

**ESTUDIO DE LA CORROSIÓN EN UN AMBIENTE DE COMBUSTIÓN TÍPICO  
DE UNA CALDERA A ALTA TEMPERATURA: CASO DE ESTUDIO ACERO  
ASTM A285 GR. C.**

**LAURA MARCELA ARDILA PINZÓN  
YULEYXI TATIANA GRANADOS VERA**

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

**2018**

**ESTUDIO DE LA CORROSIÓN EN UN AMBIENTE DE COMBUSTIÓN TÍPICO  
DE UNA CALDERA A ALTA TEMPERATURA: CASO DE ESTUDIO ACERO  
ASTM A285 GR. C.**

**LAURA MARCELA ARDILA PINZÓN  
YULEYXI TATIANA GRANADOS VERA**

**Trabajo de grado para optar al título de: Ingeniero Químico**

**Directores:**

**VIATCHESLAV KAFAROV  
Ph. D. en ciencias Tecnicas**

**ANIBAL ALVIZ MEZA  
M. Sc. en Ingeniería Química**

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

**2018**

## DEDICATORIA

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

*A mis padres Flor Pinzón y Raúl Ardila, por su apoyo, confianza y amor incondicional.*

*A mi tía Sofía Pinzón por su apoyo y motivación a lo largo de toda mi carrera.*

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

*A todos y cada uno de los amigos que esta experiencia me permitió conocer.*

**Laura Marcela Ardila Pinzón**

## DEDICATORIA

*A Dios por bendecirme y permitir que culminara con éxito esta etapa de mi vida.*

*A mis padres Edwin Granados y Janeth Vera, quienes me han ayudado cada día a crecer como persona y me enseñaron la importancia de ver el futuro con optimismo y tener siempre una meta más allá.*

*A mis abuelos por su amor y apoyo incondicionales*

*A Juan Camilo Osses porque con su amor y paciencia me acompañó en la culminación de mi formación académica profesional.*

*A todos y cada uno de los amigos que esta experiencia me permitió conocer.*

**Yuleyxi Tatiana Granados Vera**

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Escuela de Ingeniería Química: profesores, técnicos de laboratorio, secretarias y trabajadores por su esfuerzo y dedicación en su trabajo en beneficio de los estudiantes.

Al Dr. Viatcheslav Kafarov, por aceptarnos en el Centro de Investigación para el Desarrollo Sostenible en Industria y Energía (CIDES), por su atención y apoyo.

Al Ingeniero Aníbal Alviz Mesa, por su orientación y apoyo incondicional durante la realización de este trabajo.

Al Departamento de Bienestar Universitario de la Universidad Industrial de Santander, por su colaboración con el préstamo y uso de las instalaciones de la caldera utilizada durante esta investigación.

Al Ingeniero Alfonso Ramírez, por brindarnos su ayuda durante la experimentación de este trabajo.

A los laboratorios del Parque Tecnológico Guatiguará – UIS, por su colaboración en el desarrollo de los diferentes análisis y pruebas realizadas para este proyecto.

Al personal que trabaja en los laboratorios de la facultad de Ingenierías Físicoquímicas, por su colaboración en el desarrollo de las diferentes pruebas realizadas para este proyecto.

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN .....	16
1. MARCO TEÓRICO .....	18
1.1 CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA .....	18
1.1.1 Oxidación a altas temperaturas .....	19
1.1.2 Oxidación-carburación a altas temperaturas.....	20
1.1.3 Oxidación-nitridación a altas temperaturas .....	21
1.2 FUNDAMENTOS DE LA CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA.....	21
1.2.1 Termodinámica de la corrosión a alta temperatura.....	22
1.2.2 Cinética de la corrosión a alta temperatura.....	23
2. ESTADO DEL ARTE.....	25
2.1 AMBIENTES SIMULADOS .....	25
2.1.1 Oxidación.....	25
2.1.2 Carburización.....	26
2.1.3 Nitridación .....	26
2.2 AMBIENTES reales .....	27
2.2.1 Corrosión en hornos .....	27
2.2.2 Corrosión en calderas.....	27
3. OBJETIVOS.....	30
3.1 OBJETIVO GENERAL .....	30
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	30
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	31
4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....	31
4.2 CONDICIONES DE OPERACIÓN DE LA CALDERA .....	32
4.3 DEFINICIÓN DE VARIABLES Y CONDICIONES EXPERIMENTALES .....	32
4.4 DESCRIPCIÓN DEL DISEÑO EXPERIMENTAL.....	33

4.5 CINÉTICA DE LA CORROSIÓN.....	35
4.6 CARACTERIZACIÓN FÍSICA .....	36
4.7 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA .....	36
4.8 SIMULACIÓN DE LA ATMÓSFERA DE ESTUDIO .....	37
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	38
5.1 CONDICIONES DE OPERACIÓN .....	38
5.2 SIMULACIÓN DE PRODUCTOS DE COMBUSTIÓN.....	38
5.3 ESTUDIO TERMODINÁMICO .....	39
5.3.1 Caracterización del acero .....	40
5.3.2 Equilibrio químico.....	40
5.3.3 Diagrama de estabilidad de fases.....	41
5.4 ANÁLISIS METALOGRÁFICO.....	42
5.5 ANÁLISIS DE DUREZA Y MICRO-DUREZA VICKERS Y ROCKWELL.....	44
5.6 CINÉTICA DE CORROSIÓN .....	46
5.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM-EDS) .....	50
5.8 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) .....	53
6. CONCLUSIONES .....	56
7. RECOMENDACIONES.....	57
BIBLIOGRAFÍA.....	58
ANEXOS.....	63

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Esquema de los principales procesos de oxidación que tienen lugar durante la reacción de metales con el oxígeno.....	20
Figura 2. Representación esquemática de los tipos de leyes que se ajustan los procesos de corrosión a alta temperatura.....	24
Figura 3. Descripción global de las fases realizadas durante el proceso.....	31
Figura 4. Caldera de Bienestar Universitario y portacuponera. ....	34
Figura 5. Dimensiones de los cupones del acero ASTM A285. ....	35
Figura 6. Diagrama de simulación realizada en Aspen HYSYS V8.8. ....	39
Figura 7. Composición química obtenida mediante la simulación en el software CHS Chemistry 5.1. ....	41
Figura 8. Diagrama de estabilidad de fases Fe-O-C.....	42
Figura 9. Microscopia óptica 1000 x del acero ASTM A285 gr. C. antes y después de ser expuesto en la caldera. ....	43
Figura 10. Diagrama Fe-C. ....	44
Figura 11. Análisis de dureza y micro-dureza del acero ASTM A285 gr. C. ....	45
Figura 12. Variación de masa del acero ASTM A285 gr. C. ....	46
Figura 13. Espesor de los productos de corrosión formados en la superficie del acero ASTM A285 gr. C.....	47
Figura 14. Determinación de las constantes cinéticas para la ganancia de masa y el espesor. ....	48
Figura 15. Velocidad de corrosión del acero ASTM A285 gr. C.....	50
Figura 16. Resultados de SEM del acero ASTM A285 gr. C. expuesto 15 días. ...	51
Figura 17. Estado de esfuerzos y sus consecuencias en los óxidos de hierro. ....	52
Figura 18. Resultados de EDS del acero ASTM A285 gr. C. expuesto 15 días.....	53
Figura 19. Difracción de Rayos-X del acero ASTM A285 expuesto por 15 días.....	54

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Ecuaciones cinéticas de reacción. ....	23
Tabla 2. Tiempo y fechas de exposición de los cupones. ....	34
Tabla 3. Condiciones de operación de la caldera de Bienestar Universitario. ....	38
Tabla 4. Composición gas natural (Anexo F) .....	39
Tabla 5. Resultados Aspen Hysys v8.8 .....	39
Tabla 6. Composición química del acero ASTM A285 gr. C. ....	40
Tabla 7. Valores de la constante cinética. ....	48
Tabla 8. Resultados de análisis por Difracción de Rayos X. ....	54

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
Anexo A. Caldera Bienestar Universitario Uis.....	63
Anexo B. Termografía Y Temperatura De Llama En La Caldera Pirotubular.....	65
Anexo C. Diseño De La Portacuponera. ....	66
Anexo D. Cupón De Acero Astm A285 Gr. C.....	67
Anexo E. Resultados De Ensayos Gravimétricos. ....	68
Anexo F. Características Del Gas Natural. ....	69
Anexo G. Simulación En Aspen Hysys V8.8 Y Chs Chemistry 5.1.....	70
Anexo H. Resultados Pruebas De Dureza Y Microdureza.....	71
Anexo I. Cinética De Corrosión.....	72
Anexo J. Determinación De Espesor De Productos De Corrosión.....	74
Anexo K. Resultados Pruebas Sem.....	79

## RESUMEN

**TÍTULO:** Estudio de la corrosión en un ambiente de combustión típico de una caldera a alta temperatura: caso de estudio acero ASTM A285 gr. C\*.

**AUTORES:** Ardila Pinzón Laura Marcela, Granados Vera Yuleyxi Tatiana\*\*

**PALABRAS CLAVES:** ASTM A285 gr. C., Oxidación-nitridación, Corrosión cíclica a alta temperatura, Gas Natural.

### DESCRIPCIÓN:

El acero ASTM A285 gr. C. es una aleación ampliamente utilizada en la fabricación de hornos, calderas y plantas de generación de energía eléctrica. Sin embargo, su resistencia a la corrosión se ve afectada a altas temperaturas. En esta investigación se evaluó el comportamiento del acero ASTM A285 gr. C. bajo condiciones reales en la caldera de Bienestar Universitario de la UIS a una temperatura de 850 °C y usando como combustible el Gas Natural FENOSA; sometido a 5 tiempos de exposición con un intervalo de 1 a 15 días. Entre los resultados principales, el análisis metalográfico permitió identificar una estructura ferrítica con bajas cantidades de perlita en la estructura del acero; que después de 15 días en las condiciones de la caldera, mostró la precipitación de múltiples carburos. Estos cambios estructurales, se relacionaron con una variación de microdureza y dureza en la aleación. Por otro lado, a través de la técnica de microscopia de barrido electrónico (SEM-EDS) y difracción de rayos x (DRX), se identificó la formación de una sola capa de óxido, luego de 15 días de exposición; la cual estaba compuesta principalmente por magnetita y hematita. Estos resultados fueron comparados con los obtenidos en una simulación realizada con el software termodinámico HSC Chemistry 5.1, mostrando congruencia. Por su parte, el estudio cinético arrojó, por medio de las gráficas de ganancia masa y de espesores en función del tiempo, un comportamiento que se ajustaba principalmente a la ley de crecimiento parabólico, con un alto valor de constante cinética. Finalmente, se puede decir que después de 15 días de corrosión cíclica en la caldera, no se reportaron fallas importantes ni la presencia de otro fenómeno corrosivo distinto a la oxidación.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directores: Ph. D. Viatcheslav Kafarov, M. Sc. Aníbal Alviz Meza

## ABSTRACT

**TITLE:** Corrosion study in a typical combustion environment of a high temperature boiler: case study steel ASTM A285 gr. C\*.

**AUTHORS:** Ardila Pinzón Laura Marcela, Granados Vera Yuleyxi Tatiana\*\*

**KEYWORDS:** Steel ASTM A285 gr. C., Oxidation-nitridation, High temperature cyclic corrosion, Natural Gas.

### DESCRIPTION:

The ASTM A285 gr. C. steel is widely used in the manufacture of ovens, boilers and electric power generation plants, notwithstanding, its resistance to the corrosion looks seriously affected in high temperatures. In this investigation was evaluated the ASTM A285 gr. C. behavior under real conditions in the boiler belonging to Bienestar Universitario at UIS, at a temperature of 850 °C and using as fuel the natural gas FENOSA, submitted to 5 exposition times with an interval from 1 to 15 days. In the main results, the metallographic analysis allowed to identify a ferritic structure with low quantities of perlite, in the Steel structure, that after 15 days in the boiler conditions, showed the precipitation of multiple carbides, these structural changes, were related with a variation of the micro hardness and hardness in the alloy. Moreover, through the electronic scanning microscopy technique (SEM-EDS) and the x-ray diffraction (DRX), was identified the formation of only one oxide layer, after 15 days of exposition; which was mainly compose by magnetite and hematite, these results were compared with those obtained in the simulation performed with the thermodynamic software HSC Chemistry 5.1, showing congruence. Otherwise, the kinetic study presented through the gaining mass graphics and the density in function of the time, a behavior that was mainly adjusted to the parabolic growth law, with a high value of kinetic constant. Finally, it can be said that after 15 days of cyclic corrosion in the boiler, no major failures are reported nor the presence of another corrosive phenomenon different to oxidation.

---

\* Bachelor Thesis

\*\* Physicochemical Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Directors: Ph. D. Viatcheslav Kafarov, M. Sc. Anibal Alviz Meza

## INTRODUCCIÓN

El acero ASTM A285 gr.C. es un acero que posee una gran versatilidad en cuanto a la temperatura en que puede ser usado, ya que puede soportar temperaturas cercanas a los 1250°C. Este acero está compuesto principalmente por hierro, carbono, fósforo, manganeso y azufre, por lo que es frecuentemente utilizado para la elaboración de recipientes que trabajan con altas presiones, como calderas, tanques de almacenamiento e intercambiadores de calor<sup>1</sup>.

Cuando se encuentra a elevadas temperaturas, el acero expuesto a un ambiente de combustión real reacciona químicamente con la atmósfera, generando diversos efectos corrosivos como la oxidación, nitrificación, sulfuración o carburización<sup>2</sup>. Entre los fenómenos más comunes de corrosión se encuentran las picaduras y el *cracking*; los cuales afectan a la mayoría de equipos que se encuentran expuestos a altas temperaturas, como tuberías, equipos de extracción de aire, medidores de temperatura, equipos de transferencia de calor, entre otros<sup>3</sup>.

La corrosión es un fenómeno que pone en riesgo los sistemas de producción y la vida útil de la estructura, llegando a generar un gran impacto económico. En Colombia, las pérdidas anuales ascienden a más de 26 mil millones de pesos (4% del PIB)<sup>4</sup>. A lo largo de las últimas décadas, diversas investigaciones han planteado estrategias para prevenir, controlar y mitigar el fenómeno de la corrosión. No

---

<sup>1</sup> FERRECEPSA. Grados del Acero. [En línea]. Puebla, México. 2010. (Recuperado en 10 de enero 2018). Disponible en: [www.ferreceptsa.com.mx](http://www.ferreceptsa.com.mx)

<sup>2</sup> LAI, George. High-Temperature Corrosion and Materials Applications. Estados Unidos de América: ASM International, 2007. p. 461

<sup>3</sup> GONZÁLEZ, José. Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión. Madrid: Editorial CSIC - CSIC Press, 1984. p. 683

<sup>4</sup> SMITH, William y HASHEMI, Javad, Fundamentos de la ciencia e ingeniería de los materiales. México: McGraw-Hill interamericana editores, 2004. p. 1210

obstante, dichas estrategias son solo para mitigar el impacto de la corrosión en el sin número de aleaciones disponibles en la industria<sup>5</sup>.

Por esta razón, el objetivo del presente trabajo de investigación es evaluar el comportamiento del acero ASTM 285 gr. C. usado para la fabricación de una caldera, la cual se encuentra en un ambiente de combustión a altas temperaturas. Esto se realiza debido a que existe poca información sobre el comportamiento de la aleación a las condiciones de operación a las cuales se encuentra la caldera, con el fin de identificar los tipos de corrosión que se pueden presentar al interior de la caldera.

---

<sup>5</sup> MONTES RODRÍGUEZ, María de Lourdes. Estudio teórico termodinámico y cinético de la oxidación a altas temperaturas de aleaciones binarias. Tesis de grado. México D.F.: Instituto Politécnico Nacional. Escuela superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, 2007, 57p

## 1. MARCO TEÓRICO

El acero ASTM A285 gr. C. es una aleación muy versátil respecto a la temperatura en que puede ser usado, y que es frecuentemente utilizado para la elaboración de recipientes que trabajan con altas presiones y requieren de buenas propiedades mecánicas, cómo es el caso de las calderas, los tanques de almacenamiento y los intercambiadores de calor. Otras propiedades de este material son la buena soldabilidad y rolado, bajo punto de cedencia, alta resistencia a esfuerzos y baja ductilidad, además de ser una aleación de bajo costo<sup>6</sup>. Para el caso particular de la corrosión a elevadas temperaturas es importante hacer una selección correcta del material, dado que el material debe presentar alta resistencia mecánica, además de resistir condiciones agresivas de corrosión; siendo esta última una desventaja de la aleación seleccionada en este estudio<sup>7</sup>.

