

**ESTUDIO DE LA CORROSIÓN CONTINUA DEL ACERO ASTM A335 P91 A
ALTAS TEMPERATURAS. CASO DE ESTUDIO: ATMÓSFERA DE OXIDACIÓN-
NITRIDACIÓN DE LA REFINERÍA**

JUAN MANUEL ORTIZ AREVALO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y
CIENCIA DE LOS MATERIALES
BUCARAMANGA**

2017

**ESTUDIO DE LA CORROSIÓN CONTINUA DEL ACERO ASTM A335 P91 A
ALTAS TEMPERATURAS. CASO DE ESTUDIO: ATMÓSFERA DE OXIDACIÓN-
NITRIDACIÓN DE LA REFINERÍA**

JUAN MANUEL ORTIZ AREVALO

Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero Metalúrgico

Director:

DARIO YESID PEÑA BALLESTEROS

Ingeniero metalúrgico, Ph.D.

Codirector:

ANÍBAL ALVIZ MESA

Ingeniería Química, M.Sc.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y
CIENCIA DE LOS MATERIALES
BUCARAMANGA**

2017

DEDICATORIA

Dios y a la virgen maría por iluminarme y guiarme a lo largo de esta etapa de mi vida.

A mis padres Juan Carlos Ortiz Gonzales y Nancy María Arévalo Perez, por su apoyo, confianza y amor incondicional.

A mi madrina Amelia Covelli Navas Q.E.P.D, por su apoyo y motivación a lo largo de toda mi vida.

A mi codirector Aníbal Alviz Meza, por darme esta oportunidad y su colaboración oportuna en todo momento.

A mi padrino Guillermo Peña Tellez, por sus sabios consejos y apoyo incondicional, los cuales fueron vitales para la culminación de este proyecto.

Juan Manuel Ortiz Arevalo.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander y la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales por la excelente formación académica y profesional.

Al profesor Darío Yesid Peña Ballesteros, a COLCIENCIAS, al grupo de investigación en corrosión GIC y el grupo de investigación CIDES, por acogerme y brindarme el apoyo necesario para el desarrollo de esta investigación.

A los laboratorios de microscopía (SEM) y rayos x (DRX) del parque tecnológico de Guatiguará, por la colaboración oportuna y la disposición de los equipos para la realización de los análisis del proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. ANTECEDENTES.....	17
1.1 GENERALIDADES DEL ACERO FERRÍTICO ASTM A335 P91	17
1.2 CORROSIÓN CONTINUA A ALTA TEMPERATURA DEL ACERO P91	17
1.3 OXIDACIÓN - NITRIDACIÓN	18
1.4 CINÉTICA DE CORROSIÓN	19
1.5 TERMODINÁMICA DE CORROSIÓN	19
2. OBJETIVOS.....	21
2.1 OBJETIVO GENERAL	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	22
3.1 ETAPA 1: ATMÓSFERA DE ESTUDIO Y CONDICIONES DE OPERACIÓN .	22
3.1.1 Determinación de la atmósfera de estudio.....	22
3.1.2 Determinación de variables de operación	22
3.2 ETAPA 2: DISEÑO EXPERIMENTAL.....	23
3.2.1 Montaje experimental.....	23
3.2.2 Preparación de los cupones.....	24
3.2.3 Análisis metalográfico	24
3.2.4 Análisis de dureza y microdureza.	25
3.2.5 Análisis de microscopía de barrido electrónico (sem-eds)	25
3.2.6 Análisis por difracción de rayos x (drx)	25
3.3 ETAPA 3: ESTUDIO CINÉTICO Y TERMODINÁMICO	26
3.4 ETAPA 4: ANÁLISIS DE RESULTADOS Y REPORTE FINAL	26

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
4.1 DETERMINACIÓN DE LA ATMÓSFERA DE ESTUDIO	27
4.1.1 Mezcla modelo de refinería.....	27
4.1.2 Productos de combustión teóricos.....	27
4.1.3 Composición de la atmósfera de oxidación-nitridación	28
4.2 DETERMINACIÓN DE VARIABLES DE OPERACIÓN.....	29
4.3 ESTUDIO TERMODINÁMICO	29
4.4 ANÁLISIS METALOGRAFICO.....	31
4.5 ANÁLISIS DE DUREZA Y MICRODUREZA	33
4.6 ANÁLISIS DE MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (SEM-EDS)...	34
4.6.1 Morfología y espesor de las capas de óxido	34
4.6.2 Composición elemental de las capas de óxido	35
4.6.3 Análisis comparativo	37
4.7 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	38
4.7.1 Análisis comparativo.....	39
4.8 ESTUDIO CINÉTICO	39
4.8.1 Comportamiento de la ganancia de masa.....	39
4.8.2 Velocidad de corrosión.....	41
4.8.3 Análisis comparativo	42
5. CONCLUSIONES	44
6. RECOMENDACIONES.....	46
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47
BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA	51
ANEXOS.....	53

LISTA DE TABLAS

	Pág.
TABLA 1. LEYES DE CRECIMIENTO DE LAS CAPAS DE CORROSIÓN.	19
TABLA 2. COMPOSICIÓN DE CUATRO MEZCLAS MODELO DE LA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA	27
TABLA 3. COMPOSICIÓN MOLAR DE LOS GASES DE COMBUSTIÓN.	28
TABLA 4. COMPOSICIÓN MOLAR DE LA ATMÓSFERA DE OXIDACIÓN- NITRIDACIÓN.....	28
TABLA 5. COMPOSICIÓN DEL ACERO P91.....	30
TABLA 6. PRODUCTOS DE CORROSIÓN EN EQUILIBRIO TERMODINÁMICO A 650°C.....	31
TABLA 7. PRODUCTOS DE CORROSIÓN EN EQUILIBRIO TERMODINÁMICO A 750°C.....	31
TABLA 8. RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS DE DUREZA Y MICRODUREZA...34	
TABLA 9.CONSTANTES CINÉTICAS PARA LA TEMPERATURA DE 650°C Y 750°C.....	42
TABLA 10. CONSTANTES CINÉTICAS PARA LA TEMPERATURA DE 450°C Y 650°C.....	43

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
FIGURA 1. MONTAJE PARA LA REALIZACIÓN DE LOS ENSAYOS DE OXIDACIÓN-NITRIDACIÓN SIMULTÁNEA	23
FIGURA 2. DIAGRAMAS ISOTÉRMICOS DE ESTABILIDAD DE FASE PARA LOS SISTEMAS: A) FE-N-O A 650°C; B) CR-N-O A 650°C; C) FE-N-O A 750°C; D) CR-N-O A 750°C	30
FIGURA 3. MICROGRAFÍAS DEL ACERO P91: A Y B) ANTES DE LA EXPOSICIÓN A LA ATMÓSFERA O ₂ -N ₂ -H ₂ O; C Y D) POSTERIOR A LA EXPOSICIÓN DE LA ATMÓSFERA O ₂ -N ₂ -H ₂ O DURANTE 100H A 650°C; E Y F) POSTERIOR A LA EXPOSICIÓN DE LA ATMÓSFERA O ₂ -N ₂ -H ₂ O DURANTE 100H A 750°C	32
FIGURA 4. IMÁGENES DE SEM TOMADAS A LOS CUPONES DE ACERO P91, EXPUESTOS A LA ATMÓSFERA DE O ₂ -N ₂ -H ₂ O DURANTE 100H: A) 650°C (500X), B) 750°C (500X)	34
FIGURA 5. PERFIL ELEMENTAL DE LAS CAPAS DE ÓXIDO FORMADAS A 650°C: A) CAPA EXTERNA; B) CAPA INTERMEDIA; C) CAPA INTERNA	36
FIGURA 6. PERFIL ELEMENTAL DE LAS CAPAS DE ÓXIDO FORMADAS A 750°C: A) CAPA EXTERNA; B) CAPA INTERMEDIA; C) CAPA INTERNA	37
FIGURA 7. IMÁGENES DE SEM TOMADAS A LOS CUPONES DE ACERO P91, DESPUÉS DE 100H DE EXPOSICIÓN A LAS SIGUIENTES ATMÓSFERAS: A) 79.66 % N ₂ - 1.92 % O ₂ - 18.40 % H ₂ O A 450°C [13]. B) N ₂ - O ₂ 1%VOL - H ₂ O X%VOL (X=2-7) A 650°C	37
FIGURA 8. ANÁLISIS COMPARATIVO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE LAS FASES CRISTALINAS PRESENTES EN LA SUPERFICIE METÁLICA DEL ACERO P91, LUEGO DE 100H DE EXPOSICIÓN A 650°C Y 750°C EN UNA ATMÓSFERA DE O ₂ -N ₂ -H ₂ O	38

FIGURA 9. CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE LAS CAPAS EN EL PROCESO DE OXIDACIÓN-NITRIDACIÓN SIMULTÁNEA BAJO EL EFECTO DEL VAPOR DE AGUA A TEMPERATURAS DE 650°C Y 750°C.....	40
FIGURA 10. ESPESOR DE LAS CAPAS DE ÓXIDO ALCANZADO A LA TEMPERATURA DE 650°C Y 750°C.	41
FIGURA 11. CUADRADO DE LA GANANCIA DE MASA A 650°C Y 750°C.....	42

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. GASES DE COMBUSTIÓN	53
ANEXO B. RESULTADOS DE DUREZA Y MICRODUREZA DEL ACERO P91 ...	56
ANEXO C. GANANCIA DE MASA DE LOS CUPONES DE ACERO P91	57

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE LA CORROSIÓN CONTINUA DEL ACERO ASTM A335 P91 A ALTAS TEMPERATURAS. CASO DE ESTUDIO: ATMÓSFERA DE OXIDACIÓN-NITRIDACIÓN DE LA REFINERÍA *

AUTORES: Ortiz Arevalo, Juan Manuel**

PALABRAS CLAVES: ASTM A335 P91, Oxidación-nitridación, Corrosión continua a alta temperatura, Gases gastados de la refinería.

