc Aníbal Alviz Meza Ingeniería Química.

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF THE CORROSIVE EFFECT OF AN O₂-N₂-CO₂-H₂O COMBUSTION ATMOSPHERE DERIVED FROM A REFINERY GAS MIXTURE AT HIGH STEEL TEMPERATURES ASTM A335 P91. *

AUTHORS: Aguilar Rodríguez Jessica Mayerly **
Chaparro Ruiz Juan Camilo **

KEY WORDS: Corrosive effects, steel ASTM A335 P91, corrosion at high temperatures.

DESCRIPTION: P91 steel is one of the most commonly used alloys in refinery equipment, due to its good properties. However, the environments and temperatures to which it is subjected can affect this. One of the corrosion phenomena that most affects this steel is carburization, hence the need to study the conditions that encourage the deterioration of the material; currently COLCIENCIAS develops a macro project based on these phenomena, where it has been studied with different atmospheres. In this work, we sought to study P91 steel exposed in an atmosphere of O₂-N₂-CO₂-H₂O at 550 ° C and 650 ° C during its first 100h exposure.

The results showed the formation of two layers of oxides formed mainly by hematite and magnetite. Previously, simulations were carried out to corroborate the experimental data, in both no carbides were present. The kinetic behavior approached mainly to the parabolic law, which corresponds to the characteristic growth of protective compounds that formed from processes that are controlled by diffusion in the solid state and whose corrosion rate decreases with the increase of oxide layers formed. This was verified with the help of MEB and DRX analysis; the experimental data were consistent with the theoretical data of the simulation.

* Degree project

** Faculty of Physical-Chemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director M. Sc, Ph.D. Viatcheslav V. Kafarov, Doctor of technical Sciences. Co-director: Aníbal Alviz Meza Master in Chemical Engineering.

INTRODUCCIÓN

El acero ferrítico ASTM A335 P91 (P91), es una de las aleaciones de uso típico en la fabricación de calentadores, turbinas, hornos y calderas, lo que lo convierte, en un material de uso común en los procesos industriales [1].

Sin embargo, el acero P91 puede verse afectado a causa de la acción de ambientes gaseosos complejos; pues al ser utilizado a altas temperaturas como en el proceso de combustión de un horno de refinería, es posible encontrar la participación de distintos fenómenos de corrosión (según sea la composición de gases de la mezcla); fenómenos como: oxidación, carburización, sulfidación y en menor proporción nitrificación [2].

La presencia de estos fenómenos de corrosión afecta el material de tal forma que generan la pérdida de eficiencia, la deformación en la estructura y la presencia de grietas [3]. Estudios evidencian que el mayor porcentaje de fallas reportadas a nivel industrial están relacionadas con la carburización; presentando un porcentaje de fallas del 28% para carburización y el resto para otros tipos de corrosión [4]. Por esta razón, en la actualidad se ha buscado mitigar las consecuencias negativas que sufre el acero P91, por eso es necesario conocer las condiciones extremas o que conllevan a los defectos sobre este material; para ello se han realizado estudios con distintas atmósferas y temperaturas de trabajo, buscando mostrar los defectos que crean cada uno de estos fenómenos.

Por estas razones, COLCIENCIAS desarrolló un macroproyecto en el cual se ha venido estudiando diferentes atmósferas, basado en la simulación de un proceso de combustión de la refinería de Barrancabermeja; algunas de las atmósferas estudiadas han sido oxidación, carburización, oxidación-nitrificación, oxidación-sulfidación. El presente proyecto tiene como objetivo estudiar cómo actúan los fenómenos corrosivos que se pueden dar en un ambiente de $O_2-N_2-CO_2-H_2O$ sobre el acero P91 y a su vez, la comprensión de estos fenómenos contribuye a un mejor proceso de combustión y permite generar materiales propicios para tales condiciones.

1 MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

1.1 GENERALIDADES DEL ACERO FERRÍTICO ASTM A335 P91

Las plantas industriales operan a altas temperaturas y presiones para incrementar la eficiencia de los procesos, lo cual hace del acero P91 una solución técnica y económicamente atractiva a otros materiales [5].

El acero ferrítico P91 pertenece al grupo de aleaciones Cr-Mo modificado y presenta buenas propiedades mecánicas como alta resistencia al *creep* por encima de 550°C, buena resistencia a la corrosión y al agrietamiento en ambientes acuosos y gaseosos [5].

Tabla 1. Composición del acero P91 (%Peso)

%Mo	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Ni
0.989	0.106	0.768	0.316	0.013	0.003	0.013
%Cr	%V	%Nb	%Al	%N	%Fe	
8.439	0.024	0.008	0.006	0.015	88.807	

Fuente: TENARIS

1.2 CORROSIÓN CONTINUA A ALTA TEMPERATURA SOBRE EL ACERO P91

La corrosión a altas temperaturas es una forma de corrosión que no requiere la presencia de un electrolito líquido. En la mayor parte de los ambientes industriales, la oxidación a menudo participa en las reacciones a alta temperatura, independientemente del modo predominante de corrosión. Las aleaciones a menudo dependen de la reacción de oxidación para desarrollar una capa protectora que resista los ataques de corrosión tales como carburización, sulfidación, nitridación y otras formas de ataque a altas temperaturas [6].

En general, los mecanismos de corrosión vienen determinados por los productos de corrosión dominantes más abundantes. A continuación, se explica los posibles efectos que podemos encontrar en una atmósfera de combustión de O₂-N₂-CO₂-H₂O.

Oxidación

La oxidación es la principal consecuencia de la corrosión a causa de altas temperaturas, este fenómeno favorece la resistencia de algunas aleaciones y metales, pues forma una capa de óxido rica en hierro y cromo cuya función es proteger la estructura del material y así proporcionar resistencia a la corrosión [6].

Respecto al tema de oxidación en un ambiente multicomponente de O_2 - CO_2 - CO - N_2 a 550, 650°C sobre acero P91, reporto una capa de óxido dúplex; compuesta de una capa externa rica en óxidos de hierro y una interna rica en óxidos de cromo [7].

En un ambiente seco de O_2 y húmedo de O_2 - H_2O a 600, 700, 800°C sobre el acero P91, obtuvo en el ambiente seco, capas protectoras de óxidos de hierro y cromo, mientras que, en el ambiente húmedo, hubo formación de capas de óxidos no protectoras, ocasionando un aumento en el espesor de las capas formadas [8].

Nitridación

La nitridación puede presentarse tanto de forma superficial como interna. La nitridación superficial se da cuando la actividad de oxígeno en el ambiente es bajo, mientras que la nitridación interna tiene lugar cuando la capa de óxido no proporciona protección; debido a la presencia del efecto vapor de agua, el cual genera desprendimiento de las capas de óxido, haciendo que las moléculas de nitrógeno se difundan hacia el interior de la aleación. Por otro lado, la nitridación tiende a aumentar el volumen de las capas formadas sobre la aleación, lo que genera fragilización de estas capas y las hace más propensa a la fractura [6].

En estudios se ha evidenciado las consecuencias de la nitridación sobre acero P91. Se reportó la formación de una capa de óxido dúplex, con la presencia de compuestos de nitruro Fe, en una atmósfera de O_2 - N_2 - H_2O a 650 y 750°C [9]. También reportaron la formación de capas de óxidos, sin la presencia de nitruros, en un ambiente de O_2 - N_2 a 450°C. Entonces es claro que el vapor de agua sobre la estructura fomenta la aparición de nitruros [10].

Carburización

La carburización puede ocurrir cuando los metales son expuestos a monóxido de carbono, metano, etano y otros hidrocarburos a temperaturas elevadas. Existen dos tipos de carburización: la carburización interna, que se da cuando el carbono se combina principalmente con Cr, Nb, W, Mo presentes en la aleación, dando lugar a carburos internos. La carburización superficial, se debe a la inclusión de carbono en la superficie de la capa de óxido, formando carburos con los elementos de mayor difusión en las capas, como lo es el caso de la cementita [6].

En ambiente de CO-CO₂-H₂-CH₄ a 500 y 700°C, la autoprotección creada contra la carburación interna; además el nivel de difusión de carbono del ambiente exterior al interior de la matriz metálica fue nulo, debido a un alto potencial de oxígeno en el ambiente [11]. Por otro lado, en un ambiente de CO₂ a 550°C, encontraron carburización interna debido a la formación de capas débiles de óxidos, formando compuestos carburos de cromo [12].

Efecto del vapor de agua

La velocidad de oxidación es diferente para aceros ferríticos que se encuentren en ambientes que contengan vapor de agua, pues esta fomenta la formación de una capa no-protectora de óxido de hierro, la cual reduce el desempeño de la vida útil. El vapor de agua favorece la difusión de los átomos de hierro a través de la capa de óxido, lo que genera el aumento de los óxidos de hierro.

Para los materiales de los que se componen las plantas térmicas, en especial los aceros 9-12% Cr, estas condiciones de trabajo son más agresivas que un ambiente seco, incrementándose notablemente la cinética de oxidación de estos materiales, por formación de óxidos apenas protectores. Simplemente la introducción de un 1% de vapor de agua supone que la oxidación se incremente en varios órdenes de magnitud. La formación de estos 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 [13].

A temperatura de 600-650 °C, los óxidos de hierro que aparecen en el acero P91 en un ambiente formada por aire y agua son: la wüstita, FeO, la hematita, Fe₂O₃, y una espinela constituida por el óxido mixto FeO.Me₂O₃, que se conoce como magnetita, Me es hierro. La oxidación brinda protección cuando la capa de óxido es rica en cromo y es de lento crecimiento.

1.3 CINÉTICA DE CORROSIÓN

La cinética de corrosión se determina mediante la ganancia o pérdida de masa que sufre el material durante el proceso de corrosión en función del tiempo transcurrido. Existen tres leyes matemáticas que describen el comportamiento de la corrosión a altas temperaturas: lineal, parabólica y logarítmica.

Tabla 2. Leyes cinéticas de corrosión

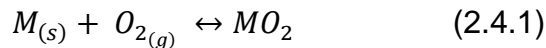
Ley	Ecuación
Lineal	$x = K_1 * t$
Parabólica	$x^2 = K_p * t$
Logarítmica	$x^2 = K_e * \log(at + 1)$

Donde K₁, K_p y K_e son las constantes cinéticas lineales, parabólicas y logarítmicas respectivamente, x es la ganancia o pérdida de masa por unidad de área, t es el tiempo transcurrido.

La ecuación lineal, representa una velocidad de corrosión continua que genera daño en la película por no formar una capa protectora de óxido. La ecuación parabólica, describe el comportamiento de una capa protectora de óxido, cuya velocidad de corrosión decrece con el aumento de la capa. Por último, la ecuación logarítmica se aplica para temperaturas muy bajas, cuando las películas de óxido formadas sobre la superficie del metal son menores a 100 nm [14].

1.4 TERMODINÁMICA DE CORROSIÓN

Termodinámicamente es posible la formación de un óxido sobre la superficie metálica, cuando el potencial de oxígeno en el ambiente es superior a la presión parcial de oxígeno en equilibrio con el óxido. Esta presión parcial en equilibrio puede ser determinada a partir del cambio de energía libre estándar (ΔG°) para la formación del óxido [2], considerando la reacción

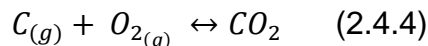


$$\Delta G^\circ = -RT \ln * \left(\frac{a_{MO_2}}{a_M * P_{O_2}} \right) \quad (2.4.2)$$

Asumiendo las actividades del metal (M) y del óxido como la unidad, se obtiene.

$$P_{O_2} = e^{(\Delta G^\circ/RT)} \quad (2.4.3)$$

Sin embargo, el potencial de oxígeno es controlado por las relaciones en equilibrio. P_C/P_{CO_2} . El potencial de oxígeno es determinado por la reacción.

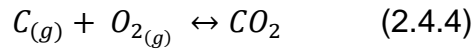


$$P_{O_2} = e^{(\Delta G^\circ/RT)} * \left(\frac{1}{\frac{P_C}{P_{CO_2}}} \right)^2 \quad (2.4.5)$$

La condición termodinámica para predecir si una aleación presentara carburización o descarburación depende de la actividad del carbono (a_c) en el ambiente y al interior de la aleación, lo cual está descrito de la siguiente forma:

- a) La aleación tiende a ser carburada o aganar carbono del ambiente cuando:
 $a_c \text{ ambiente} \gg a_c \text{ aleación}$
- b) La aleación tiende a ser descarburada, o perder carbono de la matriz metálica cuando: $a_c \text{ ambiente} \ll a_c \text{ aleación}$

Termodinámicamente la actividad de carbono en el ambiente se determina de acuerdo con las especies gaseosas de la siguiente reacción.