### 1.1 CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA

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 es la forma más común de corrosión a alta temperatura; casi todos los metales y aleaciones se oxidan por encima de determinada temperatura, generando capas o pérdida de masa en los materiales, además de cambios en sus propiedades físicas. Sin embargo, la corrosión a alta temperatura no se limita a la oxidación; la presencia de otros gases como el dióxido de carbono, sulfuro de hidrogeno y

---

<sup>6</sup> MAKEITFROM. ASTM A285 Grade C Carbon Steel [En línea]. 2009. (Recuperado en 22 de abril 2018). Disponible en: [www.makeitfrom.com](http://www.makeitfrom.com)

<sup>7</sup> BOLÍVAR OSORIO, Francisco Javier. Evaluación del comportamiento a elevadas temperaturas de recubrimientos de Al, Si y de A1 modificado con Si y Hf depositados mediante CVD-FBR sobre aceros ferrítico-martensíticos (9-12% Cr). Tesis Doctoral. Madrid: Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Físicas, 2007, 384p.

nitrógeno, pueden generar sobre los aceros fenómenos de carburización, sulfidación y nitrificación, respectivamente<sup>8</sup>.

**1.1.1 Oxidación a altas temperaturas** Cuando un metal es expuesto a un gas oxidante a elevadas temperaturas se presenta el fenómeno de oxidación, cuya cinética de corrosión depende sustancialmente de la temperatura. Describir un mecanismo de oxidación puede ser complejo, ya que la pérdida o ganancia de masa del material influye especialmente en la integridad del mismo<sup>9</sup>. En la Figura 1 se presentan las etapas habituales de los procesos de oxidación a alta temperatura<sup>10</sup>.

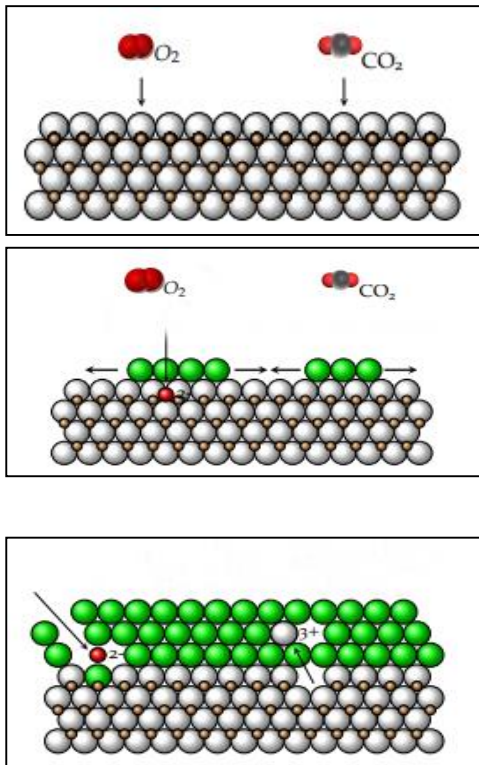
---

<sup>8</sup> KHANA, A. Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion. Estados Unidos de América: ASM International, 2002. p. 305

<sup>9</sup> DAVIS, J. ASM Specialty Handbook: Stainless Steels. Estados Unidos de América: ASM International, 1994. p. 576

<sup>10</sup> PROY PÉREZ, Manuel. Corrosión a alta temperatura de acero al carbón y acero inoxidable austenítico en atmósferas contaminadas por CO<sub>2</sub>. Tesis Doctoral. Móstoles: Universidad Rey Juan Carlos. Departamento de ciencia e ingeniería de materiales, 2013, 361p

**Figura 1. Esquema de los principales procesos de oxidación que tienen lugar durante la reacción de metales con el oxígeno.**



**1. Adsorción:** Durante la primera etapa se produce el equilibrio heterogéneo sólido-gas, que suscita fenómenos de adsorción de las especies gaseosas en el sustrato metálico.

**2. Nucleación:** Se produce debido a la reacción de corrosión directa del metal y el agente agresivo. Cuando el producto de reacción es sólido, se crean puntos de nucleación en la superficie del sustrato.

**3. Crecimiento:** La capa de productos de corrosión crece en torno a los puntos de nucleación, formando varios tipos de defectos que condicionan el mecanismo de degradación. Si el agente agresivo puede acceder al sustrato, ya sea a través de un defecto, o disolviéndose tras un proceso de difusión hacia el sustrato, se produce la corrosión interna de la aleación.

Fuente: Adaptado de PROY PÉREZ, Manuel. Corrosión a alta temperatura de acero al carbón y acero inoxidable austenítico en atmósferas contaminadas por  $CO_2$ . Tesis Doctoral. Móstoles: Universidad Rey Juan Carlos. Departamento de ciencia e ingeniería de materiales, 2013, 361p

**1.1.2 Oxidación-carburación a altas temperaturas** El daño por carburación está principalmente asociado con la exposición a altas temperaturas que se presenta en una atmósfera que contiene gases carburantes, como el  $CO$ ,  $CO_2$  y  $CH_4$ , entre otros. El alcance de la carburación en un acero depende de variables como: contenido de elementos aleantes, temperatura, tiempo en servicio y composición química del ambiente corrosivo<sup>11</sup>. La carburación se reduce al incrementar progresivamente el contenido de Cr en el acero, elemento que actúa como limitador en la incorporación

<sup>11</sup> LAI, George. Nitridation of Several Combustor Alloy in a Simulated Gas Turbine Combustion Environment. Estados Unidos de América: ASM International, 1994. p. 113

de carbono en el acero. El proceso de carburización tiene como consecuencia la formación y precipitación interna de carburos estables de Cr, Fe y en menor escala de Ni, debido a su limitada estabilidad térmica. Dentro de los problemas causados por la carburización, el fenómeno más severo es el *metal dusting*; que consiste en la formación de finos polvos de carburos, óxidos y grafitos<sup>12</sup>.

**1.1.3 Oxidación-nitridación a altas temperaturas** El fenómeno de nitridación se presenta en ambientes con alta presencia de nitrógeno, bajos potenciales de oxidación y elevadas temperaturas. La nitridación puede presentarse tanto de forma superficial como interna<sup>13</sup>. La nitridación superficial se presenta cuando las capas de óxidos formadas sobre la aleación son protectoras, mientras la nitridación interna tiene lugar cuando las capas de óxidos permiten que moléculas de nitrógeno difundan hasta alcanzar el metal. La nitridación tiende a aumentar el volumen de una aleación, lo que genera fragilización de la misma y la hace más propensa a la fractura, acelerando de esta manera la ruptura por *creep*<sup>14</sup>. Aunque los aceros inoxidables pueden tener una resistencia adecuada a la nitridación, las aleaciones altas en níquel tienden a ser más resistentes.

## 1.2 FUNDAMENTOS DE LA CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA

Los factores básicos que implican la predicción de la oxidación a elevadas temperaturas son los fundamentos termodinámicos y cinéticos. La termodinámica permite predecir los compuestos se pueden formar en condiciones de equilibrio,

---

<sup>12</sup> HALL, D.; HOSSAIN, M. y JONES, J. Factors affecting carburization behavior of cast austenitic steels. En: Materials performance. 1985, p.25–31

<sup>13</sup> SAUNDERS, S.; MONTEIRO, M. y RIZZO, F. 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, p. 775–837

<sup>14</sup> *Ibíd.*

mientras que la cinética permite determinar la velocidad de crecimiento de las distintas capas sobre la superficie metálica<sup>15</sup>.

**1.2.1 Termodinámica de la corrosión a alta temperatura** Para determinar la estabilidad termodinámica de una fase sólida en la superficie de un metal o aleación, se estudian las condiciones de equilibrio a partir de la ecuación 1.



La función termodinámica que determina si la reacción de la ecuación 1 se ve favorecida, y que por tanto se producirá de forma espontánea, es la energía libre de Gibbs  $\Delta G$ . La relación entre la constante de equilibrio y el cambio de energía libre  $\Delta G^\circ$  para la reacción de oxidación está descrita por la ecuación 2:

$$Kp = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \frac{1}{P_{O_2}^{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

Donde  $P_{O_2}^{\frac{1}{2}}$  es la presión de equilibrio de coexistencia entre el metal M y su óxido metálico MO. Esto significa que, a presiones de oxígeno más bajas que la del equilibrio, el óxido comenzaría a descomponerse formando la correspondiente especie metálica. Sin embargo, a presiones de oxígeno mayores que el valor de equilibrio, conocida como presión de disociación del óxido, el metal M se oxidará hacia MO hasta que la presión de oxígeno se iguale a la de equilibrio. Por lo tanto, conociendo los elementos de una aleación y las condiciones termodinámicas a las

---

<sup>15</sup> MARTÍNEZ VILLAFANE, A., *et al.* Oxidación en alta temperatura. 2003, 68p

que está expuesta, es posible estimar la estabilidad termodinámica de sus posibles productos de corrosión<sup>16 17</sup>.

**1.2.2 Cinética de la corrosión a alta temperatura** El estudio del mecanismo cinético de una reacción permite evaluar el grado de corrosión que sufre un metal u aleación, y se basa en cuantificar la cantidad de metal consumido o la cantidad de óxido formado a través del tiempo. Generalmente, tres tipos de ecuaciones son observadas en corrosión a alta temperatura, las cuales se muestran en la Tabla 1 y la Figura 2<sup>18</sup>.

**Tabla 1. Ecuaciones cinéticas de reacción.**

Tipo de ley	Ecuación
Lineal	$x = Kt$ (3)
Parabólica	$x^2 = Kp * t$ (4)
Logarítmica	$x = Kl * \log(at + 1)$ (5)

La cinética lineal representa una velocidad constante del crecimiento del óxido aplicable a muy altas temperaturas, o cuando esfuerzos continuos rompen los productos de corrosión. La cinética parabólica es utilizada cuando se produce un incremento del espesor de la capa de óxido, que con el tiempo que dificulta la difusión de especies a través de la misma. Finalmente, la ecuación de reacción logarítmica representa los estados iniciales de oxidación a bajas temperaturas<sup>19</sup>.

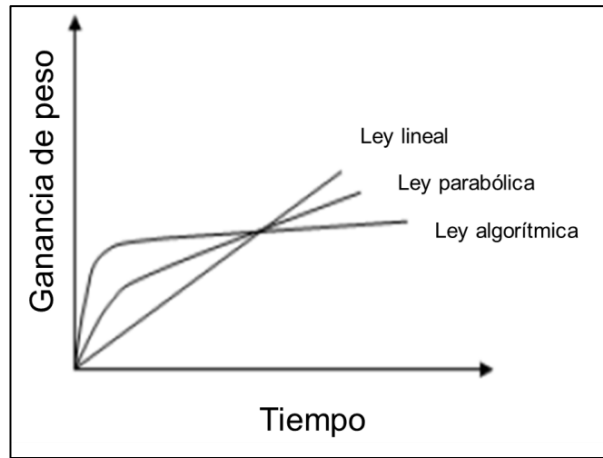
<sup>16</sup> PROY PÉREZ, Manuel. Op. Cit.

<sup>17</sup> MARTÍNEZ VILLAFANE, A., *et al.* Op. Cit.

<sup>18</sup> TRETWEY, John. Corrosion for science and engineering. Londres: Addison Wesley Publishing Company, 1996. p. 466

<sup>19</sup> FERRECEPSA. Op. Cit.

**Figura 2. Representación esquemática de los tipos de leyes que se ajustan los procesos de corrosión a alta temperatura.**



Fuente: Adaptado de KHANA, A. Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion. Estados Unidos de América: ASM International, 2002. p. 305.

## 2. ESTADO DEL ARTE

A lo largo de las últimas décadas, la corrosión a alta temperatura en atmósferas que contienen una variedad de agentes agresivos ha tenido gran impacto económico y ambiental en la industria petroquímica, generando grandes afectaciones a la seguridad de los procesos. Es por esta razón que se hace necesario el desarrollo de investigaciones que conduzcan a la comprensión de los fenómenos que se ven involucrados en la corrosión a alta temperatura, evaluando el efecto causado por los diferentes agentes corrosivos presentes en las atmósferas de refinería.

### 2.1 AMBIENTES SIMULADOS

Se pueden realizar diferentes estudios simulados bajo distintas condiciones como lo son el fenómeno de oxidación, carburación y nitridación. A continuación, se muestran las investigaciones bajo estos ambientes, hechas por distintos autores en aceros ferríticos, de los que se espera un comportamiento similar al acero del presente estudio.

**2.1.1 Oxidación** Dentro de estos agentes corrosivos, el de mayor presencia es el oxígeno, el cual tiende a formar productos de corrosión estables, homogéneos y con una cinética de crecimiento parabólica; cómo se ha reportado ampliamente sobre el acero ferrítico ASTM 335 P91. Al exponer este acero durante 100 horas a un ambiente oxidante entre 650 y 750 °C, se produce la formación de una capa de óxido dúplex; compuesta por hematita y magnetita, además de la aparición de espinelas de Fe-Cr<sup>20</sup>.

---

<sup>20</sup> 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

**2.1.2 Carburización** En el caso de atmósferas carburantes, la investigación doctoral de Manuel Proy evaluó la corrosión del acero ferrítico SA 213 F22 a temperaturas entre 450 y 950 °C, durante 15 días de exposición a atmósferas con concentraciones de 15, 20 y 25 %vol de CO<sub>2</sub> en aire<sup>21</sup>. Como resultado de su investigación, concluyó que la ganancia de masa por unidad de área para los dos aceros evaluados aumenta a medida que se incrementa la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera, formando películas de productos de corrosión de tipo homogéneas y porosas. Además de esto, de forma general la cinética de corrosión se ajustó a la ley de tipo parabólica, excepto en el caso a 650 °C y 25 %vol de CO<sub>2</sub>, donde la cinética fue de tipo lineal, evidenciando así una variación en función de las condiciones de la atmósfera<sup>22</sup>. No obstante, no se reportó carburización en este estudio. Finalmente, los análisis de metalografía posteriores a la exposición a la atmósfera con CO<sub>2</sub> revelaron la precipitación de carburos de molibdeno y de cromo, con estequiometrias Mo<sub>2</sub>C y Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> respectivamente, los cuales empobrecen de estos elementos las zonas adyacentes a los carburos, en el límite de grano<sup>23</sup>.

**2.1.3 Nitridación** El nitrógeno se comporta como un agente corrosivo cuando se encuentra en atmósferas a elevadas temperaturas, lo cual conduce a la formación de nitruros en la superficie de los aceros, cuando éstos son sometidos a temperaturas cercanas mayores a 450 °C y tiempos largos de exposición<sup>24</sup>. De esta forma, existen reportes de formación de nitruros de hierro con estequiometría Fe<sub>3</sub>N<sub>1.1</sub> en el acero ASTM A335 P92 cuando éste es expuesto a temperatura de 750 °C durante 20 horas, los cuales se presentan en simultáneo con diferentes tipos de

---

de una mezcla modelo de gases de refinería. Tesis de grado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, 2018, 68p.

<sup>21</sup> PROY PÉREZ, Manuel. Op. Cit.

<sup>22</sup> Ibíd.

<sup>23</sup> Ibíd.

<sup>24</sup> ORTIZ ARÉVALO, Juan Manuel. Estudio de la corrosión continua del acero ASTM A335 P91 a altas temperaturas. Caso de estudio: Atmósfera de oxidación-nitridación de la refinería. Tesis de grado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, 2017, 57p

óxidos de hierro como la hematita y la magnetita, formando así bicapas de productos de corrosión de baja adherencia que se desprenden de la superficie del acero<sup>25</sup>.

## **2.2 AMBIENTES reales**

A pesar de los grandes aportes generados por los estudios desarrollados en atmósferas simuladas, las condiciones reales a las cuales se produce la corrosión a alta temperatura, en equipos como calderas y hornos, conduce a efectos de sinergia o competitividad entre varios de los tipos de corrosión ya mencionados.

**2.2.1 Corrosión en hornos** A nivel industrial, el estudio de la corrosión a alta temperatura puede llevarse a cabo en diferentes equipos, como es el caso de los hornos ubicados en la refinería de Barrancabermeja – Colombia. Como lo es el estudio de Alviz y colaboradores en un horno de aromáticos de la refinería; donde se evaluó el comportamiento de los aceros AISI 304 y ASTM A335 P5, para determinar el efecto de los gases alimentados a esta unidad a 750 °C y largos tiempos de exposición, entre 50 y 1500 horas [18]. De esta forma, la cinética de tipo de parabólica observada durante la corrosión de estos aceros condujo a la formación de diferentes productos de corrosión, principalmente espinelas de óxidos de hierro y óxidos de cromo, los cuales están en concordancia con los productos de corrosión teóricos esperados para este tipo de atmósferas, donde generalmente predomina la oxidación por encima de otros fenómenos<sup>26</sup>.