DESCRIPCIÓN:

Actualmente, la industria de la refinación del petróleo emplea los gases gastados de la refinería, como sustituto o complemento del gas natural en los procesos de combustión. Esta mezcla de gases genera altas temperaturas que favorecen los distintos mecanismos de corrosión en un ambiente de combustión, reduciendo la vida útil de las aleaciones implementadas en los hornos de la refinería. En esta investigación se evaluó el comportamiento del acero ASTM A335 P91 en una atmósfera de oxidación-nitridación bajo el efecto del vapor de agua ($O_2 / N_2 / H_2O$), obtenida a partir de una mezcla modelo de refinería. El acero fue sometido a 5 tiempos de exposición, con un intervalo de 1h a 100h y dos temperaturas de 650-750°C. Realizado el análisis metalográfico se observó una estructura ferrítica con pequeñas cantidades de perlita, que al exponerla a las temperaturas de estudio presentó la precipitación de múltiples carburos, reflejado en la variación de la dureza y microdureza. Mediante la técnica de microscopía de barrido electrónico (SEM-EDS) y difracción de rayos x se identificó la formación de una capa de óxido dúplex luego de 100h de exposición a 650 y 750°C, compuesta principalmente de hematita y espinela de hierro-cromo, cuyos resultados fueron congruentes con los obtenidos mediante la simulación realizada en el software termodinámico HSC Chemistry 6.0. Finalmente, el estudio cinético corroboró el carácter protector de las capas de óxido formadas sobre la superficie del acero, ya que la gráfica de ganancia masa en función del tiempo se ajustaba principalmente a la ley de crecimiento parabólico. Cabe resaltar que no se identificó la presencia de nitruros, sin embargo, no se descarta la formación nitruros a mayores tiempos de exposición o la presencia de nitruros amorfos.

* Proyecto de grado (Modalidad: Investigación)

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Director: Darío Yesid Peña Ballesteros. Ph.D Ingeniera Metalúrgica Codirector: Aníbal Alviz Mesa MSc. Ingeniería Química

ABSTRACT

TITLE: CONTINUOUS CORROSION STUDY OF THE ASTM A335 P91 STEEL AT HIGH TEMPERATURES: OXIDATION-NITRIDATION REFINERY ENVIRONMENT*

AUTHORS: Ortiz Arevalo, Juan Manuel **

KEYWORDS: ASTM A335 P91, Oxidation-nitridation, Continuous corrosion at high temperature, Refinery spent gases.

DESCRIPTION:

Nowadays, petroleum refining industry uses the spent gases from the refinery as substitute or complement of natural gas for combustion processes. The gas mixture generates high temperatures which support the different corrosion mechanisms in a combustion atmosphere, reducing this way the working useful time of the implemented alloys in the refinery. In this research, it was necessary to evaluate the behavior of the ASTM A335 P91 steel in an oxidation-nitridation environment under the water vapor effect ($O_2 / N_2 / H_2O$), obtained from the refinery mixture model. The steel was put to 5 exposed times with ranges from 1h to 100h and varying temperatures between 650 and 750°C. As soon as the metallographic analysis was carried out, it showed up a ferritic structure with small amounts of perlite. When this was exposed to the determined temperatures, it happened the precipitation of carbides, precipitates reflected in the variation of hardness and microhardness values. Applying the SEM-EDS and XRD techniques, it was possible to identify the formation of a duplex oxide layer after an exposition of 100h to 650 and 750°C, its layer was mainly composed for hematite and Fe-Cr spinel, confirming in a congruent way the results obtained thanks to the simulation process made by the thermodynamic HSC Chemistry 6.0 software. Finally, the kinetic studio borne out the protective existence character of the oxide layer formed on the surface of the steel as the mass gain time graphic adjusted principally to the law of parabolic growth. It wasn't possible to identify the presence of nitrides; however, the formation of nitrides to high exposure times or the presence of amorphous nitrides is not discarded.

* Degree project (Modality: Investigation)

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science.

Director: Darío Yesid Peña Ballesteros. Ph.D Metallurgical Engineer Codirector: Aníbal Alviz Mesa MSc. Chemical Engineer

INTRODUCCIÓN

Actualmente, la industria de la refinación del petróleo ha implementado una serie de estrategias con el objetivo de optimizar la eficiencia energética. Dentro de las estrategias propuestas se encuentra la recuperación y posterior reutilización de los gases gastados de la refinería (GR), como complemento o sustituto del gas natural (GN) en los procesos de combustión.

La mezcla de GR tiene el potencial de reducir la vida útil de las aleaciones implementadas en los hornos de refinería, ya que estos gases presentan una composición que varía ampliamente, lo cual altera el poder calorífico de la mezcla y el frente de llama en los hornos, generando altas temperaturas que favorecen los distintos mecanismos de corrosión en un ambiente de combustión. Según la composición de los GR, se pueden presentar fenómenos corrosivos como: oxidación, carburación, nitridación, sulfuración, efecto de vapor de agua, entre otros [1].

Ante estos efectos adversos, se ha recomendado el uso de aleaciones como el acero ferrítico ASTM A335 P91. Este acero, ha mostrado buenas propiedades mecánicas, buena resistencia a la corrosión y aceptable fluencia a altas temperaturas. Sin embargo, se han reportado diversos daños por picadura y fractura a nivel industrial, principalmente por carburación y ataques por hidrógeno [2, 3].

No obstante, el efecto simultáneo de la oxidación y nitridación sobre el acero P91, relacionado con la generación de fallas por creep corrosión, ha sido poco estudiado. Teniendo en cuenta los argumentos anteriores, el presente proyecto tiene como objeto de estudio la corrosión a alta temperatura en un ambiente

potencial de oxidación y nitridación sobre un acero ferrítico P91, de tal manera que se desea contribuir a la comprensión de los fenómenos corrosivos que se llevan a cabo en una atmósfera de combustión típica de un horno de refinería.

1. ANTECEDENTES

1.1 GENERALIDADES DEL ACERO FERRÍTICO ASTM A335 P91

La imperante necesidad de incrementar la eficiencia energética de los procesos industriales, ha generado el uso de altas presiones y temperaturas en los equipos, promoviendo la severidad de las condiciones de operación. Estas condiciones, han llevado al desarrollo de aleaciones cada vez más resistentes a entornos potenciales de corrosión, como es el caso del acero ferrítico ASTM A335 P91.

El acero P91 pertenece al grupo de aleaciones Cr-Mo modificadas que presentan una alta resistencia al creep, el cual es utilizado en equipos que trabajan típicamente entre 550-650°C [4,5]. Su aplicación en el sector petroquímico se debe a sus buenas propiedades estructurales, como bajo coeficiente de expansión térmica y alta resistencia al agrietamiento; otorgadas por los elementos aleantes como el Nb y V.

1.2 CORROSIÓN CONTINUA A ALTA TEMPERATURA DEL ACERO P91

La corrosión continua a alta temperatura, es un deterioro químico que sufren metales y aleaciones en condiciones isotérmicas, al reaccionar con la atmósfera circundante en procesos desarrollados generalmente a temperaturas alrededor de los 550°C [6].

Dependiendo de la composición química de la atmósfera se pueden presentar diferentes efectos corrosivos, en el caso de una atmósfera de combustión típica de un horno de refinería; que consiste en gases como CH₄, CO, CO₂, O₂, N₂, H₂S y H₂O, se pueden presentar efectos corrosivos como la oxidación, carburación, nitrificación, sulfuración, efecto de vapor de agua, entre otros [3].

Las investigaciones realizadas por autores como Serna, Peña, Martinelli, Ostwald, Rouillard y Furukawa sobre los efectos corrosivos que se pueden presentar en el acero P91, se han centrado principalmente en los fenómenos de oxidación, carburación y sulfuración; evaluados generalmente en atmósferas de combustión, a temperaturas entre los 550 y 750°C. Sin embargo, el estudio de la nitrificación sobre el acero P91 en atmósferas de combustión típicas de un horno de refinería, no ha sido estudiado a profundidad [3, 7-10].

1.3 OXIDACIÓN - NITRIDACIÓN

Una atmósfera de oxidación-nitrificación consiste en la presencia de gases como O_2 , N_2 , los cuales pueden ir a su vez acompañados de vapor de agua. La oxidación a alta temperatura es el mecanismo de corrosión más importante, ya que la formación de capas de óxidos compactas y adherentes representa la principal defensa contra los otros tipos de corrosión. En el caso del acero P91, la capa de óxido está compuesta por capas de óxido de Fe y Cr, donde predominan en las capas exteriores óxidos de Fe y en las capas interiores contenidos significativos de óxido de cromo Cr_2O_3 [11,12].

La nitrificación puede presentarse tanto de forma superficial como interna. La superficial se da cuando el potencial de oxígeno en el ambiente es bajo, no obstante, la interna tiene lugar cuando la capa de óxido ya no proporciona protección debido al efecto de vapor de agua, el cual genera imperfecciones o desprendimiento de las capas de óxido, por donde se difunden las moléculas de nitrógeno hacia el interior de la aleación. La nitrificación tiende a aumentar el volumen de la aleación, lo que genera fragilización de la misma y la hace más propensa a la fractura, acelerando de esta manera la ruptura por creep corrosión [6].

Este efecto simultáneo sobre el acero P91 ha sido estudiado recientemente por Echeverría y Páez, los cuales desarrollaron una investigación donde se evaluó la corrosión continua a alta temperatura sobre el acero P91 en una atmósfera de oxidación-nitridación, resultante de los productos de combustión de un horno de refinería a 450°C; sin embargo, tras realizar el estudio no se registró la presencia de nitruros [13].

1.4 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 [6].

Tabla 1. Leyes de crecimiento de las capas de corrosión.

Lineal	Parabólico	Logarítmica
$x = k * t$	$x^2 = k_p * t$	$x = k_l * \log(at + 1)$

Donde k , k_p y k_l representan las constantes cinéticas, t el tiempo transcurrido y x la ganancia o pérdida de masa por unidad de área. En el caso del acero P91, se ha reportado un comportamiento cinético que se ajusta a ley de crecimiento parabólico en atmósferas de oxidación-nitridación bajo el efecto del vapor de agua y atmósferas en condiciones similares, lo cual describe un comportamiento protector de las capas de óxido formadas, cuya velocidad de corrosión decrece con el aumento de la capas [8,13, 14].

1.5 TERMODINÁMICA DE CORROSIÓN

A partir de la termodinámica, es posible predecir la formación de fases solidas en la superficie de metales y aleaciones expuestas a ambientes corrosivos. Esto depende del potencial de formación, que en el caso de los gases es la presión

parcial, cuando esta es mayor que la presión parcial del gas en equilibrio con la fase sólida, es factible la formación de dicha fase. Otro factor determinante, es la energía libre de Gibbs (ΔG°), cuyo carácter negativo indica la espontaneidad de la reacción. Sin embargo, los productos teóricos de corrosión pueden no reportarse aun en las condiciones ideales, debido a la existencia de reacciones más favorables o la fluctuación en la composición de la atmosfera, en el caso del acero P91 se da con los óxidos de hierro (FeO, Fe₂O₃ y Fe₃O₄) y cromo (Cr₂O₃), los cuales a pesar de ser predichos teóricamente pueden no encontrarse durante la experimentación [6, 9, 15].