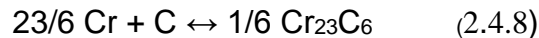
La actividad del carbono en el ambiente, a_c , puede ser calculada por:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln\left(\frac{a_c * P_{CO_2}}{P_C^2}\right) \quad (2.4.6)$$

Reordenando se obtiene a_c

$$a_c = e^{-\Delta G^\circ / RT} * \left(\frac{P_C^2}{P_{CO_2}}\right) \quad (2.4.7)$$

Para el caso de un acero ferrítico, el cálculo de la actividad del carbono en la aleación se realiza teniendo en cuenta solamente la formación del carburo de cromo más probable $Cr_{23}C_6$:



$$\Delta G^\circ = -RT \ln\left(\frac{(a_{Cr_{23}C_6})^{1/6}}{(a_{Cr})^{23/6} * a_c}\right) \quad (2.4.9)$$

Asumiendo la $a_{Cr_{23}C_6}$ como la unidad, se obtiene:

$$a_{c \text{ aleación}} = e^{\Delta G^\circ / RT} * \left(\frac{1}{(a_{Cr})^{23/6}}\right) \quad (2.4.10)$$

El ambiente puede ser caracterizado en términos de a_c y P_{O_2} , para determinar la relativa severidad del potencial de carburización. Ambas variables se relacionan para una temperatura específica en los llamados Diagramas Isotérmico de Estabilidad de fases en los sistemas metal-carbono-oxígeno (M-C-O). El caso de las aleaciones ferríticas, se manejan los sistemas Fe-C-O y Cr-C-O para una temperatura específica, que permiten explicar termodinámicamente la transformación de carburos desde la interfaz hacia el interior de la aleación [2].

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la corrosión del acero ASTM A335 P91 en una atmósfera de N_2 - O_2 - H_2O - CO_2 a altas temperaturas.

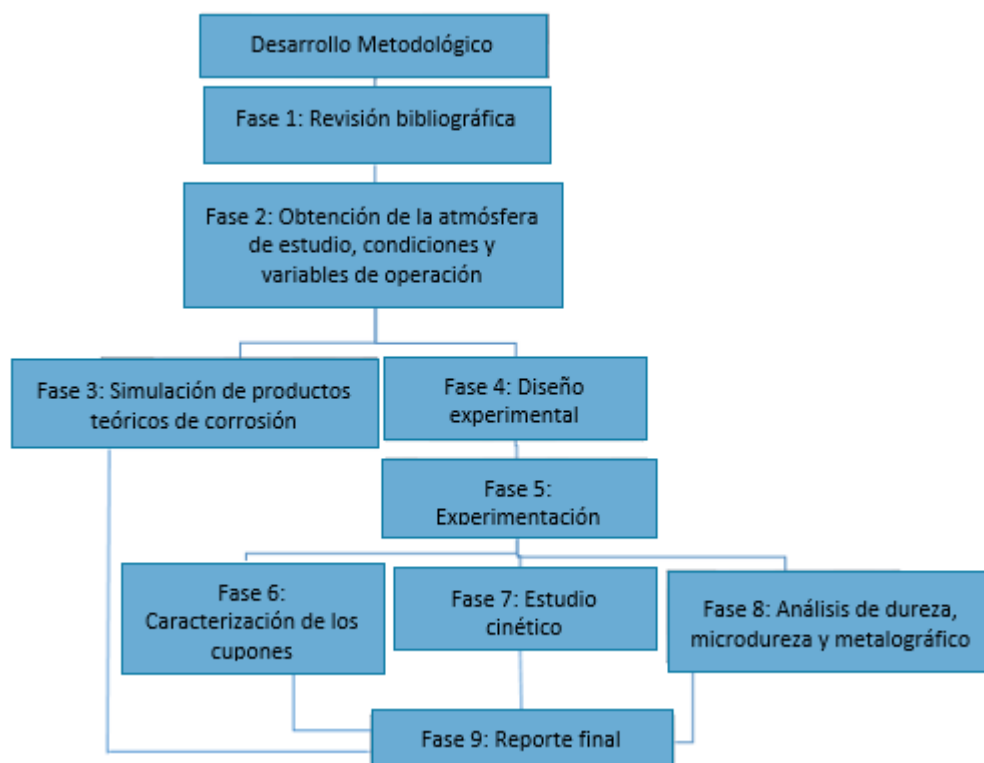
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Estudiar la corrosión del acero ASTM A335 P91 en una atmósfera de N_2 - O_2 - H_2O - CO_2 a altas temperaturas.
- ✓ Analizar los productos teóricos de corrosión del acero ASTM A335 P91 en una atmósfera de N_2 - O_2 - H_2O - CO_2 .
- ✓ Determinar la cinética de corrosión estudiada en acero ASTM A335 P91 en el ambiente estudiado.
- ✓ Estudiar los cambios físicos del acero ASTM A335 P91 al ser sometido a corrosión en una atmósfera de N_2 - O_2 - H_2O - CO_2 a altas temperaturas.

3 METODOLÓGICA

La metodología implementada para este trabajo hace parte de un proyecto macro de COLCIENCIAS, el cual consiste en evaluar diversos efectos corrosivos en diferentes ambientes de combustión. A continuación, se presenta la metodología a seguir para la realización de este proyecto.

Figura 1. Metodológica del proyecto



Seguidamente, se presentan las fases y cada una de sus actividades para la realización de los objetivos planteados.

Fase1: Revisión Bibliográfica

En esta etapa se consultaron fuentes bibliográficas, tales como tesis de grado, libros, revistas, recursos electrónicos, artículos científicos, con el objetivo de estudiar la corrosión sobre acero P91 a altas temperaturas. Esta fase se realizó durante toda la ejecución del proyecto de investigación.

Fase 2: Obtención de la atmósfera de estudio, condiciones y variables de operación

Para esta fase se obtuvo la atmósfera de estudio, condiciones y variables de operación. Esta fase comprende las siguientes actividades

Obtención de la atmósfera de estudio: Se seleccionó una mezcla modelo de gases de un horno de la refinera de Barrancabermeja, basados en la investigación realizada por Cala [15], (ver anexo A) pues esta mezcla ha sido la selección modelo para el macroproyecto realizado por COLCIENCIAS. A partir de la mezcla modelo de gases se obtuvieron los productos teóricos de combustión, utilizando el software Aspen HYSYS V8.6 para un exceso de aire del 10%, en un horno de combustión adiabático. Esto permitió determinar la composición molar de la atmósfera de estudio de $O_2-N_2-CO_2-H_2O$.

Obtención de variables y condiciones de operación: las variables de operación para el desarrollo experimental fueron: temperatura, tiempo de exposición del material y velocidad de flujo.

La temperatura de trabajo se basó en el estudio realizado por Nemojon [16], en el cual se reportó un rango de temperatura entre $450^{\circ}C$ y $750^{\circ}C$ en los serpentines de la zona de radiación de un horno de refinera de Barrancabermeja (ver anexo B). Para este trabajo se seleccionaron las temperaturas intermedias de $550^{\circ}C$ y $650^{\circ}C$ y poder obtener datos en las condiciones medias de temperatura.

Los tiempos se seleccionaron similares y/o iguales a los estudios presentados en el macro proyecto, para facilitar la comparación y discusión de resultados; se tomaron 5 tiempos de exposición del material, en un intervalo de 1, 10, 20, 50 y 100h.

El flujo se asumió para un caudal másico de $333,4 \text{ mg/min}$ para la mezcla completa de los productos teóricos de combustión. Por lo tanto, con las propiedades físicas de peso molecular y densidad de los gases a $298.15K$ y

1 atm, se calculó un flujo volumétrico de 238,3 cm³/min para la mezcla de CO₂-O₂-N₂ y un flujo másico de vapor de agua de 35,83 mg/min; si bien el flujo es una variable principal en la cinética de corrosión, en este trabajo se dio mayor interés a variable temperatura.

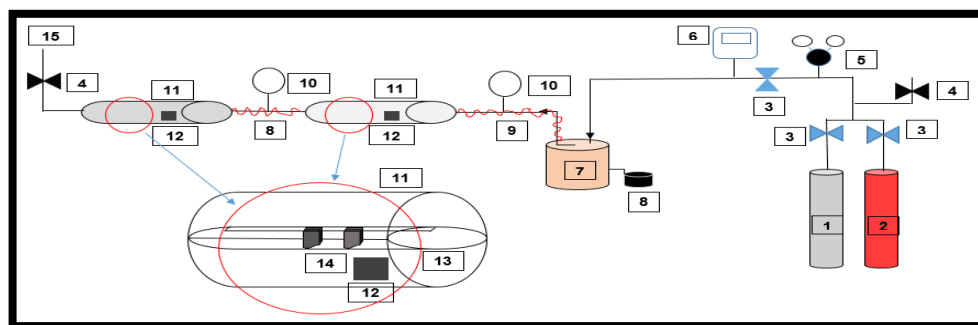
Finalmente, cabe resaltar que el sistema trabajó a presión atmosférica, tal como ocurre en el proceso de combustión en una refinería.

Fase 3: Simulación de los productos teóricos de corrosión

En esta fase se determinaron los productos teóricos de corrosión mediante el software termodinámico HSC 5.1. Para la obtención de los productos teóricos de corrosión se tuvieron en cuenta: la composición del acero P91, la atmósfera de O₂-N₂-CO₂-H₂O, las temperaturas y presión de trabajo. Esta simulación se hace con el objetivo de predecir la existencia de carburos.

Fase 4: Diseño experimental

Figura 2. Montaje del diseño experimental utilizado en el laboratorio.



El diseño experimental está conformado por: 1) Mezcla CO₂-O₂-N₂, 2) Bala de Argón, 3) Válvula de flujo, 4) Válvula de alivio, 5) Regulador de presión, 6) Medidor de flujo digital, 7) Humidificador, 8) Control de temperatura del burbujeador, 9) Corden de calentamiento, 10) Manómetro, 11) Horno eléctrico tubular horizontal, 12) Control de temperatura de los hornos, 13) Porta cuponera, 14) Cupones, 15) Salida de gas y vapor.

Montaje experimental: Inicialmente se calibró la temperatura de los hornos y del burbujeador. Posteriormente, se verificó que no existieran fugas en todo el sistema.

Como se muestra en la Figura 2 se utilizaron dos balas de gases, una bala de argón y una bala de gases secos de $O_2-N_2-CO_2$. La bala de argón tuvo como objetivo mantener inerte el sistema mientras los hornos alcanzaban la temperatura deseada. La bala de $O_2-N_2-CO_2$ fue utilizada para obtener la composición molar calculada en la simulación de los gases de combustión.

El burbujeador utilizó vapor de agua para la humidificación de los gases secos, el flujo de agua se calibró previamente, seleccionando la temperatura de agua apropiada. La mezcla de gases $O_2-N_2-CO_2-H_2O$ fue transportada a través de *tubing 1/4* cubierta por cordones de calentamiento, que cumplen la función de evitar la condensación del agua.

Preparación de las muestras: Los cupones se obtuvieron del tubo de P91 por medio de la técnica de corte de hilo; se prepararon 10 muestras de acero P91, que fueron maquinados en forma de paralelepípedo regular de dimensiones aproximadas de 15 mm x 10 mm x 2 mm, con un orificio a 1mm de la altura máxima y de 1mm de diámetro.

Una vez transcurridos los tiempos de experimentación, los cupones fueron retirados del horno y de la porta muestras para ser puestos en la resina por medio del calentamiento de gránulos de esta resina.

Las muestras fueron debastadas con papel abrasivo de SiC de 180 hasta 600. Posteriormente fueron desengrasadas mediante baño ultrasónico en acetona durante 10 minutos. Finalmente, los cupones fueron secados y pesados en una balanza gravimétrica de resolución 0.0001 mg. Este procedimiento estuvo basado en la norma ASTM G1-03, la cual indica la

práctica estándar para preparar, limpiar y evaluar muestras de pruebas de corrosión.

Fase 5: Experimentación

En el diseño de experimentación, se utilizaron dos temperaturas y cinco tiempos de exposición; lo que dio lugar a un total de 10 experimentos, debido a la disposición en serie de los hornos. Cabe resaltar que se emplearon dos muestras para los tiempos de mayor tiempo de exposición.