**2.2.2 Corrosión en calderas** Además de los hornos, otro tipo de equipos frecuentemente afectados por la corrosión a alta temperatura son las calderas, en

---

<sup>25</sup> *Ibíd.*

<sup>26</sup> ALVIZ, Aníbal; KAFAROV, Viatcheslav y MERIÑO, Lourdes. Methodology for evaluation of corrosion damage during combustion process in refinery and petrochemical industry. Case study: AISI 304 and ASTM A335 P5 steels. En: Chemical Engineering Transactions. 2017, vol.61, p. 1315–1320

las cuales es posible utilizar diferentes mezclas de gases para la producción de vapor<sup>27</sup>. Así, existen estudios que evalúan el efecto de la concentración de los diferentes componentes de estos gases, como en el caso de la exposición a H<sub>2</sub>S de los aceros ASTM A178 y ASTM A516 (usados generalmente en la elaboración de calderas) a temperaturas cercanas a los 800 °C en un rango de tiempo entre 74 y 314 horas<sup>28</sup>. Como resultado de dicho estudio, se obtuvieron variaciones en la resistencia a la corrosión por H<sub>2</sub>S, causada por la diferencia en la composición de los aceros, alcanzando valores para la velocidad de corrosión cercanas a 1 mpy para el acero ASTM A516, que permiten proyectar una vida útil de la caldera cercana a los 25 años. Por esta razón, la selección del espesor óptimo para los tubos ubicados en el interior de la caldera debe tener en cuenta la resistencia a la corrosión del material, sin afectar el desempeño de los tubos para realizar la transferencia de calor, evitando así que se reduzca la eficiencia de la caldera<sup>29</sup>.

Otro estudio en calderas fue realizado por Alviz y colaboradores, donde se evaluó la corrosión del acero Fe-9Cr-1Mo expuesto a un ambiente de combustión de una caldera a temperatura de 850 °C con operación cíclica, la cual consistió en periodos de 12 horas de actividad seguidos de 12 horas de enfriamiento<sup>30</sup>. Como resultado se observó la aparición de una variedad de defectos, dentro de los cuales se destaca la presencia de grietas, poros y vacancias en la capa de productos de corrosión, estos últimos compuestos por hematita, magnetita y cromita, además de zonas puntuales aleatorias de nitruros de hierro<sup>31</sup>.

---

<sup>27</sup> FONTENELLE, Marcellus, *et al.* Evaluation of corrosion caused by the use of in Natura Biogas in steam generator boilers of carbon steel structural elements. En: Materials Research. 2017, p. 725–735

<sup>28</sup> *Ibíd.*

<sup>29</sup> *Ibíd.*

<sup>30</sup> ARTEAGA, Anderson y MARÍN, Johan. Evaluación del estado actual de la caldera de Bienestar Universitario UIS empleando ensayos no destructivos. Tesis de grado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, 2016, 62p

<sup>31</sup> *Ibíd.*

Finalmente, se encuentra el estudio de inspección visual y por ultrasonido que se llevó a cabo en la misma caldera del presente estudio; donde se determinó que la corrosión a alta temperatura se produce de forma uniforme con baja pérdida de espesor en las paredes de la caldera, así como la presencia del fenómeno de corrosión por picadura, las cuales deben ser intervenidas para evitar una falla en la operación a alta presión y temperatura<sup>32</sup>.

Por esta razón, el presente trabajo tiene como objetivo evaluar la corrosión a alta temperatura del acero ASTM 285 grado C en el ambiente de combustión de la caldera de Bienestar Universitario de la UIS.

---

<sup>32</sup> LAVERDE, Dionisio; GÓMEZ, Tomás y CASTRO, Francisco. Continuous and cyclic oxidation of T91 ferritic steel under steam. En: Corrosion Science. 2004, vol.46 no.3, p. 613–631

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GENERAL**

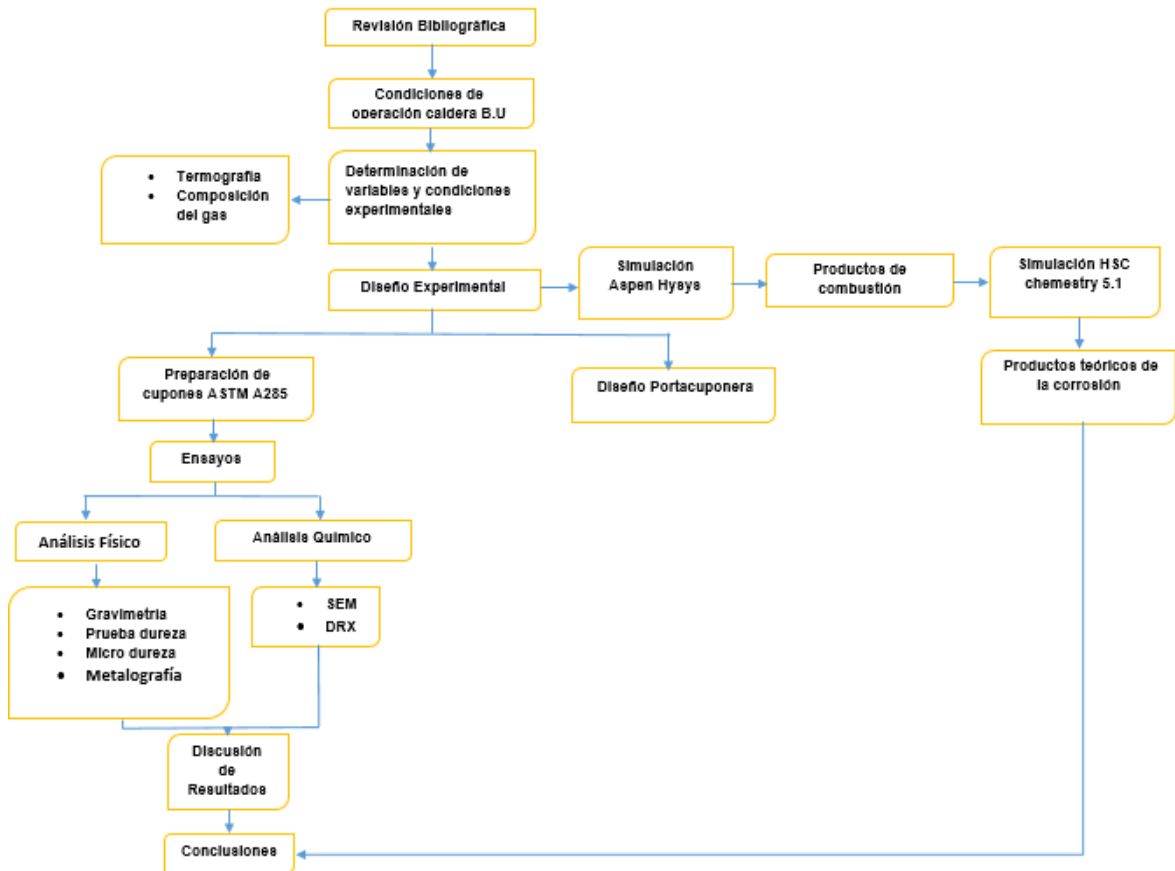
Estudiar la corrosión en un ambiente de combustión generado en una caldera a alta temperatura. Caso de estudio: acero ASTM A285 gr. C.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Evaluar la corrosión del acero ASTM A285 gr. C. en una atmósfera de combustión típica de una caldera a altas temperaturas.
- Analizar los productos de corrosión formados y los cambios físicos sufridos por el acero ASTM A285 gr. C. en una atmósfera de combustión a altas temperaturas.
- Establecer la constante cinética de corrosión de la atmósfera estudiada sobre el acero ASTM A285 gr. C. a alta temperatura.

## 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Figura 3. Descripción global de las fases realizadas durante el proceso.



### 4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En esta etapa se realizó una revisión bibliográfica tomando como fuente artículos, trabajos de grado y libros referentes a la corrosión en ambientes de combustión a altas temperaturas.

## **4.2 CONDICIONES DE OPERACIÓN DE LA CALDERA**

El desarrollo de la investigación radicó en evaluar la corrosión que se presenta en un ambiente de combustión real sobre el acero ASTM A285 gr. C. en una caldera, para lo cual se utilizó la caldera de Bienestar Universitario de la UIS<sup>33</sup>. Este prototipo de caldera opera diariamente de 6 a.m. a 6 p.m., y se caracteriza por ser pirotubular, es decir, los gases de combustión circulan por el interior de los tubos mientras el líquido se encuentra en un recipiente rodeando los tubos. La caldera opera con gas natural suministrado por la empresa de Gas Natural Fenosa. Las características de la caldera se muestran en el Anexo A.

## **4.3 DEFINICIÓN DE VARIABLES Y CONDICIONES EXPERIMENTALES**

Para el estudio de corrosión desarrollado en este trabajo, se estableció como variable el tiempo de exposición, mientras las condiciones de ambiente químico, presión, temperatura y velocidad de flujo fueron determinadas por las condiciones de operación de la caldera seleccionada. La temperatura se determinó empleando un pirómetro realizando de 4 mediciones (Anexo B). Adicionalmente se realizaron diferentes termografías para observar los perfiles de temperatura en la parte externa del equipo. Las especificaciones de flujo y presión fueron suministradas por la empresa CONTINENTAL S.A, la cual está encargada del mantenimiento del equipo, y se muestran en el Anexo A, teniendo en cuenta también los estudios previos realizados por Arteaga y Marín a la caldera de Bienestar Universitario<sup>34</sup>.

Los tiempos de exposición se seleccionaron teniendo en cuenta los ciclos de operación de la caldera, que opera de lunes a viernes por 12 horas (entre 6 a.m. y 6 p.m.). Estas condiciones experimentales corresponden a estudios de corrosión

---

<sup>33</sup> ARTEAGA, Anderson y MARÍN, Johan. Op. Cit.

<sup>34</sup> *Ibíd.*

cíclica, ya que la temperatura no se mantiene uniforme con el tiempo. Este tipo de estudios se han realizado sobre otros aceros ferríticos, como en el caso de Laverde *et al.* (2004) sobre el acero T91, el cual es de utilidad para discutir los resultados obtenidos en este trabajo<sup>35</sup>. Sin embargo, no fue posible calcular datos de velocidad de enfriamiento ni de velocidad de calentamiento de la caldera debido a la dificultad para realizar mediciones continuas. De esta forma, en la Tabla 2 se observa el cronograma experimental utilizado.

#### **4.4 DESCRIPCIÓN DEL DISEÑO EXPERIMENTAL**

Luego de establecer las condiciones de operación de la caldera, se ubicó dentro de la tapa frontal del equipo una portacuponera (Figura 4) con 2 cupones gravimétricos previamente pesados, los cuales fueron sometidos al ambiente de la caldera durante 5 tiempos diferentes. Posteriormente, los cupones fueron pesados para determinar la variación de la masa, y almacenados para luego ser sometidos a ensayos de DRX, SEM, metalografía, dureza y microdureza. La portacuponera se fabricó en acero inoxidable, de dimensiones 20cmx30cm para ajustarse en la tapa frontal de la caldera. En la parte inferior de la portacuponera (Anexo C) se adecuaron dos agujeros con el fin de colocar allí los cupones de acero, que fueron con un alambre de acero inoxidable resistente a altas temperatura.

---

<sup>35</sup> AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G1-03: Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. [En línea]. Pensilvania, Estados Unidos. 2012. (Recuperado en 10 de abril 2017) Disponible en <https://www.astm.org/>

**Tabla 2. Tiempo y fechas de exposición de los cupones.**

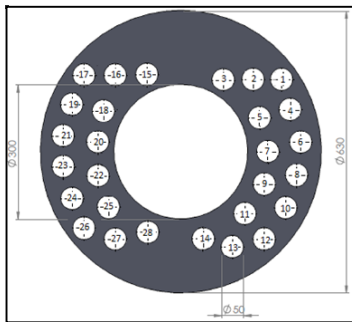
	Sem-1 23-28 Oct	Sem-2 30 Oct 04 Nov	Sem-3 07-11 Nov	Sem-4 14-18 Nov	Sem-5 20-25 Nov	Sem-6 27 Nov 02 Dic	Sem-7 04-09 Dic
Test 1 día							
Test 2 días							
Test 15 días							
Test 10 días							
Test 5 días							

**Figura 4. Caldera de Bienestar Universitario y portacuponera.**

A) Tapa frontal.

B) Tapa frontal con portacuponera.

C) Portacuponera.

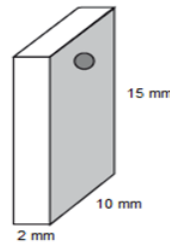


**Fuente:** Adaptado de ARTEAGA, Anderson y MARÍN, Johan. Evaluación del estado actual de la caldera de Bienestar Universitario UIS empleando ensayos no destructivos. Tesis de grado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, 2016, 62p.

Por su parte, los cupones de acero ASTM A285 gr. C. fueron cortados por medio de la técnica de corte de hilo a partir de una muestra de acero usada para la fabricación de tubos de caldera, que fue suministrada por la empresa CONTINENTAL S.A. Los cupones se sometieron a preparación metalográfica de acuerdo con la norma ASTM G1-03 para garantizar una superficie uniforme sin alterar la composición original del

material<sup>36</sup>, después de lo cual fueron pesados en balanza digital 3 veces, calculando el valor promedio. Las dimensiones de los cupones gravimétricos se observan en la Figura 5 (Anexo D).

**Figura 5. Dimensiones de los cupones del acero ASTM A285.**



#### **4.5 CINÉTICA DE LA CORROSIÓN**

La cinética de corrosión es una técnica consolidada en el sector de hidrocarburos, donde se estima de forma muy aproximada, por exposición directa en campo, la rapidez con la cual se pierde el espesor de la pared metálica en las tuberías. Para determinar la velocidad de corrosión por este método se somete el material a un ataque del agente corrosivo durante un periodo considerable. Una vez realizado el ataque, se determina el cambio de peso que el material experimenta y se realizan las gráficas de masa por unidad de área en función de los tiempos de exposición, con el fin de obtener la velocidad de corrosión en una aleación de interés<sup>37</sup>.

---

<sup>36</sup> *Ibíd.*

<sup>37</sup> VALBUENA, N., *et al.* Determinación de la velocidad de corrosión en aceros AISI SAE 1010, 1020 y 1045 implantados con iones de titanio. En: Revista Tumbaga. 2012, vol.7, p. 37–45

## 4.6 CARACTERIZACIÓN FÍSICA

Para el análisis de dureza y microdureza se preparó la superficie de los cupones mediante lijado y pulido manual, desde lija 80 hasta lija 1500, seguido de paños de agua hasta llegar a brillo espejo, para después realizar las pruebas en un durómetro Rockwell-A (HRA) utilizando carga de 10 Kgf, y un micro-durómetro Vickers (HV) con carga de 200 gf. Este análisis se realizó con el fin de evaluar el efecto del tiempo sobre estas propiedades, lo que puede indicar la presencia nitridación o carburización interna.

Por su parte, el análisis de metalografía permite determinar el tamaño de grano, forma y distribución de las fases, lo cual tiene gran efecto sobre las propiedades mecánicas del acero<sup>38</sup>. Para realizar este estudio se preparó la superficie metálica de acuerdo con la norma ASTM E3-11<sup>39</sup>, posteriormente se realizó un ataque químico con solución de Vilella de acuerdo a la norma ASTM E-407<sup>40</sup> y finalmente se tomaron las micrografías con el microscopio óptico Olympus BX41.

## 4.7 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

Por medio de la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) se realizó un análisis cualitativo de los productos de corrosión formados en el acero ASTM A285 gr. C., para determinar la presencia de diversas fases cristalinas. El montaje de los cupones se hizo en una muestra de polimetilmetacrilato (PMMA) con centro de silicio y se analizaron mediante un difractómetro de polvo BRUKER modelo D8 ADVANCE con rango de medición de 3,5-70,0° 2 $\theta$ .

---

<sup>38</sup> GUZMÁN ORNELAS, Fernando. Análisis de aceros por microscopía óptica. Tesis de grado. México D.F.: Instituto politécnico nacional. 2013, 78p.

<sup>39</sup> AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E3-11: Standard guide for preparation of metallographic specimens [En línea]. Pensilvania, Estados Unidos. 2012. (Recuperado en 1 de septiembre 2017) Disponible en <https://www.astm.org/>

<sup>40</sup> AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Op. Cit.