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar la corrosión continua del acero ASTM A335 P91 a altas temperaturas, tomando como caso de estudio una atmósfera de oxidación-nitridación de la refinería.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar la corrosión continua del acero ASTM A335 P91 en una atmósfera de oxidación-nitridación de la refinería a altas temperaturas.

- Analizar los productos teóricos de corrosión del acero ASTM A335 P91 en una atmósfera de oxidación-nitridación a altas temperaturas.

- Establecer la cinética de corrosión de la atmósfera estudiada sobre el acero ASTM A335 P91 a altas temperaturas.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta la metodología que se llevó a cabo para el desarrollo de la investigación, la cual se dividió en cuatro etapas y estas a su vez en una serie de actividades.

3.1 ETAPA 1: ATMÓSFERA DE ESTUDIO Y CONDICIONES DE OPERACIÓN

Durante la realización de esta etapa fue necesario el uso de fuentes bibliográficas, referentes al fenómeno de la corrosión continua a alta temperatura, tales como: tesis de grado, libros, revistas, recursos electrónicos, artículos científicos, etc.

3.1.1 Determinación de la atmósfera de estudio. En esta actividad se determinó la composición química de la mezcla modelo de refinería, en base al estudio realizado por Cala [1] a las corrientes de gas de la refinería de Barrancabermeja; posteriormente se obtuvo los productos de combustión teórica mediante el software Aspen HYSYS 8.0, para un exceso de aire del 10%. Finalmente se determinó la composición molar de la atmósfera de estudio en base a los productos de combustión: 79.66 % N₂ - 1.92 % O₂ - 18.40 % H₂O.

3.1.2 Determinación de variables de operación. Para el desarrollo experimental se tuvo en cuenta las siguientes variables: Temperatura, tiempo de exposición y flujo másico. Todos los experimentos se llevaron a cabo a presión atmosférica tal como ocurre en condiciones reales [16].

Las temperaturas de estudio y los tiempos de exposición se determinaron teniendo en cuenta los rangos reportados en investigaciones previas como el desarrollado por Serna [3] sobre el acero P91, en base a esto se seleccionaron dos

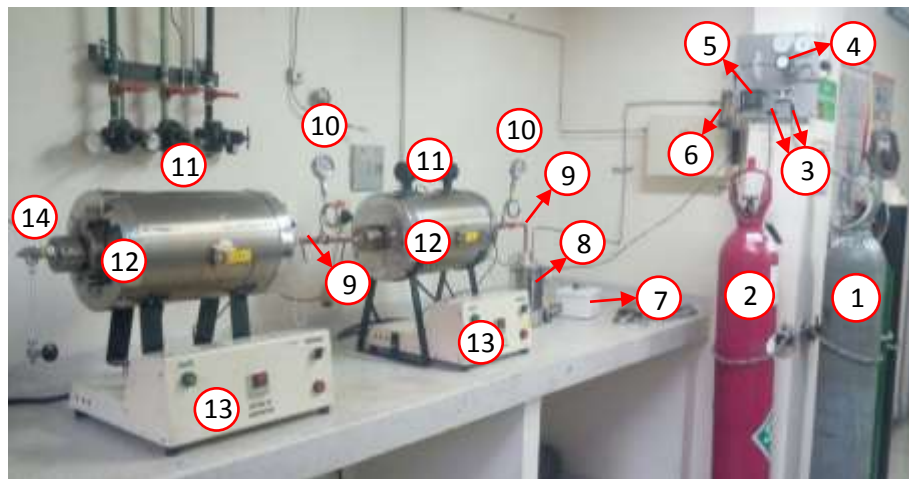
temperaturas de 650-750°C y 5 tiempos de exposición, con un intervalo de 1h a 100h. Referente al flujo másico, se planteó un valor de 0.02 Kg/h para los gases de combustión que correspondía a una velocidad de flujo dentro del rango reportado para el acero P91 (0.03-22 cm/s) [12,17-19].

3.2 ETAPA 2: DISEÑO EXPERIMENTAL

Se implementó un diseño factorial estándar, producto de 5 tiempos y 2 temperaturas entre las variables independientes, para un total de 10 experimentos. Los cuales se desarrollaron siguiendo la norma JIS 2281-1993 [20].

3.2.1 Montaje experimental. Una vez establecido las condiciones de operación se realizó el montaje experimental que se observa en la Fig. 1.

Figura 1. Montaje para la realización de los ensayos de oxidación-nitridación simultánea



Dónde: 1) Bala de gas de Ar, 2) Bala de gas de N₂-O₂, 3) Válvulas de paso de flujo 4) Regulador de presión, 5) Flujometro digital, 6) Válvula de aguja, 7) Caja de control de temperatura, 8) Burbujeador, 9) Cordón de calentamiento, 10)

Manómetro, 11) Horno tubular, 12) Reactor con cupones y porta cuponera, 13) Control de temperatura del horno y 14) Válvula de alivio.

Como se observa en la Fig. 1, el montaje experimental presentaba inicialmente una entrada de argón y una de gases secos compuestos por nitrógeno-oxígeno, las cuales eran reguladas por sus respectivas válvulas de paso. El argón solo se utilizó entre corridas para dejar inerte la atmósfera de los hornos.

Las líneas del sistema conducían el gas hasta el regulador de presión y el flujometro digital, donde se ajustaron las condiciones de operación establecidas previamente. Posteriormente la corriente de gas entraba al burbujeador donde se humidificaba con vapor de agua, proceso que era controlado por la temperatura del agua.

Después el gas era transportado en líneas cubiertas por cordones de calentamiento hasta los hornos, con la finalidad de evitar la condensación del vapor de agua; una vez la corriente de gases pasaba a través de los hornos tubulares, calibrados a 650 y 750°C, entraban en contacto con los cupones de acero P91. Finalmente, la corriente de gases salía a la atmósfera a través de la válvula de alivio.

3.2.2 Preparación de los cupones. Se realizó la preparación de 20 cupones del acero P91, por medio de la técnica de corte de hilo con las siguientes dimensiones: 15 mm de alto x 10 mm de largo x 2 mm de ancho y un orificio a 1 mm de la altura máxima de 1 mm de diámetro. Posteriormente se preparó la superficie de los cupones acuerdo a la norma ASTM G1-03 [21] para la experimentación.

3.2.3 Análisis Metalográfico. Con el objetivo examinar los cambios microestructurales del acero P91, se realizó un análisis metalográfico antes y

después de la experimentación, para ello se preparó la superficie metálica siguiendo la norma ASTM E3-11 [22] y se realizó el ataque químico con solución vilella de acuerdo a la norma ASTM E-407 [23]. Por último, se efectuó la toma de las micrografías a diferentes aumentos mediante el microscopio óptico Olympus BX41.

3.2.4 Análisis de dureza y microdureza. Estas pruebas se realizaron antes y después de la experimentación, con el objetivo de evaluar el efecto simultáneo de la temperatura y la atmósfera de estudio sobre la dureza y microdureza del acero P91. La prueba de dureza fue realizada con el durómetro Rockwell-A (HRA), aplicando una carga de 60 kgf y la prueba de microdureza fue realizada con el durómetro Vickers (HV) aplicando una carga de 50 gf.

3.2.5 Análisis de microscopía de barrido electrónico (SEM-EDS). Para este análisis se realizó el montaje de las muestras en Baquelita y se preparó la superficie hasta llegar a espejo. Mediante el microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 650 FEG ambiental (ESEM), se caracterizó la morfología y la composición elemental de las capas de óxido formadas sobre la superficie del acero P91.

3.2.6 Análisis por difracción de rayos x (DRX). Mediante esta técnica se realizó un análisis cualitativo de las fases cristalinas presentes en las capas de óxido; para ello se realizó el montaje de los cupones en porta muestra de polimetilmetacrilato (PMMA) con centro de silicio y se analizaron mediante un difractómetro de polvo BRUKER modelo D8 ADVANCE con un rango de medición de $3,5-70,0^\circ 2\theta$.

3.3 ETAPA 3: ESTUDIO CINÉTICO Y TERMODINÁMICO

En base a las dimensiones de los cupones y los valores registrados de masa antes y después de la experimentación, se determinó la ganancia de masa y se realizó las respectivas graficas en función de los tiempos de exposición. Teniendo en cuenta las leyes matemáticas que describen el comportamiento de la corrosión a altas temperaturas se realizó el estudio cinético. Los productos de corrosión teóricos se determinaron mediante el software termodinámico HSC 6.0, teniendo en cuenta la composición del acero P91, la atmósfera de estudio y las temperaturas de exposición. Además, se utilizó una relación molar gas/acero de 1000/1 tal como se recomienda para este tipo de simulaciones [24].

3.4 ETAPA 4: ANÁLISIS DE RESULTADOS Y REPORTE FINAL

En esta última etapa se realizó el reporte final, en el cual se recopiló y analizó los resultados obtenidos a lo largo del desarrollo experimental; además se realizó un análisis comparativo con los resultados reportados por Echeverría [13] y Ehlers [14], quienes evaluaron la corrosión continua del acero P91 en una atmósfera de oxidación-nitridación bajo el efecto del vapor de agua.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 DETERMINACIÓN DE LA ATMÓSFERA DE ESTUDIO

4.1.1 Mezcla modelo de refinería. La composición química de la mezcla modelo, se determinó en base al estudio realizado por Cala a las corrientes de gas de la refinería de Barrancabermeja. En la tabla 2, se presentan los resultados obtenidos por Cala.

Tabla 2. Composición de cuatro mezclas modelo de la refinería de Barrancabermeja [1].

Tipo de 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 ₃ H ₆	0,5	2	0	5	8
H ₂ S	0	4	1	2	0
H ₂	0	20	5	15	0
PCI	913	955	1200	1530	1800

De las cuatro mezclas modelo, se seleccionó la mezcla C1, teniendo como criterio de selección el poder calorífico inferior (PCI) más similar al del gas natural (GN) de la refinería de Barrancabermeja; esto considerando que, por temas de eficiencia e intercambiabilidad, sea factible la presencia de este tipo de mezcla de gases en un horno de refinería.

4.1.2 Productos de combustión teóricos. Por medio del software Aspen HYSYS 8.0 se realizó la simulación de un convertidor de combustión adiabático, que permitió determinar los productos de combustión de la mezcla C1 para un exceso de aire del 10%, tal como se ha reportado en condiciones reales [16]. En la tabla 3, se presenta la composición molar de los gases de combustión.

Tabla 3. Composición molar de los gases de combustión.