Fase 6: Caracterización de los cupones

En esta etapa se realizaron pruebas de DRX y MEB a los cupones después de la experimentación, con el objetivo de determinar las fases cristalinas, composición elemental y morfología de las capas de óxido formadas sobre el acero P91.

Análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB): en este análisis se realizó el montaje de los cupones en resina y se preparó la superficie pasándolas por papel abrasivo de SiC de 180 hasta 1200, posteriormente los cupones fueron llevados a paños con óxido de alúmina de 0,1 micras.

Mediante el microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 650 FEG ambiental (ESEM), se tomaron las superficies transversales de las muestras de mayor ganancia de masa para observar la morfología de las capas de óxido formadas sobre la superficie del acero P91, así como su composición elemental.

Análisis por difracción de rayos X (DRX): en este análisis se colocaron los cupones en porta muestras de polimetilmetacrilato (PMMA) con centro de silicio y mediante un difractómetro de polvo BRUKER modelo D8 ADVANCE y con un rango de medición de $3,5-70,0^\circ 2\theta$. Este análisis buscó determinar las redes cristalinas presentes.

Fase 7: Estudio Cinético

En esta fase se determinó la cinética de corrosión, para ello se realizó una gravimetría discontinua, donde se trabajó con cupones diferentes para cada uno de los tiempos de exposición. En base en los datos obtenidos de masa antes y después de la experimentación se halló la ganancia de masa y se tomaron los datos de mayor ganancia. Después se realizaron las gráficas de ganancias de masa por unidad de área en función de los tiempos de exposición y finalmente, se calcularon las constantes cinéticas de corrosión.

La masa registrada para cada muestra (antes y después de la experimentación) se realizó hallando el promedio de tres datos tomados por la balanza gravimétrica de resolución 0.0001 mg (ver anexo C).

Fase 8: Análisis de dureza, micro dureza y metalográfico

En esta fase se realizaron pruebas antes y después de la experimentación, con el objetivo de analizar los cambios físicos sufridos por el acero P91, al ser sometido a una atmósfera de N_2 - O_2 - H_2O - CO_2 a altas temperaturas durante 100h de exposición.

Análisis de dureza y micro dureza: La dureza y microdureza registrada para cada cupón (antes y después de la experimentación) se realizaron hallando el promedio de tres datos para cada cupón (ver anexo D). La prueba de dureza fue realizada con un durómetro Rockwell-A (HRA), aplicando una carga de 60 kgf y la prueba de micro dureza fue realizada con el durómetro Vickers (HV) aplicando una carga de 50 gf, con el fin de evaluar el efecto simultaneo de la temperatura y la atmósfera de estudio, estos valores de las cargas fueron seleccionados de tal manera que no sobrepasaran la resistencia máxima del acero P91 y generaran la ruptura de este.

Análisis metalográfico: se preparó la superficie metálica siguiendo la norma ASTM E3-11 y se realizó el ataque químico con solución vilella de acuerdo a la norma ASTM E-407; se efectuó la toma de las micrografías a diferentes aumentos mediante el microscopio Olympus BX41; con el fin de evaluar los

cambios micro estructurales del acero P91 y la presencia de carburos que permitieran complementar los análisis realizados.

Fase 9: Reporte final

En esta fase se recopiló toda la información de resultados y después se hizo una discusión de los tipos de efectos corrosivos presentes en esta atmósfera, el comportamiento cinético de la formación de capas, la evolución micro estructural de la matriz metálica, los posibles cambios de dureza y micro dureza. Posteriormente, se comparó con otros autores y finalmente se concluyó en base a los objetivos planteados.

4 RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 ANÁLISIS PRODUCTOS TEÓRICOS DE COMBUSTIÓN

Los productos teóricos de combustión se determinaron por medio de una simulación con el software Aspen HYSYS V8.6. Este análisis se realizó para un exceso de aire del 10% en un convertidor de combustión adiabático (ver anexo E), así como ocurre en condiciones reales. A continuación, se presenta en la Tabla 3 las composiciones de los gases de combustión obtenidos de la simulación.

Tabla 3. Composiciones de los gases de combustión.

Compuestos	O₂	N₂	CO₂	H₂S	H₂O
Composición (% Molar)	1.74	72.15	9.10	0.34	16.67

La composición de la atmósfera de estudio O₂-N₂-CO₂-H₂O, se determinó teniendo en cuenta las relaciones molares de los compuestos en la mezcla de gases de combustión presentados en la tabla anterior. La Tabla 4, muestra la composición molar de los gases utilizados para la atmósfera de trabajo.

Tabla 4. Composiciones de la mezcla de gas utilizado.

Compuestos	O₂	N₂	CO₂	H₂O
Composición (% Molar)	1.75	72.39	9.13	16.73

La composición de la mezcla de gases secos O₂-N₂-CO₂, se determinó teniendo en cuenta las mismas relaciones molares con las que se obtuvieron los resultados de la Tabla anterior. La Tabla 5, muestra la composición molar de la bala de gases secos utilizados para la atmósfera de trabajo.

Tabla 5. Composición de gases secos

Compuestos	O₂	N₂	CO₂
Composición (% Molar)	2.1	86.9	11.0

4.2 ESTUDIO TERMODINÁMICO

En la tabla 6 y 7 se observa la variación del porcentaje de formación de los productos de corrosión, como se observa al aumentar la temperatura, aumenta la formación de hematita (Fe₂O₃), cromita (Cr₂O₃) y magnetita (Fe₃O₄), esto significa que termodinámicamente es posible tener la presencia de estos compuestos sobre la capa formada. Sin embargo, se evidencia que teóricamente no se presentan carburos a las condiciones de estudio, por lo tanto, esta simulación también permite descartar la presencia de carburización.

A continuación, se presentan los principales productos de corrosión en equilibrio termodinámico a 550°C y 650°C.

Tabla 6. Productos de corrosión en equilibrio termodinámico a 550°C

Compuesto	% Kmol	Compuesto	% Kmol	Compuesto	% Kmol
Fe ₂ O _{3(s)}	87.151	Fe Cr ₂ O _{4(s)}	0.297	CrO _{2(s)}	0.228
Cr ₂ O _{3(s)}	7.889	MoO _{3(s)}	1.011	FeMoO _{4(s)}	0.031
Fe ₃ O _{4(s)}	0.254	FeO*OH _(g)	0.168		
SiO _{2(s)}	1.511	Fe ₂ MnO _{4(s)}	0.346		

Tabla 7. Productos de corrosión en equilibrio termodinámico a 650°C

Compuesto	% Kmol	Compuesto	% Kmol	Compuesto	% Kmol
Fe ₂ O _{3(s)}	87.278	Fe Cr ₂ O _{4(s)}	0.295	CrO _{2(s)}	0.228
Cr ₂ O _{3(s)}	8.003	MoO _{3(s)}	1.005	FeMoO _{4(s)}	0.031
Fe ₃ O _{4(s)}	0.036	FeO*OH _(g)	0.167		
SiO _{2(s)}	1.503	Fe ₂ MnO _{4(s)}	0.344		

4.3 ANÁLISIS RESULTADOS DE DIFRACCIÓN POR RAYOS X (DRX).

Con los análisis de difracción de rayos X y la base de datos PDF-2 (2014) del International Centre for Diffraction Data (ICDD), fueron evaluadas muestras de acero P91 a temperaturas de 550 y 650°C durante 100h de exposición (por ser los tiempos más largos).

En los resultados de la tabla 8 se observa que para ambas temperaturas de estudio se encontró la presencia de óxidos de hierro hematita (Fe₂O₃) y magnetita (Fe₃O₄). Sin embargo, no se descarta la presencia de otros compuestos en las películas de óxido como sugiere la simulación. Existe la posibilidad de la presencia de otros compuestos que no pudieron ser reportados debido a que en el perfil de difracción experimental se observaron reflexiones con poca intensidad que no pudieron ser asignadas a alguna fase reportada en la base de datos (Laboratorio de rayos X), no obstante, su no identificación puede estar relacionada con las características de medición. El análisis rasante de rayos x puede identificar más fases superficiales que el análisis convencional, sin embargo, en este caso se tenía más interés en

identificar carburos superficiales, lo que finalmente no sucedió, tal y como sugirió la simulación.

A continuación, se muestran las fases cristalinas encontradas en el acero P91 para tiempos de exposición de 100h a 550°C y 650°C.

Tabla 8. Fases cristalinas para la muestra de 100h a 550°C.

Temperatura	550°C		650°C	
Fase	Compuesto	Nombre	Compuesto	Nombre
Cristalino	Fe ₂ O ₃	hematita	Fe ₂ O ₃	Hematita
	Fe ₃ O ₄	Magnetita	Fe ₃ O ₄	Magnetita

Figura 3. Análisis por difracción de rayos-X de las fases cristalinas presentes en la superficie metálica del acero P91, luego de 100 h de exposición a 550°C en una atmósfera de O₂-N₂-CO₂-H₂O.

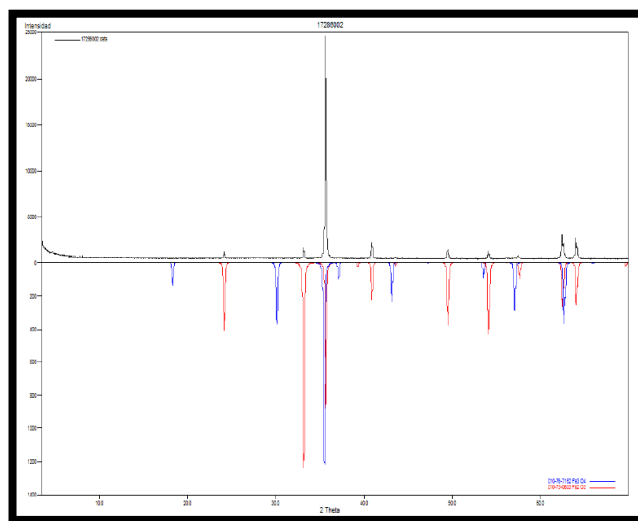
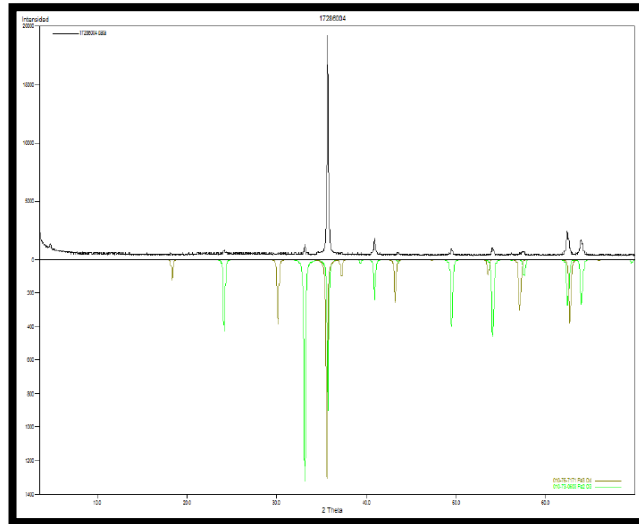


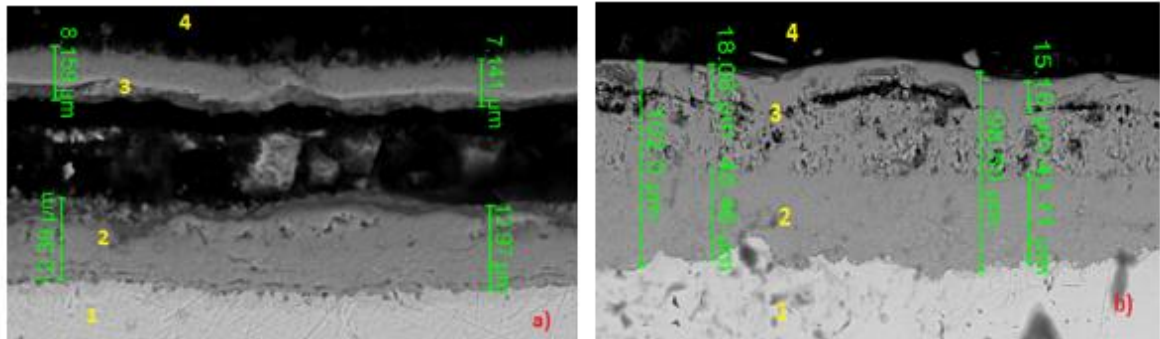
Figura 4. Análisis por difracción de rayos-X de las fases cristalinas presentes en la superficie metálica del acero P91, luego de 100 h de exposición a 650°C en una atmósfera de O₂-N₂-CO₂-H₂O.



4.4 ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).