Por su parte, para el análisis por Microscopía electrónica de Barrido (SEM) la muestra fue montada en una resina polimérica, seguida de una preparación superficial hasta brillo espejo mediante lijado, pulido manual y paño de agua, para finalmente caracterizar la morfología y composición elemental de las capas de productos de corrosión formadas sobre la superficie del acero ASTM A285.

#### **4.8 SIMULACIÓN DE LA ATMÓSFERA DE ESTUDIO**

Para simular los productos teóricos de corrosión se siguió la metodología presentada por Cala y colaboradores<sup>41</sup> [26]. Los productos teóricos de combustión se obtuvieron empleando el programa ASPEN HYSYS V8.8 partiendo de la composición del gas natural conocida con un exceso de aire de 18% utilizado por la caldera. A partir de los productos de combustión determinados y junto con la composición del acero ASTM A285 se simulan los productos de corrosión en el software CHS CHEMISTRY 5.1, cuyos resultados se comparan con los obtenidos en DRX y SEM.

---

<sup>41</sup> CALA, O., *et al.* Efecto de la composición del gas de refinería sobre las características del proceso de combustión. En: Revista Ingenierías Universidad de Medellín. 2013, vol.12 no.23, p. 101-112

## 5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 5.1 CONDICIONES DE OPERACIÓN

Las condiciones de operación de la caldera, determinadas mediante medición directa o suministrada por el proveedor, se presenta en la Tabla 3

**Tabla 3. Condiciones de operación de la caldera de Bienestar Universitario.**

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Fuente</b>
Temperatura	850 °C	Medición (Anexo B)
Presión	1 atm	Suministrada
Flujo	24 m <sup>3</sup> /h	Medición

### 5.2 SIMULACIÓN DE PRODUCTOS DE COMBUSTIÓN

En la primera etapa la corriente de gas natural, cuya composición se muestra en la Tabla 4, se lleva a un mezclador junto con la corriente de aire para tener la mezcla específica de aire/combustible, la cual es enviada al reactor de conversión que se encuentra a presión atmosférica como se muestra en la Figura 6. Los productos de combustión salen del reactor a condiciones adiabáticas, donde se obtiene una temperatura adiabática de llama de 1786°C. Posteriormente se retira el calor necesario para que la temperatura de salida del proceso sea de 850°C, y así obtener los productos de combustión a la temperatura de chimenea (Tabla 5).

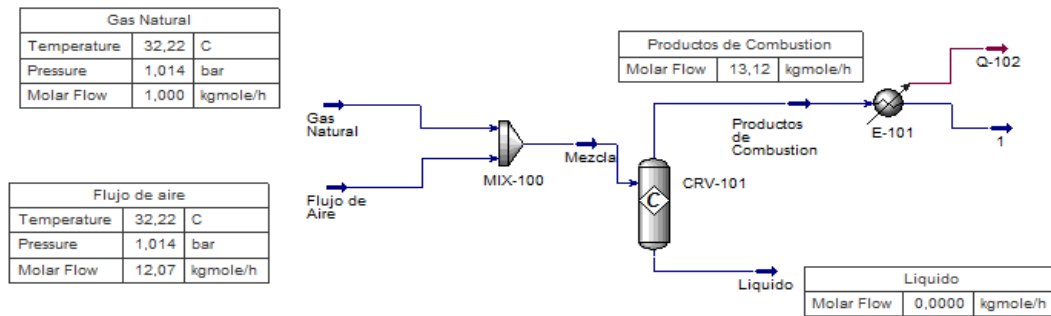
**Tabla 4. Composición gas natural (Anexo F)**

Componentes	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	i-	n-	i-	n-
						C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
%mol	1.827	0.476	89.076	5.636	1.945	0.395	0.345	0.225	0.075

**Tabla 5. Resultados Aspen Hysys v8.8**

Componentes	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
%mol	0.083	0.7273	0.0337	0.156

**Figura 6. Diagrama de simulación realizada en Aspen HYSYS V8.8.**



### 5.3 ESTUDIO TERMODINÁMICO

Se realizaron simulaciones de las condiciones de equilibrio y del diagrama de estabilidad de fases en el software termodinámico HSC Chemistry 5.1. Para la obtención de las condiciones de equilibrio se tuvieron en cuenta: la composición de los productos teóricos de combustión, la composición en peso del acero y las condiciones experimentales de temperatura y presión. Además, para la obtención de los diagramas de estabilidad de fases solo se tuvieron en cuenta la actividad de carbono del ambiente de combustión simulado y la presión parcial de oxígeno.

**5.3.1 Caracterización del acero** En la Tabla 6 se muestra la composición de acero de acuerdo con la especificación suministrada por el proveedor del acero FermeT<sup>42</sup>

**Tabla 6. Composición química del acero ASTM A285 gr. C.**

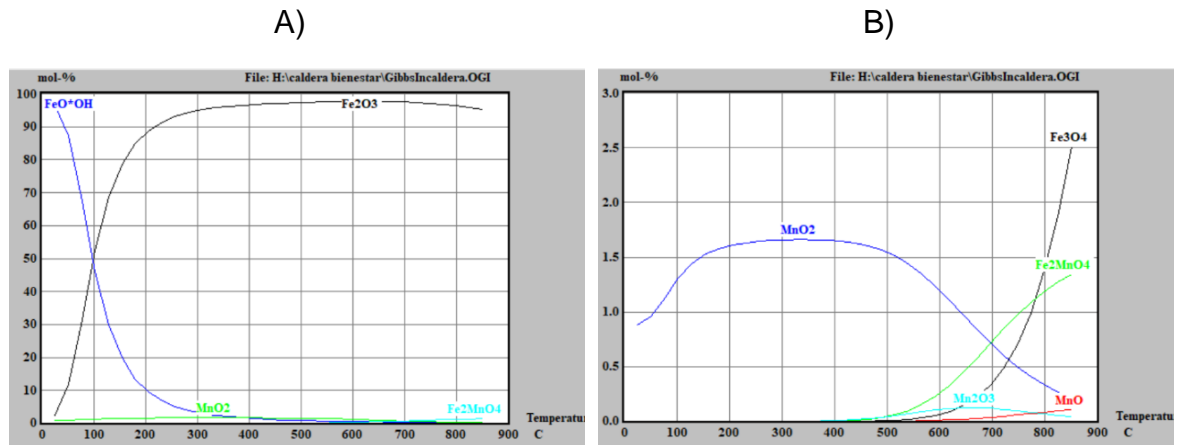
Elemento	C	Mn ≥	P	S	Fe
<b>Composición</b>	0.28	0.9	0.035	0.035	98.75

Fuente: Proveedor de acero fermeT.

**5.3.2 Equilibrio químico** En la Figura 7 es posible observar la variación del equilibrio químico con las temperaturas durante los ciclos de calentamiento de la caldera, que van desde temperatura ambiente hasta la temperatura de funcionamiento de la caldera (850°C). De esta forma, se observa que el incremento en la temperatura favorece la formación de los compuestos: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y FeO\*OH. Por otro lado, cuando la temperatura desciende hay mayor tendencia a que se encuentren presentes los compuestos: MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>. Esto significa que termodinámicamente es posible encontrar capas (o pequeñas contribuciones a las mismas) de estos compuestos sobre las muestras expuestas del acero ASTM A285 gr.C. Por otro lado, el estudio termodinámico también señala la ausencia del fenómeno de carburización. Los resultados de la simulación se presentan en el Anexo G.

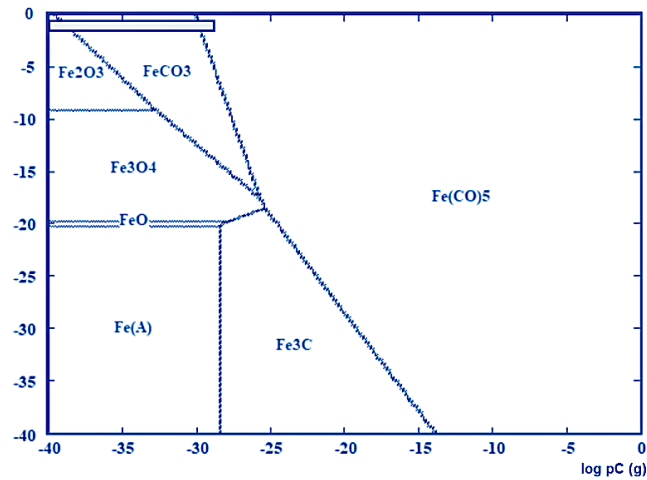
<sup>42</sup> FERMET. Planchas laminadas en caliente calidad caldero ASTM A285 Grado C. [En línea]. Perú. 2013. (Recuperado en 12 de diciembre 2017). Disponible en: <http://www.fermetsac.com>

**Figura 7. Composición química obtenida mediante la simulación en el software CHS Chemistry 5.1.**



**5.3.3 Diagrama de estabilidad de fases** Teniendo en cuenta que la aleación de estudio es mayoritariamente hierro, el diagrama de estabilidad de fases se construyó para el sistema Fe-C-O. Con la composición molar de los gases teóricos de combustión y la reacción de equilibrio  $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ , fue posible determinar la presión parcial de oxígeno y actividad de carbono del ambiente. El potencial de oxidación del ambiente de combustión obtenido fue de  $p_{\text{O}_2} = 2.29 \times 10^{-1}$  atm, mientras que la actividad de carbono se calculó en  $a_c = 1.030 \times 10^{-18}$ , teniendo en cuenta para ambos resultados las condiciones de temperatura y presión de la caldera. Así, el diagrama de estabilidad de fases Fe-C-O mostrado en la Figura 8 indica la formación de hematita, siderita y pentacarbonilo de hierro. De esta forma, se descarta la formación de carburos, al igual que los resultados del equilibrio termodinámico.

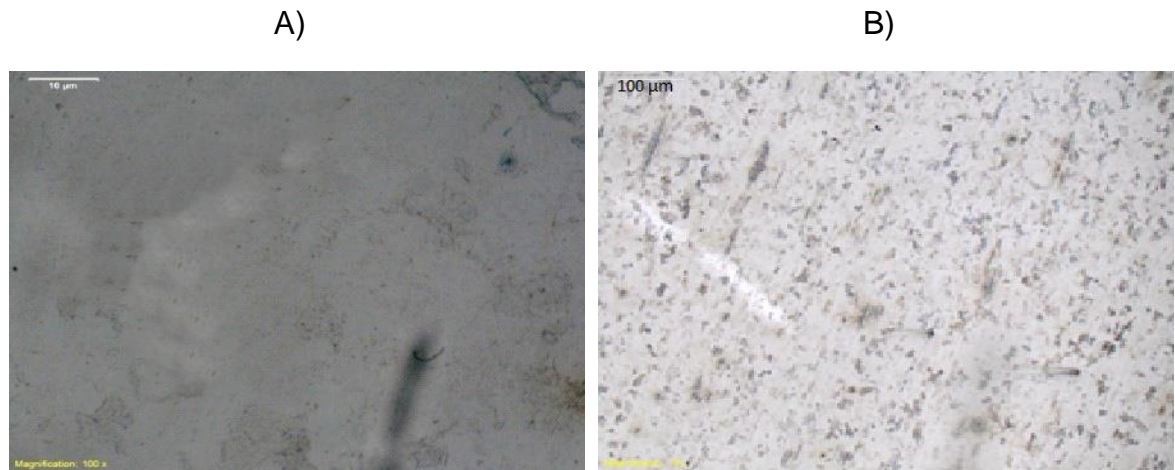
**Figura 8. Diagrama de estabilidad de fases Fe-O-C.**



#### **5.4 ANÁLISIS METALGRÁFICO**

La caracterización Metalográfica del acero ASTM A285 gr. C. fue realizada para determinar cambios microestructurales mediante microfografías ópticas a dos cupones gravimétricos: uno previo a la exposición (Figura 9A) y el otro después de 15 días de exposición en la caldera (Figura 9B).

**Figura 9. Microscopia óptica 1000 x del acero ASTM A285 gr. C. antes y después de ser expuesto en la caldera.**



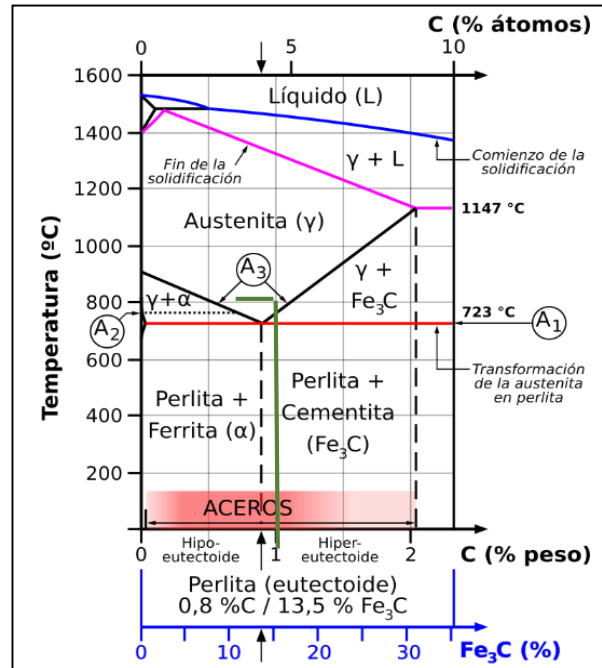
Fuente: Planta de aceros, Universidad Industrial de Santander

Así, en la Figura 9A se observa la estructura del acero ASTM A285 gr. C. sin ningún daño con una estructura laminar, mientras en la Figura 9B del acero ASTM A285 gr. C. expuesto durante 15 días a temperatura de 850°C se observa una microestructura de tipo ferrítica, con un crecimiento de grano en pequeñas proporciones. Además, se evidencia una precipitación de carburos tales como la ferrita y perlita en los bordes de grano, los cuales representan precipitados propios de aleaciones con contenido de carbono. Esto se debe a que, al aumentar la temperatura de exposición de este tipo de aceros, también se aumentan los procesos difusivos por lo que la proporción de carburos precipitados aumenta en la matriz ferrítica, lo cual puede generar con el tiempo acumulaciones en los límites de grano.

Por otra parte, teniendo en cuenta el contenido de carbono en el acero equivalente a 0.28 %w/w, a partir del diagrama Fe-C mostrado en la Figura 10 se observa que las fases entre las cuales se desplaza cíclicamente la aleación son: ferrita  $\alpha$  + perlita y ferrita ( $\alpha$  y  $\gamma$ ). Por esta razón, al pasar periódicamente de temperatura ambiente a 850 °C, es posible que se genere una disminución de

las propiedades elásticas y plásticas del acero, que pueden afectar su dureza y microdureza<sup>43</sup>.

**Figura 10. Diagrama Fe-C.**



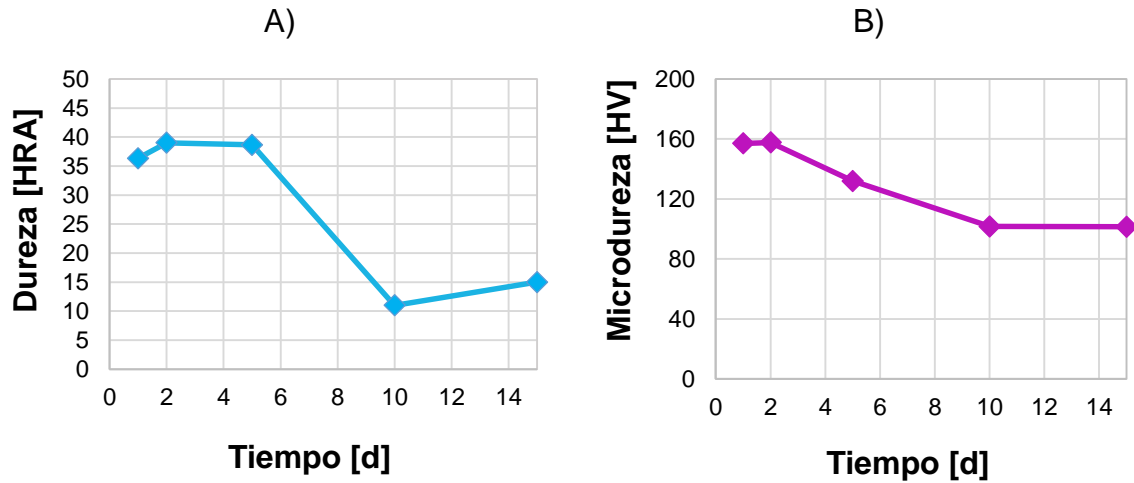
Fuente: Adaptado de SMITH, William y HASHEMI, Javad, Fundamentos de la ciencia e ingeniería de los materiales. México: McGraw-Hill interamericana editores, 2004. p. 1210

## 5.5 ANÁLISIS DE DUREZA Y MICRO-DUREZA VICKERS Y ROCKWELL

Los resultados de los ensayos de dureza y micro-dureza se muestran en las Figuras 11A y 11B, respectivamente, y los valores obtenidos se presentan en el Anexo H. Para las dos propiedades es posible observar una disminución con respecto al tiempo de exposición, donde se produce un cambio significativo después de 5 días de exposición.