Tipo de gas	Composición (% molar)
CO	0
CO ₂	9.1
H ₂ O	16.7
H ₂ S	0.3
N ₂	72.2
O ₂	1.7

4.1.3 Composición de la atmósfera de oxidación-nitridación. La composición molar de la atmósfera N₂-O₂-H₂O, se determinó teniendo en cuenta las proporciones de los compuestos en la mezcla de gases de combustión de la tabla 3 (Anexo A). En la tabla 4 se presenta la composición molar de la atmósfera de oxidación-nitridación.

Tabla 4. Composición molar de la atmósfera de oxidación-nitridación.

Tipo de gas	Composición (% molar)
N ₂	79.7
O ₂	1.9
H ₂ O	18.4

Debido a que el vapor de agua fue obtenido mediante la humidificación de los gases secos de N₂-O₂, se determinó el flujo de agua a evaporar y el flujo de gases secos a humidificar. Para lo cual se tuvo en cuenta las densidades, composición molar de los compuestos, temperatura y el flujo másico supuesto.

A partir de estos parámetros se determinó que el flujo másico de agua es de 2.15 g/h y el flujo volumétrico de los gases secos es de 212.3 cm³/min, con una composición molar de 2.4 O₂ - 97.6 N₂ (Anexo A). La temperatura óptima para obtener el flujo másico de agua es de 60°C [13].

4.2 DETERMINACIÓN DE VARIABLES DE OPERACIÓN

Las variables bajo las cuales se desarrollaron los experimentos fueron: Temperatura, tiempo de exposición, presión y velocidad de flujo.

- **Temperatura:** Para esta investigación se seleccionó la temperatura de 650°C puesto que es la máxima temperatura de uso recomendada para el acero P91 y la temperatura de 750°C dado que es la máxima temperatura registrada en uno de los hornos de la refinería de Barrancabermeja [13].
- **Tiempo de exposición:** Se implementaron 5 tiempos de exposición distribuidos de la siguiente manera: 1h, 10h, 20h, 50h, 100h.
- **Presión:** Los experimentos se desarrollaron a presión atmosférica, tal como ocurre en condiciones reales [16].
- **Flujo másico:** En base al flujo másico supuesto para los gases de combustión, se determinó que el flujo másico de la atmósfera de estudio "O₂-N₂-H₂O" es de 0.017 Kg/h y corresponde a un flujo volumétrico de 212.3 cm³/min solo con respecto al N₂-O₂ (Anexo A).

4.3 ESTUDIO TERMODINÁMICO

En base a la simulación realizada en el software termodinámico HSC Chemistry 6.0, se determinaron los productos potenciales de corrosión teórica para el acero P91 a 650°C y 750°C, en un ambiente de oxidación-nitridación bajo el efecto de vapor de agua a 1 atm de presión. En la tabla 5 se presenta la composición química del acero.

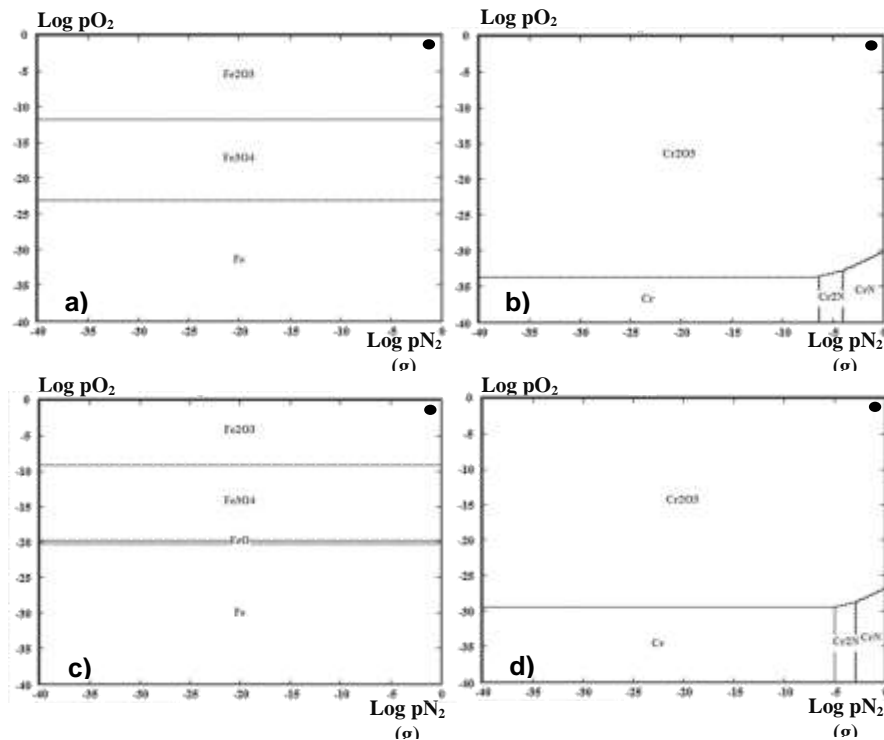
Tabla 5. Composición del acero P91.

Elemento	%Peso	Elemento	%Peso	Elemento	%Peso
C	0.106	Ni	0.271	Al	0.006
Si	0.768	Cr	8.439	N	0.015
Mn	0.316	Mo	0.989	Fe	88.807
P	0.013	V	0.024		
S	0.003	Nb	0.008		

Fuente: TENARIS

En la Fig. 2, se observan los diagramas de estabilidad de fase a 650 y 750°C, donde se evidencia que debido a la alta presión parcial del oxígeno (calculada a través de la composición molar de la mezcla) solo es factible termodinámicamente la formación de hematita Fe_2O_3 (a, c) y óxido de cromo Cr_2O_3 (b, d) sobre el acero P91 en una atmósfera de O_2 - N_2 - H_2O .

Figura 2. Diagramas isotérmicos de estabilidad de fase para los sistemas: a) Fe-N-O a 650°C; b) Cr-N-O a 650°C; c) Fe-N-O a 750°C; d) Cr-N-O a 750°C.



Los principales productos de corrosión en equilibrio termodinámico a 650 y 750°C, fueron: wüstita ($\text{Fe}_{0.947}\text{O}$), hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), espinela de cromo (FeCr_2O_4), espinela de manganeso (Fe_2MnO_4), óxido de molibdeno (MoO_2), óxido de manganeso (MnO_2) y óxido de vanadio (VO_2), cuya composición se observa en la tabla 6 y 7.

Tabla 6. Productos de corrosión en equilibrio termodinámico a 650°C.

Compuesto	Kmol	Compuesto	Kmol	Compuesto	Kmol
$\text{Fe}_{0.947}\text{O}$	1.27E+01	MnO	2.95E-01	Cr_2O_3	7.05E-03
FeCr_2O_4	4.21E+00	Fe_2O_3	6.02E-02	Nb_2O_5	4.00E-03
Fe_3O_4	1.91E+00	VO_2	2.40E-02	FeSiO_3	2.16E-03
MoO_2	3.33E-01	Fe_2MnO_4	2.06E-02	FeO^*OH	2.06E-03

Tabla 7. Productos de corrosión en equilibrio termodinámico a 750°C.

Compuesto	Kmol	Compuesto	Kmol	Compuesto	Kmol
$\text{Fe}_{0.947}\text{O}$	1.40E+01	MnO	3.01E-01	Cr_2O_3	1.50E-02
FeCr_2O_4	4.20E+00	Fe_2O_3	5.99E-02	Nb_2O_5	4.00E-03
Fe_3O_4	1.64E+00	VO_2	2.40E-02	FeSiO_3	2.10E-03
MoO_2	2.33E-01	Fe_2MnO_4	1.48E-02	FeO^*OH	1.54E-03

Como se pudo evidenciar en los resultados obtenidos sobre los productos teóricos de corrosión, no se registró la presencia de nitruros en el equilibrio termodinámico, debido principalmente al carácter oxidante de la atmósfera de estudio.

4.4 ANÁLISIS METALOGRÁFICO

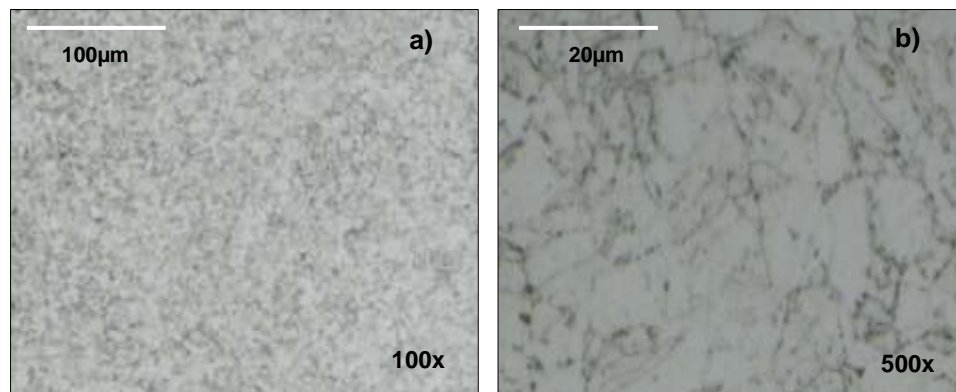
De acuerdo a la composición química (Tabla 5) y el estado de suministro del acero P91, se observa inicialmente (Fig. 3.a) una microestructura ferrítica con un bajo contenido de perlita laminar y un tamaño de grano fino con un valor de 8 de acuerdo a la norma ASTM E112 [25].