4.4.1 Análisis de la sección transversal de las muestras: Por medio del uso de esta técnica de microscopia se observó el crecimiento de las capas de óxidos, su composición, su espesor y su morfología. En las siguientes imágenes, se muestra la sección transversal de las muestras oxidadas a 550°C y 650°C, expuestas durante 100h en un ambiente de O₂-N₂-CO₂-H₂O.

Figura 5. Imágenes de MEB tomadas a los cupones de acero P91, expuestos a la atmósfera de O₂-N₂-CO₂-H₂O durante 100h. a) 550°C (500x) b) 650°C (500x).



La figura 6a muestra la sección transversal de una muestra de acero P91 expuesta a una temperatura de 550°C después de 100h, el marcador 1 hace referencia al material base; el marcador 2 hace referencia a la capa interna compacta, la cual presenta un espesor de 12,39 μm ; el marcador 3 de una capa externa irregular de óxido de espesor de 8.16 μm ; el marcador 4 hace referencia a la resina. La capa de óxido externa formada es irregular, la cual presentan defectos tipos poros y vacíos. La figura 6b muestra la sección transversal de una muestra de acero P91 a una temperatura de 650°C después de 100h de exposición, el marcador 1 hace referencia al acero; el marcador 2 a la capa interna la cual presenta un espesor de 45,46 μm ; en el marcador 3 de una capa externa de espesor de 18,08 μm , el cual presenta porosidad y agrietamiento, el marcador 4 representa la resina.

Como se observa en las figuras 5a y 5b, se evidencian la presencia de dos capas de óxidos; una capa interna compacta y la otra capa presenta defectos tipo poro y vacíos.

La literatura presenta que en la capa interna se da la formación de una espinela formada Fe y Cr, sin embargo, es posible que esta técnica no permita la caracterización de ésta, ya que no alcanzó a penetrar hasta la capa interna.

4.4.2 Composición elemental de las capas de óxidos: Por medio de la técnica de EDS, se realizó un análisis para determinar la composición elemental de las capas de óxido depositadas sobre el acero P91 (ver anexo F). A continuación, se

presentan las composiciones elementales de las capas internas y externas para acero P91 a 550 ° C y 650 ° C expuestas en una atmósfera de O₂-N₂-CO₂-H₂O.

Figura 6. Composición elemental de las capas de óxido formadas a 550°C:

a) Capa externa b) Capa interna.

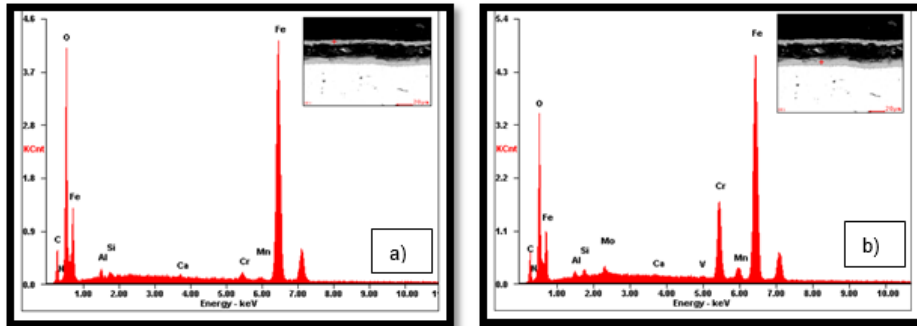
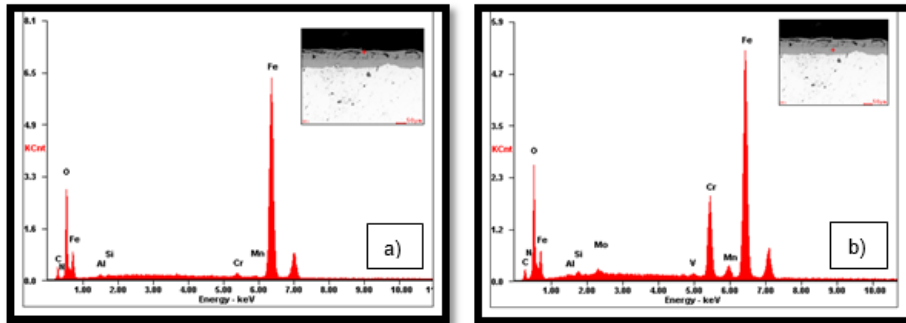


Figura 7. Composición elemental de las capas de óxido formadas a 650°C.

a) Capa externa b) Capa interna.



Al observar las Figuras 7 y 8, se evidencia el alto contenido de Fe y O a 550°C y 650°C tanto para la capa interna como la externa. Al analizar las capas internas se observa un alto contenido de Cr, acompañado de otros elementos como Si, Mn, Mo y V en menor proporción; estos elementos también se observan en las capas externas, pero en menor concentración. Este comportamiento se da por la difusión en estado sólido, la cual ocurre desde la zona de mayor concentración a la de menor concentración, cuando aumenta el tiempo de exposición las muestras ganan

elementos como Cr, Si, Mn y Fe esto permite tener una mayor estabilidad y que su crecimiento sea controlado por la difusión en estado sólido [2]. Así mismo se observa que la difusión de carbono es baja en la capa de óxido, corroborando los resultados anteriores en los que no se encontró la inexistencia de carburos.

También se observa que por el contenido de Fe y Cr en la capa interna es posible la existencia de la espinela nombrada anteriormente.

En la figura 8 y 9 muestran el perfil elemental a lo largo de la sección transversal de capas de óxido. El incremento elemental en cada cuadro va de la parte inferior a la parte superior, evidenciando nuevamente la difusión en estado sólido, pues se observa el incremento desde la menor concentración, tal como se observa en las figuras 6 y 7, donde se muestra mayor presencia de los elementos, con respecto a la capa externa. También se muestra la formación de la espinela pues se observa el incremento de Cr y Fe para la zona C, esta zona representa la capa interna, que es donde se da la espinela.

Figura 8. Concentración elemental de la formación de capas de óxidos para 550°C.

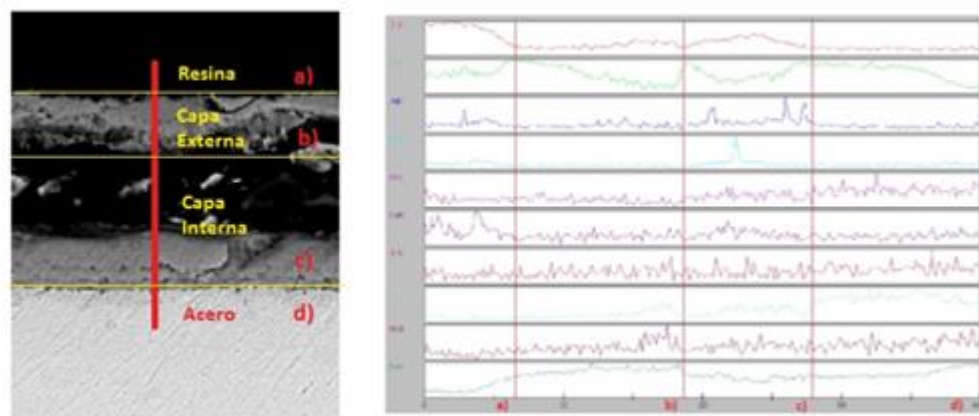
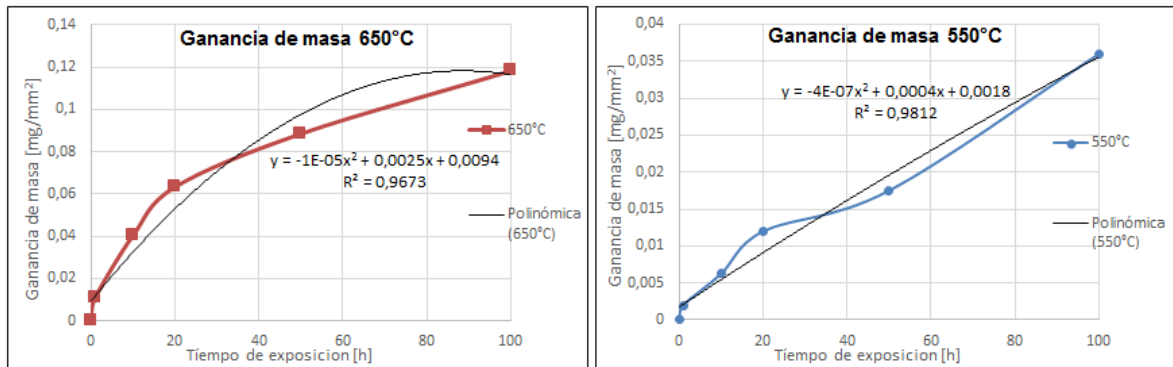


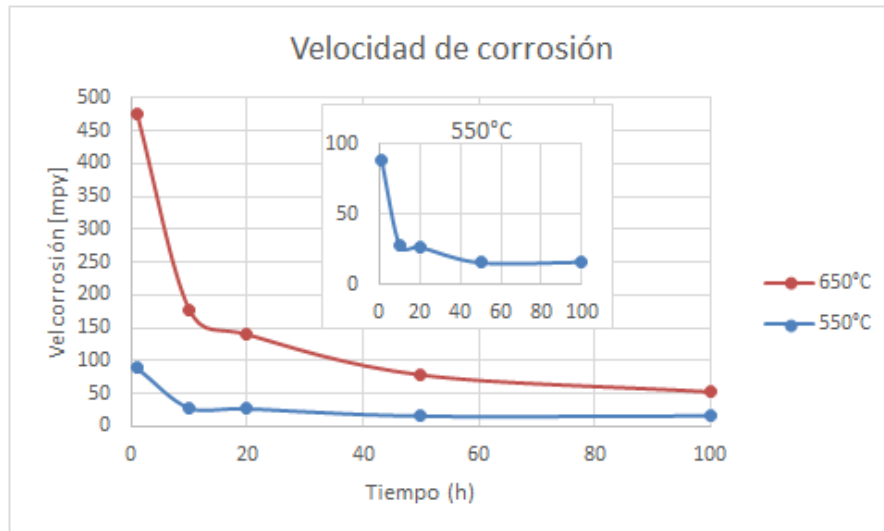
Figura 10. Comportamiento ganancia de masa por unidad de área.



En la figura 10 se observa que aumenta la ganancia de masa por unidad de área a medida que aumenta la temperatura y el tiempo de exposición. Mientras que el comportamiento cinético se ajustó a la ley de crecimiento parabólico, demostrando que la corrosión estuvo controlada por la difusión en estado sólido para las dos temperaturas de experimentación. Este es un proceso característico cuando se generan capas de óxidos protectores de alta estabilidad termodinámica sobre la superficie metálica [2].

Sin embargo, en la figura 10 se observa que el comportamiento cinético tiende a ser uniforme, el crecimiento de capa presenta un comportamiento inicial (antes de 20h para este caso) que se caracteriza por obedecer a un régimen transitorio que corresponde a la nucleación y rápida formación de una capa de óxido compuesta por los elementos más activos con el oxígeno. Mientras que el crecimiento de la capa es controlado (después de 30h para este caso), puesto que en la capa de óxido se disminuye la difusión de elementos a medida que se hace más gruesa.

Figura 11. Velocidad de corrosión



En la Figura 11 se muestra el comportamiento de la velocidad de corrosión (mpy) en función de los tiempos de exposición, donde se observa la disminución de velocidad de corrosión a lo largo del tiempo de exposición, corroborando así el comportamiento parabólico del acero (ver anexo G). Sin embargo, para la velocidad de corrosión a 550°C, el rango de exposición de 50 a 100h se observa una tendencia lineal, que puede significar que allí la capa de óxido empezará a ser de tipo no protectora. Esto se debe a que el metal queda aislado del oxígeno una vez formada la capa de óxido. Por esta razón, para que la oxidación pueda continuar, el oxígeno debe traspasar la película formada por medio de la difusión de especies.