<sup>43</sup> MONTES RODRÍGUEZ, María de Lourdes. Op. Cit.

Figura 11. Análisis de dureza y micro-dureza del acero ASTM A285 gr. C.



Es posible que esta disminución se deba a la precipitación de los carburos en la matriz metálica observada en los ensayos de metalografía debida a los procesos difusivos del carbono. Cuando el carbono presente en el acero se encuentra distribuido de manera uniforme en toda la aleación, la dureza del material se mantiene constante. Sin embargo, cuando el carbono se agrupa en nódulos o cúmulos de forma globular se generan puntos blandos y puntos de alta dureza<sup>44</sup>. Esta distribución de los carburos precipitados puede generar esfuerzos en la matriz metálica, los cuales generan grietas, picaduras y fisuras que contribuyen a la falla del material. Finalmente, no es posible descartar la formación de pequeños carburos dentro de la aleación debido a la presencia de CO<sub>2</sub> en la mezcla de gases, teniendo en cuenta la evidencia de carburación en los análisis realizados anteriormente por Arteaga y Marín sobre la caldera<sup>45</sup>.

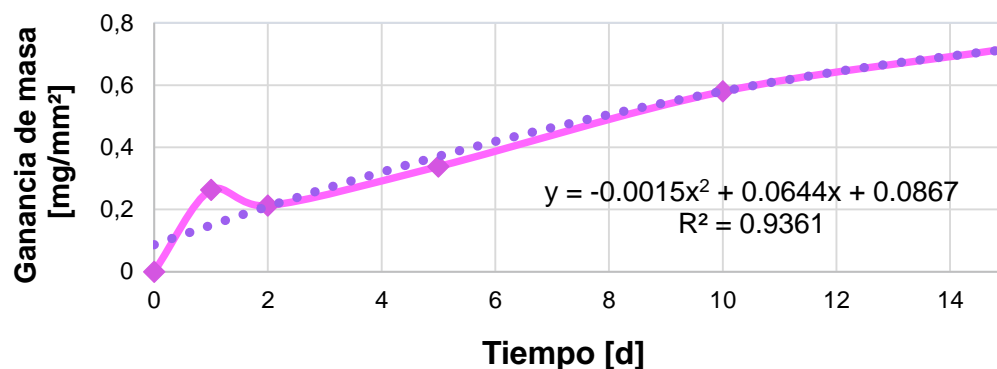
<sup>44</sup> ARTEAGA, Anderson y MARÍN, Johan. Op. Cit.

<sup>45</sup> Ibíd.

## 5.6 CINÉTICA DE CORROSIÓN

Los valores de variación de masa por unidad de área del acero ASTM A285 gr. C. en función del tiempo de exposición a temperatura de 850 °C se presentan en el Anexo I y se muestran en la Figura 12, donde se observa que el comportamiento se ajusta a la ley de tipo parabólica. Esta ley de crecimiento indica la formación de una capa de óxido protectora, donde se ralentiza con el tiempo el transporte de cationes metálicos desde el metal hacia a la interface óxido/gas y de aniones provenientes del gas hacia la interface óxido/metal<sup>46</sup>.

**Figura 12. Variación de masa del acero ASTM A285 gr. C.**

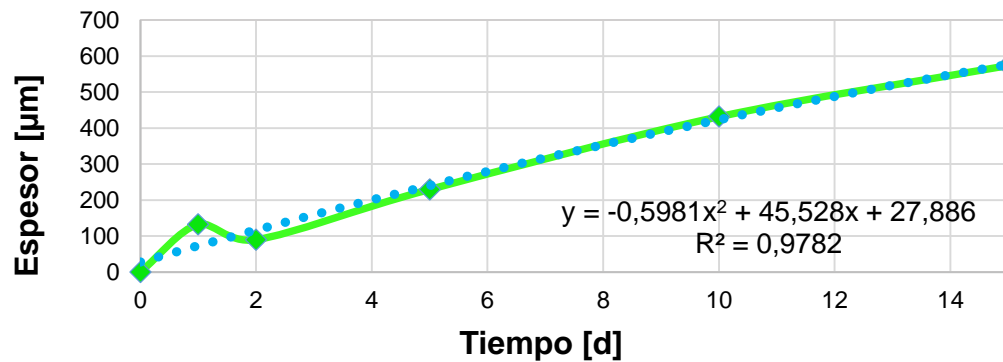


Por su parte, la Figura 13 se presenta el comportamiento del espesor de los productos de corrosión formados, los cuales fueron medidos mediante Microscopia Electrónica de Barrido y se presentan en el Anexo J. en esta gráfica es posible observar que, al igual que como ocurre para la ganancia de masa, el crecimiento en el espesor de los productos formados desacelera a lo largo del tiempo, corroborando un ajuste a la ley parabólica.

<sup>46</sup> MARULANDA, José; CASTANEDA, Saúl y PEREZ, Francisco. Estudio de microestructura y composición de la oxidación en vapor a 700 y 750 °C de los aceros austeníticos AISI 304,316 y 317. En: Revista facultad de Ingenierías de la Universidad de Antioquia. 2013, vol.67, p. 98–111.

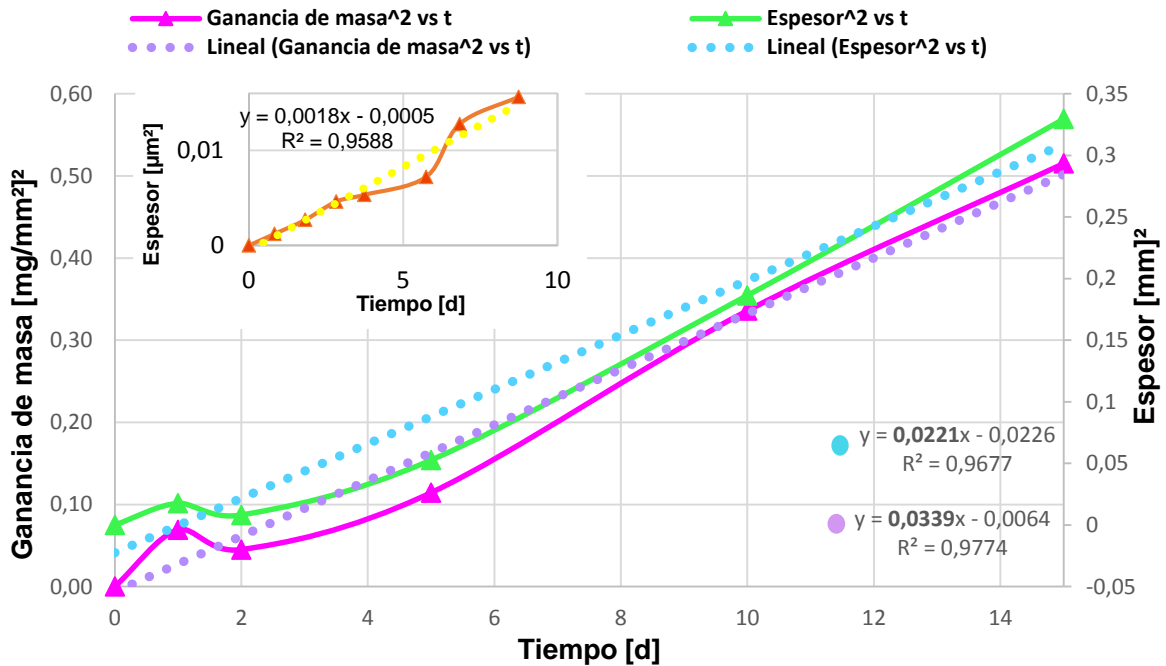
Cabe resaltar que, tanto en la Figura 12 como en la Figura 13, para la muestra de exposición un día se obtuvo un valor superior al predicho por el ajuste, el cual presenta un comportamiento relativamente diferente al de los demás ensayos. Es posible que esto se deba a una modificación súbita en las condiciones de operación de la caldera, bien sea que la caldera en este día estuvo mayor tiempo en funcionamiento, o que la caldera haya presentado mayor frecuencia en el número de ciclos de encendido y apagado.

**Figura 13. Espesor de los productos de corrosión formados en la superficie del acero ASTM A285 gr. C.**



Para el análisis de la cinética del fenómeno corrosivo del acero ASTM A285 gr. C. se determinaron las constantes cinéticas en base a la ecuación de la ley de crecimiento parabólico, para la ganancia de masa y para la variación del espesor, como se muestra en la Figura 14 y la Tabla 7.

**Figura 14. Determinación de las constantes cinéticas para la ganancia de masa y el espesor.**



**Tabla 7. Valores de la constante cinética.**

Variable medida	$K_p$	$R^2$	Otros estudios	
Espesor [ $mm^2/d$ ]	$3.39 \cdot 10^{-2}$	0.968	$1.8 \cdot 10^{-3}$	Laverde et al., 2004
Ganancia de masa [ $mg^2/mm^4 \cdot d$ ]	$2.21 \cdot 10^{-2}$	0.977	$4.8 \cdot 10^{-3}$	Proy, 2013.

La diferencia entre los valores de las constantes está asociada principalmente a factores experimentales. Cabe resaltar que las constantes manejan el mismo orden de magnitud y no difieren mucho entre sí; sin embargo, se logra interpretar una mayor dispersión de los datos para la gráfica del espesor, confirmado por tener un menor ajuste en la línea de tendencia. Esto puede deberse al proceso de preparación de los cupones y a los esfuerzos de compresión a los que se ven sometidas las muestras durante su montaje en resina polimérica previo al análisis SEM. No obstante, otros factores como el hecho de ser mediciones basadas en la gravimetría discontinua, pueden afectar la precisión de los resultados obtenidos.

Como se observa en la Tabla 7, la constante cinética del acero ASTM A285 gr. C. a 850 °C calculada es un valor alto en comparación a valores de constantes cinéticas obtenidas en otros estudios, como el realizado por Laverde *et al*<sup>47</sup>. para el acero ferrítico T91 a 650 °C, o el realizado por Proy<sup>48</sup> donde también se obtiene un ajuste a la ley parabólica con constante cinética alta para un acero al carbono a 650 °C<sup>49</sup>. Este mayor valor puede estar asociado a las elevadas temperaturas de operación, las cuales varían con respecto a los otros estudios. También es posible que esta diferencia de valores de constantes cinéticas se deba al bajo contenido de aleantes en el acero, lo cual permite la formación de óxidos que carecen de carácter protector.

En la Figura 15 se muestra el comportamiento de la velocidad de corrosión (mpy) en función de los tiempos de prueba, donde se observa la disminución de velocidad de corrosión a lo largo del tiempo, corroborando así el comportamiento parabólico del acero<sup>50</sup>. 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 atravesar la película formada por medio de la difusión de especies. De esta manera, la velocidad de corrosión se condiciona a la velocidad con que la especie reaccionante se transporte a través de la capa de óxido, que se hace cada vez más gruesa a través del tiempo<sup>51</sup>.

---

<sup>47</sup> AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Op. Cit.

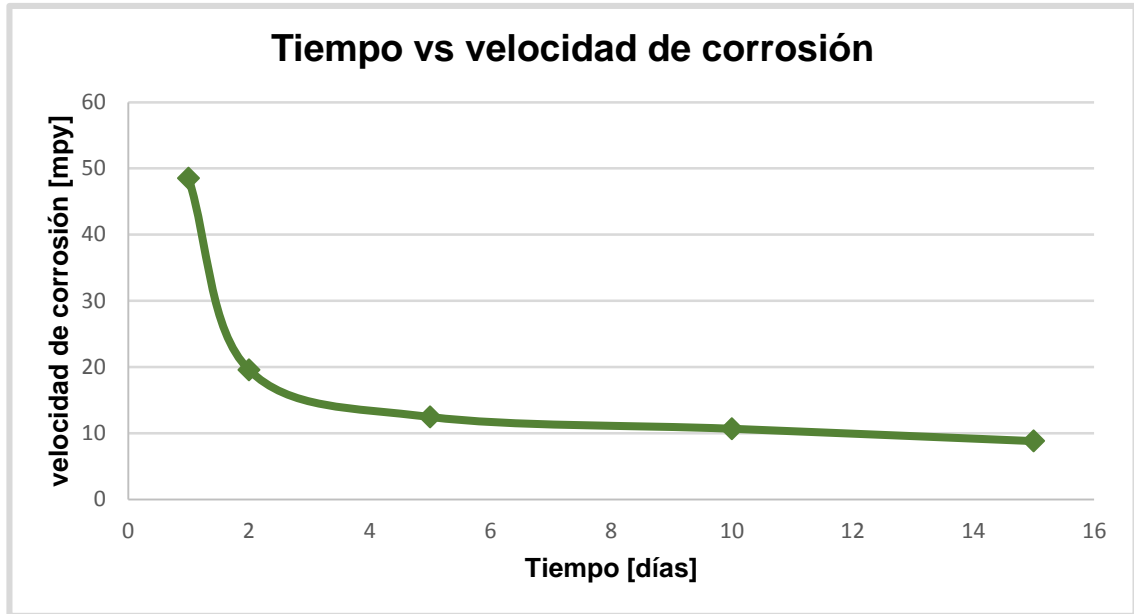
<sup>48</sup> PROY PÉREZ, Manuel Op. Cit.

<sup>49</sup> *Ibíd.*

<sup>50</sup> MARULANDA, José; CASTANEDA, Saúl y PEREZ, Francisco. Op. Cit.

<sup>51</sup> TRETHERWEY, John. Op. Cit.

Figura 15. Velocidad de corrosión del acero ASTM A285 gr. C.



### 5.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM-EDS)

En el análisis de microscopía SEM que se muestra en la Figura 16 se observa la formación de una capa de óxido sobre la superficie metálica del acero ASTM A285 gr. C. luego de 15 días de exposición bajo una atmósfera de combustión a 850°C. Los resultados obtenidos para los demás tiempos de exposición se encuentran en el Anexo L. Además de esto, es posible observar que la capa de óxido exhibe un alto grado de porosidad, lo cual puede ocurrir debido a la formación de óxidos volátiles como  $\text{FeO}_{1.5}$ ,  $\text{FeOOH}$ , y  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , ya que al facilitarse el transporte interno de oxígeno desde el gas disociado en presencia del hierro que se encuentra en el acero se forman dichos óxidos en función de su valencia. Sin embargo, este no es el único mecanismo para la formación de poros, ya que el mismo proceso difusivo genera el desgaste de las capas ya formadas.

Los óxidos de hierro, a excepción de la hematita, tienen vacancias metálicas e intersticiales, las cuales son las causantes del crecimiento de la capa de óxido. Experimentalmente se encuentra que las vacancias no son eliminadas en la interface óxido-metal, sino que migran hacia el interior del metal, generando un gradiente cuya magnitud se relaciona a su velocidad de condensación y que actúa como generador de esfuerzos en la interface. Si estos esfuerzos sobrepasan una magnitud determinada, se pueden generar poros o grietas dentro del metal base en los que difundiría el oxígeno de la atmósfera, oxidándose las paredes de esta cavidad como se ilustra en la Figura 17.