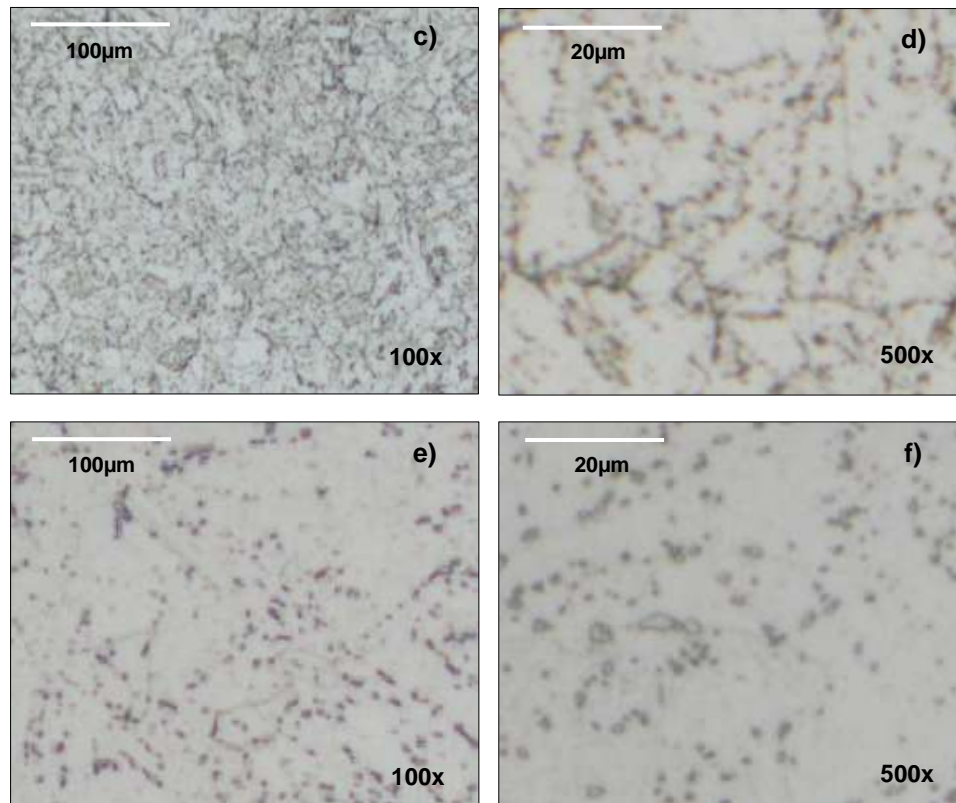
En la Fig. 3.c, se observa la microestructura del acero P91 expuesto a 650°C durante 100h, en la cual se evidencia igualmente una microestructura ferrítica con

un bajo contenido de perlita laminar y un tamaño de grano 8, sin embargo, a 500x (Fig. 3.d) se observa la formación de finos precipitados en la matriz que corresponden a carburos del tipo $M_{23}C_6$ (M=Cr, Fe, Mo, Nb, V) [3]. Las buenas características del acero P91 a altas temperaturas se debe en gran medida a la presencia de pequeñas cantidades de Nb y V, los cuales generan una distribución homogénea de los carburos y retardan su crecimiento, produciendo un bajo coeficiente de expansión térmica y alta resistencia al agrietamiento [3].

Luego de someter el acero a 750°C durante 100h, se observa en la Fig. 3.e una microestructura ferrítica con un menor contenido de perlita respecto al observado en la Fig. 3.a y 3.c, debido a que los procesos difusivos aumentan y se precipita un mayor contenido de carbono, además se observa en la micrografía a 500x (Fig. 3.f) que los carburos han aumentado de tamaño por el efecto de la coalescencia y adoptado una morfología más globular comparada con la observada en la Fig. 3.d. En cuanto al tamaño de grano se registró un aumento como era de esperar, con un valor de 5.

Figura 3. Micrografías del acero P91: a y b) Antes de la exposición a la atmósfera $O_2-N_2-H_2O$; c y d) Posterior a la exposición de la atmósfera $O_2-N_2-H_2O$ durante 100h a 650°C; e y f) Posterior a la exposición de la atmósfera $O_2-N_2-H_2O$ durante 100h a 750°C.





4.5 ANÁLISIS DE DUREZA Y MICRODUREZA

En la tabla 8, se presentan los resultados obtenidos en los análisis de dureza y microdureza luego de 100h de exposición (Anexo B). En relación al cupón de acero P91 expuesto a 650°C, no se observa una variación significativa en la dureza con respecto al valor inicial, sin embargo, se registró un aumento significativo en la microdureza, debido a un endurecimiento por precipitación de finos carburos en la matriz tal como se observó en las micrografías de la Fig. 3.d.

El cupón expuesto a 750°C, presentó una disminución en la dureza y microdureza con respecto al estado inicial, lo cual se debe a que se superó la temperatura máxima de trabajo (650°C) para la cual estaba diseñado el acero P91; aumentando la velocidad de los procesos difusivos, lo que ocasionó que el bajo contenido de carbono (Tabla 5) distribuido homogéneamente en la matriz en forma

de perlita se precipitara y se agrupara en los límites grano en forma de carburos, obteniendo una matriz principalmente de ferrita como se pudo observar en la Fig. 3.e y por ende una menor dureza y microdureza.

Tabla 8. Resultados de los análisis de dureza y microdureza.

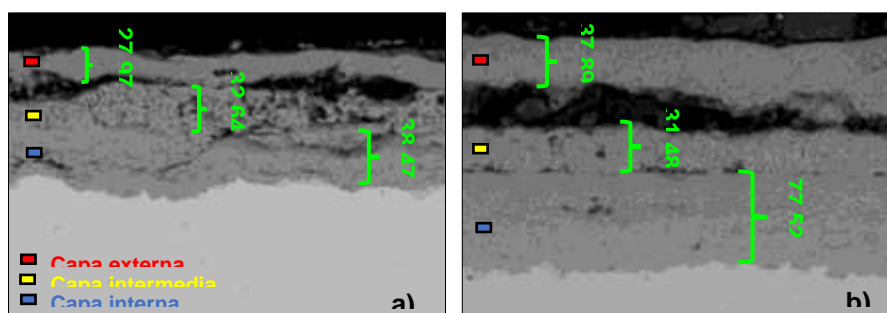
Prueba	Inicial	650°C	750°C
Dureza [HRA]	58	58.24	53.42
Microdureza [HV]	313	345.475	309.986

4.6 ANÁLISIS DE MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (SEM-EDS)

4.6.1 Morfología y espesor de las capas de óxido. En el análisis micrográfico de las imágenes SEM (Fig. 4) tomadas a los cupones expuestos a 650 y 750°C, se observa la formación de una capa de óxido sobre la superficie metálica del acero P91, luego de 100h de exposición bajo una atmósfera de O₂-N₂-H₂O.

La capa de óxido está compuesta por una estructura de tres capas, las cuales presenta grietas y poros, principalmente en la interface de la capa externa e intermedia tanto a 650°C como a 750°C; indicando la posible formación de óxidos volátiles por el efecto del vapor de agua [11, 14, 26]. Igualmente se aprecia un aumento en el espesor de las capas a medida que se incrementa la temperatura, lo cual es más notorio en la capa interna.

Figura 4. Imágenes de SEM tomadas a los cupones de acero P91, expuestos a la atmósfera de O₂-N₂-H₂O durante 100h: a) 650°C (500x), b) 750°C (500x).



De acuerdo a diversas investigaciones realizadas sobre el mecanismo de oxidación del acero P91 bajo el efecto del vapor de agua, la escala de óxidos está compuesta por una capa dúplex que contiene una capa de espinela Fe-Cr en contacto con el acero (capa interna) y una capa de óxido de hierro. Esta capa de óxido de hierro está compuesta por una capa de magnetita (capa intermedia) en contacto con la espinela de Fe-Cr y una capa de hematita (capa externa) en contacto con la atmósfera; sin embargo los resultados obtenidos mediante la técnica de EDS, indican que la capa externa e intermedia corresponde a una misma capa [8,11,27].

En relación al crecimiento de las capas de óxido, se da por procesos difusivos. Al entrar en contacto la superficie metálica con la atmósfera oxidante, los cationes metálicos se difunden hacia la capa externa impulsados por el crecimiento de la capa de óxido de hierro, generando de esta manera vacantes en el acero; simultáneamente las especies oxidantes (O_2/H_2O) se difunden hasta la interface metal/óxido a través de vías de alta difusión y oxidan el acero dando origen a la formación de espinela de Fe-Cr en las nano cavidades formadas por la segregación de vacancias. De esta manera la relación de crecimiento de la capa de óxido de hierro y la capa de espinela es constante y aumenta con la temperatura tal como se observó en las imágenes de SEM de la Fig. 4 [8].

4.6.2 Composición elemental de las capas de óxido. La composición elemental de las capas de óxido, se obtuvieron mediante la técnica de EDS. En las Fig. 5 y 6, se presentan los perfiles de composición elemental de las capas de óxido formadas a 650 y 750°C, luego de 100h de exposición.

En base a los perfiles elementales, fue posible determinar que las capas externas e intermedias formadas a las temperaturas de estudio corresponde a una misma capa, dado que presentan la misma composición, ricas en Fe y O con pequeñas cantidades de Mn a 650°C y Mn, V, Mo, Si a 750°C; lo cual indica que se presentó

una alta difusión de manganeso, vanadio, molibdeno y silicio desde el interior de la matriz metálica hacia las capas intermedias y externas, pese a que estos elementos están en cantidades muy bajas en la matriz metálica como se puede observar en la tabla 5.

Las capas internas formadas a 650 y 750°C, presentan un alto contenido de Fe, O y cantidades significativas de Cr además de presentar pequeñas cantidades de Si, Mo, V, Mn. Es importante señalar que el contenido de nitrógeno en las capas formadas a 650 y 750°C no es claro, lo cual se aprecia con mayor facilidad en la Fig. 6 donde se observa una amplia fluctuación del contenido de nitrógeno desde la capa externa hasta la capa interna.

Figura 5. Perfil elemental de las capas de óxido formadas a 650°C: a) Capa externa; b) Capa intermedia; c) Capa interna.