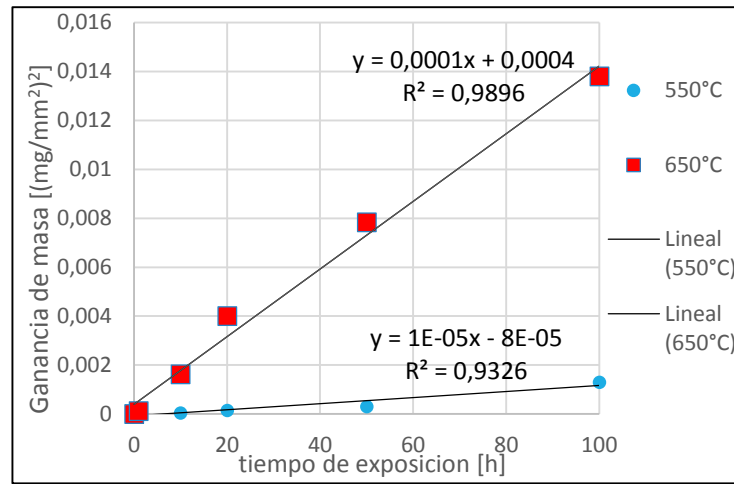
A continuación, se presenta el comportamiento de la velocidad de corrosión en función del tiempo de exposición en acero P91 a 550°C y 650°C.

4.5.2 Comportamiento cinético: Para analizar la velocidad de corrosión del acero P91, se calcularon las constantes cinéticas de corrosión con base a la ecuación de la ley de crecimiento parabólico, ya que las curvas de ganancia de masa se aproximaron (Figura 10) mayoritariamente a este comportamiento. Esto demostró

que el proceso fue controlado por la difusión en estado sólido y que la capa de óxido fue protectora.

A continuación, se presenta la gráfica del cuadrado la ganancia de masa respecto al tiempo de exposición para temperaturas de 550 y 650°C.

Figura 12. Comportamiento cinético



En la Figura 12 muestra el incremento del cuadrado de la ganancia de masa por unidad de área a medida que aumenta la temperatura, esta grafica muestra que el comportamiento de la cinética de corrosión es de tipo parabólico, ya que se ajusta a esta ley. La regresión lineal para cada una de las temperaturas de estudio, permitió calcular los valores de las constantes cinéticas los cuales fueron $1E-05$ y $1E-04$ [$\text{mg}^2/\text{mm}^4\text{h}^{-1}$]. Las ecuaciones halladas fueron: $y = 10^{-5} * x - 8 * 10^{-5}$ y $y = 10^{-4} * x + 4 * 10^{-4}$, para 550°C y 650°C, respectivamente.

Los valores de estas constantes cinéticas fueron confirmados por el análisis MEB, pues este estudio presentó que la capa de óxido fue casi cinco veces más grande para 650°C que para 550°C, la misma diferencia entre los valores cinéticos.

4.5.3 Comparación del estudio cinético: Se realizó la comparación de las constantes cinéticas para corroborar la coherencia de estos resultados, esta comparación se realizó con los otros estudios realizados en el macroproyecto.

Con base en los valores obtenidos en la tabla 9, se afirma que el aumento de la temperatura genera un incremento en la rapidez de corrosión, pues la constante es mayor para la temperatura más alta en cada estudio. Sin embargo, en dichos estudios reportaron un comportamiento cinético de tipo parabólico. La diferencia notoria entre las constantes determinadas en estos estudios, es debido a las condiciones de las composiciones de los ambientes utilizados. Las constantes cinéticas se presentan a continuación en la Tabla 9.

Tabla 9. Constantes cinéticas de corrosión

Investigador	Ambiente Corrosivo	Temperatura [°C]	Tiempo de Exposición [h]	Constantes cinéticas (mg ² *mm ⁻⁴ *h ⁻¹)
Aguilar y Chaparro	CO ₂ -N ₂ -O ₂ -H ₂ O	550	1 a 100	1.0E-05
		650		1.0E-04
Ortiz y Rincón	CO ₂ -O ₂ -H ₂ O	550	1 a 100	6.00E-06
		650		1.00E-04
Ortiz Juan	CO ₂ -N ₂ -O ₂	650	1 a 100	1.2 E-04
Gonzales y Pinzón	O ₂ -H ₂ O	550	1 a 100	3.0E-06
López y Ostos	O ₂ -H ₂ O	650	1 a 100	7.0E-05

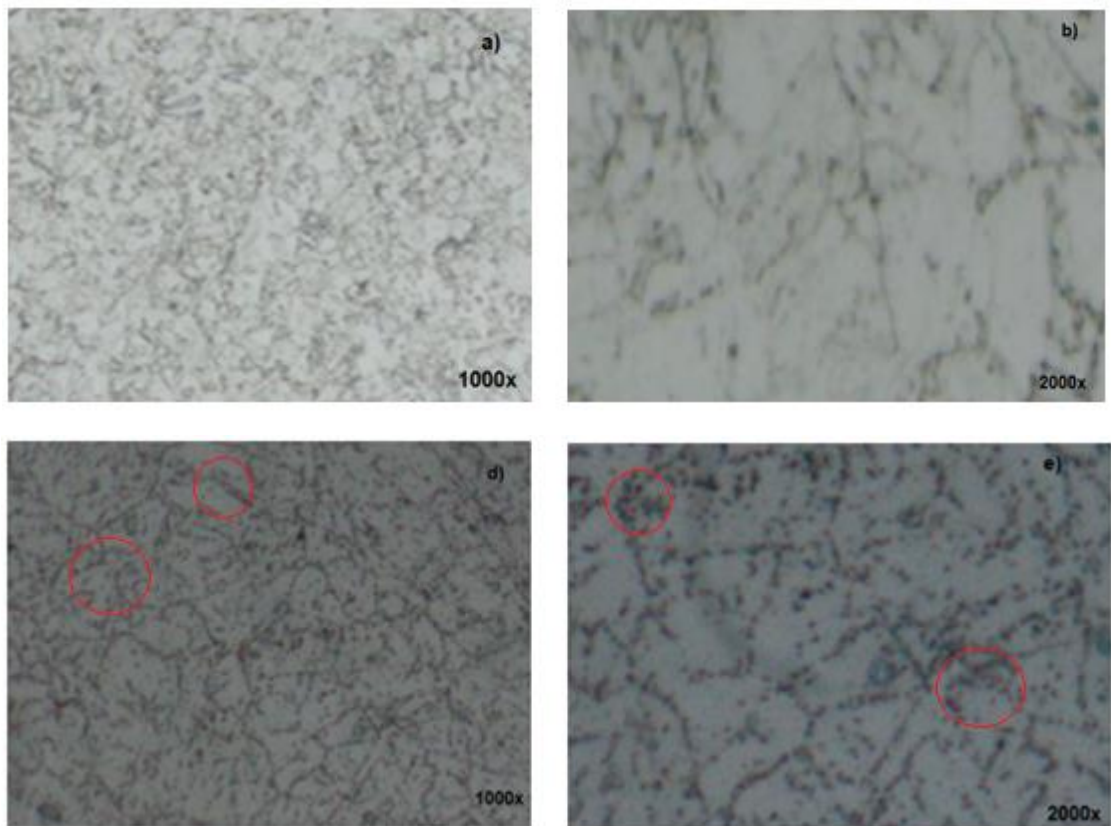
RESULTADOS DE PRUEBAS FÍSICAS

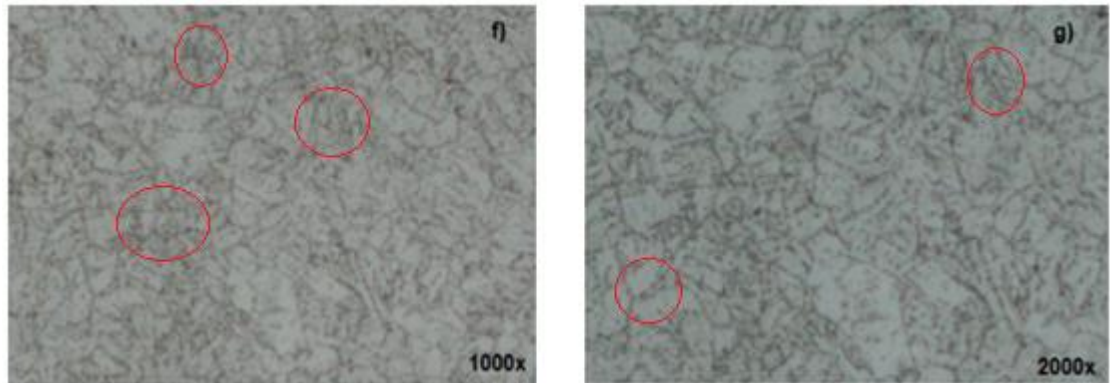
Se realizaron pruebas de metalografía, de dureza y microdureza para observar el comportamiento del acero a esas temperaturas, ya que estas temperaturas fomentan la difusión de los elementos aleantes. También se realizaron estas pruebas para analizar si el acero aún tenía un comportamiento aceptable luego de 100h de exposición, ya que, de no ser así, sus propiedades podrían cambiar.

4.6 ANÁLISIS METALOGRÁFICO

En la figura 13a y 13b, de acuerdo al diagrama de fase hierro-carbono (ver anexo H), el acero P91 presenta una estructura ferrítica uniforme de grano fino de perlita, con una distribución homogénea de finos precipitados de carburos.

Figura 13. Micrografías del acero P91: a y b) Antes de la exposición a la atmósfera $O_2-N_2-CO_2-H_2O$; d y e) Posterior a la exposición de la atmósfera $O_2-N_2-CO_2-H_2O$ durante 100h a $550^\circ C$; f y g) Posterior a la exposición de la atmósfera $O_2-N_2-CO_2-H_2O$ durante 100h a $650^\circ C$.





La figura 13c y 13d, muestra la microestructura del acero P91 expuesto a una temperatura de 550°C durante 100h de exposición, en esta se observa una microestructura ferrítica con bajo contenido de perlita laminar y con finos precipitados de carburos con una morfología más globular. Pero al observar la Figura 13e y 13f, se evidencia un crecimiento de tamaño de grano por efecto de la coalescencia, pues a causa de este aumento se genera una mayor activación de los procesos difusivos, haciendo que se precipita un mayor contenido de carbono. En general, con el aumento de temperatura se genera un ligero crecimiento de los granos y se activan los procesos difusivos que ocasionan que los carburos crezcan levemente y precipiten a los límites de granos.

4.7 ANÁLISIS DE DUREZA Y MICRO DUREZA

Para los análisis de dureza y microdureza es importante resaltar que los análisis de dureza abarcan una mayor área significativa de estudio, por ello, evalúa la totalidad del material y no un área específica, caso contrario a lo que sucede en el análisis de microdureza.

En la tabla 10, se presentan los resultados obtenidos en los análisis de dureza y micro dureza luego de 100h de exposición a temperaturas de 550 y 650°C.

Tabla 10. Resultados finales de dureza y micro-dureza a muestra de 100h de exposición a 550 y 650°C.

Prueba	Inicial 25°C	550°C	650°C
Dureza [HRA]	58	56.33	57.93
Micro-dureza [HV]	284,3	222	234.83

Como se puede observar en la Tabla 10, los resultados de dureza no mostraron cambios significativos, es decir, que el material no sufrió cambios estructurales sustanciales durante las pruebas.

Sin embargo, en los valores de micro-dureza disminuyo con el aumento de la temperatura, tal como se evidencio en el análisis metalográfico. Esto es debido a la locación de los carburos en el límite de grano, lo cual aumenta la probabilidad de que el estudio se realizó sobre la ferrita y no sobre los carburos, siendo estos los responsables en darle dureza al acero en comparación a la ferrita, siendo el constituyente más blando de los aceros. La microdureza también puede disminuir porque los elementos aleantes migraron al exterior, dejando debilitada la capa superficial.

Para este análisis no fue posible realizar la caracterización de carburos porque la microscopia electrónica de barrida no lo permite y para el análisis por difracción de rayos X se requiere de un análisis específico de sólidos que permita decir que carburos se formaron y para esta investigación no se contó con este análisis.

5 CONCLUSIONES

- A partir de una mezcla modelo de la refinera colombiana, fue posible evaluar la corrosión continua del acero ASTM A335 P91 a 550°C y 650°C, expuestas durante las primeras 100h de exposición en un ambiente de O₂-N₂-CO₂-H₂O.
- Para las dos temperaturas de experimentación en el ambiente O₂-N₂-CO₂-H₂O se presenta oxidación del cromo y del hierro en las capas internas y externas respectivamente; adicionalmente a estos elementos se incorporaron silicio, manganeso, molibdeno y vanadio en bajos porcentajes, que se adicionan en las capas como cationes metálicos que ayudan a la protección, lo cual altera su crecimiento y a su vez, inhibieron la carburización al interior de la matriz metálica. Las capas internas se caracterizan porque presentaron capas homogéneas, mientras que las capas externas presentaron capas irregulares con poros, vacíos y agrietamiento.
- El comportamiento cinético que se presentó en el acero P91, expuesto al ambiente de O₂-N₂-CO₂-H₂O durante las primeras 100h de exposición es aproximadamente de tipo parabólico, que corresponde al crecimiento característico de compuestos protectores que se forman a partir de procesos que son controlados por la difusión en el estado sólido.
- En los análisis metalográficos se evidencio que a medida que aumenta la temperatura hay un leve crecimiento de tamaño de granos en los precipitados de carburos, por lo cual el material no sufrió daños estructurales. Lo anterior, se vio reflejado en la no variación de la dureza y disminución de su microdureza.