**Figura 16. Resultados de SEM del acero ASTM A285 gr. C. expuesto 15 días.**

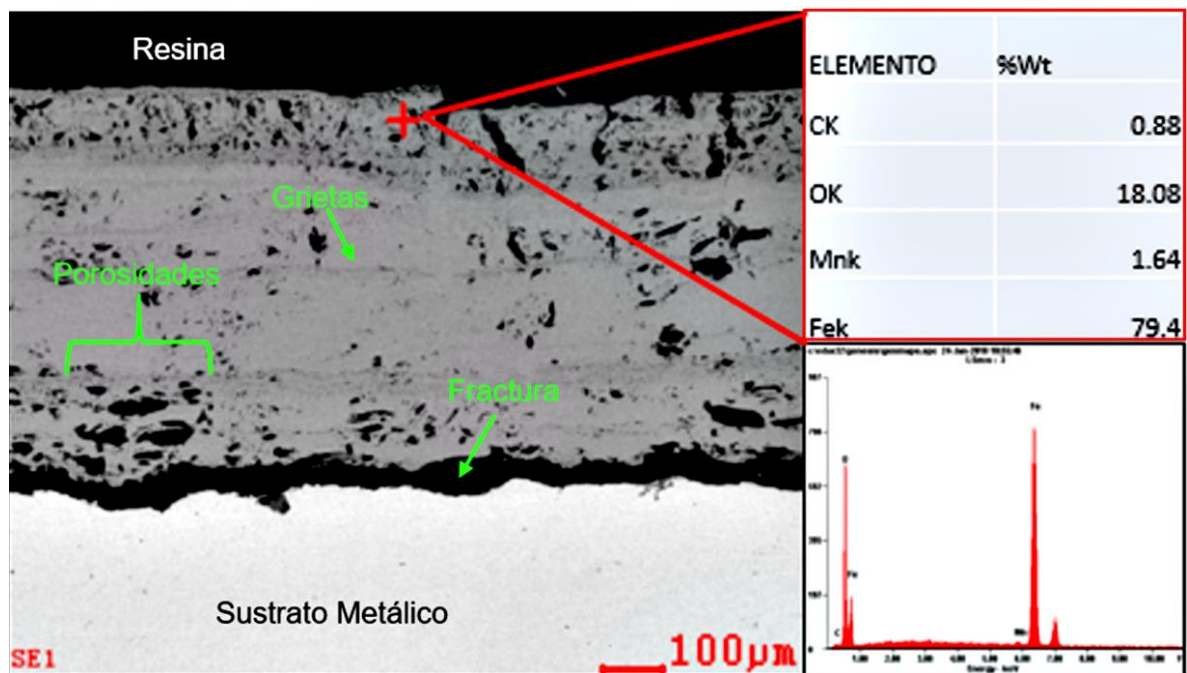
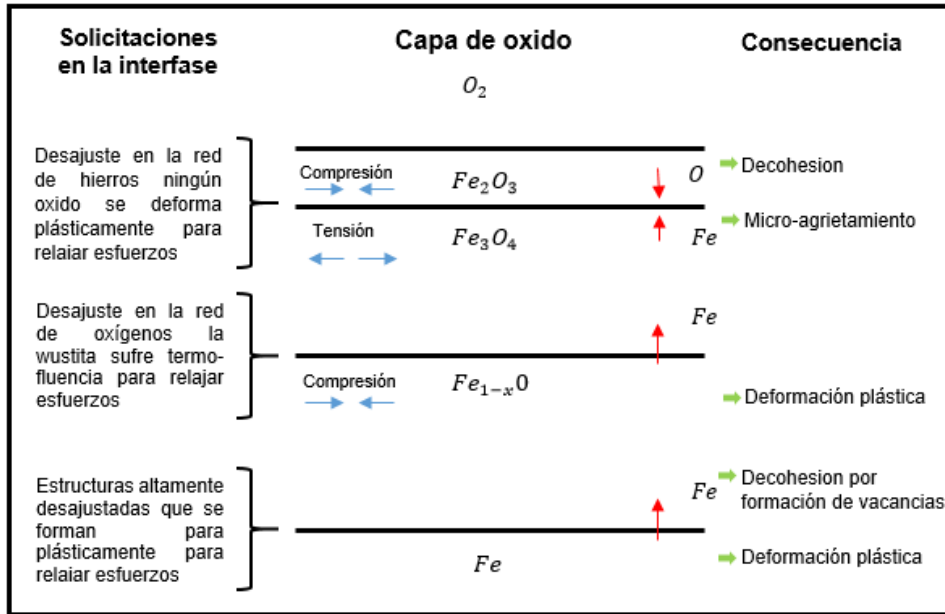


Figura 17. Estado de esfuerzos y sus consecuencias en los óxidos de hierro.



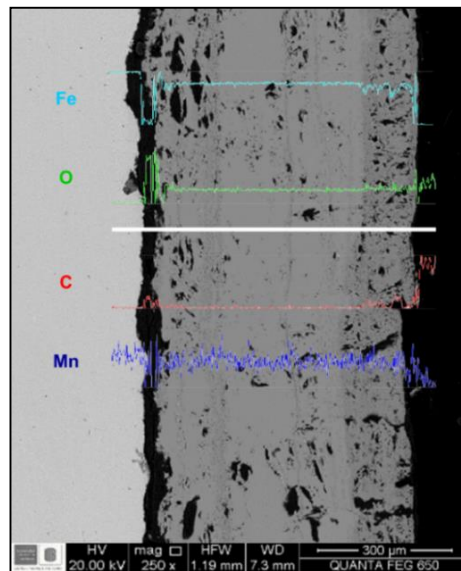
Fuente: Adaptado de TORRES, Martin. crecimiento y deformación del óxido durante la laminación en caliente de aceros de bajo carbono. Tesis Maestría. Universidad de nuevo león. Septiembre 1992, p 47

De igual forma, en la región de la capa de óxido que se encuentra en contacto con el sustrato se observa una interfaz fracturada, lo que se puede deber a dos factores: el primero corresponde a los esfuerzos de compresión que se generan durante en el montaje de las muestras en la resina polimérica, mientras el segundo indica la posibilidad de que la fractura se genere durante el enfriamiento en la caldera como una consecuencia de la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre la capa de óxido y el sustrato<sup>52</sup>. El elevado número de defectos observados en la micrografía de la Figura 16 confirma que la capa de óxido formada tiene un carácter semiprotector, ya que el acero ASTM A285 gr. C, no posee elementos que le permitan brindar un mejor carácter protector a la capa de óxido formada, como son el Cr, Si o Al, que pueden generar capas protectoras de  $Cr_2O_3$ ,  $SiO_2$  y  $Al_2O_3$ ; con mejores propiedades adherentes, de lento crecimiento y poca porosidad.

<sup>52</sup> QUINTERO, Luz; LAVERDE, Dionisio y ESCALANTE, Humberto. Aumento en la resistencia a la corrosión de un acero T91 aluminizado. En: DYNA. 2011, vol.78 no.165, p. 215–223

El perfil de composición elemental de los productos de corrosión formados sobre el acero ASTM A285 gr. C. a 850 °C y 15 días de exposición se obtuvo mediante la técnica de EDS, como se observa en la Figura 18, donde es posible identificar un alto contenido de Fe y O en la capa de productos de corrosión, además de pequeñas cantidades de Mn y C que aparecen de manera uniforme en el material. Teniendo en cuenta este perfil de concentración elemental, es posible afirmar que el producto de corrosión formado corresponde a una única capa, dado que la composición de hierro y oxígeno no varían a lo largo de la capa.

**Figura 18. Resultados de EDS del acero ASTM A285 gr. C. expuesto 15 días.**



## 5.8 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

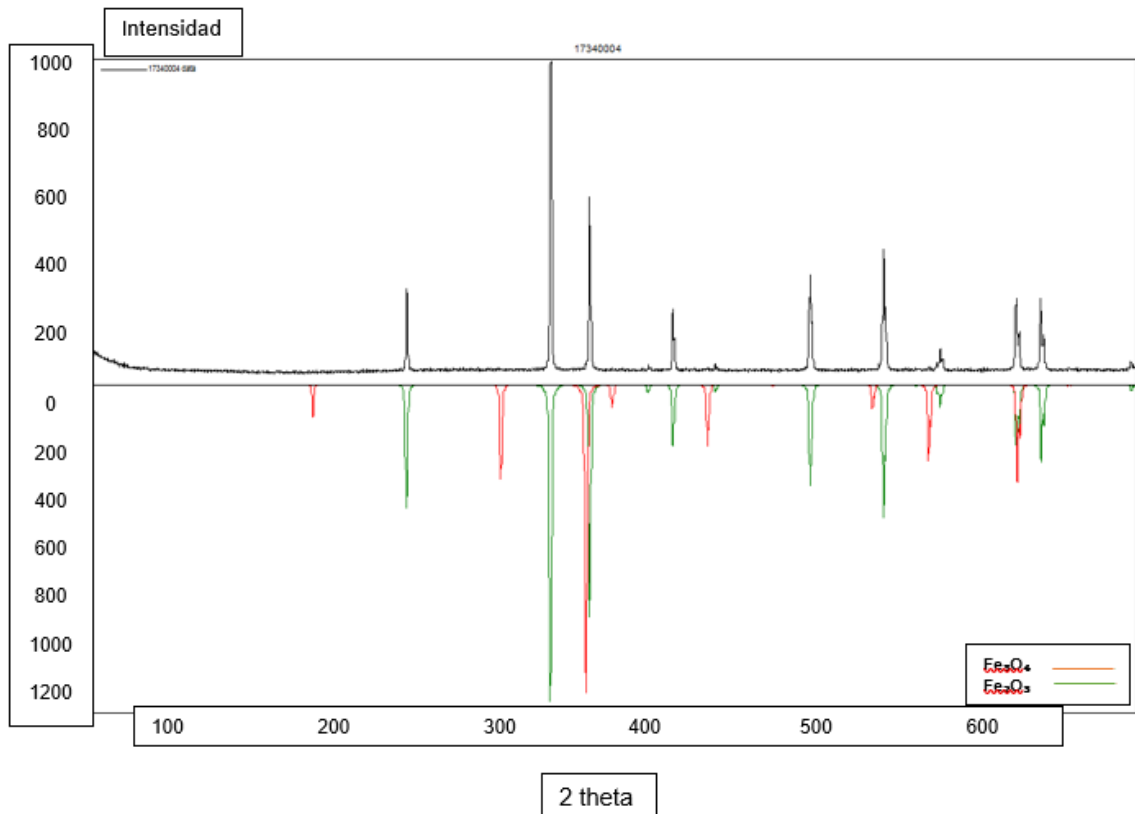
Por medio de un análisis cualitativo se determinaron las estructuras cristalinas presentes en la superficie del acero ASTM A285 gr. C., analizando las muestras correspondientes a 10 y 15 días, como se presenta en la Figura 19 y la Tabla 8.

**Tabla 8. Resultados de análisis por Difracción de Rayos X.**

Tiempo de exposición [horas]	Fases presentes			
10	$\alpha$ -Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	$\alpha$ -Hierro (Fe)	Roaldita ( $\text{Fe}_4\text{N}$ )	Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )
15	$\alpha$ -Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	-	-	Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

**Fuente:** Laboratorio de Rayos-X, Parque Tecnológico Guatiguará – UIS.

**Figura 19. Difracción de Rayos-X del acero ASTM A285 expuesto por 15 días.**



Fuente: Laboratorio de Rayos-X, Parque Tecnológico Guatiguará – UIS.

En los resultados de la Tabla 8 se confirma la presencia de los óxidos de hierro  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para los dos tiempos de exposición, además del hierro y la fase  $\text{Fe}_4\text{N}$  en la muestra de 10 días de exposición.

Sin embargo, no se descarta la formación de compuestos que contengan Mn en las capas internas de óxido, ni tampoco la presencia de otros óxidos, como sugiere la simulación realizada de los productos de corrosión. Esta posibilidad se plantea considerando que la naturaleza de este análisis permite la determinación de redes cristalinas a 0.1 micras de profundidad de la capa de óxido, la cual tiene un espesor superior a las 100 micras, según lo establecido en SEM.

La presencia de magnetita en la superficie del acero ASTM A285 gr. C. corrobora su uso para la fabricación de calderas, ya que su estabilidad a elevadas temperaturas hace que sea un buen protector del interior de los tubos de calderas. Por este motivo se llevan a cabo tratamientos químicos en las calderas industriales, con el fin de formar en el interior de los tubos capas continuas de magnetita, que es la capa pasivadora en ausencia de elementos aleantes [6]. También cabe resaltar que se encuentra congruencia entre los resultados experimentales y los esperados de acuerdo con las simulaciones.

## 6. CONCLUSIONES

A partir de los resultados de la presente investigación, que evalúa la corrosión del acero ASTM A285 gr. C. a altas temperaturas en un ambiente de combustión real se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- ❖ se encontró coherencia entre los resultados obtenidos experimentalmente y las simulaciones realizadas sobre los productos de corrosión, ya que mediante la técnica de SEM se identificó luego de 15 días de exposición la formación de una capa de óxido compuesta principalmente de óxido de hierro correspondiente a las fases hematita y magnetita.
- ❖ Los análisis de dureza y micro-dureza muestran que el acero después de elevados tiempos de exposición presenta desgaste en sus propiedades elásticas y plásticas, y por ende una disminución de dureza y micro-dureza en concordancia con el análisis metalográfico de la muestra.
- ❖ La cinética del proceso de corrosión a 850 °C corresponde a un comportamiento de tipo parabólico, tanto en la ganancia de masa del material como en el espesor de los productos de corrosión, con un valor de constante cinética mayor al obtenido por otras investigaciones.
- ❖ En los análisis de SEM se evidencia la baja protección que ofrece la capa de óxido formada debido a la ausencia de elementos pasivadores, reflejando el carácter semiprotector que ofrece la capa de óxido durante los días de exposición.

## 7. RECOMENDACIONES

- ❖ Evaluar la corrosión durante tiempos de exposición más elevados para observar mayores daños del acero ASTM A285 gr. C.
- ❖ Estudiar el efecto de otras variables como la temperatura y la presión sobre la corrosión del acero ASTM A285 gr. C.
- ❖ Se deben realizar estudios de XPS y TEM-EDAX, para estudiar la composición superficial e interna de las capas respectivamente.

## BIBLIOGRAFÍA

ALVIZ, Aníbal; KAFAROV, Viatcheslav y MERIÑO, Lourdes. Methodology for evaluation of corrosion damage during combustion process in refinery and petrochemical industry. Case study: AISI 304 and ASTM A335 P5 steels. En: Chemical Engineering Transactions. 2017, vol.61, p. 1315–1320.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E3-11: Standard guide for preparation of metallographic specimens [En línea]. Pensilvania, Estados Unidos. 2012. (Recuperado en 1 de septiembre 2017) Disponible en <https://www.astm.org/>

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G1-03: Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. [En línea]. Pensilvania, Estados Unidos. 2012. (Recuperado en 10 de abril 2017) Disponible en <https://www.astm.org/>

ARTEAGA, Anderson y MARÍN, Johan. Evaluación del estado actual de la caldera de Bienestar Universitario UIS empleando ensayos no destructivos. Tesis de grado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, 2016, 62p.

BOLÍVAR OSORIO, Francisco Javier. Evaluación del comportamiento a elevadas temperaturas de recubrimientos de Al, Si y de A1 modificado con Si y Hf depositados mediante CVD-FBR sobre aceros ferrítico-martensíticos (9-12% Cr). Tesis Doctoral. Madrid: Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Físicas, 2007, 384p.

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

DAVIS, J. ASM Specialty Handbook: Stainless Steels. Estados Unidos de América: ASM International, 1994. p. 576.

FERMET. Planchas laminadas en caliente calidad caldero ASTM A285 Grado C. [En línea]. Perú. 2013. (Recuperado en 12 de diciembre 2017). Disponible en: <http://www.fermetsac.com>

FERRECEPSA. Grados del Acero. [En línea]. Puebla, México. 2010. (Recuperado en 10 de enero 2018). Disponible en: [www.ferreceptsa.com.mx](http://www.ferreceptsa.com.mx)

FONTENELLE, Marcellus, *et al.* Evaluation of corrosion caused by the use of in Natura Biogas in steam generator boilers of carbon steel structural elements. En: Materials Research. 2017, p. 725–735.

GONZÁLEZ, José. Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión. Madrid: Editorial CSIC - CSIC Press, 1984. p. 683.

GUZMÁN ORNELAS, Fernando. Análisis de aceros por microscopía óptica. Tesis de grado. México D.F.: Instituto politécnico nacional. 2013, 78p.

HALL, D.; HOSSAIN, M. y JONES, J. Factors affecting carburization behavior of cast austenitic steels. En: Materials performance. 1985, p.25–31.

KHANA, A. Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion. Estados Unidos de América: ASM International, 2002. p. 305.

LAI, George. High-Temperature Corrosion and Materials Applications. Estados Unidos de América: ASM International, 2007. p. 461.

LAI, George. Nitridation of Several Combustor Alloy in a Simulated Gas Turbine Combustion Environment. Estados Unidos de América: ASM International, 1994. p. 113.

LAVERDE, Dionisio; GÓMEZ, Tomás y CASTRO, Francisco. Continuous and cyclic oxidation of T91 ferritic steel under steam. En: Corrosion Science. 2004, vol.46 no.3, p. 613–631.

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 Físicoquímicas, 2018, 68p.

MAKEITFROM. ASTM A285 Grade C Carbon Steel [En línea]. 2009. (Recuperado en 22 de abril 2018). Disponible en: [www.makeitfrom.com](http://www.makeitfrom.com)

MARTÍNEZ VILLAFANE, A., *et al.* Oxidación en alta temperatura. 2003, 68p.

MARULANDA, José; CASTANEDA, Saúl y PEREZ, Francisco. Estudio de microestructura y composición de la oxidación en vapor a 700 y 750 °C de los aceros austeníticos AISI 304,316 y 317. En: Revista facultad de Ingenierías de la Universidad de Antioquia. 2013, vol.67, p. 98–111.