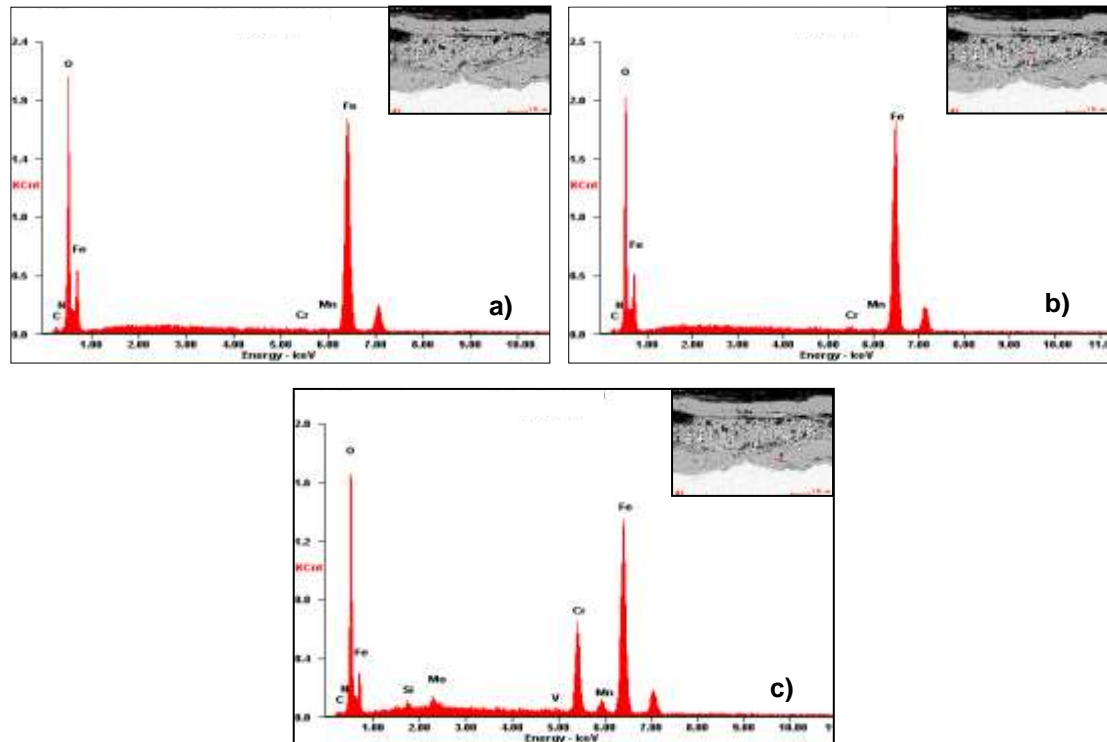
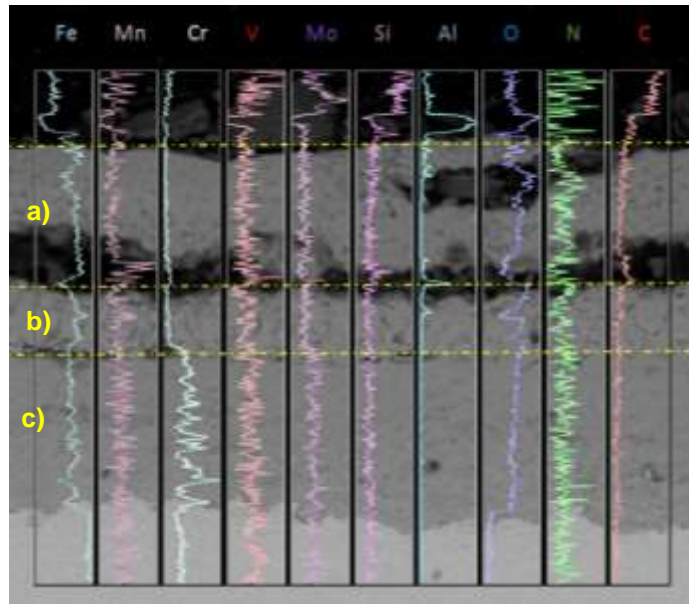
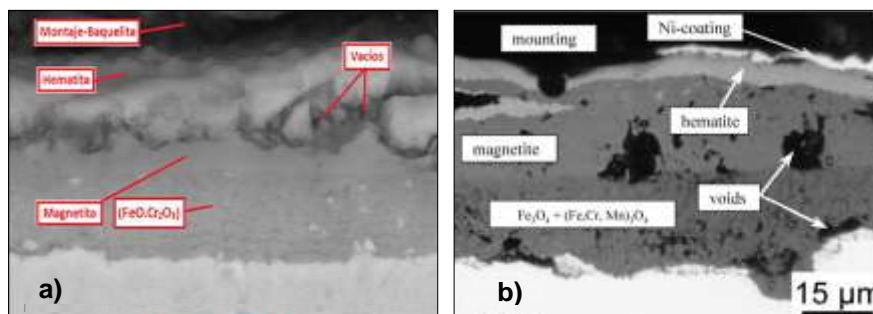


Figura 6. Perfil elemental de las capas de óxido formadas a 750°C: a) Capa externa; b) Capa intermedia; c) Capa interna.



4.6.3 Análisis comparativo. En la Fig. 7, se presentan los análisis micrográficos de las imágenes de SEM obtenidos por Echeverría (Fig. 8.a) y Ehlers (Fig. 8.b), donde se observa la formación de una capa de óxido compuesta por una estructura de 3 capas, ricas en Fe y O, además de contenidos significativos de Cr en las capas internas de acuerdo a los resultados obtenidos mediante la técnica de EDS [13, 14].

Figura 7. Imágenes de SEM tomadas a los cupones de acero P91, después de 100h de exposición a las siguientes atmósferas: a) 79.66 % N₂ - 1.92 % O₂ - 18.40 % H₂O a 450°C [13]. b) N₂ - O₂ 1%vol - H₂O X%vol (x=2-7) a 650°C [14].

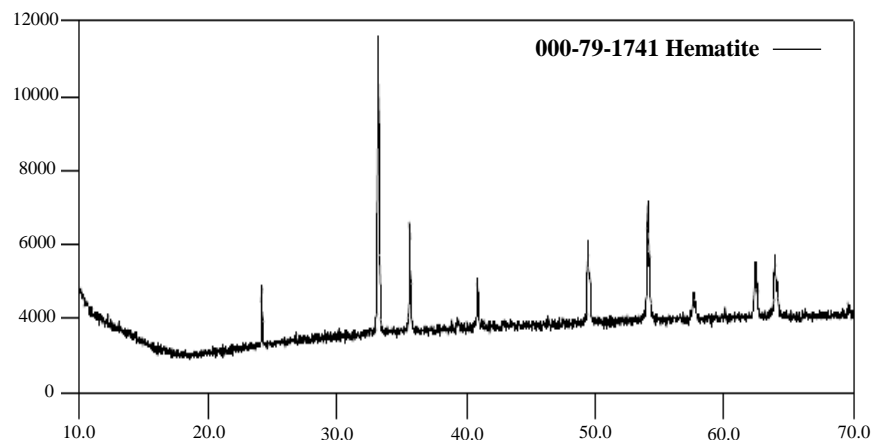


En comparación con los resultados obtenidos en la presente investigación (Fig. 4), se obtuvo una morfología y composición de las capas de óxido similar, ya que solo se identificó la formación de dos capas a 650 y 750°C, con una mayor presencia de grietas y poros debido al uso de temperaturas más altas con respecto a la utilizada por Echeverría y al mayor contenido de vapor de agua en comparación con el utilizado por Ehlers.

4.7 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

A partir de los perfiles de difracción de rayos x, se identificó únicamente la presencia de hematita (Fe_2O_3) sobre la superficie de las capas de óxido, como se observa en la Fig. 8. No obstante, al considerar el espesor de las capas externas formadas a 650 y 750°C, es probable que impidieran la incidencia del haz de electrones sobre las capas internas; evitando así la detección de espinelas de hierro-cromo y otros óxidos; los cuales se esperaban detectar de acuerdo a los resultados obtenidos mediante la técnica de SEM-EDS y la simulación realizada sobre los productos teóricos de corrosión.

Figura 8. Análisis comparativo por difracción de rayos-x de las fases cristalinas presentes en la superficie metálica del acero P91, luego de 100h de exposición a 650°C y 750°C en una atmósfera de $\text{O}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$.



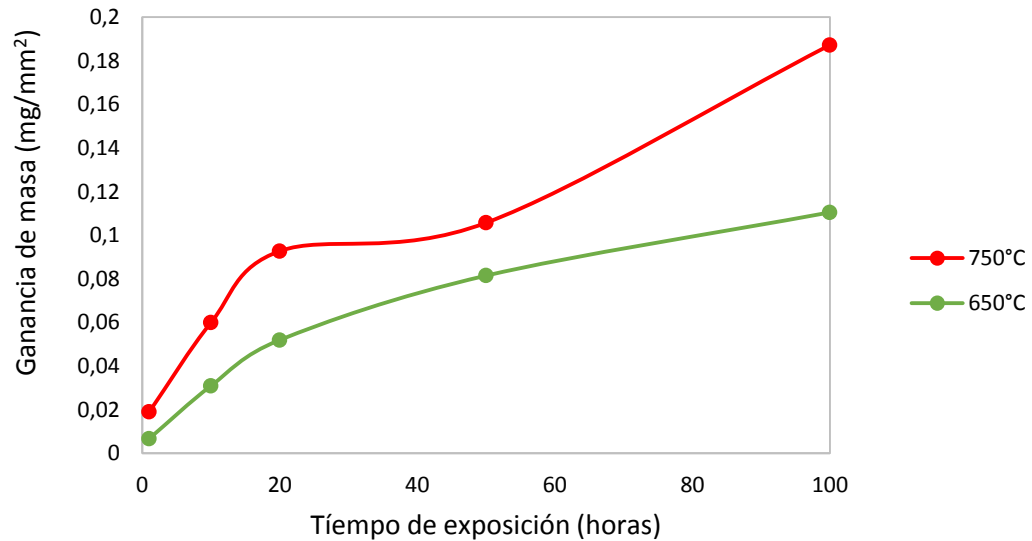
4.7.1 Análisis comparativo. Los resultados obtenidos son similares a los reportados por Echeverría, el cual identificó mediante la técnica de DRX la presencia hematita y magnetita sobre la superficie metálica del acero P91 [13]; igualmente Ehlers, reportó la presencia de hematita, magnetita y espinela hierro-cromo sobre el acero P91 [14].

4.8 ESTUDIO CINÉTICO

4.8.1 Comportamiento de la ganancia de masa. En la Fig. 9, se presenta la gráfica de la ganancia de masa por unidad de área en función de los diferentes tiempos de exposición, donde se observa que la ganancia de masa aumenta con la temperatura; lo cual se debe a que el proceso estuvo controlado netamente por la difusión atómica en estado sólido (Anexo C).

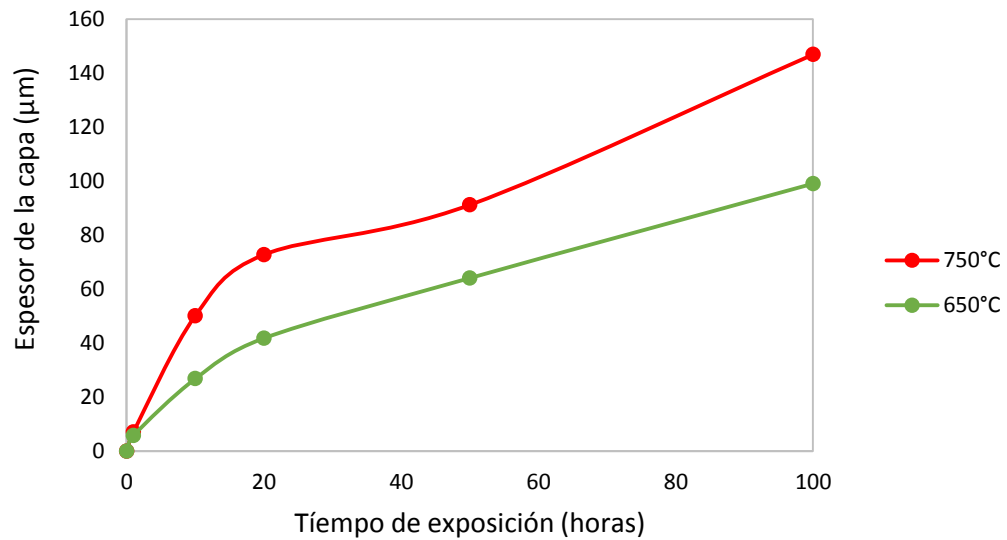
En general, el comportamiento cinético para las temperaturas de 650 y 750°C se ajusta a la ley de crecimiento parabólico hasta las 50h de exposición, indicando la presencia de capas de óxido estables de carácter protector. Posteriormente se observa un comportamiento cinético que se ajusta a la ley de crecimiento lineal, lo cual se debe a la aparición de múltiples vacíos y grietas en las capas de óxido externa e intermedia, que permiten incrementar la difusión de las especies oxidantes hasta la interface metal/óxido, aumentando el espesor de las capas. Los resultados obtenidos mediante la técnica de SEM-EDS, sobre la morfología de las capas y la composición elemental, corroboran lo descrito anteriormente y se evidencia claramente en la Fig. 4 que a medida que aumenta la temperatura, crecen los defectos y por ende el espesor de las capas como consecuencia de una mayor difusión atómica.