- Este estudio demuestra que para el acero P91 expuesto a una atmósfera de combustión en las condiciones evaluadas, es posible obtener una capa de óxido sin la formación de carburos, durante las primeras 100 horas de uso.

6 RECOMENDACIONES

- Evaluar la carburización en el acero P91 en ambientes carburantes con una mayor actividad de carbono, donde se formen capas carburadas en menor tiempo.
- Analizar el acero P91 sobre la atmósfera simulada a tiempos mayores de exposición, para observar los fenómenos corrosivos a largo plazo.
- Realizar estudios de corrosión continua sobre acero P91 a altas temperaturas en condiciones reales y comparar con estudio in situ en hornos de la refinería.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Peña D., González R., Quiroga H., & Serna A., Evaluación del efecto corrosivo de los crudos pesados sobre el acero 5Cr-1/2Mo utilizado en las unidades de destilación *Revista ION*, (2010), 23(1), 99-110.
- [2] Serna Gil, A. Oxidación, carburación y sulfatación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo Modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750°C. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, (2003).
- [3] Gamo R., Recubrimientos resistentes a los fenómenos de degradación en las nuevas turbinas generadoras de energía por vapor de agua. Madrid. Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Universidad Complutense de Madrid, (2015).
- [4] Fernández, M., Corrosión en la industria petrolera. Universidad de Zulia, Facultad Ingeniería Metalurgia, centro de estudios de corrosión. Maracaibo, (2011). Obtenido: <https://lopei.files.wordpress.com/2011/07/corrosion-por-co2-y-h2s-1.pdf>
- [5] Serna, J. A., & Afanador, W. "Aceros Ferríticos". Editorial ICP, Piedecuesta, Bucaramanga, (1999).
- [6] Roberge, P. R. *Corrosión a altas temperaturas*, (2000). [Mensaje en un blog]. Toda productividad. Recuperado de http://todoproductividad.blogspot.com.co/2012/03/estudiando-la-corrosion-altas_09.html.
- [7] Peña Ballesteros, D. Y., & Vásquez-Quintero, C., Oxidación de alta temperatura del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado. *Ingeniería y Universidad*, (2011), 15(2), 359-372.
- [8] Mathiazhagan, P., & Khanna, A. S., Comportamiento de oxidación a alta temperatura de los aceros de aleación P91, P92 y E911 en atmósferas secas y húmedas. *Materiales y procesos de alta temperatura*, (2011), 30(1-2), 43-50.
- [9] Ortiz J., Estudio de la corrosión continua de acero ASTM A335 P91 a altas temperaturas. Caso de estudio: Atmósfera de oxidación-nitridación de la refinería. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, (2017).

- [10] Echeverría, M. A. & Páez, E. J., Evaluación de la corrosión continua del acero ASTM A335 P91 en una atmósfera de oxidación-nitruración resultante de los productos de combustión de un horno de refinería a 450°C. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, (2017).
- [11] Peña, D. Y., et al. Corrosión a temperatura alta del acero ferrítico 9cr-1mo modificado p91, en atmósferas simuladas oxidantes-carburantes, (2012), Vol. 48.
- [12] Rouillard F., & Furukawa T. "Corrosión de aceros ferríticos - martensíticos de 9-12Cr en CO₂ a alta temperatura", "Corrosion Science, (2016), vol. 105, pp. 120–132.
- [13] Serna, A., & Rapp, R. A. Carburación de aleaciones austeníticas y ferríticas en ambientes con hidrocarburos a alta temperatura. *Revista de Metalurgia*, (1999). 39(Extra), 162-166.
- [14] BIRKS, N. y MEIER, G. H., Introducción a la oxidación a alta temperatura de metales. Londres: Edward Arnold, (1983).
- [15] CALA, Oscar Mauricio, et al. Efecto de la composición del gas de refinería sobre las características del proceso de combustión. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 2013, vol. 12, no 23, p. 101-112.
- [16] Nemojon, D., Tovar, A. & Meriño A. 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 utilizados en hornos de la refinería de Barrancabermeja. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, (2015).
- [17] Martinelli L., et al. Corrosión a alta temperatura de aleaciones de materiales de ingeniería. Comportamiento de oxidación comparativo de Fe-9% de acero Cr en CO₂ y H₂O a 550 °C, (2015).

BIBLIOGRAFÍA

BIRKS, N. y MEIER, G. H., Introducción a la oxidación a alta temperatura de metales. Londres: Edward Arnold, (1983).

CALA, Oscar Mauricio, et al. Efecto de la composición del gas de refinería sobre las características del proceso de combustión. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 2013, vol. 12, no 23, p. 101-112.

Echeverría, M. A. & Páez, E. J., Evaluación de la corrosión continua del acero ASTM A335 P91 en una atmósfera de oxidación-nitruración resultante de los productos de combustión de un horno de refinería a 450°C. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, (2017).

Fernández, M., Corrosión en la industria petrolera. Universidad de Zulia, Facultad ingeniería metalurgia, centro de estudios de corrosión. Maracaibo, (2011). Obtenido: <https://lopei.files.wordpress.com/2011/07/corrosion-por-co2-y-h2s-1.pdf>

Gamo R., Recubrimientos resistentes a los fenómenos de degradación en las nuevas turbinas generadoras de energía por vapor de agua. Madrid. Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Universidad Complutense de Madrid, (2015).

GEORGE, Y L., Corrosión a alta temperatura de aleaciones de ingeniería. Materials Park, OH: ASM International, (1990).

GONZÁLEZ, J., Corrosión metálica a temperaturas elevadas: Aspectos teóricos de la oxidación y sulfuración. *Revista Metalurgia CENIM*. Vol. 7, núm. 4, pp. 307-317, (1971).

GÓMEZ BARROSO, Carlos Jairziniho. Oxidación – carburación simultánea del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado grado P91, en ambientes con hidrocarburos a

alta temperatura. Tesis de Maestría en Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, 2002, 150p.

Lai, G. Y., Desafíos en las aplicaciones de materiales para el servicio de alta temperatura, (2007).

López, Laura y Ostos, Yenny. Oxidación continua del acero ASTM A335 P91 a altas temperaturas. Caso estudio: Atmosfera oxidante derivada de los productos de combustión teóricos de una mezcla modelo de gases de refinería. Tesis de grado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, 2018, 68p.

Martinelli L., et al. Corrosión a alta temperatura de aleaciones de materiales de ingeniería. Comportamiento de oxidación comparativo de Fe-9% de acero Cr en CO₂ y H₂O a 550 °C, (2015).

Mathiazhagan, P., & Khanna, A. S., Comportamiento de oxidación a alta temperatura de los aceros de aleación P91, P92 y E911 en atmósferas secas y húmedas. Materiales y procesos de alta temperatura, (2011), 30(1-2), 43-50.

Nemojon, D., Tovar, A. & Meriño A. 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 utilizados en hornos de la refinería de Barrancabermeja. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, (2015).

Ortiz J., Estudio de la corrosión continua de acero ASTM A335 P91 a altas temperaturas. Caso de estudio: Atmósfera de oxidación-nitridación de la refinería. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, (2017).

Peña D., González R., Quiroga H., & Serna A., Evaluación del efecto corrosivo de los crudos pesados sobre el acero 5Cr-1/2Mo utilizado en las unidades de destilación *Revista ION*, (2010), 23(1), 99-110.

Peña Ballesteros, D. Y., & Vásquez-Quintero, C., Oxidación de alta temperatura del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado. *Ingeniería y Universidad*, (2011), 15(2), 359-372.

Peña, D. Y., et al. Corrosión a temperatura alta del acero ferrítico 9cr-1mo modificado p91, en atmósferas simuladas oxidantes-carburantes, (2012), Vol. 48.

Roberge, P. R. *Corrosión a altas temperaturas*, (2000). [Mensaje en un blog]. Toda productividad. Recuperado de http://todoproductividad.blogspot.com.co/2012/03/estudiando-la-corrosion-altas_09.html.

Rouillard F., & Furukawa T. "Corrosión de aceros ferríticos - martensíticos de 9-12Cr en CO₂ a alta temperatura", "Corrosion Science, (2016), vol. 105, pp. 120–132.

Serna, J. A., & Afanador, W. "Aceros Ferríticos". Editorial ICP, Piedecuesta, Bucaramanga, (1999).

Serna Gil, A. Oxidación, carburación y sulfatación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo Modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750°C. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, (2003).

Serna, A., & Rapp, R. A. Carburación de aleaciones austeníticas y ferríticas en ambientes con hidrocarburos a alta temperatura. *Revista de Metalurgia*, (1999). 39(Extra), 162-166.

Sociedad estadounidense para pruebas y materiales, "G1-03: Práctica estándar para preparar, limpiar y evaluar muestras de prueba de corrosión", (2012).

ANEXOS

ANEXO A. Análisis mezcla modelo de la refinería

Con base a estudios de Cala, et al. (2013), se obtuvo una mezcla modelo de la refinería colombiana. La selección de la mezcla modelo se realizó teniendo en cuenta el poder calorífico y el índice de Wobbe de las mezclas reportadas; de manera que por motivos de intercambiabilidad de gases se seleccionó la mezcla C1, ya que presenta la eficiencia más cercana al gas natural. En la Tabla 2, se muestran los resultados del estudio.

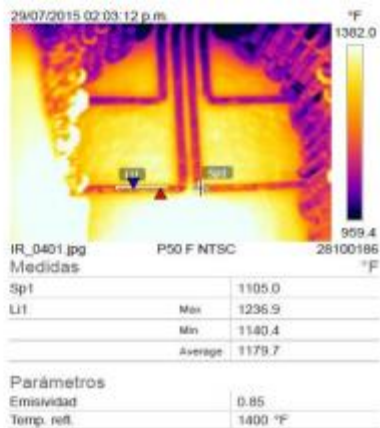
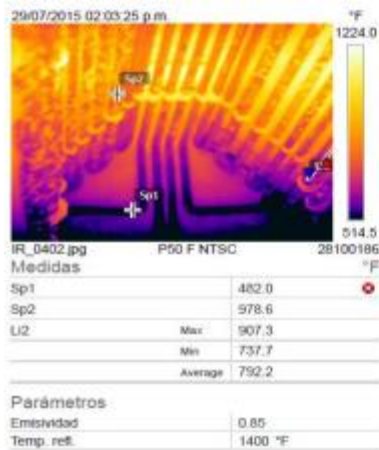
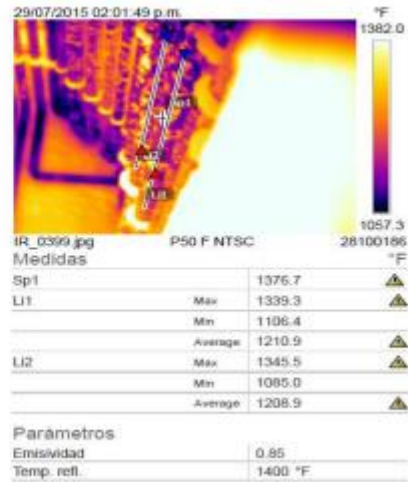
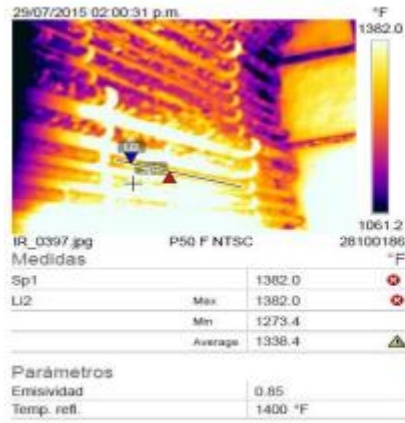
Composiciones representativas del gas de refinería.