MONTES RODRÍGUEZ, María de Lourdes. Estudio teórico termodinámico y cinético de la oxidación a altas temperaturas de aleaciones binarias. Tesis de grado. México

D.F.: Instituto Politécnico Nacional. Escuela superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, 2007, 57p.

ORTIZ ARÉVALO, Juan Manuel. Estudio de la corrosión continua del acero ASTM A335 P91 a altas temperaturas. Caso de estudio: Atmósfera de oxidación-nitridación de la refinería. Tesis de grado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, 2017, 57p.

PROY PÉREZ, Manuel. Corrosión a alta temperatura de acero al carbón y acero inoxidable austenítico en atmósferas contaminadas por CO<sub>2</sub>. Tesis Doctoral. Móstoles: Universidad Rey Juan Carlos. Departamento de ciencia e ingeniería de materiales, 2013, 361p.

QUINTERO, Luz; LAVERDE, Dionisio y ESCALANTE, Humberto. Aumento en la resistencia a la corrosión de un acero T91 aluminizado. En: DYNA. 2011, vol.78 no.165, p. 215–223.

SAUNDERS, S.; MONTEIRO, M. y RIZZO, F. 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, p. 775–837.

SMITH, William y HASHEMI, Javad, Fundamentos de la ciencia e ingeniería de los materiales. México: McGraw-Hill interamericana editores, 2004. p. 1210.

TORRES, Martín. crecimiento y deformación del óxido durante la laminación en caliente de aceros de bajo carbono. Tesis Maestría. Universidad de nuevo león. Septiembre 1992, p 47.

TRETHERWEY, John. Corrosion for science and engineering. Londres: Addison Wesley Publishing Company, 1996. p. 466.

VALBUENA, N., *et al.* Determinación de la velocidad de corrosión en aceros AISI SAE 1010, 1020 y 1045 implantados con iones de titanio. En: Revista Tumbaga. 2012, vol.7, p. 37–45.

## ANEXOS

### Anexo A. Caldera Bienestar Universitario UIS.

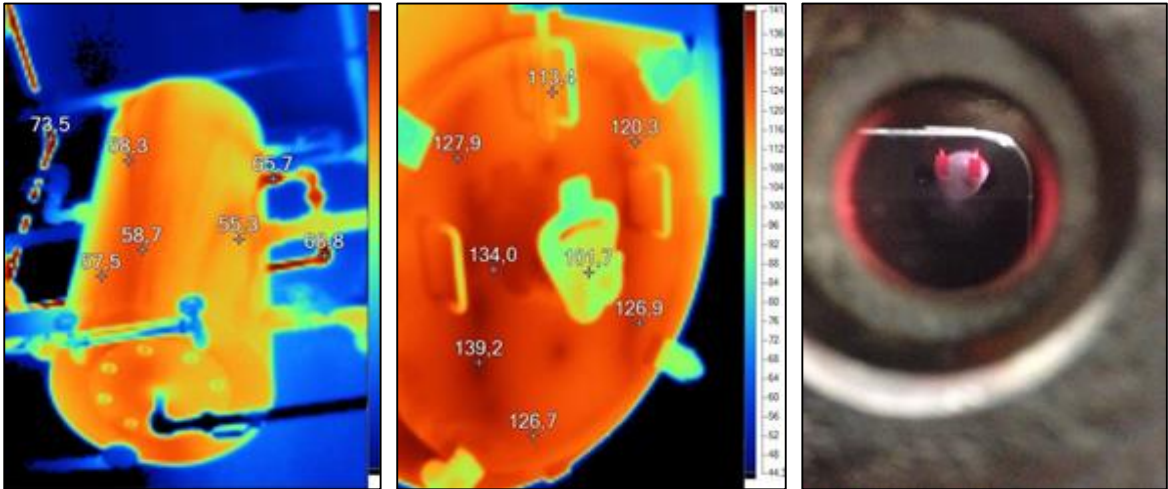
<b>Fecha de inspección:</b> 25 al 28-06-2016	<b>Ubicación:</b> Bienestar universitario UIS
<b>Tipo de caldera:</b> Horizontal del tipo piro-tubular	<b>Marca:</b> Continental <b>#serie:</b> CC0760
<b>Tiempo de operación:</b> 10 años continuos	<b>Año de fabricación:</b> 2007 <b>Capacidad:</b> 30 Bhp
<b>Presión de diseño:</b> 150 [psi]	<b>Combustible:</b> Gas natural <b>Modelo:</b> E52C 30C-2C
<b>Presión de operación:</b> 100 [psi]	<b>Registros anteriores:</b> NO <b>#inventario:</b> 78735
<b>Temperatura de los gases:</b> Sin tratamiento de agua y sin suavizador indicador dañado*	
<b>Hora de arranque:</b> 6:00 am	<b>Purga:</b> Solo la caldera a las 6:00 pm
<b>Nivel del tubo pyrex del macdonall:</b> 80%	<b>Hora de parada:</b> 6:00 pm
<b>Quemador:</b> cubierto por una carcaza	<b>Nivel del tubo pyrex del tanque del agua:</b> 80%
<b>Presión del gas combustible:</b> 5[psi]	<b>Presión regulada de gas combustible:</b> 0.5 [psi]



### **Características complementarias:**

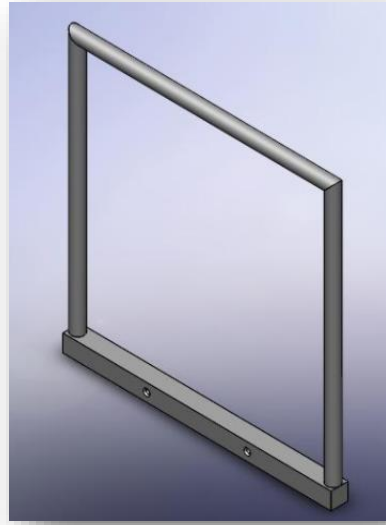
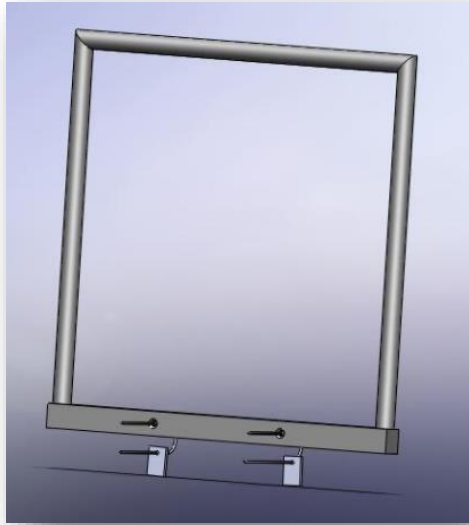
- ❖ Caldera de tiro reforzado.
- ❖ Sin recuperación de calor.
- ❖ Sin economizador.
- ❖ Purga continua.
- ❖ Control eléctrico programable.
- ❖ Sistema de protección automático.
- ❖ Sin pre-calentador de aire.
- ❖ Precalentamiento de agua.
- ❖ Retorno de agua de las marmitas.
- ❖ Sin des-gasificador.

**Anexo B. Termografía y temperatura de llama en la caldera pirotubular.**

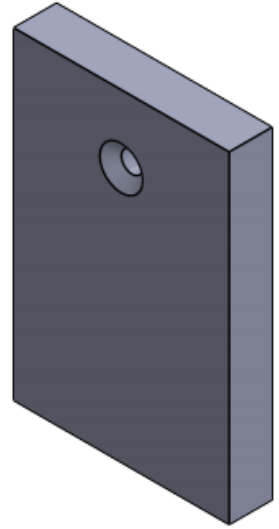
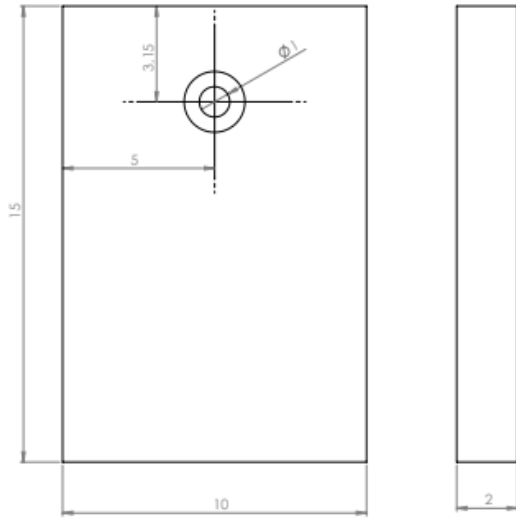


<b>Tomas Pirómetro</b>	<b>Temperatura °C</b>
1	852
2	846
3	855
4	849
<b>Promedio</b>	<b>850</b>

### Anexo C. Diseño de la portacuponera.



**Anexo D. Cupón de acero ASTM a285 gr. C.**



### Anexo E. Resultados de ensayos gravimétricos.

Área total: 400 mm<sup>2</sup>.

Ensayo 1				
Tiempo [Días]	Peso inicial [g]	Peso final [g]	Ganancia de masa [g]	Ganancia de masa [mg/mm <sup>2</sup> ]
1	2.5175	2.6825	0.1650	0.4125
2	2.5430	2.5988	0.0558	0.1395
5	2.6048	2.6275	0.0227	0.0567
10	2.1098	2.2878	0.1780	0.4450
15	2.5888	2.8886	0.2998	0.7495

Ensayo 2				
Tiempo [Días]	Peso inicial [g]	Peso final [g]	Ganancia de masa [g]	Ganancia de masa [mg/mm <sup>2</sup> ]
1	2.1078	2.1534	0.0456	0.1140
2	2.3383	2.4525	0.1142	0.2855
5	2.1584	2.4063	0.2479	0.6198
10	2.1112	2.3969	0.2857	0.7143
15	2.1455	2.4199	0.2744	0.6860

## Anexo F. Características del gas natural.

Toro Ceballos, Gonzalo

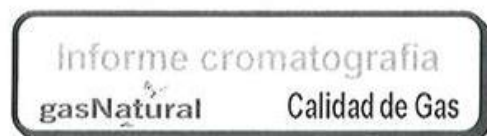
---

**De:** Toro Ceballos, Gonzalo  
**Enviado el:** lunes, 06 de marzo de 2017 11:53 a.m.  
**Para:** 'kafarov@uis.edu.co'  
**Asunto:** Solicitud propiedades del gas natural suministrado a la UIS

Buenos días

Remito información de la cromatografía típica del gas entregado por nuestra compañía, de acuerdo a su solicitud fechada 28-feb-2017.

Respecto de la temperatura y presión son las que pueden ser medidas en el punto de consumo.



Composición cromatografía	B/manga, F. Blanca
	Mol %
NITROGEN	0.4756
CARBON DIOXIDE	1.8267
METHANE	89.0637
ETHANE	5.6357
PROPANE	1.9436
i-BUTANE	0.3953
n-BUTANE	0.3456
i-PENTANE	0.1351
n-PENTANE	0.0753
C6+ 47/35/17	0.0898
NEOPENTANE	0.0000
Heating Value Gross BTU Dry	1084.76
Relative Density Gas Corr.	0.6381
Densidad Real (kg/m3)	0.7781

## Anexo G. Simulación en Aspen HYSYS v8.8 y CHS Chemistry 5.1.

**Tabla 1.** Resultados simulación en Aspen Hysys V8.8.

COMPUESTO	FRACCION MOL
CO <sub>2</sub>	0.083
N <sub>2</sub>	0.7273
O <sub>2</sub>	0.0337
H <sub>2</sub> O	0.156

**Tabla 2.** Resultados simulación CHS chemistry 5.1.

	fase	unidades	MW g/mol	Min	Max
				0	0.939
temperatura	0	C	0	25	850
FeO*OH	2	Kmol	88.854	0.001	0.939
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	Kmol	159.692	0.024	0.491
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2	Kmol	231.539	0	0.012
MnO <sub>2</sub>	2	Kmol	86.937	0.001	0.009
Fe <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	2	Kmol	230.63	0	0.007
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	Kmol	157.874	0	0.001
MnO	2	Kmol	70.937	0	0.001

**Anexo H. Resultados pruebas de dureza y microdureza.**

<b>MICRODUREZA</b>	<b>50 gf</b>		
Tiempo [días]	Medición 1 [Hv]	Medición 2 [Hv]	Promedio [Hv]
1	159.6	154.5	157.05
2	158.6	156.7	157.65
5	129.5	134.4	131.95
10	102	101.4	101.7
15	101.3	101.6	101.45

<b>DUREZA</b>	<b>60 Kgf</b>			
Tiempo [días]	Medición 1 [Rw]	Medición 2 [Rw]	Medición 3 [Rw]	Promedio [Rw]
1	35	37	37	36.33
2	42	38	37	39
5	40	40	36	38.66
10	11	13	9	11
15	10	17	18	15

### Anexo I. Cinética de corrosión.

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

- ❖ Densidad ( $\rho$ ): 7.8 [g/cm<sup>3</sup>]
- ❖ Área (A): 4 [cm<sup>2</sup>]
- ❖ Constante (K): 3.45\*10<sup>6</sup>

Tiempo	Ensayo 1			
	Peso inicial [g]	Peso final [g]	Ganancia de masa [g]	Velocidad de corrosión [mpy]
Días				
1	2.5175	2.6825	0.165	760.216346
2	2.543	2.5988	0.0558	128.545673
5	2.6048	2.6275	0.0227	20.9174679
10	2.1098	2.2878	0.178	82.0112179
15	2.5888	2.8886	0.2998	92.0860043

Tiempo	Ensayo 2			
	Peso inicial [g]	Peso final [g]	Ganancia de masa [g]	Velocidad de corrosión [mpy]
Días				
1	2.1078	2.1534	0.0456	210.096154
2	2.3383	2.4525	0.1142	263.080929
5	2.1584	2.4063	0.2479	228.433494
10	2.1112	2.3969	0.2857	131.632612
15	2.1455	2.4199	0.2744	84.284188

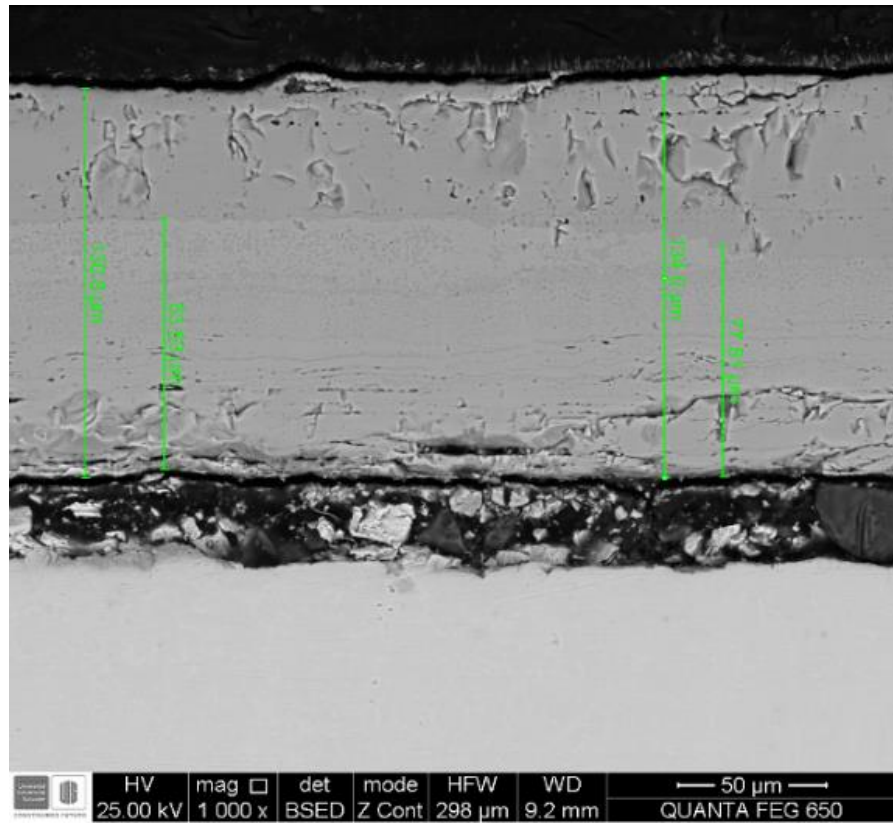
Tiempo	Promedio		
	Ganancia de masa [g]	Desviación estándar GM [g]	Velocidad de corrosión [mpy]
Días			
1	0.105	0.084	48.5156
2	0.085	0.041	19.5813
5	0.135	0.159	12.4675
10	0.232	0.076	10.6822
15	0.287	0.018	8.8185