Figura 9. Cinética de crecimiento de las capas en el proceso de oxidación-nitridación simultánea bajo el efecto del vapor de agua a temperaturas de 650°C y 750°C.



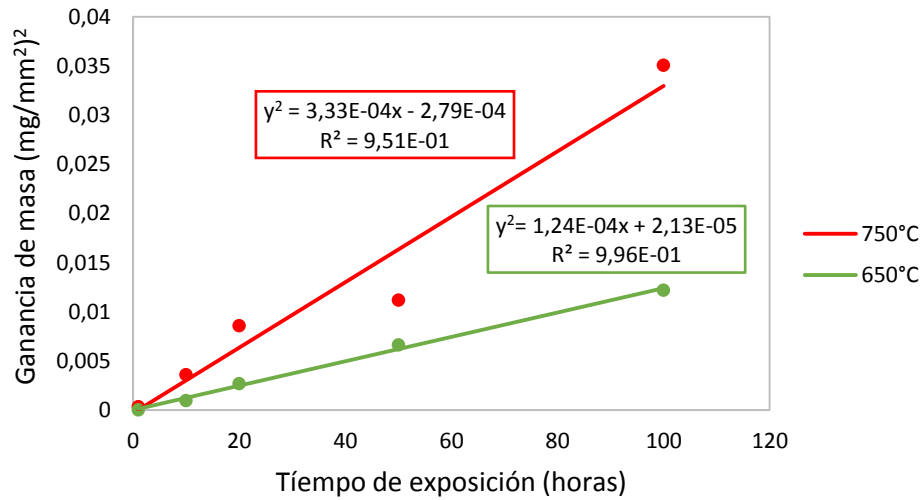
En concordancia con lo anterior, en la Fig. 10 se observa que el espesor de las capas de óxido aumenta con el incremento de la temperatura, debido a una mayor difusión atómica que se ve reflejado en la ganancia de masa. De igual modo el comportamiento cinético de crecimiento del espesor a 650 y 750°C se ajusta a la ley de crecimiento parabólico hasta las 50h de exposición y posteriormente se ajusta a la ley de crecimiento lineal.

Figura 10. Espesor de las capas de óxido alcanzado a la temperatura de 650°C y 750°C.



4.8.2 Velocidad de corrosión. Para analizar la velocidad de corrosión del acero P91, se determinaron las constantes cinéticas en base a la ecuación de la ley de crecimiento parabólico (Tabla 1) ya que las curvas de ganancia de masa a 650 y 750°C se aproximan mayoritariamente al comportamiento parabólico con una desviación estándar de 9.96E-01 y 9.51E-01. En la Fig. 11 se presenta la gráfica del cuadrado de la ganancia de masa a 650 y 750°C.

Figura 11. Cuadrado de la ganancia de masa a 650°C y 750°C.



En la tabla 9, se presentan los valores de las constantes cinéticas, donde se evidencia un aumento en la velocidad de corrosión a medida que se incrementa la temperatura, lo cual se ve reflejado en una mayor ganancia de masa y espesores en las capas de óxido; como se observa en las Fig. 9 y 10.

Tabla 9. Constantes cinéticas para la temperatura de 650°C y 750°C.

Temperatura	650°C	750°C
Constantes cinéticas ($\text{mg}^2 \cdot \text{mm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$)	1.24E-04	3.33E-04

4.8.3 Análisis comparativo. El comportamiento cinético reportado en las investigaciones de Echeverría y Ehlers obedece a ley de crecimiento parabólico, igual que el obtenido durante la presente investigación hasta las 50h de exposición. En la tabla 10 se observan los valores de las constantes cinéticas obtenidas por dichos autores, donde se aprecia que reportaron una menor de velocidad de corrosión tal como se esperaba [13, 14].

Tabla 10. Constantes cinéticas para la temperatura de 450°C y 650°C.

Investigadores	Temperaturas de exposición	Constantes cinéticas (mg ² *mm ⁻⁴ *h ⁻¹)
Echeverría	450°C	5.26E-7
Ehlers	650°C	4.24E-5

Con base en estos resultados, se pudo corroborar el aumento en la velocidad de corrosión a medida que se incrementa la temperatura, ya que la investigación de Echeverría se realizó bajo los mismos parámetros, pero a una temperatura inferior [13]. En cuanto a los resultados obtenidos por Ehlers, se observa una disminución significativa en la velocidad de corrosión, al disminuir levemente el contenido de oxígeno y de vapor de agua en la atmósfera respecto a los resultados obtenidos en la presente investigación a 650°C [14].

5. CONCLUSIONES

A través de la presente investigación fue posible evaluar la corrosión continua del acero ASTM A335 P91 a altas temperaturas, durante las primeras horas de servicio en una atmósfera de oxidación-nitridación bajo el efecto del vapor de agua ($N_2-O_2-H_2O$), obtenida a partir de una mezcla modelo de la refinera de Barrancabermeja.

Los análisis metalográficos no evidenciaron cambios significativos en la microestructura tras la exposición del acero a 650 y 750°C durante 100h, en general se observó una microestructura ferrítica con un bajo contenido de perlita que disminuyó con el aumento de la temperatura, lo cual se vio reflejado en la formación de múltiples precipitados de carburos y la variación en la dureza y microdureza.

Por otro lado, se encontró congruencia entre los resultados obtenidos experimentalmente y las simulaciones realizadas sobre los productos de corrosión. Mediante la técnica de SEM, se identificó a 650 y 750°C la formación de una capa de óxido compuesta por una estructura de dos capas, que de acuerdo a los resultados obtenidos mediante la técnica de EDS y DRX, corresponden a una capa externa de hematita, y una capa interna de espinela de hierro-cromo. Además, se pudo evidenciar el débil carácter protector de la capa de hematita en presencia de vapor de agua; cabe resaltar que no se identificó la presencia de nitruros mediante la técnica de SEM-EDS y DRX, sin embargo, no se descarta la formación de nitruros a mayores tiempos de exposición o la presencia de nitruros amorfos.

Respecto a la cinética del proceso de oxidación-nitridación a 650 y 750°C, se observó en las gráficas de ganancia de masa una tendencia que se aproxima

mayoritariamente al comportamiento parabólico y en relación a las constantes cinéticas se corroboró el aumento de la velocidad de oxidación con el incremento de la temperatura. Estos resultados son similares a los reportados por Echeverría y Ehlers quienes evaluaron el acero P91 en una atmósfera de oxidación-nitridación bajo el efecto del vapor de agua a 450 y 650°C.

6. RECOMENDACIONES

- Evaluar el acero P91 a mayores tiempos de exposición, para observar los efectos de la atmósfera de estudio a largo plazo.
- Utilizar técnicas como XPS, que permitan identificar la presencia de estructuras amorfas en los productos de corrosión.
- Emplear durante la preparación metalográfica reactivos de ataque coloreado que permitan identificar el tipo de carburos formados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CALA, Oscar Mauricio; KAFAROV, Viatcheslav y SAAVEDRA, Jaqueline. Efecto de la composición del gas de refinería sobre las características del proceso de combustión. En: Revista Ingenierías Universidad de Medellín [en línea], Julio-Diciembre, 2013, vol. 12. [Consultado 18 de junio de 2017]. Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=75030872008>

- [2] SCHÜTZE, Michael; SCHORR, Monica; RENUSCH, Daniel; DONCHEV, Alexander y VOSSEN, Jpt. The Role of Alloy Composition, Environment and Stresses for the Oxidation Resistance of Modern 9 % Cr Steels for Fossil Power Stations. En: Materials Research, vol. 7, no. 1, pp. 111–123, 2004.

- [3] SERNA GIL, Jose Anibal. Oxidación, carburación y sulfatación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo Modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750 °C. Tesis doctoral ingeniería química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. 2003.

- [4] ENGBERG, Goran. Creep and fracture of engineering materials and structures. In: Proceedings of the second international conference, part II. Swansea: Pineridge Press; 1984.

- [5] NOBLE, F. W., SENIOR, B. A. y EYRE, B. I. The effect of phosphorus on the ductility of 9Cr-1Mo steels. En: Acta Metallurgica et Materialia, 1990, vol 38, no. 5, pp. 709-717.

- [6] LAI, Georger. Challenges in materials applications for high-temperature service. Ohio: ASM International, 2007.

- [7] PEÑA, Dario Yesid; VÁSQUEZ QUINTERO, Custodio; LAVERDE CATAÑO, Dionisio y SERNA, Anibal. Corrosión a temperatura alta del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado P91, en atmósferas simuladas oxidantes-carburantes. En: Revista de Metalurgia, 2012, vol. 48, no. 2, pp. 97-106.
- [8] MARTINELLI, Luca *et al.* Comparative oxidation behaviour of Fe-9% Cr steel in CO₂ and H₂O at 550 °c: Detailed analysis of the inner oxide layer. En: Corrosion Science, 2015, vol. 100, pp. 253-266.
- [9] OSTWALD, Carmen y GRABKE, Hans. Initial oxidation and chromium diffusion. i. effects of surface working on 9-20% Cr steels. En: Corrosion Science, 2004, vol. 46, no 5, p. 1113-1127.
- [10] ROUILLARD, Fabien y FURUKAWA, Tomonari. Corrosion of 9-12Cr ferritic – martensitic steels in high-temperature. En: Corrosion Science vol. 2016, vol. 105, pp. 120–132.
- [11] SAUNDERS, Srj; MONTEIRO, Mauricio y RIZZO, Fernando. The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: a review. En: Progress in Materials Science, 2008, vol. 53, no 5, pp. 775-837.
- [12] WRIGHT, Ian y DOOLEY, Barry. Review of the oxidation behaviour of structural alloys in steam. International Materials Reviews, 2010, vol. 55, no 3, p. 129-167.
- [13] ECHEVERRÍA, Andrés y PAEZ, Effer. 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. Tesis ingeniería química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de ingenierías fisicoquímicas. 2017.