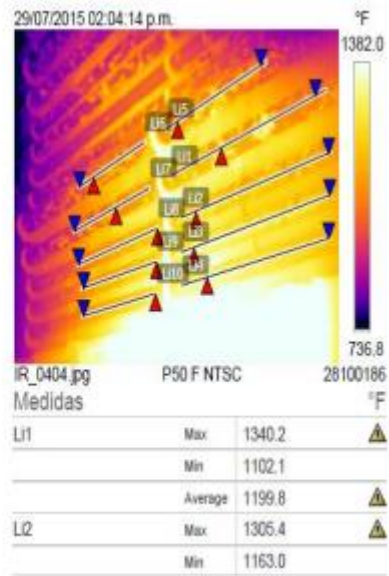
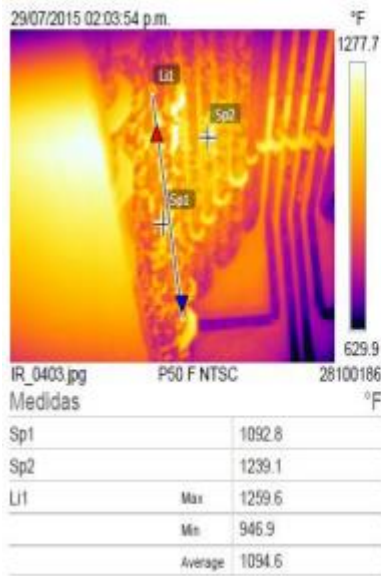
Gas	GN	C1	C2	C3	C4
CH ₄	97	55	70	25	35
C ₂ H ₆	1	10	0	8	3
C ₃ H ₈	1	0	16	25	35
C ₄ H ₁₀	0	4	5	10	12
C ₂ H ₄	0,5	5	3	10	7
C ₅ H ₆	0,5	2	0	5	8
H ₂ S	0	4	1	2	0
H ₂	0	20	5	15	0
PCI [BTU/pie ³]	913	955	1200	1530	1800
WI [BTU/pie ³]	1271,9	1273,7	1437,8	1607,6	1742,4

Fuente: Cala, et al. (2013).

ANEXO B. Inspección por termografía del horno H1304 de la refinería de Barrancabermeja

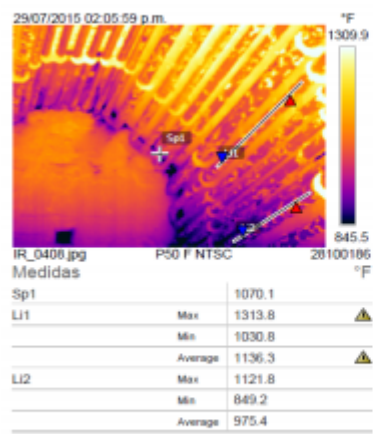
La termografía de un horno de la refinería de Barrancabermeja, está basada en el estudio realizado por Nemojon, et al. (2015).





Parámetros

Emissividad	0.85
Temp. ref.	1400 °F



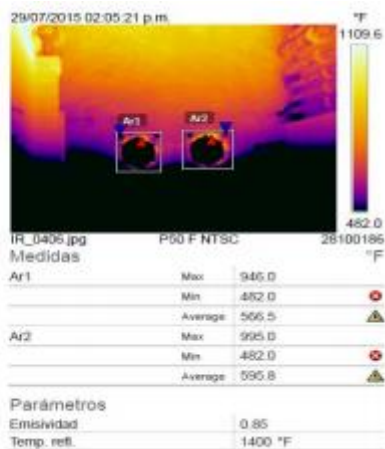
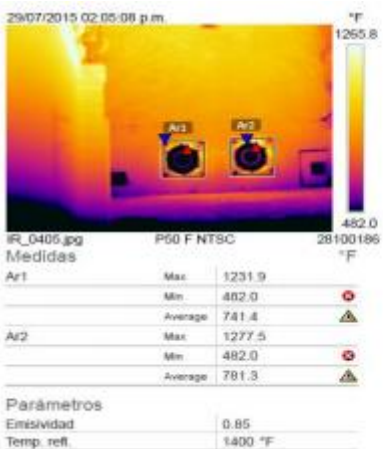
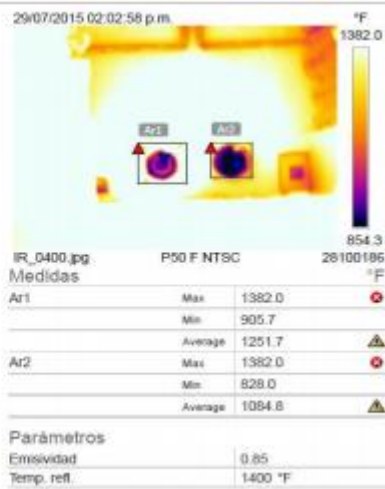
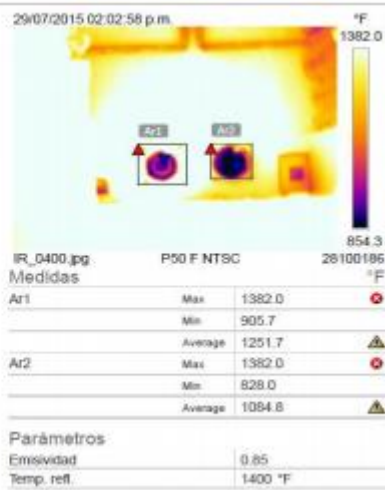
Parámetros

Emissividad	0.85
Temp. ref.	1400 °F

	Average	1241.0	⚠
LI3	Max	1345.7	⚠
	Min	1205.8	
	Average	1259.9	⚠
LI4	Max	1382.0	⚠
	Min	1222.0	
	Average	1259.3	⚠
LI5	Max	1321.2	⚠
	Min	1040.0	
	Average	1173.5	⚠
LI6	Max	1203.9	
	Min	1041.1	
	Average	1142.6	
LI7	Max	1314.9	⚠
	Min	1020.4	
	Average	1144.4	⚠
LI8	Max	1257.2	
	Min	1101.6	
	Average	1190.4	
LI9	Max	1311.6	⚠
	Min	1123.2	
	Average	1214.3	⚠
LI10	Max	1310.3	⚠
	Min	1145.1	
	Average	1228.7	⚠

Parámetros

Emissividad	0.9
Temp. ref.	1300 °F



ANEXO C. Peso de los cupones de acero P91 y la ganancia de masa tras la experimentación.

- Pesos registrados luego de 1 h de exposición. Muestra 1

Temperatura	550°C		650°C	
Cupón 1	Inicial [mg]	Final [mg]	Inicial [mg]	Final [mg]
1	2232.5	2233.4	2049.4	2057.0
2	2232.7	2233.5	2049.5	2057.0
3	2232.6	2233.4	2049.4	2057.0
Promedio	2232.6	2233.4	2049.4	2057.0
Ganancia de masa [mg]:	0.8		4.3	

- Pesos registrados luego de 10 h de exposición. Muestra 2

Temperatura	550°C		650°C	
Cupón 1	Inicial [mg]	Final [mg]	Inicial [mg]	Final [mg]
1	2412.8	2415.2	2181.6	2197.8
2	2412.9	2415.4	2181.5	2197.8
3	2412.6	2415.3	2181.9	2197.9
Promedio	2412.8	2415.3	2181.7	2197.8
Ganancia de masa [mg]:	2.5		16.1	

- Pesos registrados luego de 20 h de exposición. Muestra 3

Temperatura	550°C		650°C	
Cupón 1	Inicial [mg]	Final [mg]	Inicial [mg]	Final [mg]
1	2112.0	2116.7	2140.3	2163.2
2	2111.8	2116.6	2140.2	2163.4
3	2111.7	2116.6	2140.2	2163.4
Promedio	2111.8	2116.6	2140.2	2163.3
Ganancia de masa [mg]:	4.8		23.1	

Temperatura	550°C		650°C	
Cupón 2	Inicial [mg]	Final [mg]	Inicial [mg]	Final [mg]
1	2003.7	2008.2	2199.0	2224.3
2	2003.6	2007.9	2199.2	2224.4
3	2003.5	2008.0	2199.0	2224.4
Promedio	2003.6	2008.0	2199.0	2224.3
Ganancia de masa [mg]:	4.4		25.3	

- Pesos registrados luego de 50 h de exposición. Muestra 4

Temperatura	550°C		650°C	
Cupón 1	Inicial [mg]	Final [mg]	Inicial [mg]	Final [mg]
1	2101.8	2108.8	2182.7	2217.9
2	2101.7	2108.9	2183.0	2218.3
3	2101.8	2108.9	2182.8	2218.4
Promedio	2101.8	2108.8	2182.8	2218.2
Ganancia de masa [mg]:	7.0		35.4	

Temperatura	550°C		650°C	
Cupón 2	Inicial [mg]	Final [mg]	Inicial [mg]	Final [mg]
1	2031.6	2038.4	2045.6	2080.6
2	2031.7	2038.5	2045.6	2080.7
3	2031.6	2038.4	2045.6	2080.8
Promedio	2031.6	2038.4	2045.6	2080.7
Ganancia de masa [mg]:	6.8		35.1	

- Pesos registrados luego de 100 h de exposición. Muestra 5

Temperatura	550°C		650°C	
Cupón 1	Inicial [mg]	Final [mg]	Inicial [mg]	Final [mg]
1	2118.9	2133.0	2349.1	2396.4
2	2118.8	2133.1	2349.1	2396.4
3	2118.7	2133.3	2348.8	2396.0
Promedio	2118.8	2133.2	2349.0	2396.3
Ganancia de masa [mg]:	14.4		47.3	

Temperatura	550°C		650°C	
Cupón 2	Inicial [mg]	Final [mg]	Inicial [mg]	Final [mg]
1	2344.2	2358.4	2014.7	2061.5
2	2344.5	2358.3	2014.6	2061.7
3	2344.3	2358.3	2014.5	2061.7
Promedio	2344.3	2358.3	2014.6	2061.6
Ganancia de masa [mg]:	14.0		47.0	

- Tabla de resultados finales para la temperatura de exposición de 550 °C.

Tiempo de exposición (h)	Numero de muestra	Muestra por duplicado	Ganancia de masa (mg)	Área superficial (mm²)	Ganancia de masa (mg/mm²)
1	1	1.1	0.8	400	0.002
10	2	2.1	2.5	400	0.00625
20	3	3.1	4.8	400	0.012
		3.2	4.4	400	0.011
50	4	4.1	7.0	400	0.0175
		4.2	6.8	400	0.017
100	5	5.1	14.4	400	0.036
		5.2	14.0	400	0.035

- Tabla de resultados finales para la temperatura de exposición de 650 °C.

Tiempo de exposición (h)	Numero de muestra	Muestra por duplicado	Ganancia de masa (mg)	Área superficial (mm²)	Ganancia de masa (mg/mm²)
1	1	1.1	4.3	400	0.01075
10	2	2.1	16.1	400	0.04025
20	3	3.1	23.1	400	0.05775
		3.2	25.3	400	0.06325
50	4	4.1	35.4	400	0.0885
		4.2	35.1	400	0.08775
100	5	5.1	47.3	400	0.11825
		5.2	47.0	400	0.1175

- Tabla de resultados finales para el comportamiento cinético a 550 y 650°C.

Tiempo de exposición (h)	Numero de muestra	Muestra por duplicado	Ganancia de masa (mg/mm ²) ² a 550°C	Ganancia de masa (mg/mm ²) ² a 650°C
1	1	1.1	0.000004	0.000115
10	2	2.1	3.906E-05	0.00162
20	3	3.1	0.000121	0.00333
		3.2	0.000144	0.00400
50	4	4.1	0.000289	0.00770
		4.2	0.000306	0.00783
100	5	5.1	0.001225	0.01380
		5.2	0.001296	0.01398

ANEXO D. Medición de dureza y microdureza para cupones de acero P91 durante 100h de exposición.