**Anexo J. Determinación de espesor de productos de corrosión.**

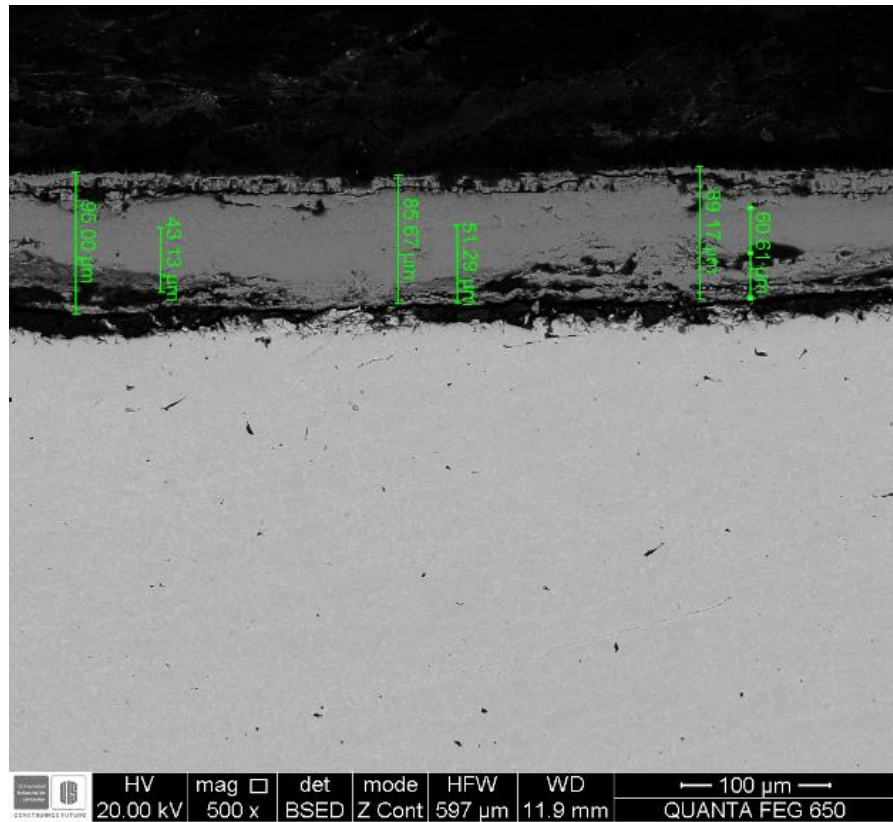
<b>TIEMPO [Días]</b>	<b>ESPESOR [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	
1	Medida 1	130.8
	Medida 2	134
	<b>Promedio</b>	<b>132.4</b>
2	Medida 1	95
	Medida 2	85.67
	Medida 3	89.17
	<b>Promedio</b>	<b>89.94</b>
5	Medida 1	225
	Medida 2	226.1
	Medida 3	237.2
	<b>Promedio</b>	<b>229.43</b>
10	Medida 1	458.1
	Medida 2	426.6
	Medida 3	410.3
	<b>Promedio</b>	<b>431,66</b>
15	Medida 1	587.5
	Medida 2	586.3
	Medida 3	549
	<b>Promedio</b>	<b>574,26</b>

Los espesores fueron determinados de acuerdo con las micrografías de SEM que se presentan a continuación.

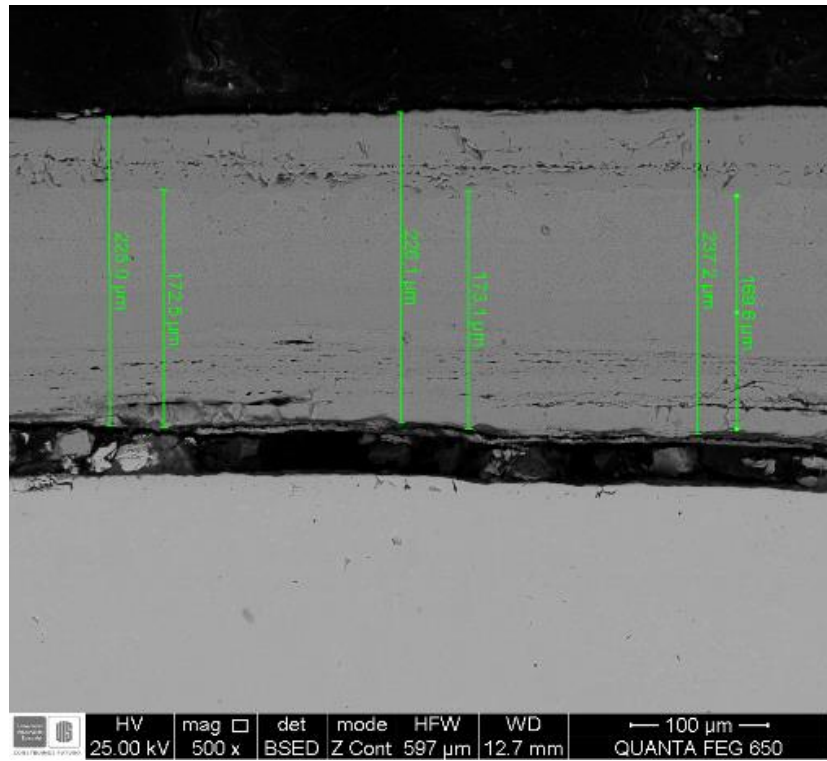
1 día



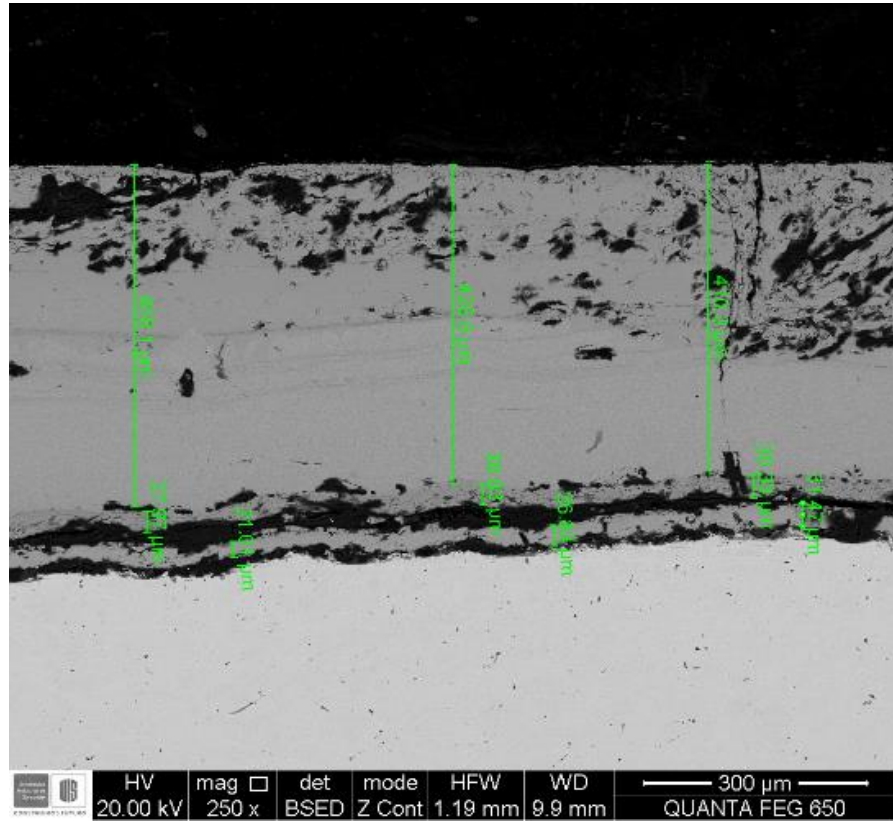
2 días



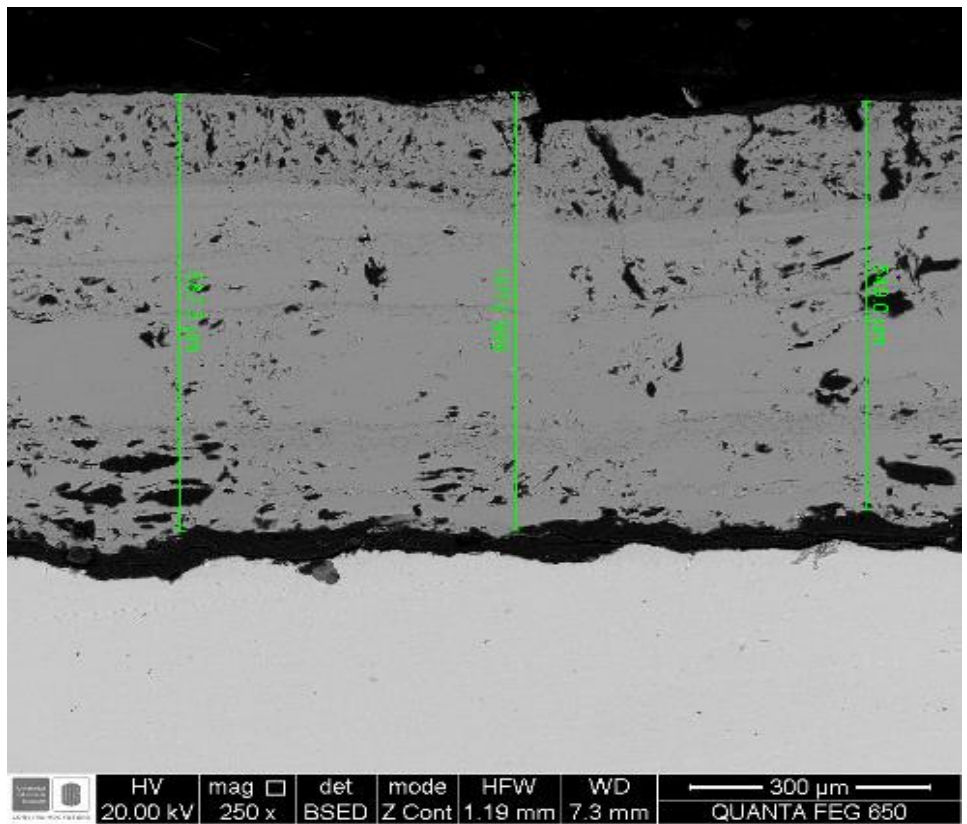
5 días



10 días

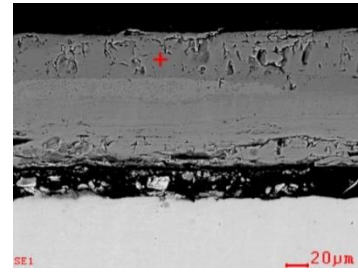
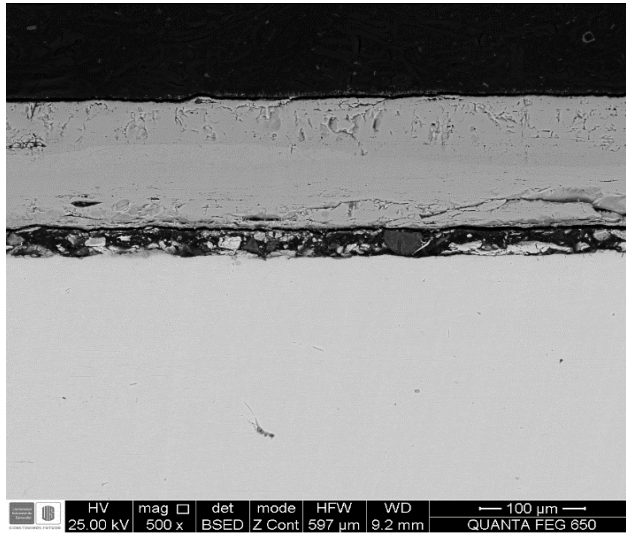


15 días



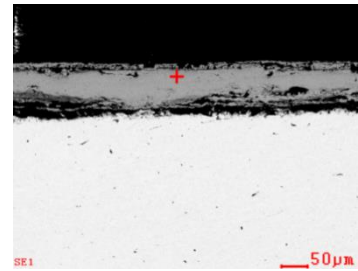
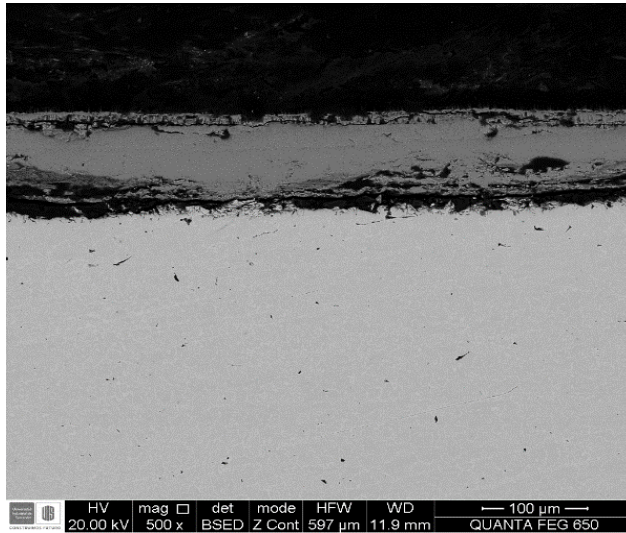
## Anexo K. Resultados pruebas SEM.

1 día



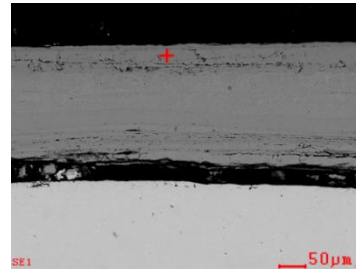
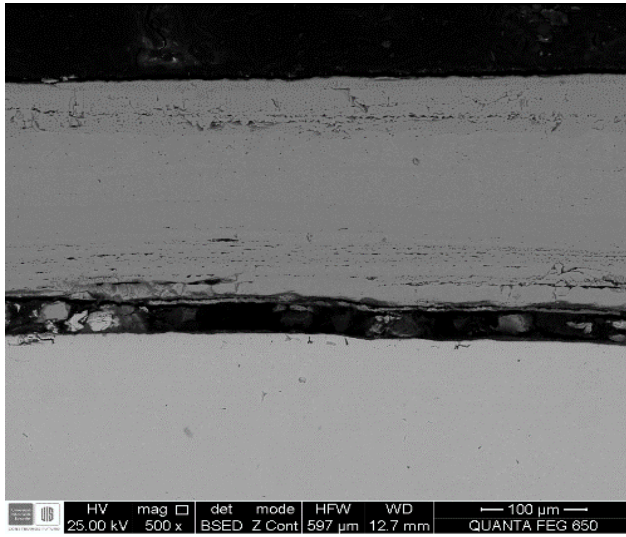
ELEMENTO	%Wt
CK	0.96
OK	18.57
Mnk	1.83
Fek	78.64

2 días



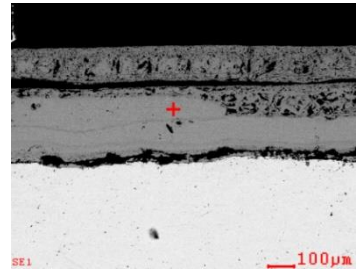
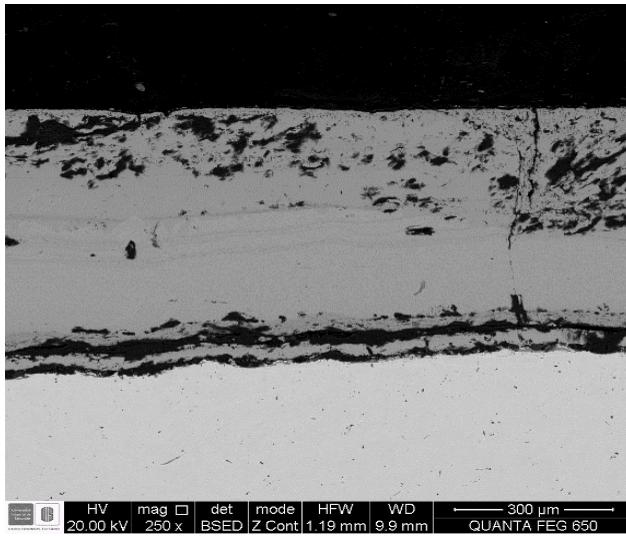
ELEMENTO	%Wt
CK	0.74
OK	20.12
Mnk	1.73
Fek	77.41

5 días



ELEMENTO	%Wt
CK	1.69
OK	20.41
Mnk	0.9
Fek	77

10 días



ELEMENTO	%Wt
CK	0.59
OK	18.47
Mnk	1.61
Fek	79.34