- [14] EHLERS, Jurgen et. al. Enhanced oxidation of the 9%Cr steel P91 in water vapour containing environments. En: Corrosion science, 2006, vol. 48, no 11, p. 3428-3454.
- [15] JONSSON, Torbjörn, et al. Oxidation of Fe–10Cr in O₂ and in O₂+ H₂O environment at 600 C: a microstructural investigation. En: Corrosion Science, 2013, vol. 75, p. 326-336.
- [16] NEMOJON, Diego; TOVAR, Angie y MERIÑO, Lourdes. 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. Tesis Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de ingenierías fisicoquímicas, 2015.
- [17] LAVERDE, Dionisio; GOMEZ-ACEBO, Tomas y CASTRO, Francisco. Continuous and cyclic oxidation of T91 ferritic steel under steam. En: Corrosion Science, 2004, vol. 46, no 3, p. 613-631.
- [18] YU, Chun, et al. Corrosion of Fe–9Cr–(Mn, Si) alloys in CO₂–H₂O–SO₂ gases. Corrosion Science, 2015, vol. 98, p. 516-529.
- [19] GRABKE, Hans Jürgen. Thermodynamics, mechanisms and kinetics of metal dusting. En: Materials and Corrosion, 1998, vol. 49, no 5, p. 303-308.

- [20] JAS. Jis z 2281:Test method for continuous oxidation test at elevated temperatures for metallic materials, Tokio, 1993, p. 8.
- [21] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. G1-03: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. U.S: West Conshohocken. 2012.
- [22] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. "E3-11: Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens", U.S: West Conshohocken, 2015. pp. 1–12
- [23] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. "E407-07:Standard Practice for Microetching Metals and Alloys". West Conshohocken, 2015. pp. 1–22.
- [24] ROBERT, Jhon. Sulfidation and mixed gas corrosion of alloys [en línea]. 2010. [Consultado 18 de junio de 2017]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/286570474_Sulfidation_and_Mixed_Gas_Corrosion_of_Alloys
- [25] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS."E112-96: Standard test methods for determining average grain size". West Conshohocken; 2004.
- [26] AMPORNAT, Pantip y WAS, Gary. Oxidation of ferritic–martensitic alloys T91, HCM12A and HT-9 in supercritical water. En: Journal of Nuclear Materials, 2007, vol. 371, no 1, p. 1-17.
- [27] SCHÜTZE, Michael et al. The role of alloy composition, environment and stresses for the oxidation resistance of modern 9% Cr steels for fossil power stations. En: Materials Research, 2004, vol. 7, no 1, p. 111-123.

BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA

AMPORNAT, Pantip y WAS, Gary. Oxidation of ferritic–martensitic alloys T91, HCM12A and HT-9 in supercritical water. En: Journal of Nuclear Materials, 2007, vol. 371, no 1, p. 1-17.

FERNANDEZ, Pablo; LAPEÑA, Julio. BLAZQUEZ, F. Corrosion of high chromium ferritic/martensitic steels in high temperature water [en línea]. Centro de Investigaciones Energeticas, 2000. [Consultado 18 de junio de 2017]. Disponible en:

http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/31/040/31040756.pdf

GRABKE, Hans Jürgen. Thermodynamics, mechanisms and kinetics of metal dusting. En: Materials and Corrosion, 1998, vol. 49, no 5, p. 303-308.

NOBLE, F. W., SENIOR, B. A. y EYRE, B. I. The effect of phosphorus on the ductility of 9Cr-1Mo steels. En: Acta Metallurgica et Materialia, 1990, vol 38, no. 5, pp. 709-717.

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

ROUILLARD, Fabien y FURUKAWA, Tomonari. Corrosion of 9-12Cr ferritic – martensitic steels in high-temperature. En: Corrosion Sciencevol. 2016, vol. 105, pp. 120–132.

SWAMINATHAN, Srinivasan et al.. Evolution of surface chemistry and morphology of oxide scale formed during initial stage oxidation of modified 9Cr – 1Mo steel. En: Corrosion Science vol. 79, 2014, pp. 59-68.

YOUNG, David. High temperature oxidation and corrosion of metals, vol. 1. Elsevier. 2008

YU, Chun, et al. Corrosion of Fe–9Cr–(Mn, Si) alloys in CO₂–H₂O–SO₂ gases. Corrosion Science, 2015, vol. 98, p. 516-529.

ANEXOS

ANEXO A. Gases de Combustión.

➤ **Composición de los gases de combustión:**

Compuestos	Fracciones de la mezcla	Peso molecular	Densidad (Kg/m ³) A 25°C
CO ₂	0.091001134	44.01	1.842
O ₂	0.017434797	32	1.331
N ₂	0.721468492	28	1.165
H ₂ O	0.166693666	18.02	1000
H ₂ S	0.003401912	34.08	1.434

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

Compuestos	Flujo molar compuesto (Kmol/h)	Flujo másico compuesto (Kg/h)	Flujo volumétrico compuesto (cm ³ /min)
CO ₂	6.52718E-05	0.002872612	25.99179
O ₂	1.25053E-05	0.000400171	5.01091
N ₂	0.000517483	0.014489528	207.28939
H ₂ O	0.000119563	0.002154531	0.03591
H ₂ S	2.44007E-06	8.31575E-05	0.96650

Flujo volumétrico (cm ³ /min)	Área de la sección transversal (cm ²)	Velocidad de flujo de N ₂ -O ₂ -H ₂ O (cm/s)
239,3	28.2743	0.141

➤ **Atmósfera de estudio: O₂-N₂-H₂O**

La composición molar de la atmósfera de estudio se determinó en base a las siguientes relaciones estequiométricas de los gases de combustión (Fracciones de la mezcla):

Compuestos	Fracciones de la mezcla
H ₂ O / O ₂	$0.166693666 / 0.017434797 = 0.017434797$
N ₂ / O ₂	$0.721468492 / 0.017434797 = 0.721468492$

Compuestos	Fracciones de la mezcla
O ₂	$\frac{1}{1+0.017434797+0.721468492} = 0.01925227$
N ₂	$0.01925227 * 0.721468492 = 0.79667725$
H ₂ O	$0.01925227 * 0.017434797 = 0.18407048$

➤ **Composición molar de la atmósfera de estudio:**

Compuestos	Composición (%molar)	Flujo másico compuesto (Kg/h)	Flujo volumétrico compuesto (cm ³ /min)
O ₂	1.92	0.000400171	5.01091
N ₂	79.66	0.014489528	207.28939
H ₂ O	18.40	0.002154531	0.03591

Flujo volumétrico de N ₂ -O ₂ (cm ³ /min)	Área de la sección transversal (cm ²)	Velocidad de flujo de N ₂ -O ₂ (cm/s)	Flujo másico de H ₂ O (g/h)
212.33621	28.2743	0.125	2.15

➤ **Gases secos: N₂-O₂**

La composición molar de los gases secos se determinó en base a la siguiente relación estequiométrica de la atmósfera de estudio.

Compuestos	Fracciones de la mezcla
N ₂ / O ₂	$0.79667725 / 0.01925227 = 41.38095141$

Compuestos	Fracciones de la mezcla
O ₂	$\frac{1}{1+41.38095141} = 0.023595506141$
N ₂	$0.023595506141 * 41.38095141 = 0.976404493859$

➤ **Composición molar de los gases secos:**

Compuestos	Composición (%molar)	Flujo volumétrico compuesto (cm ³ /min)
O ₂	2.4	212.3003
N ₂	97.6	

➤ Flujo másico de agua a evaporar:

Compuestos	Flujo másico (g/h)
H ₂ O	2.154531

ANEXO B. Resultados de Dureza y microdureza del acero P91.

➤ Tabla de durezas para la temperatura de exposición de 650 y 750 °C.

Resultados de dureza			
Temperatura de exposición: 650°C		Temperatura de exposición: 750°C	
Tiempo de exposición (h)	Dureza promedio (HRA)	Tiempo de exposición (h)	Dureza promedio (HRA)
1	57.86	1	56.4
10	58.24	10	53.5
20	58.3	20	56.6
50	59	50	54.2
100	58.24	100	53.42

➤ Tabla de microdureza para la temperatura de exposición de 650 y 750 °C.

Resultados de microdureza			
Temperatura de exposición: 650°C		Temperatura de exposición: 750°C	
Tiempo de exposición (h)	Microdureza promedio (HV)	Tiempo de exposición (h)	Microdureza promedio (HV)
1	349	1	328.16
10	345.5	10	320.35
20	349.533	20	337.76
50	360.767	50	313.36
100	345.475	100	309.986

ANEXO C. Ganancia de masa de los cupones de acero P91.

➤ Tabla de ganancia de masa para la temperatura de exposición de 650 °C.

Tiempo de exposición (h)	Muestra por duplicado	Masa inicial promedio (mg)	Ganancia de masa (mg)	Área superficial (mm ²)	Ganancia de masa (mg/mm ²)
1	1.1	2311.3	2.7	400	0.00675
	1.2	2095.8	2.4	400	0.006
10	2.1	1978.3	12.4	400	0.031
	2.2	1979.3	11.5	400	0.02875
20	3.1	1999.7	20.8	400	0.052
	3.2	1998.4	21.5	400	0.05375
50	4.1	2159.3	32.6	400	0.0815
	4.2	2121.2	28.9	400	0.07225
100	5.1	2116.7	44.2	400	0.1105
	5.2	2259.5	44.3	400	0.11075

➤ Tabla de ganancia de masa para la temperatura de exposición de 650 °C.

Tiempo de exposición (h)	Muestra por duplicado	Masa inicial promedio (mg)	Ganancia de masa (mg)	Área superficial (mm ²)	Ganancia de masa (mg/mm ²)
1	1.1	2049.4	7.6	400	0.019
	1.2	1944.9	7.8	400	0.0195
10	2.1	1882.6	24.0	400	0.06
	2.2	2052.8	23.8	400	0.0595
20	3.1	1967.8	37.1	400	0.09275
	3.2	1986.7	36.3	400	0.09075
50	4.1	1972.4	42.3	400	0.10575
	4.2	2095.5	41.5	400	0.10375
100	5.1	2046.0	74.9	400	0.18725
	5.2	1905.8	72.9	400	0.18225