Temperatura	25°C		550°C		650°C	
	Dureza [HRA]	Micro dureza [HV]	Dureza [HRA]	Micro dureza [HV]	Dureza [HRA]	Micro dureza [HV]
1	58.0	284.0	55.0	219.3	57.9	243.6
2	58.0	285.	57.2	225.3	57.8	230.6
3	58.0	284.0	56.9	224.2	58.1	230.3
Promedio	58.0	284.33	56.33	222.93	57.93	234.83

ANEXO E. Gases de combustión

- Composición de los gases de combustión

Compuestos	Fracciones de la mezcla	Peso Molecular	Densidad Kg/m ³ a 25°C
O ₂	0.017434797	32	1.331
N ₂	0.721468492	28	1.165
CO ₂	0.091001134	44	1.842
H ₂ O	0.166693666	18	1000
H ₂ S	0.003401912	34	1.434

Flujo másico supuesto (Kg/h)	Peso molecular promedio (Kg/Kmol)	Flujo molar
0.02	27.89	0.00072

Compuestos	Flujo molar (Kmol/h)	Flujo másico (Kg/h)	Flujo Volumétrico (cm ³ /min)
O ₂	1.25E-05	0.000400171	5.01091
N ₂	0.000517483	0.014489528	207.28939
CO ₂	6.25718E-05	0.0002872612	25.99179
H ₂ O	0.0000119563	0.00215431	0.03591
H ₂ S	2.44007E-06	8.1357E-05	0.96650

Flujo volumétrico (cm ³ /min)	Área de la sección transversal (cm ²)	Velocidad de flujo (cm/s)
238,3	28.2743	0.141

- Atmósfera de estudio: O₂-N₂-CO₂-H₂O

Compuestos	Fracciones de la mezcla
O ₂	0.017434797
N ₂	0.721468492
CO ₂	0.091001134
H ₂ O	0.166693666
Σ sumatoria de la mezcla	0.996598295

Compuestos	Fracciones de la mezcla
O ₂	$\frac{0.017434797}{0.996598295} = 0.01749$
N ₂	$\frac{0.721468492}{0.996598295} = 0.72393$
CO ₂	$\frac{0.091001134}{0.996598295} = 0.09131$
H ₂ O	$\frac{0.166693666}{0.996598295} = 0.16725$

- Composición molar de la atmósfera de estudio

Compuestos	Composición (%molar)	Flujo másico (Kg/h)	Flujo volumétrico (cm ³ /min)
O ₂	1.749	0.000400171	5.01091
N ₂	72.393	0.014489528	207.28939
CO ₂	9.131	0.0002872612	25.99179
H ₂ O	16.725	0.00215431	0.03591

- Composición molar gases secos

Compuestos	Fracciones de la mezcla
O ₂	0.017434797
N ₂	0.721468492
CO ₂	0.091001134
Σ sumatoria de la mezcla	0.829904423

Compuestos	Fracciones de la mezcla
O ₂	$\frac{0.017434797}{0.829904423} = 0.021007$
N ₂	$\frac{0.721468492}{0.829904423} = 0.86933$
CO ₂	$\frac{0.091001134}{0.829904423} = 0.10965$

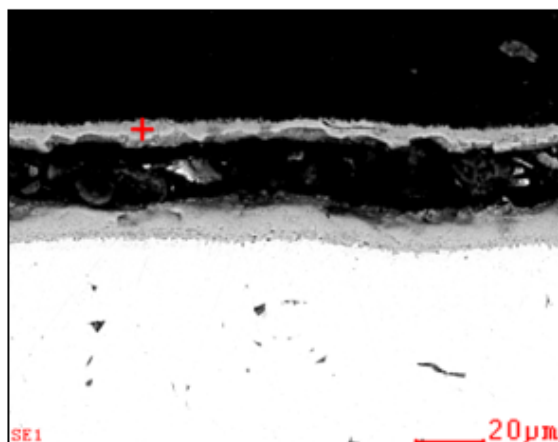
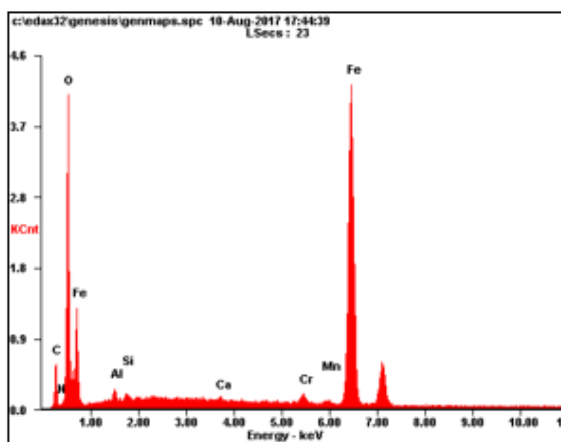
Compuestos	Composición (%molar)	Flujo másico (Kg/h)	Flujo volumétrico (cm ³ /min)
O ₂	2.1007	0.000400171	5.01091
N ₂	86.933	0.014489528	207.28939
CO ₂	10.965	0.0002872612	25.99179

- Flujo másico de agua a evaporar

Compuestos	Flujo másico (mg/min)	Flujo másico (Kg/h)
H ₂ O	35.83	0.0021498

ANEXO F. Resultados de SEM-EDS para las capas formadas sobre el acero P91 a 550 °C y 650°C.

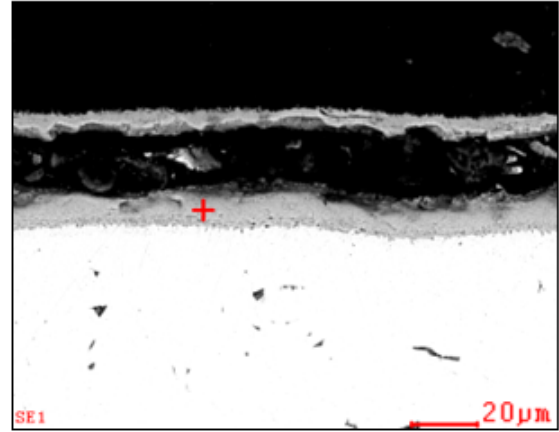
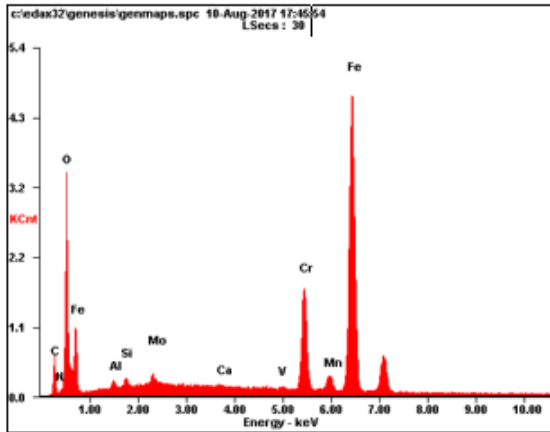
- Temperatura de exposición: 550°C
- Tiempo de exposición: 100h.
 - Capa externa



Composición elemental de la capa externa a 550°C.

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	09.44	22.75
<i>NK</i>	00.90	01.87
<i>OK</i>	21.71	39.30
<i>AlK</i>	00.93	00.99
<i>SiK</i>	00.39	00.40
<i>CaK</i>	00.28	00.20
<i>CrK</i>	01.25	00.70
<i>MnK</i>	00.62	00.33
<i>FeK</i>	64.48	33.45
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

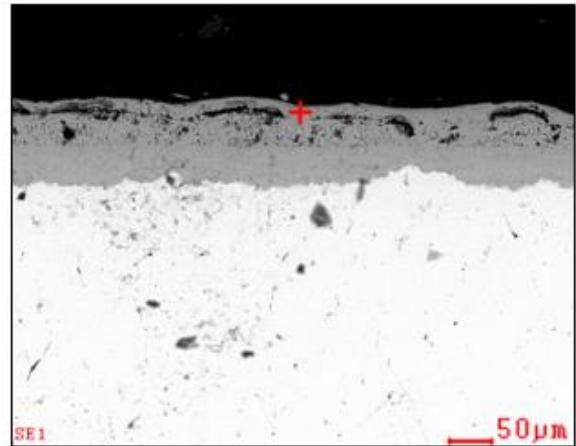
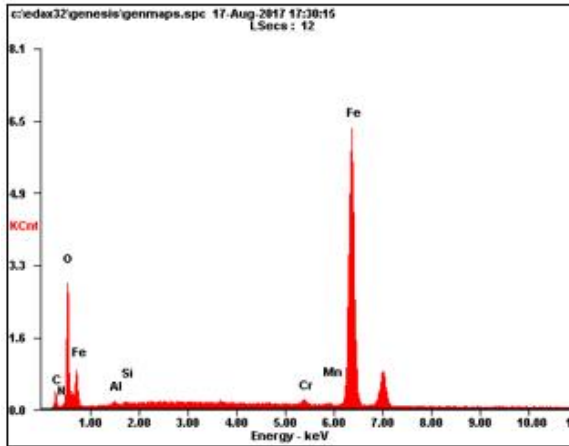
- Capa interna



Composición elemental de la capa interna para 550°C

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	07.13	19.60
<i>NK</i>	00.83	01.96
<i>OK</i>	15.63	32.25
<i>AlK</i>	00.63	00.78
<i>SiK</i>	00.57	00.67
<i>MoL</i>	01.35	00.47
<i>CaK</i>	00.17	00.14
<i>VK</i>	00.35	00.23
<i>CrK</i>	12.78	08.12
<i>MnK</i>	00.56	00.33
<i>FeK</i>	60.00	35.47
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

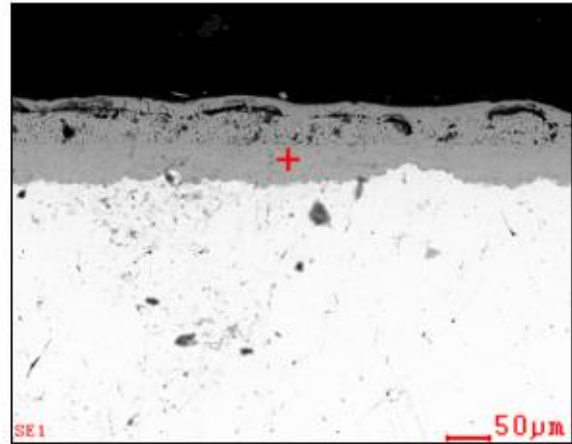
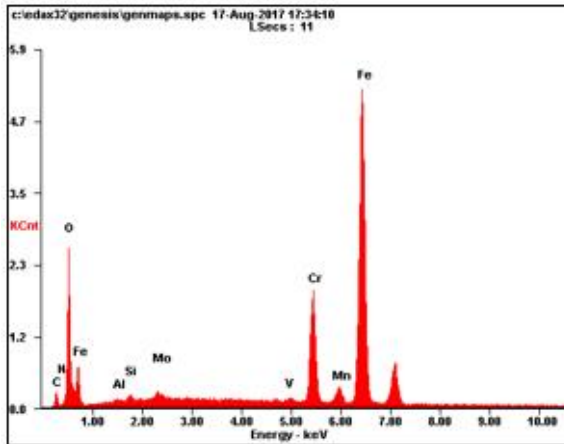
- Temperatura de exposición: 650°C
- Tiempo de exposición: 100h.
 - Capa externa



Composición elemental de la capa externa para 650°C

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	07.28	19.03
<i>NK</i>	00.77	01.72
<i>OK</i>	19.21	37.70
<i>AlK</i>	00.69	00.80
<i>SiK</i>	00.36	00.41
<i>CrK</i>	00.89	00.54
<i>MnK</i>	00.45	00.26
<i>FeK</i>	70.34	39.54
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

- Capa interna



Composición elemental de la capa interna a 650°C.

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	04.93	13.79
<i>NK</i>	00.84	02.01
<i>OK</i>	17.74	37.25
<i>AlK</i>	00.39	00.49
<i>SiK</i>	00.67	00.80
<i>MoL</i>	01.41	00.49
<i>VK</i>	00.40	00.26
<i>CrK</i>	13.45	08.69
<i>MnK</i>	00.51	00.31
<i>FeK</i>	59.66	35.90
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

ANEXO G. Cinética de corrosión.

$$Vel_{corrosion} = \frac{k}{\rho A} * \frac{(m_i - m_f)}{t}$$

Velcorrosion [mpy], masa (m) [g], tiempo (t) [h]

Densidad del material (ρ): 7.8 [g/cm³]

Área (A): 4 [cm²]

Constante (K): $3.45 \cdot 10^6$

- Tabla de resultados finales para la velocidad de corrosión a 550°C.

Tiempo de exposición (h)	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Ganancia de masa (g)	Velocidad de corrosión (mpy)
1	2.2326	2.2334	0.0008	88,4615385
10	2.4128	2.4153	0.0025	27,6442308
20	2.1118	2.1166	0.0048	26,5384615
50	2.1018	2.1088	0.0070	15,4807692
100	2.1188	2.1332	0.0144	15,9230769

- Tabla de resultados finales para la velocidad de corrosión a 650°C.

Tiempo de exposición (h)	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Ganancia de masa (g)	Velocidad de corrosión (mpy)
1	2.0494	2.0570	0.0043	475,480769
10	2.1817	2.1978	0.0161	178,028846
20	2.1990	2.2243	0.0253	139,879808
50	2.1828	2.2182	0.0354	78,2884615
100	2.3490	2.3963	0.0473	52,3028846

ANEXO H. Diagrama Hierro- Carbono

DIAGRAMA HIERRO - CARBONO

